ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 10, № 1 (2009) С. 95-100

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 10, № 1 (2009) P. 95-100

УДК 539.219.1 + 539.25

ISSN 1729-4428

Б.В. Павлик, І.В. Гарапин

# Формування нановключень у високодозно опромінених кристалах NaCl-O$^{--}$

*Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра електроніки*
*вул.Тарнавського, 107, м.Львів,79017; тел.: (032)2394371;*
*e-mail: garapyn@electronics.wups.lviv.ua*

Досліджено вплив домішок водню та кисню на ефективність формування радіаційно-індукованих кластерних нановключень в кристалах NaCl-O$^{--}$. Показано, що швидкість накопичення колоїдних частинок лужного металу у високодозно ($\geq 5\cdot 10^4$ Гр) опромінених кристалах з домішкою кисню є вищою порівнюючи з чистими та легованими воднем кристалами. В окремих місцях на поверхні високодозно опроміненого кристалу спостерігається ріст кристалітів.

**Ключові слова:** нановключення, NaCl, радіаційне пошкодження, водень, кисень.

*Стаття поступила до редакції 26.03.08; прийнята до друку 15.12.08.*

## Вступ

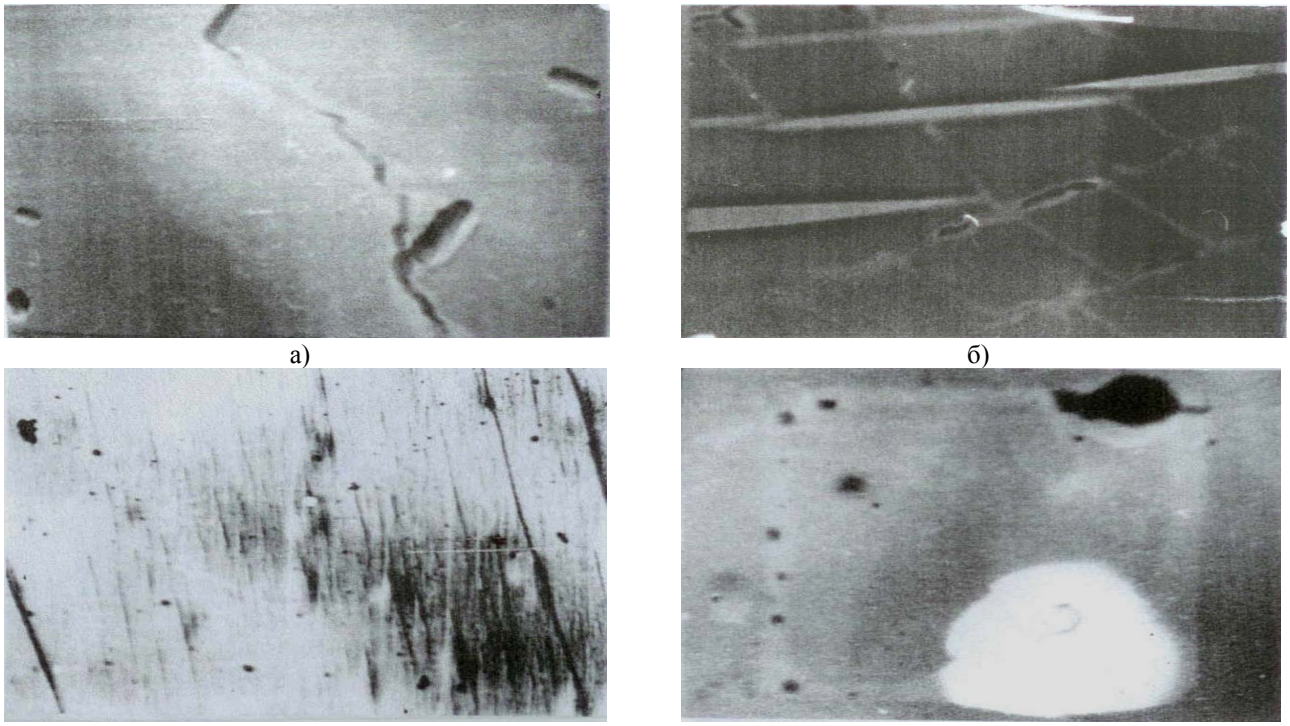
Зацікавленість до дослідження радіолізу NaCl, який призводить до утворення колоїдів натрію та кластерів хлору, зумовлений тією обставиною, що кам'яна сіль розглядається як середовище для збереження високорадіоактивних відходів [1]. Кристали NaCl-O$^{--}$ є вигідними об'єктами для дослідження початкових стадій колоїдоутворення з ряду причин [2]. По-перше, для утворення X-центрів необхідна цілком незначна доза радіації. По-друге, є можливсть спостерігати різні продукти коагуляції F-центрів залежно від температури нагрівання кристалу – від F-агрегатних центрів типу M, R, N до X-центрів. По-третє, радіаційне опромінення при підвищених температурах призводить до прямого створення X-центрів у кристалах всього за 5-8 хвилин рентгенівського опромінення [2].

Деякі автори вважають, що X-центри - це надзвичайно дрібні колоїдні частинки лужного металу, діаметр яких менший 10 нм [3]. На підтвердження такого припущення наводиться факт незалежності (чи слабої залежності) ширини X-смуги від температури. Ми ж вважаємо, що найбільш достовірною є модель X-центрів, запропонована А.Е.Глауберманом і М.О.Цалем [4]. За цією моделлю, F-центри в ЛГК утворюють гетерофазні флуктуації, які приводять до виникнення колоїдного центра з напівметалічним зв'язком. Такі центри володіють локалізованим зарядом, тобто є від'ємно зарядженим агрегатом (колоїдним центром) і їм властива структура ЛГК. При збільшенні розмірів таких центрів утворюються агрегати з чисто металічним зв'язком.

Структура і властивості малих (мікроскопічних) металічних частинок ($r\approx 1$ нм) вивчені відносно мало і якісно відрізняються від відповідних параметрів масивного (макроскопічного) металу. Електронна структура і характер міжатомного зв'язку в значній мірі залежать від розмірів і форм малих частинок, які містять $\approx 10^3$ атомів. При малих розмірах ($d\leq 50$ нм) чіткі контури, характерні для металічних кристалів, нестабільні і спостерігається тенденція до заокруглення ребер і вершин, а грані стають випуклими [3 ].

Для відносно великих металевих частинок ($d\geq 100$ нм) поняття далекого порядку і кристалічної структури вже мають традиційний зміст. Але і в таких частинках частка поверхневих атомів досить велика. Це порушує рівновагу і симетрію в розподілі сил і взаємодії мас, що призводить до зміни рівноважних міжатомних віддалей порівняно з їхніми значеннями в макрокристалах, а також до зміни ступеня впорядкування атомів в поверхневих гранях [3].

Атомарна теорія Джейна-Лідіарда росту колоїдних центрів [5] в ЛГК базується на припущенні, що колоїдні центри утворюються завдяки рухливості F-центрів, а аніонні міжвузлові дефекти формують агрегати. Центрами зародження таких агрегатів можуть бути дислокаційні петлі, які є ефективними центрами стікання точкових дефектів. З розв'язків відповідних кінетичних рівнянь, отриманих в цій теорії, однозначно випливає, що ріст колоїдних центрів визначається потужністю дози і температурою опромінення, а також структурними



а) б) в) г)

**Рис. 1.** Мікрофотографії вугільних реплік з УФ-опромінених ($T_{опр.}$=650 К) кристалів NaCl-$H^-$ (x1000)**:** (а), (б) – виділення водню і хлору; (в) – колоїдні частинки лужного металу; (г) – область співпадання місць виділення галогену і хлору.

властивостями кристалів, їх досконалістю та наявністю домішок.

Недоліком цієї теорії є той факт, що в ній не враховуються процеси, зумовлені радіаційно-стимульованою дифузією дефектів. В моделі використовується розподіл радіаційних колоїдів за розмірами, який не завжди співпадає з експериментальними даними. Необхідно також враховувати і можливість стабілізації вже утворених колоїдних центрів при підвищених температурах. Одним із стабілізуючих факторів є процес окислення колоїдних частинок в матриці кристалу. Модифікована модель Джейна-Лідіарда [6] не пояснює процеси, які відбуваються в легованих кристалах і при високих дозах, хоча спрацьовує для чистих NaCl та помірних доз.

На сьогоднішній день, на нашу думку, в області великих доз і потужностей опромінення найбільш достовірною є молекулярна модель росту колоїдних центрів [7]. В основі її лежить атомарна теорія, в якій суттєвою характеристикою є кінетика росту колоїдних центрів з врахуванням розподілу частинок за розмірами. З аналізу молекулярної теорії слідує, що при певній температурі опромінення ($T_{мах}$) розмір колоїдних центрів вже не зростає, тобто існує максимальна ефективність утворення колоїдних центрів. Але і ця модель, як і модель Джейна-Лідіарда, не повністю узгоджується з експериментальними даними. Отже, проаналізувавши вищесказане, можна зробити висновок про те, що процес радіолізу ЛГК з формуванням колоїдних наночастинок є доволі складним і не завжди може бути однозначно описаним.

## I. Експериментальна частина

Нами досліджувались процеси зародження та формування нановключень у високодозно опромінених кристалах NaCl, легованих домішками гідроксилу і водню.

Кристали NaCl-$O^{--}$ отримували в результаті адитивного забарвлення кристалів NaCl-$OH^-$ в парах лужного металу. При такій обробці відбувається утворення двохзарядних йонів кисню, еквівалентної їм кількості аніонних вакансій та відповідної концентрації водневих центрів ($H_{sa}^-$). Генеровані в такий спосіб $O^{--}$ і $V_a^+$ частково перебувають в кристалічній гратці у вигляді окремих диполів, а йони водню локалізуються на аніонних вакансіях, утворюючи $H_{sa}^-$-центри. Необхідно відзначити, що в процесі відпалу адитивно забарвлених кристалів частина вільних електронів також локалізуєтся на аніонних вакансіях, утворюючи F-центри. Кристали NaCl-$H^-$ отримували шляхом електролітичного забарвлення кристалів NaCl в атмосфері водню в умовах високого тиску.

Опромінення зразків проводили при кімнатній температурі від джерела γ-променів $Co^{60}$ потужністю 3800 р/с. При цьому інтегральні дози становили $5\cdot10^4$-$5\cdot10^7$ Гр. Для прискорення процесів агрегатизації елементарних радіаційних дефектів був проведений відпал досліджуваних кристалів у

вакуумі при 430 К протягом 10 хвилин.

Попередніми дослідженнями [8, 9] було встановлено, що домішка водню є ефективним каталізатором процесу радіаційного дефектоутворення в ЛГК. Показано, що швидкість генерації центрів забарвлення в кристалах NaCl-O$^{--}$ і NaCl-H$^{-}$ є практично однаковою, але на порядок вищою, ніж в чистому NaCl. Високодозне γ-опромінення (D≥1·10$^5$ Гр) чистих та легованих домішкою гідроксилу (OH$^{-}$) ЛГК не супроводжується формуванням колоїдних центрів та деструкцією цих кристалів, а приводить тільки до збільшення коефіцієнта поглинання в F- та F-агрегатній смугах.

Процес радіаційного дефектоутворення в кристалах з водневовмісною домішкою (NaCl-H$^{-}$) відбувається в основному через механізм збудження водневих центрів і значною мірою залежить від температури опромінення:

$$H_{sa} \xrightarrow[90-120K]{h\nu} F + H_i^0, \quad (1)$$

$$H_{sa} \xrightarrow[90-180K]{h\nu} F + \left(HCl^-\right)_a, \quad (2)$$

$$2H_{sa} \xrightarrow[180-400K]{h\nu} 2F + 2H_{sa} + (Cl_3^-)_{aca} + Na_i^+ + Cl_i^-, \quad (3)$$

$$H_{sa} \xrightarrow[>400K]{h\nu} F_{агр.} + H_{sa} + Cl_i^0 + 1/2\,H_2^{\,0}, \quad (4)$$

де $H_{sa}$ – атом водню в аніонній позиції,

$(Cl_3^-)_{aca}$ – іон-молекула хлору, що займає дві аніонні та одну катіонну позиції;

$Na_i^+$ – іон натрію в міжвузлі;

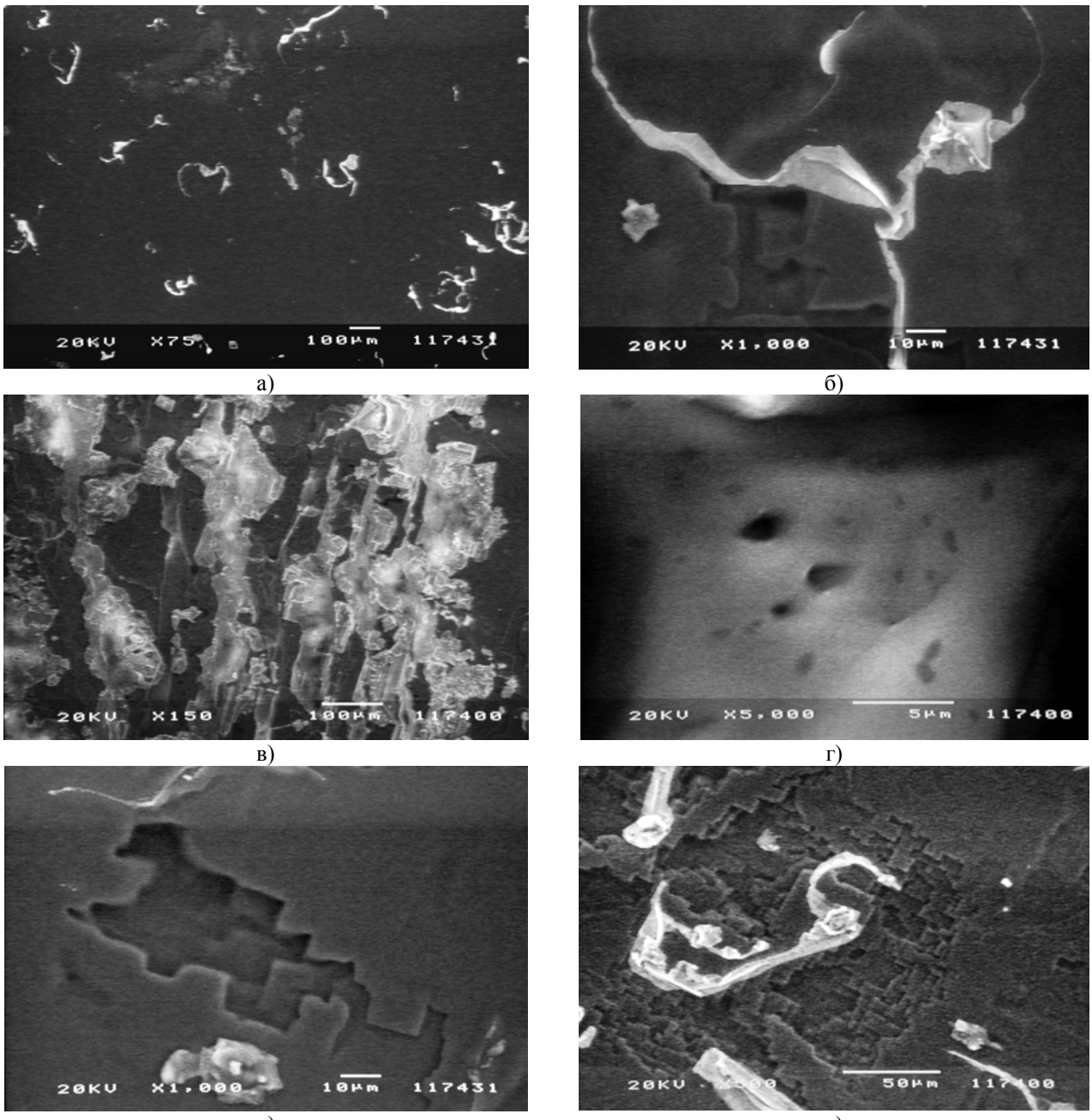



**Рис. 2.** СЕМ мікрофотографії зразків NaCl-O$^{--}$, γ-опромінених дозами: а, б – 5· 10$^6$ Гр; в, г, д – 5· 10$^6$ Гр та відпалених при 430 К; е - 5·10$^4$ Гр.

$Cl_i^-$ – іон хлору в міжвузлі.

Реакції (1, 2) характеризують процеси генерації елементарних радіаціних дефектів, тоді як реакції (3, 4) описують процеси їх агрегатизації. При цьому міжвузельні атоми хлору, молекулярний водень і F-агрегатні центри (X-центри і колоїдні центри) стабілізуються в кристалі на внутрішніх поверхнях структурних дефектів, що і приводить в кінцевому результаті до утворення окремих фаз лужного металу, хлору та водню.

При опроміненні ж кристалів NaCl-$O^{--}$ γ-, X- або УФ-випромінюванням крім реакцій (1-4) відбуваються процеси, які можна описати квазіхімічною реакцією:

$$(O^{--} + V_a^+) \xrightarrow{h\nu} (O^-)_a + F. \qquad (5)$$

В кристалах NaCl-$O^{--}$ і NaCl-$H^-$ концентрації $H_{sa}^-$-центрів були співмірні :і становили, відповідно: $1{,}8\cdot10^{16}$ $см^{-3}$ та $2{,}3\cdot10^{16}$ $см^{-3}$.Основна відмінність процесу радіаційно-стимульованого дефектоутворення в цих кристалах полягає в ефективності агрегатизації точкових дефектів і формуванні нановключень. Так, в спектрах оптичного поглинання опромінених ($D > 5\cdot10^4$Гр) кристалів NaCl-$O^{--}$фонова лінія в області $\lambda > 600$ нм (X–смуга поглинання) піднімається вверх, тоді як в кристалах NaCl-$H^-$ вона практично не змінюється. Це може бути свідченням того, що в кристалах NaCl-$O^{--}$ при даній дозі і температурі опромінення вже утворюються колоїдні центри лужного металу діаметром понад 30 нм, які розсіюють світло.

Виділення компонент радіолізу кристалів можна вважати прямим підтвердженням описаного вище механізму радіаційного дефектоутворення та формування колоїдних нановключень.

При дослідженні колоїдних частинок різних фаз сполуки нами використовувались методики просвітної та скануючої растрової електронної

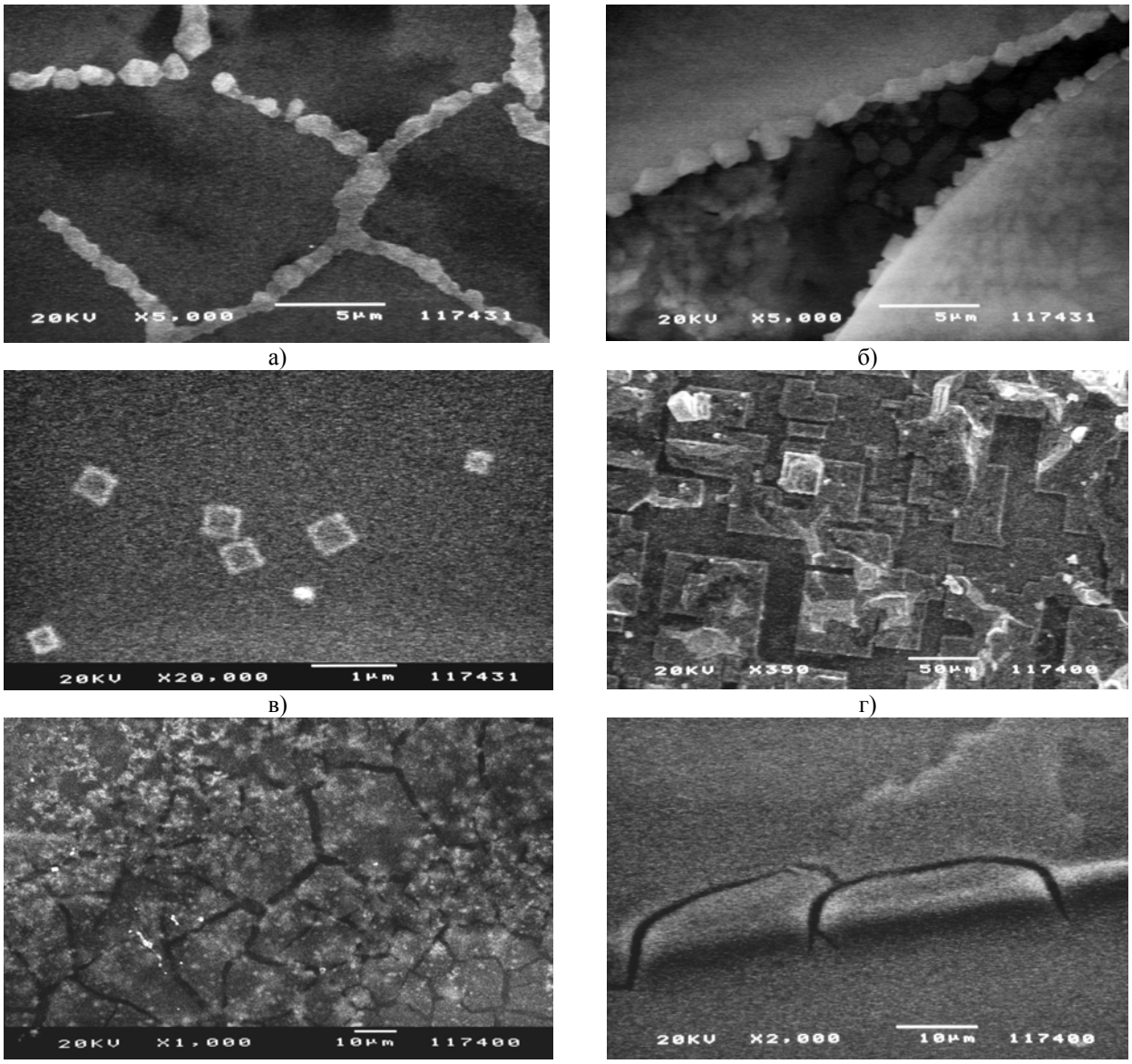
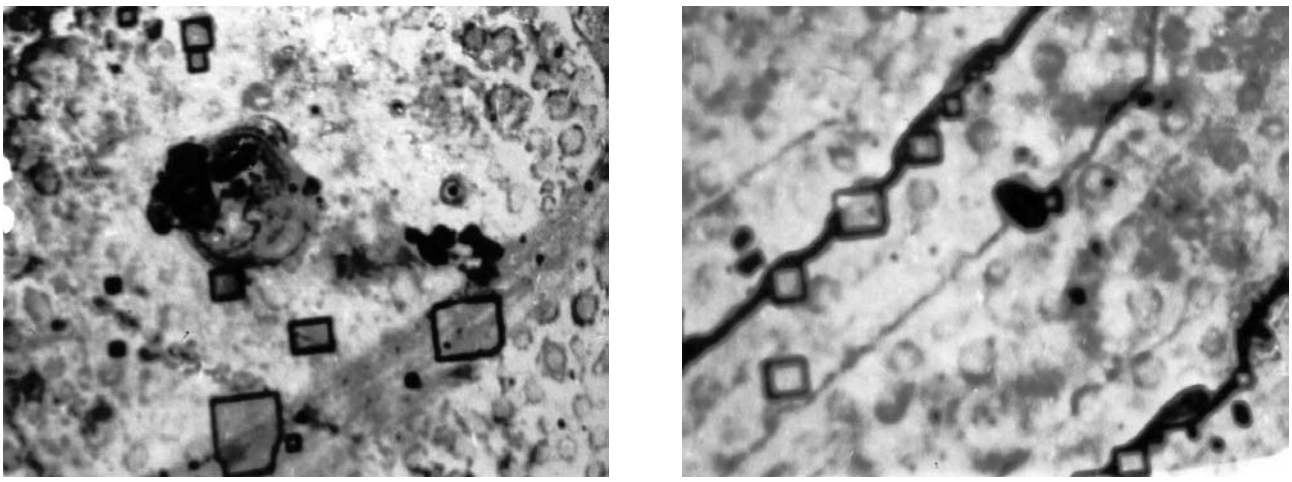



**Рис. 3.** СЕМ мікрофотографії зразків NaCl-$O^{--}$ , γ-опромінених дозами: а, б, в – $5\cdot10^7$ Гр; г, д, е – $5\cdot10^7$ Гр та відпалених при 430 К.



а) б)

**Рис. 4.** Кристаліти (а) і пори (б) у кристалах NaCl-$H^-$, УФ-опромінених при 590 К (х700).

мікроскопії (СЕМ). Використання методики вуглецевих реплік дозволяє безпосередньо спостерігати місце виходу і агрегатизації фаз, їх розміри, еволюцію і т.п.

Для уникнення контакту опроміненого кристалу з повітрям вуглецеву репліку (товщиною 5-15 нм) напиляли у вакуумі на свіжосколену поверхню не після, а до опромінення кристалу. Хлор і водень, які виділяються з кристалу при його радіолізі, взаємодіючи з вугільною реплікою, приводять до її травлення, тільки при різних температурах (рис. 1 а,б). Колоїдні ж частинки лужного металу хімічно не взаємодіють з вугільною реплікою. Крім того, тиск парів металу значно менший в порівнянні з тиском галогену. Тому колоїдні частинки металу на поверхні високодозно опромінених кристалів проявляються у вигляді горбиків під вугільною плівкою (рис. 1в, г). Розміри локальних місць виділення колоїдних частинок металу пропорційні величині дози і температурі опромінення.

Використання скануючої електронної мікроскопії (Jeol JSM-T220A)) з високою роздільною здатністю (5-20 нм) дозволило порівняти ефективності утворення колоїдних наночастинок лужного металу в опромінених кристалах NaCl-$O^{--}$ та NaCl-$H^-$. При дозах опромінення $5\cdot10^4$ Гр в кристалах обох типів є приблизно однакова концентрація первинних радіаційних дефектів, але їх агрегатизація в NaCl-$O^{--}$ відбувається ефективніше. На свіжосколотих поверхнях цих кристалів можна побачити окремі колоїдні частинки лужного металу. На поверхнях кристалів NaCl-$H^-$ такі частинки не були виявлені.

Із збільшенням величини дози опромінення ($D\approx5\cdot10^6$ Гр) кількість накопиченого вільного натрію в об'ємі кристалу зростає. На сколотій поверхні кристалу NaCl-$O^{--}$ можна бачити як окремі колоїдні частинки (≈ 5-10 мкм), так і їх агрегати (рис. 2 а, б). Термічний вакуумний відпал (430 К) опромінених кристалів приводить до термодифузії колоїдного Na на поверхню і формування острівків, які часто зливаються (рис. 2 в). Чітко видно місця виділень галогену та водню (рис. 2 г). Крім того, спостерігаються характерні ямки травлення (ерозія поверхні) на сколотій поверхні (рис. 2 д, е).

При дозах опромінення $5\cdot10^7$ Гр спостерігається виділення колоїдних частинок Na на дефектних місцях кристалу (рис. 3 а, б) та поява мікрокристалітів прямокутної форми (рис. 3 в). Термічний відпал при 430 К супроводжується агрегатизацією колоїдних частинок, більш інтенсивною ерозією поверхні (рис. 3 г) та появою локальних розтріскувань поверхні (рис. 3 д, е), що, очевидно, зумовлено високим тиском газової компоненти продуктів радіолізу кристалів.

Якщо ж в області накопичення колоїдних частинок відбувається ще й виділення галогену, то в цих місцях можна спостерігати зародження і ріст кристалітів (рис. 4 а). Так, на мікрофотографії видно зародження кристаліту у вигляді квадратної рамки з розміром ≈1-2 мкм. Орієнтація кристалітів, які зароджуються на сходинках сколу, є чітко фіксована (рис. 4 б). Сходинки сколу орієнтовані, як правило, в напрямку <110> і утворюють зі стороною кристаліту прямокутної форми кут 45°. При дозах ($D \geq 5\cdot10^4$ Гр) і високих температурах опромінення ($T_{опр.} \geq 570$ К) розміри кристалітів досягають кількох мікрон.

## Висновки

Проведені дослідження свідчать, що хоча ефективність генерації радіаційних дефектів в кристалах NaCl-$O^{--}$ та NaCl-$H^-$ навіть при високих ($\geq5\cdot10^4$ Гр) дозах опромінення є однаковою, однак процеси агрегатизації та формування нановключень в них визначаються різними механізмами: в кристалах NaCl-$H^-$ домінуючою є рекомбінація елементарних центрів перетворення ( $F \rightleftarrows U$ ), а в кристалах NaCl-$O^{--}$ – агрегатизація радіаційно-індукованих електронних центрів забарвлення.

Отже, наявність домішки кисню ($O^{--}$) в кристалах NaCl стимулює процеси агрегатизації радіаційних дефектів з утворенням нановключень колоїдних частинок лужного металу.

Ця робота виконана при фінансовій підтримці Міністерства освіти і науки України (№ ДР 0106U001318).

[1] A.V. Sugonyako, D.I.Vainstein, H.W.den Hartog. Melting properties of radiation-induced Na and $Cl_2$ precipitates in ultra-heavily irradiated NaCl // *Phys.stat.sol.(c)*, **2**(1), pp.362-366 (2005).
[2] N.A. Tsal, R.I. Didyk. On the nature of X-centres in NaCl crystals with anionic impurities // *Phys.stat.sol.*, **40**, pp.409-416 (1970).
[3] К.К. Шварц, Ю.А.Экманис. *Диэлектрические материалы: радиационные процессы и радиационная стойкость*. Зинатне, Рига,182 с. (1989).
[4] А.Е. Глауберман, Н.А. Цаль. Об одной модели образования Х-центров в щелочно-галоидных кристаллах// *ФТТ*, **10**(3), сс.935-937 (1968).
[5] U. Jain, A. Lidiard. The growth of colloidal centres in irradiated alkali halides// *Philos.Mag*., **35**(1), pp.245-259 (1987).
[6] H.W. Hartog. Stored energy of heavily irradiated NaCl// *Rad. Eff.and Defects in Sol.*, **150**, pp.167-172 (1999).
[7] Yu.A. Ekmanis, F.V. Pirogov, K.K. Shvarts. The process of colloidal centres formation in alkali halide crystals during irradiation// *Radiation Effects*, **7**(1-4), pp.199-208 (1983).
[8] Б.В. Павлик. Механізм радіолізу водневомісних лужно-галоїдних кристалів// *Фізичний збірник НТШ(Львів),* **2**, сс.223-230 (1996).
[9] Н.А. Цаль, Б.В. Павлык. Распыление кристаллов NaCl под действием различных видов излучения// *УФЖ,* **29**(2), сс.230-235 (1984).

B.V. Pavlyk, I.V. Garapyn

# The Formation of Nanoinclusions in Heavily Irradiated NaCl-$O^{--}$ Crystals

*Department of Electronics, Ivan Franko National University of L'viv,*
*107 Tarnavskogo St., Lviv 79017, Ukraine*

The effect of hydrogen and oxygen impurities on the formation of radiation-induced clustered nanoinclusions in NaCl-$O^{--}$ crystals has been studied. The accumulation rate of alkali metal colloidal particles in heavily ($\geq 5\cdot10^4$ Gy) irradiated crystals with oxygen impurity is found to be higher as compared to "pure" and doped with hydrogen impurity NaCl. The appearance and growth of grains is observed in some places of the heavily irradiated crystal surface.

**Key words:** nanoinclusions, NaCl, radiation damage, hydrogen, oxygen.