

Образование нанодфектов в кристаллах LiF при гамма-облучении

© М.А. Муссаева, Э.М. Ибрагимова, М.У. Каланов, М.И. Муминов

Институт ядерной физики Академии наук Узбекистана,
702132 Улугбек, Ташкент, Узбекистан

E-mail: mmukhtar@yandex.ru, ibragimova@inp.uz

(Поступила в Редакцию 16 января 2006 г.

В окончательной редакции 27 марта 2006 г.)

Изучены спектры поглощения и фотолюминесценции, микротвердость, а также проведен рентгеноструктурный анализ кристаллов LiF, облученных гамма-излучением в остановленном реакторе и в источнике ^{60}Co с мощностью дозы гамма-излучения 7.65 Gy/s. Кроме образования точечных и комплексных радиационных дефектов в подрешетке Li обнаружены индуцированные гамма-облучением наночастицы фазы LiOH размером 28 nm. Показано, что образование дефектов происходит более эффективно в остановленном реакторе, чем в источнике ^{60}Co .

Работа выполнена по гранту ФПФИ АН РУ № 4-04.

PACS: 61.66.Fn, 61.80.Ed, 78.55.Fv

1. Введение

Гамма-излучение с широким спектром, сопровождающее нейтронный поток реактора, приводит к радиационному разогреву материалов. Поэтому оно обычно детектируется калориметром, загружаемым в активную зону реактора. В работе [1] решают проблему регистрации нейтронного излучения ^{252}Cf , изучая кинетику затухания фотолюминесценции стекол, имеющих состав ${}^6\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Ce}$, обусловленную переходами $5d \rightarrow 4f$ в Ce^{3+} . Сделано заключение, что на базе ${}^6\text{Li}$ -силикатных стекол можно разработать и изготовить детектор нейтронов. Многими экспериментами показано, что гамма-излучение ^{60}Co с энергией ~ 1.25 MeV создает дефекты структуры в широкозонных диэлектрических материалах по неупругому механизму [2,3]. Поэтому высокоэнергетичное электромагнитное излучение реактора тоже вносит значительный вклад в ионизацию материалов наряду с потоками нейтронов с энергией выше 0.1 MeV и создает дефекты кристаллической структуры, а также изменяет электронную структуру. Однако энергетический спектр и поток гамма-квантов реактора не определен, хотя его вклад в образование дефектов при облучении материалов в реакторах смешанными потоками нейтронов и гамма-лучей имеет большое значение и для разработки радиационных технологий модификации структуры свойств твердых тел и для безопасной эксплуатации реакторов. Поэтому цель настоящей работы — исследование дефектов структуры, образованных в ионном диэлектрическом кристалле в результате воздействия гамма-излучения остановленного реактора с широким спектром энергий.

2. Экспериментальная часть

2.1. Объекты исследования. Были выбраны бесцветные и беспримесные диэлектрические кристаллы LiF с самой большой шириной запрещенной зоны 14 eV

и ионным типом химической связи, для которых оптические характеристики радиационно-наведенных центров окраски хорошо изучены [2–8]. Для LiF с малыми Z фотоэлектрический эффект слабый и превалирует механизм комптоновского рассеяния. Известно, что при ионизирующем облучении (X - и гамма-лучи, а также электроны) в структуре LiF накапливаются стабильные и нестабильные центры электронного (F_n^-) и дырочного (V_n^-) типов (как одиночные, так и мультиплетные), образующиеся при агрегации первых [4]. Вакансия фтора, захватившая электрон, — хорошо известный стабильный F -центр, индуцированный по механизму радиолитиза в LiF и ответственный за изолированную полосу поглощения при 250 nm, дивакансия — M -центр, обуславливающий полосу при 450 nm, тривакансия — полоса при 380 nm. В случае облучения ионами аргона с энергиями 5–30 eV до дозы $2 \cdot 10^{17}$ ion/cm² показано [5], что образуются стабильные F - и M -центры, причем распыление LiF происходит с нарушением стехиометрии в сторону увеличения концентрации катионной составляющей. Иными словами, происходит радиолитиз приповерхностного слоя. В ЦГК совершенная дислокационная петля образуется в процессе заселения катион-анион дивакансии нейтральной молекулой галогена: $V_{\text{Li}} + V_{\text{F}} \rightarrow \text{F}_2$ [2]. При исследованиях влияния быстрых и тепловых нейтронов на структуру монокристаллов LiF [6] было обнаружено, что при малых дозах $\sim 10^{17}$ n/cm² точечные дефекты образуются беспорядочно, а при больших дозах они располагаются в виде упорядоченной дефектной структуры. В результате облучения потоками 1–9 MeV электронов тоже при дозе 10^{17} cm⁻² появляются скопления дефектов. В работе [7] в предварительно отожженных кристаллах LiF также обнаружены F -полоса поглощения при 250 nm и интенсивная термически устойчивая F_2 -полоса 450 nm и F_2^+ -полоса 645 nm при облучении дифференциальным потоком тепловых нейтронов $(2.5 \pm 0.3)10^{12}$ n/cm² · s до интегральной дозы $2.4 \cdot 10^{14}$ n/cm². Следует отметить, что при такой ма-

лой дозе и энергии нейтронов наблюдаемые дефекты структуры могли образоваться в результате воздействия гамма-компоненты реакторного излучения, вклад которой не учитывался. Следовательно, можно полагать, что наблюдаемые дефекты структуры и оптические полосы поглощения в LiF обусловлены также ионизационными процессами.

2.2. Методы исследования. В настоящей работе использовались оптические и механические экспериментальные методы исследования радиационных повреждений в структуре облученных кристаллов LiF как в объеме, так и в приповерхностном слое, подвергнутом радиолитическому разложению. От большого монокристалла методом скалывания получали пластинки толщиной до 1 мм и площадью 1 см². Пластинки LiF облучали после остановки реактора в вертикальном канале рядом с топливными сборками последовательно во времени от 3 до 146 часов. Спектры оптического поглощения измерялись на спектрометре Spexord M-40 с поправкой на толщину каждого образца. Для большей надежности определения поглощения дозы по наведенным радиацией оптическим центрам использовался также метод фотолюминесценции (ФЛ) при возбуждении азотным лазером с длиной волны 337 нм. Кроме того, проводилось параллельно облучение образцов-свидетелей в каналах гамма-установки с известной энергией гамма-квантов ⁶⁰Co ~ 1.25 MeV и мощностью дозы 7.65 Gy/s несколькими дозами, при которых наводится примерно такое же количество оптических центров, как и при гамма-облучении в остановленном реакторе. Концентрация оптических центров, ответственных за изолированную полосу поглощения или люминесценции, вычислялась по формуле Смакулы

$$N_F = 1.28 \cdot 10^{17} n / (n^2 + 2)^2 \cdot K_m H / f, \quad (1)$$

где n — показатель преломления для длины волны, соответствующей максимуму F -полосы; f — сила осциллятора; H — полуширина F -полосы, eV; K_m — коэффициент поглощения в максимуме F -полосы, см⁻¹.

Для определения глубины поврежденного радиолизом приповерхностного слоя кристалла проводились измерения микротвердости образцов до и после облучения на приборе ПМТ-3 по методу Викерса, учитывая то, что LiF — хрупкий оптический материал [9]. Нагрузка изменялась от 20 до 200 g при времени выдержки 10 s, чтобы получить заметный отпечаток пирамиды. Значения числа твердости H_μ (GPa) рассчитывались по формуле $H_\mu = 1.85 \cdot 10^4 P / d^2$, где P — нагрузка в граммах, а d^2 — диагональ отпечатка в микрометрах, и усреднялись по 15 измерениям. Глубина слоя l определялась при нагрузке, когда наблюдается резкое увеличение микротвердости до некоторого постоянного уровня, из соотношения

$$\frac{d}{2l} = \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}, \quad \alpha = 136^\circ. \quad (2)$$

Проверка надежности методики и результатов измерений микротвердости проводилась на эталонных образцах LiF и сравнивалась с известными характеристиками [9].

Параметры структуры, образование дефектов и примесных фаз исследовались методами широкоугольного и малоугольного рентгено-структурного анализа (РСА) на приборе ДРОН-3М.

В работе [10] были использованы различные рентгеновские методики для исследования образования большеугольных и малоугольных разориентаций в кристаллах LiF, деформированных растяжением в режиме ползучести, а также зависимости величины этих разориентаций от деформации, напряжения и температуры.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры поглощения (слева) и фотолюминесценции (справа) кристаллов LiF до и после 54 часов облучения в γ -источнике ⁶⁰Co при 7.65 Gy/s (доза $1.5 \cdot 10^7$ R) и в выключенном реакторе в воде. При таких больших дозах облучения гамма-лучами полосы поглощения при 380 и 450 нм насыщаются, и появляются новые полосы 700 и 800 нм, а также появляется полоса ФЛ при 650 нм. При этих дозах происходит коагуляция одиночных вакансий фтора, и появляются полосы поглощения при 450 (F_2^- -центры), 620 (F_2^+ -центры), 380 (F_3^- -центры), 520 (F_3^+ -центры) и 800 нм (F_3^+ -центры). Таким образом, полученные спектры поглощения и люминесценции LiF, гамма-облученного в источнике ⁶⁰Co и в остановленном реакторе, согласуются с результатами, полученными при облучении на реакторе смешанным потоком нейтронов и гамма-излучения, или электронами [4–8]. Иными словами, вклад гамма-излучения преобладает над вкладом потоков нейтронов.

Оценка интенсивности гамма-излучения остановленного реактора по отношению интенсивностей полос ФЛ при 650 нм, наведенных в реакторе и источнике ⁶⁰Co (рис. 1, *b*), дает значение 35 Gy/s. Расчет концентрации F_2^+ -центров по формуле Смакулы (1) дает значение $4.3 \cdot 10^{15}$ см⁻³.

На рис. 2 показаны зависимости микротвердости H_μ образцов от массы нагрузки до и после гамма-облучения в источнике ⁶⁰Co и в остановленном реакторе. Видно, что после облучения H_μ растет во всем исследованном интервале нагрузок, что означает радиационно-индуцированное упрочнение приповерхностного слоя. Поскольку прирост величины микротвердости в результате 10 и 54 часов гамма-облучения в источнике ⁶⁰Co относительно облучения на реакторе сильно зависит от нагрузки, сравнение не позволяет оценить интенсивность гамма-потока в остановленном реакторе. Однако на некоторых участках кривых отношение величин H_μ для ⁶⁰Co и реактора дает значение 15 Gy/s, что гораздо ниже, чем оценка из оптических измерений. Причина

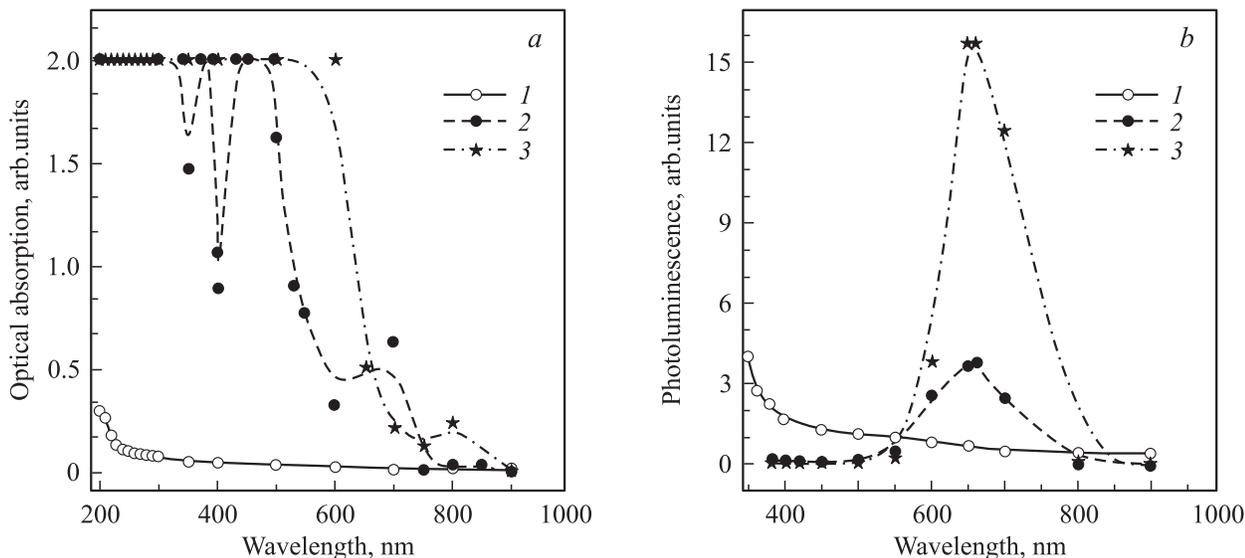


Рис. 1. Спектры поглощения (слева) и фотолюминесценции (справа) кристаллов LiF: 1 — эталон, 2 — γ -облучен в воде 54 h в ^{60}Co при 7.65 Gy/s, 3 — облучен 54 h в воде в остановленном реакторе.

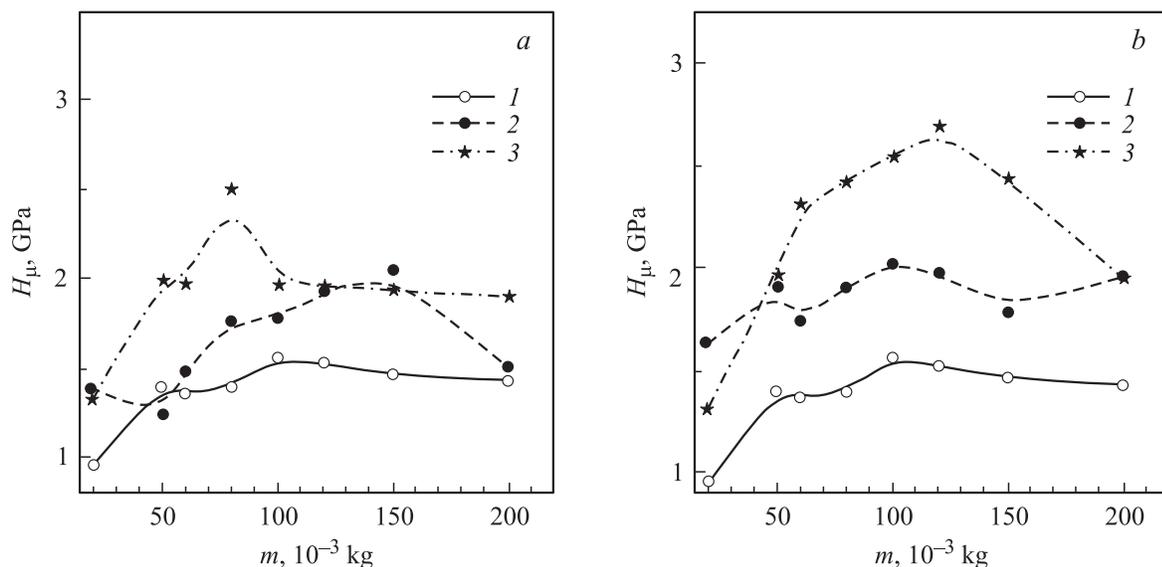


Рис. 2. *a* — микротвердость LiF: 1 — эталон, 2 — γ -облучен 10 h в ^{60}Co при 7.65 Gy/s, 3 — облучен после остановки реактора 10 h. *b* — микротвердость LiF: 1 — эталон, 2 — γ -облучен 54 h в ^{60}Co при 7.65 Gy/s, 3 — облучен 54 h в остановленном реакторе.

такого расхождения в том, что оптические измерения основываются на объемных характеристиках, а микротвердость — на приповерхностном слое, структура которого изменяется в результате радиолитиза. Причем это изменение неоднородно по глубине.

Для определения структуры и образования дефектов (радиолитиз) и примесных фаз в приповерхностном слое использовались методы широкоугольного и малоугольного РСА. Кристаллы LiF имеют кубическую симметрию, образцы сколоты по плоскости (100). Фрагменты рентгенограмм показаны на рис. 3 для десятичасового гамма-облучения в воде в остановленном реакторе.

Обнаружено изменение соотношения интенсивностей компонент и формы селективного рефлекса (200) в результате гамма-облучения (рис. 3), которое отличается от расчетного и свидетельствует о радиационно-индуцированном двойниковании структуры в плоскости {111} в матричной решетке LiF. Кроме того, происходит рост интенсивности диффузного и структурного рефлексов (112). Изменение формы диффузного пика и рост его интенсивности с ростом времени (поглощенной дозы) облучения происходит в результате радиолитиза молекул воды на поверхности LiF и образования структурных дефектов самой решетки, а также допирования водоро-

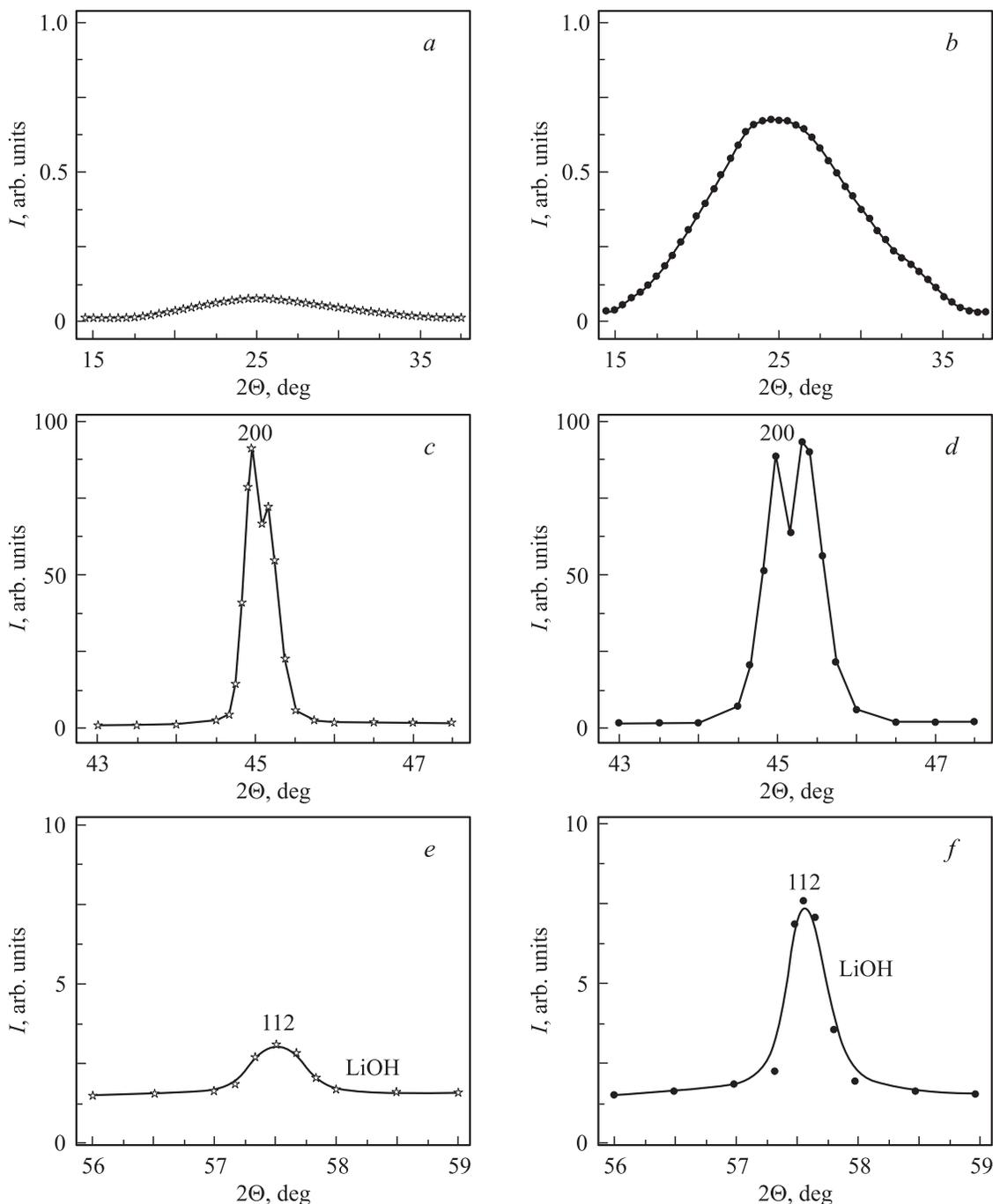


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм кристаллов LiF: *a, c, e* — необлученный эталон и *b, d, f* — гамма-облученный 10 h в остановленном реакторе.

дом или ОН-радикалами. Обнаруженный рефлекс (112) с межплоскостным расстоянием 1.612 \AA принадлежит примесным щелочным нанопреципитатам LiOH, содержание которых увеличивается при гамма-облучении в воде, особенно в остановленном реакторе. Измерения микротвердости H_μ показали индуцированный облучением рост величины H_μ , что связано с образованием более плотной двойниковой структуры и нановключений фазы LiOH. Размеры этих включений, оцененные из рентгено-

грамм, составляют $\sim 28 \text{ nm}$. При гамма-облучении LiF в воде в результате ее радиолитического распада в приповерхностном слое образуются водородосодержащие центры, ответственные за полосу поглощения при $280\text{--}300 \text{ nm}$, приписываемую X- или H-коллоидам [5–7]. Это согласуется с приведенными выше рентгенограммами, показывающими образование нанопреципитатов LiOH в результате коагуляции вакансий фтора и междоузельных атомов лития и радиолитического распада воды.

4. Заключение

В настоящей работе впервые использован метод выделения гамма-излучения после остановки реактора, т.е. после прекращения ядерной реакции, для проведения экспериментальных работ по воздействию гамма-излучения реактора с широким спектром энергий на процессы дефектообразования в широкозонном диэлектрическом кристалле LiF с ионным типом химической связи. Облучение различными дозами и сравнение с результатами для источника ^{60}Co позволило определить интенсивность гамма-излучения остановленного реактора около 35 Gy/s, что гораздо выше, чем для источника ^{60}Co . Проведены исследования воздействия гамма-потоков остановленного реактора на генерацию, накопление и коагуляцию точечных дефектов в анионной подрешетке. Обнаружены наведенные оптические центры в кристаллах LiF: одиночные вакансии фтора F (245 nm), дивакансии фтора с разным зарядом: F_2 (450 nm), F_2^+ (600 nm, люминесценция 650 nm), F_2^- (950 nm), а также тривакансии: F_3 (380 nm), F_3^- (520 nm), F_3^+ (800 nm). Обнаружены радиационно-индуцированные изменения микротвердости приповерхностного слоя, а также образование кристаллической двойниковой структуры и нановключений примесной фазы LiOH в результате гамма-облучения в воде.

Список литературы

- [1] Б.В. Шульгин, В.Л. Петров, В.А. Пустоваров, В.И. Арбузов, Д.В. Райков, К.В. Ивановских, А.В. Ищенко. ФТТ **47**, 1364 (2005).
- [2] A.M. Stoneham. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **91**, 1 (1994).
- [3] Frank W. Clinard, jr., Linn W. Hobbs. Physics of Radiation Effects in Crystals / Eds R.A. Johnson, A.N. Orlov. Elsevier Science Publishers B.V. (1986). P. 387.
- [4] Л.А. Лисицына, Т.В. Гречкина, В.И. Корепанов, В.М. Лисицын. ФТТ **43**, 1613 (2001).
- [5] М.М. Меламед, В.Н. Опекунов, Н.К. Скокова, А.А. Предводителев. Радиационные эффекты в твердых телах. Наукова думка, Киев (1977). С. 150.
- [6] Е.В. Колонцова, И.В. Телегина, В.Л. Зефирова. Радиационные эффекты в твердых телах. Наукова думка, Киев (1977). С. 102–110, 158–165.
- [7] М.Г. Абрамишвили, З.Г. Ахвледиани, Т.Л. Калабегшвили, В.Г. Квачадзе, З.К. Саралидзе. ФТТ **40**, 2044 (1998).
- [8] Б.В. Будылин, А.А. Воробьев. Действие излучений на ионные структуры. Государственное издательство литературы в области атомной науки и техники, М. (1962). 166 с.
- [9] С.Н. Державин, А.В. Иванов, С.С. Касьмова, Е.М. Милуков. Микротвердость хрупких оптических материалов. Фан, Ташкент, (1983). 155 с.
- [10] Б.И. Смирнов, Р.С. Чуднова, В.В. Шпейзман. ФТТ **47**, 1799 (2005).