Радиолиз и структурные преобразования поверхности кристалла хлорида натрия при гамма-облучении

Э.М. Ибрагимова[*,1,2], Ш.Н. Бузриков[1], Н.Э. Искандаров[2], М.А. Муссаева[1]

[1] Институт ядерной физики Академии Наук, пос.Улугбек, 100214, Ташкент, Узбекистан
[2] Центр передовых технологий Министерства Инновационного развития, ул. Талабалар 3а,100174, Ташкент, Узбекистан

Получена 07.01.2020

* Corresponding author: e-mail ibragimova@inp.uz,Phone: +99871289 3609

Применением комплекса экспериментальных методов, включая дозированное воздействие ^{60}Co-гамма-квантов, рентгеновскую дифракцию, локальный элементный анализ в микромасштабе, сканирующую зондовую микроскопию, оптическую и Фурье-ИК спектроскопию, впервые количественно определен дефицит Cl и обнаружены обусловленные им примесные фазы $NaClO_3$ и Na_2O в приповерхностном нанослое оптически чистого полированного кристалла NaCl. При облучениях на воздухе при 320 K дозами 0.4–30 MR происходит радиолиз примесных фаз с потерей Cl и образованием NaH фазы в виде наноконусов и NaOH нанопленки. Дано альтернативное объяснение оптических и ИК-спектров с учетом вкладов поглощения и рассеяния неравновесных и наноразмерных дефектов структуры в приповерхностном слое.

Ключевые слова: кристалл NaCl, облучение гамма-квантами, радиолиз, примесные нанофазы, фазовые превращения, локальный элементный состав, профиль поверхности, ИК-пропускание, оптическое поглощение, рассеяние света.

Applying the set of experimental techniques including dose effect of ^{60}Co γ-quanta, X-ray diffraction, local element analysis on microscale, scanning probe microscopy, optical and FTIR spectroscopy, the Cl deficit and the related $NaClO_3$ and Na_2O impurity phases were determined quantitatively >80 wt% in the subsurface nanolayer of optically pure polished NaCl crystal. Under the irradiation in air at 320 K to doses 0.4–30 MR the radiolysis of the impurity phases proceeds with losses of 15 wt% Cl and formation of >80 wt% NaH phase with nanocone shape and NaOH nanofilm. These nanophases are suggested to come from absorption of ~1.25 MeV γ-quanta by Cl nuclei followed by nuclear reaction $^{35}Cl_{17} \rightarrow {}^{16}O_8 + {}^{18}O_8 + {}^{1}H_1$. It was found that at saturation of *F*-centers they interact and the corresponding absorption band split into doublet at dose $\sim 0.7\times10^6$ R that is explained by Mie theory of light scattering at metal nanoparticles in dielectrics. FTIR spectra showed significant weakening of stretching vibration of Na-Cl bonds at 620 cm^{-1} due to Cl-loss and emerging additional bands at higher wave numbers attributed to structure defects and impurity phases. Their γ-dose behavior correlates with the XRD data. Since NaH and NaOH are electroconducting, such a nanostructured surface of NaCl can be applied for high radioactive waste deposit with production of electricity.

Keywords: NaCl crystal, irradiation with γ-quanta, radiolysis of surface, impurity nanophases, phase transformations, local element composition, surface profile, IR transmission, optical absorption, light scattering.

I. Введение

При утилизации высокоактивных отходов ядерной энергетики и ядерных технологий в твердые захоронения большое значение имеют структурные преобразования при радиолизе природной каменной соли, происходящие за счет поглощения энергии излучений радионуклидов [1-3]. NaCl

– самая распространенная соль на Земле – давно исследуется и является модельным ионным кристаллом: гранецентрированная решетка (fcc) с параметром a=0.564 nm, ширина зоны 8.95 eV (77K), энергия образования решетки U = –765.8 kJmol^{-1} (7.9 eV), температура Дебая 322 K, плавления 800°C [4-6]. Радиолиз – нетермическое разрушение химической связи при воздействии ионизирующей радиации с образованием свободных радикалов и ионов, которые не свободны и участвуют в физических процессах: излучательная и безизлучательная рекомбинации, поверхностная и объемная диффузии, образование новых фаз (газовые включения, твердые наночастицы новых химических соединений, полимеризация) – радиационная модификация структуры. Газовые включения приводят к нежелательным эффектам распухания (swelling), пластической деформации и растрескивания по границам зерен (в керамике и сплаве) или доменов (в кристалле). Наиболее частым источником газовых включений при радиационном воздействии являются ядерные реакции A(n,α)B. Если при радиолизе щелочногалоидного кристалла (ЩГК) удаляется галоген, то на поверхности создается избыток химически агрессивного щелочного металла, который будет образовывать нанофазы простого и сложного состава, регистрируемые методом рентгеновской дифракции. Поскольку ЩГК – оптический материал, образовавшиеся нановключения повлияют и на оптические и на ИК спектры.

Модель ударных смещений с определенной пороговой энергией, разработанная для аморфных моноатомных веществ [7], оказалась неприемлемой для бинарных ионных соединений ЩГК [8]. Поэтому общепринятой стала теория Мотта распада электронных возбуждений в пары Френкеля, вакансию и междоузельный атом, и дефекты Шоттки [9-14]. Однако было установлено, что одновременные действия прямых переносов моментов к разным ядерным массам (например,^{23}Na и ^{35}Cl) и разные ионизационные потенциалы анионов и катионов неизбежно приведут к сложной генерации первичных и вторичных дефектов, поэтому возможен механизм ионизационно-стимулированного ударного смещения без определенной пороговой энергии. Минимальная энергия налетающих электронов для ударного смещения Cl в NaCl оценена ~290–320 keV [5, 15].

Обнаружена нестабильность центров окраски в NaCl [16, 17], и было показано, что отжиг электронных центров в ЩГК с очень жесткой решеткой возможен и при низких температурах по туннельному механизму [18], который может доминировать над диффузионным механизмом даже при температурах до 620 K.

Были сформулированы четыре критерия явления радиолиза: 1) электронное возбуждение локализовано на одном или более атомных узлов (однако плазмоны как коллективные возбуждения электронов в валентной и проводящей зоне не сильно локализованы); 2) возбуждение имеет время жизни, сравнимое с периодом фононных колебаний, чтобы связаться с механическим откликом ядра; 3) энергия возбуждения выше энергии смещения атома в его возбужденном состоянии T_d^* в объеме и на поверхности; 4) механизм конверсии энергии в момент более выгодный, чем другие возможные каналы возбуждения (излучательная рекомбинация электрона с дыркой или экситона с излучением света) [13-15]. Эффективность была оценена >0.01 в объеме и многократно больше на поверхности, где наблюдались ионизационно-индуцированное распыление ионов, захвативших дырки (галогенов), и коллоиды щелочного металла.

С использованием трансмиссионной электронной микроскопии с высоким разрешением Хоббс впервые увидел протяженные дефекты (дислокационные петли), молекулярные агрегаты и коллоидальные центры в виде “кубоидных” коллоидных преципитатов Na в кристалле NaCl, экспонированном пучку электронов при 423 K, и наблюдал динамику радиолиза [15, 19, 20]. В мировой литературе много данных по электронной микроскопии наночастиц, особенно после воздействия пучков ускоренных электронов и ионов [6, 16, 21, 22]. Коллоиды Na размерами до 30 nm были видны с помощью атомно-силового микроскопа на сколотой поверхности NaCl после высокодозного облучения 200 MGy.

Впервые дополнительная фаза металлического Na была обнаружена в порошке NaCl после рентгеновского облучения как слабый рефлекс [110] при 29.5^o между главными рефлексами NaCl [111] при 27.3^o и [200] при 31.7^o в результате диффузии Cl^- [23]. Впоследствии это многократно подтверждалось в работах [6, 12, 24-29]. Преципитаты Na (bcc) удлиненной формы (10–30 nm, занимающие объем 1–9%) с решеточной константой 0.427 nm, были обнаружены в NaCl (fcc) кристаллах после

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

облучения пучком 0.5 MeV электронов до высокой дозы 1.5×10^{11} rad в вакууме при 100°C (выше температуры плавления объемного Na) методом широкоуглового рентгеновского рассеяния [30]. Структурный анализ показал, что коллоиды размерами до 8 nm имеют (fcc) структуру, а с ростом до 30 nm их решетка трансформируется в (bcc), как у объемного Na [3]. Отмечено, что для макроскопических частиц Na, энергия уровня Ферми E_F 3.22 eV, электропроводность 2.5×10^7 $\Omega^{-1}m^{-1}$, свободный пробег ~1 nm, но для коллоидов Na в диэлектрике известен только край области прозрачности в 210 nm. В случае высокодозного облучения NaCl при 300 K решетка сильно повреждается, и электронная система испытывает металл-диэлектрический фазовый переход [27]. Хотя при образовании наночастиц Na в NaCl создаются интерфейсы металл-диэлектрик и должна возникнуть прыжковая электропроводность.

Более века назад Mie было доказано теоретически, что сильное окрашивание стекла обусловлено особым рассеянием света наночастицами благородных металлов, причем цвет (определяемый максимумом полосы экстинкции) изменяется от фиолетового до красного при росте размеров частиц от 5 до 80 nm [31-34]. Эта теория была применена Радченко к расчетам длины волны поглощения коллоидами щелочных металлов в ЩГК [35]. Он получил феноменологическую формулу связи размеров наноколлоидов с максимумом рассеяния световой волны, резонирующей с поверхностным плазмоном нанометалла, и сравнил с экспериментальными оптическими спектрами наноколлоидов Li в бензине. Таким образом, разные авторы интерпретируют оптические спектры ЩГК либо как поглощение точечных и агрегатных центров окраски, либо как рассеяние коллоидов металла разных размеров, но следует учитывать оба вклада.

Цель – исследовать термодинамические ростовые и радиационно-наведенные дефекты в приповерхностном слое монокристалла NaCl при интенсивном гамма-облучении с учетом ростовых дефектов и с привлечением комплекса экспериментальных методов.

II. Описание объекта и методов исследования

Задачи: 1) Определить отклонение химического состава поверхности от идеального стехиометрического отношения Na/Cl в исходных кристаллах и после гамма-облучения; 2) Определить структуру, фазовый состав, деформации матричной решетки из-за возможных нанофаз на поверхности; 3) Оценить ослабление полосы колебаний химической связи Na-Cl, идентифицировать примесные фазы и дефекты в результате радиолиза; 4) Разделить в оптических спектрах вклады пар Френкеля и других агрегатных центров в полосы оптического поглощения наноколлоидов Na и других наночастиц в спектры рассеяния света.

Образцы: чистые кристаллы NaCl высокого оптического качества для ИК-окошек стандартных размеров (диаметр 35 mm, толщина 4 mm), изготовленные в Ленинградском оптико-механическом объединении (ЛОМО, Россия).

Гамма-облучение. Образцы плотно заворачивали в Al фольгу для изоляции от воздуха (возможного окисления поверхности) и облучали в сухом канале при 320 K ^{60}Co гамма-квантами при мощности дозы 145 R/s (энергия 1.17 и 1.32 MeV, когда корпускулярные свойства превалируют над волновыми [36], в 4π геометрии изотропного облучения дозами от 10^5 R, когда накапливаются пары Френкеля, до 3×10^7 R, когда эффективно образуются агломераты и коллоиды [13, 16].

Методы. Для количественного определения элементного состава поверхности и его отклонения от идеального стехиометрического отношения Na/Cl в исходных кристаллах NaCl из-за термических дефектов роста и после гамма-облучения в процессе радиолиза, была использована система микролокального элементного анализа поверхностного слоя 10 μm EDSINCA (Oxford Instrum., UK) в сканирующем электронном микроскопе EVOMA 10 (Zeiss, Germany) в условиях вакуума, чтобы исключить вклад адсорбированного кислорода [12, 37].

Для определения кристаллической структуры приповерхностного слоя необлученного и облученного образцов снимали спектры рентгеновской дифракции в идентичных условиях на рентгеновском дифрактометре XRDEmpyrean(PANalytical, Netherland) и проведен анализ профилей (программа FullProf). Содержание матричной и примесных фаз определяли по базе данных (PDF-2), подбирая наиболее вероятные соединения натрия и хлора с кислородом и водородом. Вклад примесей в образцах оптического класса чистоты не учитывался, поскольку он на несколько порядков ниже предела обнаружения методом XRD. Формы

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

разных кристаллических фаз определяли из профиля поверхности 30×30 μm в контактном режиме с силой кантилевера 1 V в сканирующем зондовом микроскопе SPM-9700 HT (Shimadzu, Japan).

Спектры оптического поглощения сканировали от 900 до 185 nm на двухлучевом спектрофотометре UV3600 (Shimadzu, Japan) до и после облучения последовательно дозами от 0.3 до 30 MR в режиме сильного поглощения, чтобы увидеть последовательность накопления и преобразования оптических центров. Фурье трансформированные ИК спектры снимали на спектрофотометре FTIR iS50 Nicolet (Thermo Scientific, US) в режиме пропускания в интервале волновых чисел 400–4000 cm^{-1}. Колебания межатомных связей идентифицировали по базе данных.

III. Описание и анализ результатов

Если кристаллы NaCl облучать при температуре Дебая 322 K (которая оказывается очень близка к температуре сухого канала ^{60}Co γ-источника), то будут возбуждены все колебательные моды и обеспечена диффузия Na и Cl по междоузлиям [12, 17, 25, 36]. Принимая известное соотношение $1R/s=2\times10^9$ quant/cm^2s для энергии γ-кванта 1 MeV, определены мощность дозы 145 R/s = 2.9×10^{11} quant/cm^2s и экспозиционные дозы 10^5–10^7 R в интервале потоков от 2.9×10^{16} до 8.7×10^{18} quant/cm^2. Поскольку один 1.17 MeV γ-квант может создать либо одну электрон-позитронную пару с энергией каждой частицы 0.585 MeV, либо до ~10^3 комптон-электронов с энергией каждого ~100 eV, это достаточно для смещения легкого атома (A<40) при столкновении (25–50 eV) и генерации пары дефектов. Но минимальная энергия налетающего электрона для смещения Cl в NaCl оценена в пределах 290–320 keV и радиационно-химический выход на 100 eV стабильных *F*-центров составил 1.5 и нестабильных 1.75 [5]. Это значит, что указанный поток γ-квантов на поверхности ЩГК может создать 2.9×10^{11} e^-e^+/cm^2s пар или 10^{12} пар дефектов, если не учитывать возможность поглощения γ-квантов ядрами Na и Cl.

III.1. Элементный состав приповерхностного слоя

На рис. 1 показаны характеристические спектры необлученного (А) и облученного (Б) образцов. Отчетливо видно, что континуум и амплитуды *K*- и *L*-линий Cl после облучения уменьшились в 3 раза, появилась *K*-линия кислорода, а в необлученном образце ее нет. Предел обнаружения 0.1 w%.

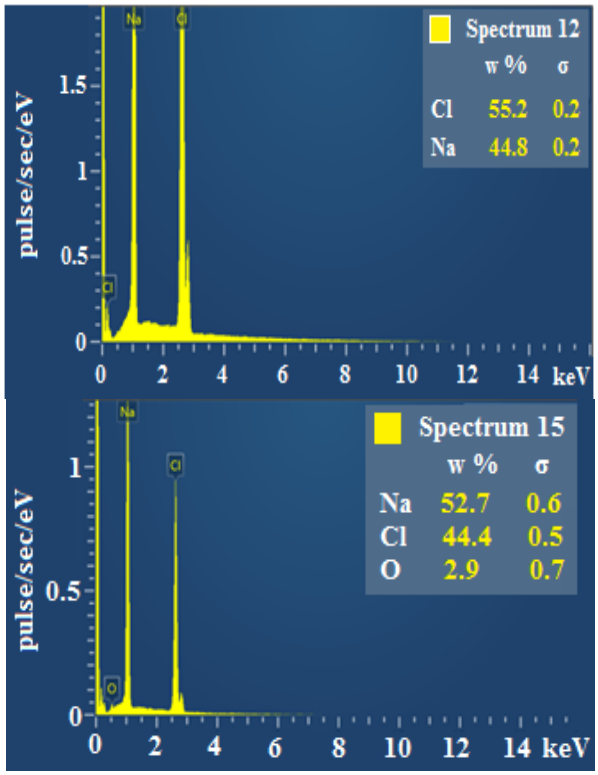


Рисунок 1. Локальный характеристический спектр оптически полированной поверхности кристалла NaCl: необлученный (верхний снимок), после облучения при 300 K и 140 R/s дозой 3×10^7 R (нижний снимок).

Таблица 1. Локальный элементный состав (w%) приповерхностного слоя до 10 μm кристалла NaCl до облучения (с 3 разных мест площадью по 10×10 μm) и после облучения указанной дозой (с 2 мест). Второй столбик – стехиометрическое отношение Na/Cl согласно химической формуле соли.

	Элементный состав,w%						
Образец	NaCl	Необлученный			Облучен 3×10^7 R		Ошибка w%
Спектры		12	13	14	15	16	
Na	39.35	44.8	44	44.2	52.7	50.9	0.2
Cl	60.65	55.2	56	55.8	44.4	46.3	0.2
O	-	-	-	-	2.9	2.8	0.5

В табл. 1 приведены элементные составы с нескольких микроразмерных площадок на необлученной и облученной поверхностях. В

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

необлученном образце элементный состав поверхности почти на 5% отличается от стехиометрического за счет дефицита Cl и локальный разброс превышает ошибку. Но тогда химически несвязанный Na неизбежно образует окисел или гидроксид. За длительное время (60 часов облучения на сухом воздухе большой дозой 30 MR) дефицит хлора на поверхности увеличился до 15 w%, однако при этом было обнаружено менее 3 w% кислорода. Это значит, что при радиолизе поверхности на воздухе прямого вытеснения и замещения хлора кислородом не происходит.

III.2. Рентгеноструктурный и фазовый анализ

Спектры рентгеновской дифракции, представленные на рис. 2, в полулогарифмической шкале счета фотонов и в широком интервале углов 2 θ от 5 до 140 градусов (обычно в литературе приводятся спектры от 10° до 90° для порошков и в линейной шкале), позволяют хорошо видеть сильные рефлексы двух доминирующих кубических фаз и слабые рефлексы примесных фаз в приповерхностном слое кристаллов NaCl, полированных по плоскости (100).

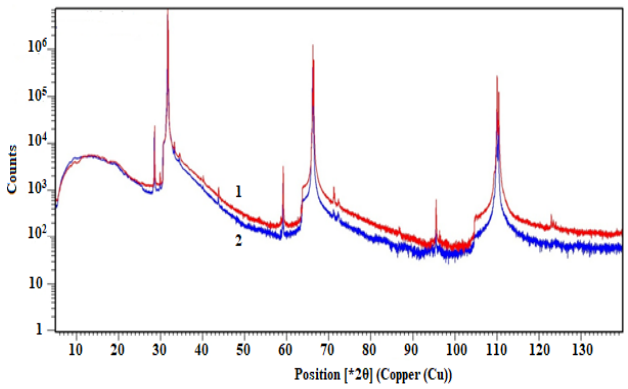


Рисунок 2. Полные спектры рентгеновской дифракции чистого кристалла NaCl до (1) и после облучения (2) при 300 K и 140 R/s дозой 3×10^7 R.

Каждый рефлекс [h00] высокой интенсивности около 32°, 66° и 110° сопровождается некогерентным комптоновским рассеянием, обусловленным взаимодействием между X-лучами и слабосвязанными валентными электронами [27, 29, 38], что важно учитывать в случае легких элементов, таких как Na и Cl. После облучения наблюдается систематическое смещение рефлексов в сторону малых углов. Уменьшение их амплитуды и уширение на уровне половины высоты обусловлены фазовыми преобразованиями в результате дополнительной потери Cl с поверхности (рис. 1 и табл. 1). Табл. 2 показывает фазовый состав (%) до и после облучений. Предел обнаружения 1%.

Фазовый состав поверхности необлученного кристалла оказался неожиданным – вместо матричной структуры NaCl преобладают $NaClO_3$ и Na_2O, но суммарная масса кислорода <0.1 w% (предел обнаружения методом EDS). После длительного контакта с сухим воздухом на необлученной поверхности нет гидроокиси. Зато подтвердились слабый рефлекс (110) при 29.5°, приписанный ранее наночастицам Na кубической симметрии, и орторомбическая структура, приписанная газовым нановключениям хлора [3, 30]. Остальные примесные рефлексы ранее не были идентифицированы в литературе. Табл. 2 показывает практически важный результат: влияние термодинамических и химических дефектов поверхности на процесс радиолиза [5, 6]. После малой дозы облучения 0.3 MR эти фазы преобразуются в результате потери кислорода: $NaClO_3 \rightarrow NaCl$ и $Na_2O \rightarrow NaOH \rightarrow NaH$, а после большой гамма-дозы фаза NaH уже преобладает над остальными, что трудно было ожидать. Несмотря на то, что облучение проводилось на воздухе и в негерметичной Al фольге, радиационно-стимулированного окисления поверхности не произошло (осталось только 6% NaOH).

Остается непонятным, откуда на поверхность попадает столько водорода, куда уходят хлор и кислород. Можно предположить, что γ-кванты вызывают ядерные реакции распада хлора $^{35}Cl_{17} \rightarrow {}^{32}S_{16} + {}^{3}T_1$ или $^{35}Cl_{17} \rightarrow {}^{16}O_8 + {}^{18}O_8 + {}^{1}H_1$.

Обнаруженные нами при ^{60}Co γ-облучении структурно-фазовые превращения в приповерхностном слое и предположение о распаде ядер Cl подтверждают открытие нобелевским лауреатом И.М. Франком переходного излучения на границе твердого тела с окружающей средой, где теряется энергия падающей частицы или γ-кванта [39].

Такая радационно-модифицированная поверхность NaCl обладает металлической электропроводностью, поскольку гидрид натрия электропроводящий [36]. Это имеет большой потенциал практического применения в Na-ion батареях и для преобразования ядерной энергии в электрическую. Тогда возможно извлечение

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

электроэнергии из захоронений высокоактивных отходов в соли. Полученный из соли Na используется в активной зоне реактора типа БН-600.

III.3. Сканирующая зондовая микроскопия профиля поверхности

На рис. 3 показан профиль поверхности до и после облучения. Видно, что шероховатость (по шкале Z) исходной оптической полировки поверхности достигает 650 nm за счет частых микроканалов и наноразмерных наростов доминирующих кубических фаз $NaClO_3$ и Na_2O. Самая анизотропная орторомбическая фаза Cl_2 и наноразмерные кубические HCl и Na, по-видимому, расположены в наноборoздках на микроканалах. После облучения шероховатость уменьшается вдвое из-за радиационно-усиленной диффузии и открывается матрица NaCl, а новая фаза NaH вырастает в виде остроконечных конусов высотой до 100 nm; наноборoздки углубляются в результате потери хлора (рис. 1 и табл. 1).

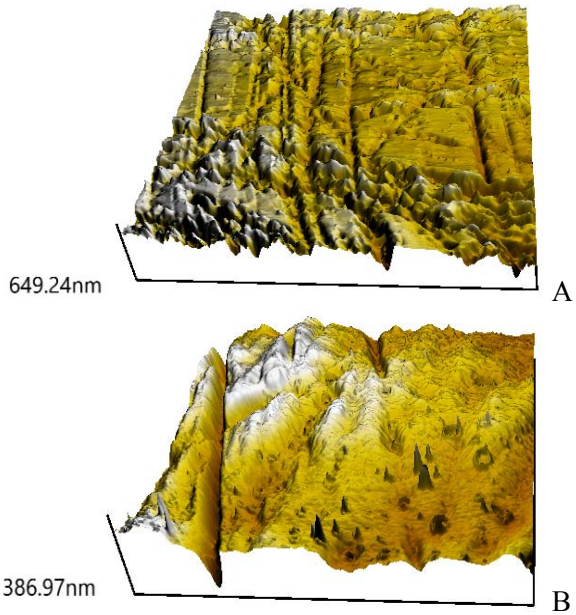


Рисунок 3. Наноразмерный профиль полированной поверхности кристалла NaCl на площади 30×30 μm: необлученный (A), после облучения 30 MR (B). Шкала Z указывает максимальную высоту частицы (серый цвет) и глубину поры в nm.

Ранее поверхностные состояния в ЩГК приписывали только сорбированным молекулам газов и коллоидам металла [12], хотя примесная фаза Na была обнаружена [6, 16, 21, 22, 24-27, 29]. Таким образом, экспериментальные результаты локального элементного состава, структурного и фазового анализов и морфологии поверхности взаимно согласуются и достоверны.

III.4. Оптические спектры и идентификация центров окраски.

Поскольку в литературе радиационно-наведенные центры окраски приписываются только парам вакансия-междоузельный атом в анионной и катионной подрешетках в объеме [4, 11, 13, 16, 17, 22, 40-42] и на поверхности [12, 19, 20, 25, 36, 37, 43], а на самом деле в приповерхностном слое обнаружены более сложные нанофазы, следует учесть и их вклад в оптические спектры. На рис. 4 показаны спектры поглощения кристаллов NaCl, сканированные от 900 до 185 nm на двухлучевом спектрофотометре (UV3600, Shimadzu), облученных последовательно дозами от 0.3 до 30 MR, чтобы увидеть кинетику накопления и преобразования оптических центров. Кроме того, исследовали нестабильность центров окраски в результате электронного туннелирования, описанного в [18].

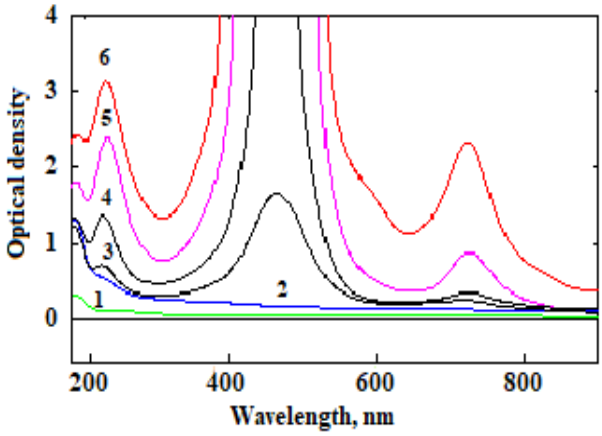


Рисунок 4. Спектры поглощения кристаллов NaCl толщиной 4 mm: необлученный (*1*) и γ-облученные дозами: после изотермического (300 K) туннелирования заряда в темноте 50 дней (*2*), запасенного дозой 0.3 MR (*3*), 0.7 MR (*4*), 10 MR (*5*), 30 MR (*6*).

Поскольку ширина зоны NaCl 8 eV, наблюдаемый рост поглощения к 185 nm в исходном кристалле нельзя приписать краю поглощения или точечным дефектам. Согласно литературным данным, коллоиды Na поглощают в полосах 230 и 500–700 nm [13, 16, 21, 36], там же поглощают H и F_n центры [5, 8, 11, 14], но поскольку они частично обесцвечиваются в темноте (спектр *2*), то коллоидам можно

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

приписать только неотжигаемую часть этих полос. Заметим, что после больших доз облучения эти полосы не отжигаются, а значит они относятся к коллоидам, а агрегатных центров уже нет.

Полученные результаты полностью согласуются с литературными данными по положению полос поглощения и по нестабильности желтой окраски после доз менее 1 MR: полоса 460 nm *F*-центра растет равномерно до плотности 3 с повышением дозы до ~0.5 MR, но медленно исчезает при выдержке в темноте. Это было приписано многими авторами рекомбинации близких пар Френкеля – хлор из междоузлия возвращается в свою вакансию. *F*-центры отжигаются из-за электронного туннелирования к стабильным дырочным центрам, локализованным, вероятно, на дислокациях на расстоянии 2–2.5 nm, которое можно принять как минимальное разделение F-H-пары, согласно [18]. Локальным количественным элементным анализом нами впервые доказано, что хлор теряется до субстехиометрического содержания в приповерхностном слое 10 μm. А избыточный натрий образует нанофазы, как доказано методом рентгеновской дифракции. Из оптических спектров видно, что после темновой рекомбинации центров окраски остается бесструктурная экстинкция, резко возрастающая с уменьшением длины волны как $1/\lambda^2$, которую следует приписать рассеянию света на электропроводящих низкоразмерных дефектах [31, 35]. При дозе ~0.6 MR полоса *F*-центра резко возрастает и расщепляется на дублет 430–500 nm. Высокодозное (>1 MR) облучение наводит практически стабильную вишневую окраску: полоса 730 nm начинает расти только после расщепления полосы 460 nm на дублет, расстояние между компонентами растет до 380–550 nm с дозой до 30 MR.

Фотонная запрещенная полоса (зона) – это интервал частот, в котором свет не распространяется, может формироваться вследствие рассеяния Брегга или резонанса металлических или диэлектрических включений, как примесная фаза в единичной ячейке, которая служит как зеркало с распределенной обратной связью с низкими потерями – была введена Яблоновичем и Джоном в 1987 [44, 45]. В случае, показанном на рис. 4, фотонная зона образуется на месте полосы *F*-центра, когда их концентрация достигает критической для образования парных *F*-центров. Окраска после высокодозного облучения >10 MR не отжигается, и исходный спектр не восстанавливается, потому что одновременно формируется сверхрешетка примесной фазы LiH (табл. 2).

Ранее Лобанов теоретически рассчитал расщепление этой полосы при образовании парного *F*-*F*-центра – чем ближе компоненты пары, тем больше расщепление уровней из-за возрастания силы взаимодействия и смещения 6 атомов Li к центру анионной вакансии. [42]. Нами было экспериментально доказано это расщепление на примере кристаллов LiF после облучения гамма-квантами и электронами [46-48]. Радченко рассчитал спектр экстинкции (поглощение+рассеяние света) при образовании коллоида щелочного металла – чем крупнее коллоид (в пределах 5–90 nm), тем слабее интенсивность полосы и больше длина волны ее максимума и полуширина [35]. Это хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа (табл. 2): образование наночастиц натрия за счет распада оксида и хлората.

Измерения в режиме сильно поглощающих материалов впервые позволили увидеть, что насыщения поглощения *F*-центра не происходит, вместо этого происходит разрыв полосы, как если бы образовалась граница металл-диэлектрик (примесная зона). По базе данных рентгеновской дифракции – это примесная металлическая фаза NaH, кроме того, образовались интерфейсы матрицы с примесными фазами $NaClO_3$ и NaOH. Для необлученного образца и после облучений дозами 0.3 и 0.7 MR значения максимумов полос совпадают с литературными данными. Однако данных по высоким дозам облучения 10–30 MR в литературе нет, видимо, потому что даже после дозы <1 MR уже невозможно восстановить исходный спектр поглощения ни фотообесцвечиванием, ни термическим отжигом. Нами выяснена причина – это необратимые процессы потери хлора и образование нанофаз при длительном облучении.

III.5. Фурье трансформированные инфракрасные спектры и идентификация колебаний химических связей

Оптически чистый NaCl не имеет поглощения в интервале волновых чисел 4000–700 cm^{-1}. Частота колебаний связи Na-Cl соответствует волновому числу 620 cm^{-1}, поэтому ее ослабление указывает на разрыв части связей и соответствен-

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

но потере хлора. Появление узких сателлитов связано с дефектными узлами решетки, где частота колебаний изменяется. На рис. 5 приведены спектры пропускания, где видны все примесные фазы в необлученном кристалле и их изменения в результате облучения. Радиационно-индуцированный рост Na наночастиц вызывает интенсивное рассеяние света, описываемое теорией Друде для металлов [31, 33, 34]. Это видно на рис. 5 в ИК спектрах после облучений. Изменение полос ИК поглощения с ростом дозы облучения хорошо коррелирует с изменениями элементного и фазового состава поверхности. С облучением хлорат натрия распадается и соответствующая полоса 2300 cm^{-1} ослабляется. Напротив, полоса 1670 cm^{-1}, связанная с ClO_3, быстро растет с дозой выше 1 MR. Полоса NaOH слаба,

Таблица 2. Фазовый состав (%) кристаллов NaCl до и после гамма-облучений.

Образец	Фаза, содерж %	Фаза, группа	Структура, симметрия	Параметры решетки, Å		
				a	*b*	*c*
Эталон NaCl необлученный	Na - 1%	Im-3m	кубическая	4.221	4.221	4.221
	NaCl - 6%	halite HP, syn, Fm-3m	кубическая	5.453	5.453	5.453
	$NaClO_3$ - 47%	sodium chlorate (V) P213	кубическая	6.340	6.340	6.340
	Cl_2 - 4%	dichlorine, Cmca	орторомбическая	6.290	4.500	8.210
	HCl - 2%	Fm-3m	кубическая	5.482	5.482	5.482
	Na_2O - 40%	Fm-3m	кубическая	5.560	5.560	5.560
NaCl, гамма облучен. *D*=0.4 MP	NaCl - 46%	Fm-3m	кубическая	5.640	5.640	5.640
	NaH - 8%	Fm-3m	кубическая	4.890	4.890	4.890
	Na_2O - 18%	Fm-3m	кубическая	5.550	5.550	5.550
	$NaClO_3$ - 5%	sodium chlorate(V) P213	кубическая	6.340	6.340	6.340
	NaOH - 22%	α-NaOH, Bmmb	орторомбическая	3.399	3.399	11.377
NaCl, гамма облучен. *D*=30 MP	NaCl - 14%	Fm-3m	кубическая	5.640	5.640	5.640
	NaH - 78%	Fm-3m	кубическая	4.890	4.890	4.890
	$NaClO_3$ - 2%	sodium chlorate(V) P213	кубическая	6.340	6.340	6.340
	NaOH - 6%	α-NaOH, Bmmb	орторомбическая	3.389	3.399	11.334

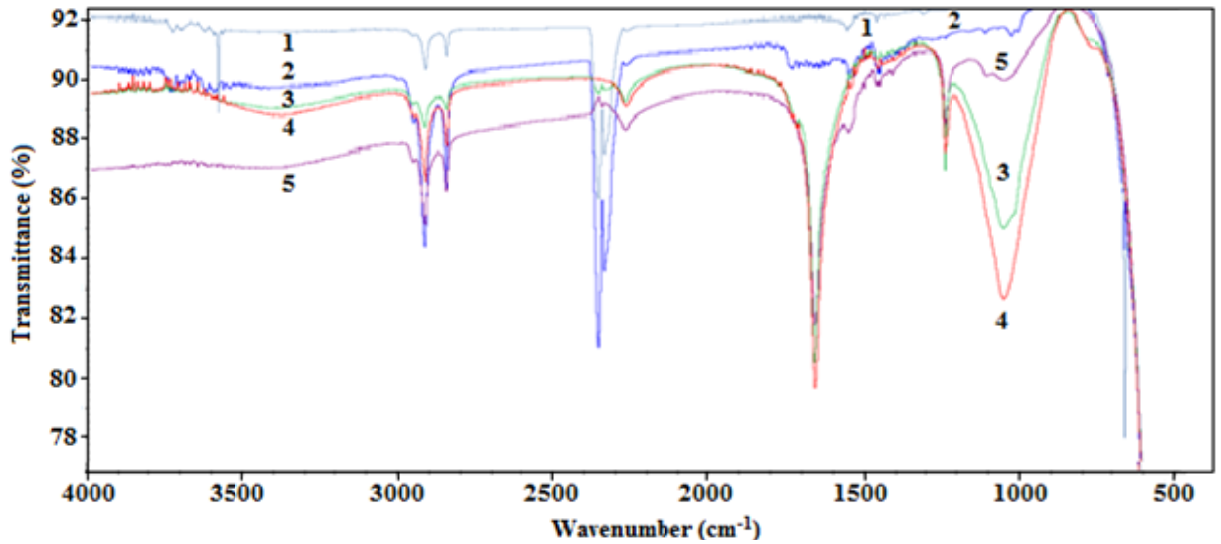


Рисунок 5. ИК спектры пропускания NaCl необлученного (1) и после гамма-облучений дозами 0.3 MP (2), 10 MP (3), (4) и 30 MP (5) при 132 P/c 300 K. а также после обесцвечивания в процессе релаксации (6 месяцев).

но Na_2O растет. Согласно условию Ферми резонанса, частоты основных колебательных полос α, *l*, δ и ν_s в ЩГК находятся в определенных количественных отношениях:

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

NaCl:$2\nu_\alpha$ (620, очень узкая и интенсивная)+ν_δ (1610, слабая)=ν_s (2850) cm^{-1}. После облучения ЩГК уже нет узких рефлексов OH 3720 cm^{-1} и H_2O 3580 cm^{-1}, в отличие от результатов работ [49, 50], где кристаллы специально легировали OH группами и облучали гамма-квантами.

IV. Заключение

Для того чтобы выделить вклад поверхностных дефектов в радиационный отклик кристаллов NaCl, в данной работе был впервые использован комплекс взаимодополняющих поверхностно-чувствительных экспериментальных методов. Получены новые результаты:

– количественно определен 5 wt% дефицит Cl относительно Na в приповерхностном слое оптически чистого полированного кристалла NaCl и обнаружены примесные нанофазы 47% $NaClO_3$ и 40% Na_2O. Такое соотношение фаз обеспечивает электронейтральность и стабильность ионного кристалла, поскольку полиморфная поверхность ЩГК энергетически выгоднее, чем мономорфная.

– доказано, что при ^{60}Co γ-облучениях на воздухе при 320 K дозами 0.4–30 MR происходит радиолиз примесных фаз с потерей до 15 wt% Cl, а также O. После малой дозы (<1 MR) облучения эти фазы преобразуются: $NaClO_3 \rightarrow NaCl$ и $Na_2O \rightarrow NaOH \rightarrow NaH$, а после большой гамма-дозы (>30 MR) фаза NaH (78%) в виде наноконусов уже преобладает над остальными, а фаза NaOH (6%) образует островковую нанопленку на поверхности {100} кристалла NaCl (14%). Процесс завершается достижением электронейтральности и минимизации энергии.

– предполагается, что поглощение γ-квантов 1.17 или 1.33 Мэв ядрами $^{35}Cl_{17}$ вызывает ядерные реакции распада хлора $^{35}Cl_{17} \rightarrow {}^{32}S_{16}+{}^{3}T_1$ или $^{35}Cl_{17} \rightarrow {}^{16}O_8+{}^{18}O_8+{}^{1}H_1$ с образованием NaH и NaOH. Значит, доминирующий критерий радиолиза – поглощение γ-кванта ядром возбуждает его колебания и движение осколков по кристаллической решетке, энергии которых выше энергии смещения атома в его возбужденном состоянии T_d^* в объеме и на поверхности (критерий 4).

– показано, что при дозах от 0.7 MR в оптических спектрах на месте известной полосы *F*-центра появляется расщепленный дублет, обусловленный оптическим рассеянием на межфазных границах нанометалл-диэлектрик в приповерхностном слое. Рост расщепления с дозой хорошо описывается теорией Радченко и связан с ростом размеров наночастицы.

– в ИК-спектрах обнаружено ослабление колебаний связи Na-Cl из-за потери хлора и идентифицированы колебания дефектных и примесных центров.

– облученная поверхность диэлектрика NaCl с электропроводящими наночастицами NaH может найти практическое применение в устройствах накопления/хранения электроэнергии, захоронения радиоактивных отходов атомной энергетики и преобразования энергии излучений радиоактивных осколков в электрический ток.

Благодарности. Работа выполнена в рамках бюджетной темы по Программе НИР Приложение 1 к Постановлению Президента ПП-4526 от 21.11.2019. Авторы выражают благодарность м.н.с. Юлдашовой И. за помощь в измерениях и обработке спектров рентгеновской дифракции и профиля поверхности.

Авторы не имеют конфликтов интересов.

Метаданные

Radiolysis and structure transformations of sodium chloride crystal surface under gamma-irradiation

E.M. Ibragimova, Sh.N. Busrikov, N.E. Iskandarov, M.A. Mussaeva

[1]Institute of Nuclear Physics AS RUz, 100214, Ulugbek, Tashkent, Uzbekistan
[2]Center for Advanced Technologies at Ministry of Innovative development RUz, Tashkent, Uzbekistan

Applying the set of experimental techniques including dose effect of ^{60}Co γ-quanta, X-ray diffraction, local element analysis on microscale, scanning probe microscopy, optical and FT-IR spectroscopy, for the first time the Cl deficit and the related $NaClO_3$ and Na_2O impurity phases were determined quantitatively >80 wt% in the subsurface nanolayer of optically pure polished NaCl crystal. Under the irradiation in air at 320 K to doses 0.4–30 MR the radiolysis of the impurity phases proceeds with losses of 15 wt% Cl and formation of >80 wt% NaH phase with nanocone shape and NaOH nanofilm. These nanophases are suggested to come from absorption of ~1.25 MeV γ-quanta by Cl nuclei followed by nuclear reaction $^{35}Cl_{17} \rightarrow {}^{16}O_8+{}^{18}O_8+{}^{1}H_1$. It was found that at saturation of *F*-centers they interact and the corres-

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

ponding absorption band split into doublet at dose ~0.7×10^6 R. This behavior is explained by Mie theory of light scattering at metal nanoparticles in dielectrics. FTIR spectra showed significant weakening of stretching vibration of Na-Cl bonds at 620 cm^{-1} due to Cl-loss and emerging additional bands at higher wave numbers attributed to structure defects and impurity phases. Their gamma-dose behavior correlates with the XRD data. Since NaH and NaOH are electroconducting, such a nanostructured surface of NaCl can be applied for high radioactive waste deposit with production of electricity.

Keywords: NaCl crystal, irradiation with gamma-quanta, radiolysis of surface, impurity nanophases, phase transformations, local element composition, surface profile, IR transmission, optical absorption, light scattering.

Литература (References)

[1] S.M. Abdou, H. Moharam, J. Phys.: Conf. Ser. **1253**, 012036 (2019).
[2] J.M. Loman, P.W. Levi, K.J. Swyler, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **6**, 433 (1982). Ed. S.V. Topp (Amsterdam, North Holland, 1982).
[3] A.V. Sugonyako, D.I. Vainshtein, A.A. Turkin, H.W. den Hartog, A.A. Bukharaev, J. Phys. Condens. Matter **16**, 7850798 (2004).
[4] A.I. Zakharov. Effect of radiation on physical properties and structure of solids. Uspehi Fizicheskih Nauk **7**, 525 (1955).
[5] A.K. Pikaev. Modern radiation chemistry. Tom **3**. Tverdye tela i polimery. Prikladnye aspekty (Moskva, Nauka, 1987).
[6] A.R. West. Solid state chemistry and its applications (Wiley, UK, 2014).
[7] G.H. Kinchin, R.S. Pease, Rep. Prog. Phys. **18**, 1 (1955).
[8] R.T. Pooley, J. Liesegang, R.C.G. Leckey, J.G. Jenkin. Review: Electronic band structure of the alkali halides. II Critical survey of theoretical calculation, Phys. Rev. B **11**, 5194 (1975).
[9] N.F. Mott, R.W. Gurney. Electronic processes in ionic crystals, 2-nd. Ed (Moskva, Inostrannaya Literatura, 1950).
[10] S.A. Moskalenko, Optika i Spektroskopiya **5**, 147 (1958).
[11] F. Seitz, Review: Color centers in alkali halide crystals, Rev. Mod. Phys. **26**, 7 (1954).
[12] T.J. Lewis. Some characteristics of surface states on dielectric solids. In: Defects in insulating crystals. Ed. V.M. Tuchkevich and K.K.Shvarts. (Berlin, Springer, 1981).
[13] Ch.B. Lushchik. In: Physics of radiation effects in crystals. Ed. R.A. Johnson and A.N. Orlov (North-Holland, Amsterdam, 1986, pp. 473–526).
[14] Ch. Lushchik, A. Lushchik. Review: Evolution of anion and cation excitons. Physics tverdogo tela **60**, 1478 (2018).
[15] F.W. Clinard Jr, L.W. Hobbs. Radiation effects in nonmetals.Ch.7. In: Physics of radiation effects in crystals. Eds. R.A. Johnson and A.N. Orlov (Amsterdam, Elsevier Sci. Publ. B **V**, 1986).
[16] E.A. Kotomin, A.I. Popov. The kinetics of radiation induced point defect aggregation and metallic colloid formation in ionic solids. In: Radiation Effects in Solids. Eds. K.E. Sickafus, E.A. Kotomin (Uberuaga. Springer, Amsterdam, 2007, Ch.7, 153–192).
[17] F. Luty, F_A centers in alkali halide crystals. In: Physics of color centers. Ed. W.B. Fowler (Academ. Press, N.Y., 1968).
[18] I.E. Makarov, T.N. Zhukova, A.K. Pikaev. Izvestiya AN SSSR, Ser. Chemistry **5**, 1164 (1976).
[19] L.W. Hobbs. Transmission electron microscopy of extended defects in alkali halide crystals. In: Surface and defect properties of solids **4**. Eds. M.W. Roberts, J.M. Thomas (London, The chemical society, 1975)
[20] L.W. Hobbs. J. Physique **37**, 7 (1976); L.W. Hobbs. Transmission electron microscopy of defect aggregates in nonmetallic crystals. In: Defects and their structure in nonmetallic solids. Ed. B. Henderson, A.E. Hughes (N.Y, Plenum Press, 1976).
[21] A. Lushchik, Ch. Lushchik, K. Schwartz, E. Vasilchenko, R. Papaleo, M. Sorokin, A.E. Volkov, R. Neumann, C. Trautmann, Phys. Rev. B **76,** 054114 (2007).
[22] K. Schwartz, A.E. Volkov, M.V. Sorokin, C. Trautmann, K.-O. Voss, R. Neumann, M. Lang. Phys. Rev. B **78**, 024120 (2008).
[23] R.G. Fuller, Phys. Rev. **142**, 524 (1966).
[24] A.E. Hughes, S.C. Hughes. Advances in Physics **28**, 717 (1979).
[25] C.R.A. Catlow, K.M. Diller, L.W. Hobbs. Phylos. Mag. A **42**, 123 (1980).
[26] C. Brechignac. Alkali clusters. In: Clusters of Atoms and Molecules. Ed. H. Haberland (Berlin, Springer Verlag, 1994).
[27] H.W. den Hartog, J.C. Groote, J.R.W. Weerkamp, Radiat. Eff. Defects in Solids **139**, 1 (1996); H.W. den Hartog, Radiat. Eff. Defects in Solids **150**, 167 (1999).
[28] V.I. Dubinko, A.A. Turkin, D.I. Vainshtein, H.W. den Hartog, J. Nucl. Mater. **289**, 86 (2001).
[29] C.F. Holder, R.E. Schaak, ACS Nano **13**, 7359 (2019).
[30] S.N. Sulyanov, D.M. Kheiker, P.V. Dorovatovski, A.V. Sugonyako, D.I. Vainshtein, H.W. den Hartog, J. Phys. Condens. Matter **19**, 246210 (2007).
[31] M. Born, E. Wolf. Principles of Optics, Fourth Edition (Oxford, Pergamon Press, 1968)
[32] U. Kreibig, L. Genzel, Surface Science **156**, 678 (1985).
[33] I.P. Suzdalev. Nanotehnologiya: Fizika-himiya nanoklasterov, nanostruktur i nanomaterialov (Moskva, Librokom, 2006).
[34] S.K. Ghosh, T. Pal, Chem. Rev. **107**, 4797 (2007).
[35] I.S. Radchenko, A.Yu. Malinovskaya. East-European Journal of Advanced Technologies: Applied Physics and Material Sciences **3/5** (51), 35 (2011).
[36] M.C.J. Carlson. The effect of gamma-radiation on the conductivity of sodium chlorine (PhD) (Iova State Univ., US, 1968).
[37] Yu.Ya. Tomashpolski, N.V. Sadovskaya, N.V. Kozlova, G.A. Grigor'eva. Surface. X-ray, synchrotron and neutron studies **11**, 69 (2012).
[38] P. Hofmann. Solid State Physics (Wiley-VCH, 2014)
[39] I.M. Frank. Nobel lection on transition radiation. Science **131**, 702 (1960).
[40] J.E. Eby, K.J. Teegarden, D.B. Dutton, Phys.Rev. **116**, 1099 (1959).

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.

[41] M.I. Klinger, Ch.B. Lushchik, T.V. Mashovets, G.A. Holodar‘, M.K. Sheinkman, M.A. Elango. Uspehi Fizicheskih Nauk **147**, 523 (1985).
[42] B.D. Lobanov, V.M. Kostyukov, N.T. Maksimova, V.N. Salomatov, L.I. Shchepina, T.G. Yur’eva. Physics of the Solid State **37**, 2545 (1995).
[43] N.O. Lipari, A.B. Kunz, Phys. Rev. B **3**, 491 (1971).
[44] E. Yablonovitch, Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics, Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987).
[45] S. John. Phys. Rev. Lett. **58**, 2486 (1987).
[46] M.A. Mussaeva,E.M. Ibragimova, M.U. Kalanov, M.I. Muminov. Physics of the Solid State **48**, 2295 (2006).
[47] E.M. Ibragimova, M.A. Mussaeva, M.U. Kalanov, N.M. Mukhamedshina, V.N. Sandalov. Journal of Phys.: Conf. Series **391**, SCES-184 (2012)
[48] E.M.Ibragimova, M.A. Mussaeva, Sh.N. Buzrikov. Radiat. Phys. Chem. **111**, 40 (2015).
[49] J. Emsly. Chem. Soc. Rev. **9**, 91 (1980).
[50] P.D. Alekseev. Optika I Spektroskopya **59**, 567 (1985).

Гамма нурланиш таъсирида натрий хлор кристалли сиртининг радиолизи ва таркибий ўзгариши

Э.М. Ибрагимова[1,2], Ш.Н. Бузриков[1], Н.Э. Искандаров[2], М.А. Муссаева[1]
[1]Ядро физика институти ФА РУз, 100214, Улугбек, Ташкент, Узбекистан
[2]Илгор технологиялар маркази Инновацион Вазирлиги РУз, Талабалар 3а, 100060, Ташкент, Узбекистан

Биринчи маротаба оптик жиҳатдан сайқалланган NaCl кристаллининг сиртости наноқатламида ^{60}Co гамма-квантлари таъсири, рентген дифракцияси, микроўлчамда локал элементларни таҳлил қилиш, сканерловчи зонд микроскопияси, оптик ва Фурье-ИҚ спектроскопияси каби экспериментал усуллар комплексини қўллаш орқали хлор Cl етишмаслиги миқдоранн аниқланди ва унга боғлиқ бўлган $NaClO_3$ ва Na_2O киришма фазалари топилди. Ҳавода 320 К ҳароратда 0.4-30 МР дозаларда нурлантирилганда Cl нинг йўқолиши ва наноконус шаклидаги NaH фазалари ва NaOH наноплёнка ҳосил бўлиши билан киришма фазаларнинг радиолизи содир бўлади. Сиртости қатламда структуранинг номувозанатли ва наноўлчамли нуқсонларининг ҳиссасини ҳисобга олган ҳолда оптик ва ИҚ-спектрлари муқобил тушунтирилди.

Калит сўзлар: NaCl кристали, гамма-нурланиш, сирт радиолизи, рангланиш марказлари, киришма нанофазалар, фазовий ўтишлар, локал элемент таркиб, рентген диффракцияси, сканерловчи зондли микроскоп, сирт профили, ИҚ ўтказувчанлик, оптик ютилиш, нурнинг тарқалиши.

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2020 г.