

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 549.451.1, 539.124.6

КОНТРОЛЬ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ И КЛАСТЕРОВ Na
В ПРОЦЕССЕ РАДИАЦИОННОЙ ДЕГРАДАЦИИ ПРИРОДНЫХ
МОНОКРИСТАЛЛОВ КАМЕННОЙ СОЛИ

© 2020 г. И. И. Бардышев¹, *, В. А. Котенев¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: bardyshev@phycr.ac.ru

Поступила в редакцию 29.08.2019 г.

После доработки 09.03.2020 г.

Принята к публикации 16.03.2020 г.

Методами позитрон-аннигиляционной и оптической спектроскопии исследовано влияние гамма (Co^{60}) и электронного облучения (ускоритель Кокфорт–Уолтона) на монокристаллы NaCl с последующим отжигом при различных температурах. Обнаружено, что электронные центры окраски являются эффективными ловушками диффундирующих в решетке позитронов. В то же время дырочные центры не захватывают позитроны. Показано, что позитроны захватываются кластерами натрия, образующимися в объеме кристаллов NaCl при отжиге (443 К) облученных (2650 Мрад) образцов. Аннигиляционные характеристики захваченных позитронов позволяют оценить размер кластеров натрия $R = 23.0$ нм и их концентрацию $N_x = 5.3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. С учетом того, что современные оптические и позитронные спектрометры представляют собой достаточно компактные и чувствительные приборы, контроль процессов радиационной деградации геологической породы каменной соли может быть осуществлен непосредственно в местах захоронения радиоактивных отходов достаточно оперативно и с необходимой степенью чувствительности к накоплению радиолитических продуктов.

DOI: 10.31857/S0044185620040075

ВВЕДЕНИЕ

Одним из методов захоронения твердых радиоактивных отходов является их хранение в геологических пластах каменной соли [1]. При взаимодействии отходов с вмещающей породой протекает ряд физико-химических процессов, приводящих к изменению как самих отходов, так и материалов породы. Как правило, эти процессы протекают в условиях повышенных температур и интенсивных полей ионизирующего излучения. Действительно, каменная соль может накапливать энергию ионизирующего излучения, испускаемого радиоактивными отходами, в виде радиолитических продуктов, то есть коллоидного натрия и молекулярного хлора [2, 3]. При этом даже при относительно малых дозах облучения в объеме образуются большие и нестабильные пустоты, а во многих облученных образцах природных каменных солей наблюдаются микровзрывы, что свидетельствует о том, что пустоты являются основными источниками взрывных процессов¹.

¹ В дальнейших работах было показано, что при облучении образцов NaCl образуются центры H и F, которые агрегируют с образованием пузырьков хлора и наноразмерных кластеров натрия. Быстро растущие пустоты приводят в контакт пузырьки хлора и коллоиды Na, что может приводить к мгновенной обратной взрывной реакции между радиолитическими Na и Cl [3–5].

Очевидно, в процессе хранения в геологических пластах каменной соли в результате описанных микровзрывных процессов в породе может происходить выход из строя контейнера с отходами (например, вследствие инициируемого микровзрывами механического повреждения или коррозии), что может привести к контакту радиоактивных отходов с окружающей породой [6] и последующему проникновению радионуклидов в окружающую среду.

Очевидно, проблема контроля нестабильности структуры каменной соли при захоронении высокоактивных радиоактивных отходов может быть достаточно актуальной.

Использование позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС) в качестве неразрушающего метода для исследования вакансионных дефектов кристаллических и аморфных твердых тел, металлах и полимерах основано на явлении захвата и локализации позитронов такими дефектами. Вводимые в кристалл позитроны в процессе диффузии захватываются вакансиями, вакансионными кластерами, центрами окраски, нанопорами и т.п., которые являются эффективными ловушками позитронов [7, 8]. Захваченные вакансионными дефектами позитроны аннигилируют в области с пониженной электронной плотностью и поэто-

му измеряемые в эксперименте аннигиляционные характеристики УКАИ и ВЖ отличаются от таковых для аннигиляции в бездефектной решетке. Захват и локализация позитронов в дефектах приводит к увеличению времени жизни позитронов и появлению “узких” компонент в кривых УКАИ. Выделяя соответствующие компоненты, можно количественно определить тип дефектов – ловушек позитронов, их размер и концентрацию [9].

В настоящей работе исследовалась природа радиационных нарушений, возникающих в образцах природной каменной соли NaCl в условиях имитирующих подземное хранилище радиоактивных отходов. Для этого облученные образцы наряду с оптическими спектральными характеристиками изучались методом позитронной аннигиляционной спектроскопии, обладающим уникальной чувствительностью к присутствию в твердом теле вакансионных дефектов различной природы. В образцах монокристаллов NaCl, подвергнутых гамма- и электронному облучению, изучались процессы термической и радиационной коагуляции точечных дефектов.

МЕТОДЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Метод аннигиляции позитронов с успехом используется для исследования атомно-электронной структуры твердого тел [7, 9], нанопористых систем [10, 11], в том числе керамических [12] и облученных керамических материалов [13]. Этот метод проявляет исключительную чувствительность к присутствию в кристаллической решетке металла наноразмерных дефектов структуры вакансионного типа: вакансий, вакансионных кластеров, нанопор, дислокаций. Дефекты подобного типа являются эффективными ловушками диффундирующих в металле термализованных позитронов, причем аннигиляционные характеристики захваченных в дефекты позитронов: время жизни позитронов (ВЖ) и угловая корреляция аннигиляционных гамма-квантов (УКАИ), отличаются от таковых для бездефектной решетки. Теоретические модели (“модели захвата”), описывающие процесс диффузии и захвата позитронов в дефекты [9] позволяют на основе экспериментальных характеристик аннигиляции с высокой точностью определять концентрацию дефектов-ловушек позитронов в металле и их эффективный размер. Чувствительность метода АП на уровне 1 ppm по концентрациям и в диапазоне от 0.2 до 2 нм по размерам дефектов. Преимуществом АП по сравнению с традиционными структурночувствительными методиками является то, что он является неразрушающим, не требует предварительной обработки образцов.

Метод ПАС с успехом применяется к анализу радиационных дефектов в щелочногаллоидных кристаллах (ЩГК) [14–17]. При исследованиях

влияния протонного (циклотрон), гамма (Co^{60}), и рентгеновского облучения на характеристики спектров ВЖ и УКАИ, было обнаружено, что при больших интегральных дозах все три типа облучения приводят к одинаковым изменениям аннигиляционных характеристик – к увеличению интенсивности “долгоживущей” компоненты τ_2 и к сужению кривых УКАИ. Известно, что ионизирующие излучения производят большое количество таких дефектов кристаллической решетки, как F- и V-центры. Считается, что F-центры представляют собой электрон, связанный с изолированной анионной вакансией. V-центры представляют собой то или иное сочетание дырок, захваченных катионными вакансиями. При отжиге радиационных F-центров в ЩГК [14–17] наблюдается сложный характер температурного изменения полуширины “узкой” компоненты W_N (FWHM – полная ширина на половине высоты) и ее интенсивности I_N (отношение площади “узкой” компоненты к суммарной площади кривой) в спектрах УКАИ. Это позволило предположить, что образующиеся при определенной температуре отжига кластерные дефекты, обнаруженные спектроскопическими методами, являются центрами захвата и аннигиляции в них позитронов.

В данной работе исследовано изменение формы кривых УКАИ при радиационном воздействии на природные монокристаллы NaCl (месторождение Морслебен, Германия) с различным содержанием F-, M-, X-, V₃-центров, определенных методом оптической спектроскопии. Измерения проводились при 293 К на установке УКАИ с параллельно-щелевой геометрией, имеющей угловое разрешение 1 Мрад. Использовался источник позитронов ^{22}Na активностью 2.0×10^7 Бк. Статистика в пике кривой УКАИ составляла не менее 1.5×10^4 импульсов, фон случайных совпадений менее 0.5% от счета в пике. Узкая компонента выделялась из кривых УКАИ путем сшивания кривых в области углов $\Theta \geq 7.5$ Мрад. Исследованные монокристаллы NaCl были выколоты из одного куска. Облучение образцов кристалла “I” проводилось на установке γ - Co^{60} (мощность поглощенной дозы – 27 Гр/с) при 300 К, кристаллов “II” – на ускорителе Кокфорга–Уолтона (энергия электронов 1.1 МэВ, мощность дозы 2550 Гр/с) при 353 К. Оптические спектры записывали на спектрофотометре “Specord M-40” при 293 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые УКАИ для образцов NaCl: 1 – исходный (I-1), 2 – 50 Мрад (I-3), 3 – 2650 Мрад (I-4), 4 – отожженный при 443 К (I-5), 5 – узкая компонента (4-1). В табл. 1 и 2 приведены полуширина кривых УКАИ, полуширина “узкой” компоненты W_N и ее интенсивность I_N , а

также типы центров в облученных и отожженных монокристаллах NaCl.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что возникновение точечных дефектов в облученных монокристаллах NaCl приводит к сужению кривой УКАИ и появлению “узкой” компоненты. Причем ее интенсивность I_N возрастает по мере того, как увеличивается поглощенная доза. Появление микрофазы металлического натрия (X-полоса) в облученных кристаллах приводит к еще большому сужению кривой УКАИ.

Термическое агрегирование точечных дефектов в микрофазу и кластеры металлического натрия (образцы I(5) и II(4)) приводит к дальнейшему уменьшению полуширины кривой УКАИ и увеличению I_N . Облучение отожженных кристаллов в условиях, при которых образуются F-центры (образец I(6)), возвращают форму кривой УКАИ к той, которая была до отжига. Отжиг микрофазы натрия в кристаллах I(7) и II(4) приводит к исчезновению “узкой” компоненты и увеличению полуширины кривой до исходной. Присутствие дырочных V_3 -центров не оказывает влияния на форму кривых УКАИ, следовательно такие центры не работают как ловушки позитронов. Полученные результаты показывают, что микрофаза натрия в кристаллах NaCl является эффективным акцептором диффундирующих в решетке позитронов. Важным аргументом в пользу того, что частицы Na эффективно захватывают диффундирующие в кристаллической решетке NaCl позитроны, является практически полное совпадение полуширины узкой компоненты $W_N = 5.0$ Мрад (образец I-5 табл. 1) с полушириной кривой УКАИ для металлического натрия $FWHM = 5.0$ Мрад, измеренной в работе [19].

Применяя модель захвата позитронов В. Брандта [9], можно оценить размер и концентрацию частиц металлического Na в образце I-5 табл. 1.

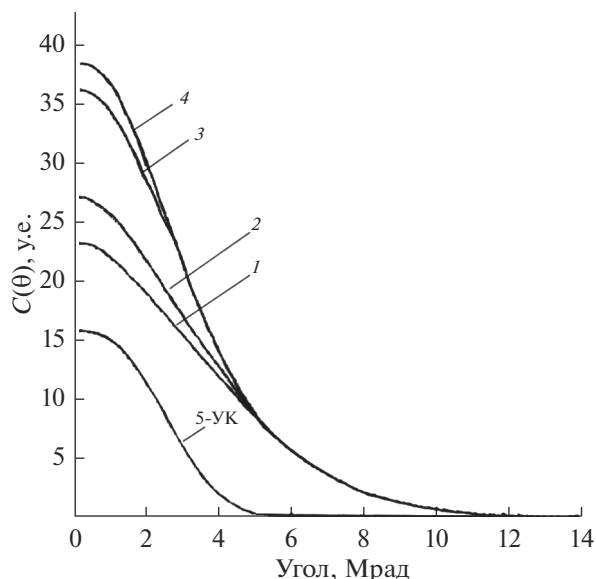


Рис. 1. Кривые УКАИ для образцов NaCl: 1 – исходный (I-1), 2 – 50 Мрад (I-3), 3 – 2650 Мрад (I-4), 4 – отожженный при 443 К (I-5), 5 – узкая компонента (4-1).

Согласно модели захвата позитронов сферическими ловушками концентрация ловушек N_x следующим образом связана с аннигиляционными характеристиками:

$$N_x = I_N \lambda [(1 - I_N) 4\pi R D_+]^{-1}, \quad (1)$$

где I_N – интенсивность узкой компоненты, λ – скорость аннигиляции позитронов в решетке NaCl ($\lambda = \tau^{-1}$), R – радиус ловушки, D_+ – коэффициент диффузии позитронов в решетке.

С другой стороны, при равномерном распределении внедренных в образец позитронов интенсивность компоненты, связанной с захвачен-

Таблица 1. Образцы монокристаллов NaCl, облученные на Co^{60} (I) и на ускорителе (II)

Образец NaCl	№	Поглощенная доза, Мрад Т-ра отжига, К	Тип центров	FWHM, мрадиан ±0.1	W_N , мрадиан ±0.1	I_N , % ±0.2	N , 10^{18} см ⁻³
I	1	Исх.	–	7.9	–	–	–
	2	9	F, M, V_3	7.5	5.6	7.8	9.9
	3	50	F, M, V_3	7.2	4.9	8.8	11.4
	4	2650	F, M, V_3 , X	6.7	5.3	21.4	31.0
	5	(4), 443 К	V_3 , X	6.3	4.9	24.7	38.8
	6	(5), 50	F, M, V_3 , X	6.8	5.0	21.4	31.0
	7	(6), 523 К	V_3	7.9	–	–	–
II	1	–	–	7.9	–	–	–
	2	2000	F, X, V_3	6.3	5.4	29.0	48.3
	3	(2) 443 К	X, V_3	6.0	4.6	18.7	26.2
	4	(3) 523 К	V_3	7.9	–	–	–

Таблица 2. Образцы монокристаллов NaCl, облученных на ускорителе поглощенной дозой 1600 Мрад после отжига (20 мин) при разных температурах

Т-ра отжига, К	Тип центров	FWHM, мрадиан ±0.1	W_N , мрадиан ±0.1	I_N , % ±0.2	N , 10^{18} см^{-3}
433	F, V ₃ , X	7.4	5.6	8.3	10.7
493	V ₃ , X	7.7	5.8	1.8	2.2
523	V ₃ , X	7.7	—	1.3	1.6
623	—	7.8	—	—	—
673	—	8.0	—	—	—
773	—	8.1	—	—	—

ными частицами Na позитронов равна объемной доли ловушек в кристалле:

$$I_N = \pi R^3 N_x. \quad (2)$$

Сопоставляя (1) и (2), можно получить следующее соотношение:

$$R = [3(1 - I_N)\lambda^{-1}D_+]^{-2}. \quad (3)$$

Используя экспериментальные значения: $I_N = 24.7$, $\lambda = 2.5 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ [20], $D_+ \approx 6 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [21], получаем $R = 23.0 \text{ нм}$.

Отметим, что полученный методом АП размер кластеров частиц Na ($2R = 46 \text{ нм}$) хорошо согласуется с данными по спектрам поглощения частиц (X-полоса) на начальной ступени их образования (величина частиц до 100 нм) в облученном кристалле NaCl [22].

Полученная величина размера частиц Na позволяет оценить их концентрацию в исследованном образце I-5 (табл. 1) используя соотношение (1): $N_x = 5.3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Концентрация радиационных дефектов – ловушек позитронов (это, в основном, электронные центры, так как дырочные центры не захватывают положительно заряженные позитроны) N , определенная с использованием “модели захвата” В. Брандта [9] в предположении, что эффективный радиус захвата ловушками составляет $R = a/2$ [17], где a – постоянная решетки NaCl $a = 0.563 \text{ нм}$ [23] сопоставима с суммарной концентрацией F- и M-центров по данным, полученным из оптических спектров (табл. 1).

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ОБЛУЧЕННЫХ И ОТОЖЖЕННЫХ ОБРАЗЦОВ КАМЕННОЙ СОЛИ

В ШГК детально изучены начальные и конечные электронные F-центры и металлические V-центры [18]. Значительно менее исследованы промежуточные электронные и дырочные центры. В случае NaCl спектроскопическими методами было показано, что при нагревании γ -облученных при 300 К образцов F-центры агрегируют в M-центры

(при 350–400 К), а при 450–550 К в центры металлического натрия, которые исчезают при дальнейшем подъеме температуры. При высокотемпературном облучении образцов (373–600 К, доза 4 Мрад) образуются точечные F- и V₃-центры, M-центры наблюдаются лишь при 300 К.

На рис. 2 представлены оптические спектры поглощения γ -облученного при 300 К природного кристалла галита (кривая 1) и спектры после изохронного отжига (выдерживания кристалла в течение 20 мин при температурах: 2 – 373 К, 3 – 443 К, 4 – 483 К, 5 – 523 К, 6 – 583 К. В исходном облученном образце наблюдаются V₃-центры (210 нм), F-центры (460 нм), M-центры (720 нм). Повышение температуры до 373 К и затем до 443 К (кривые 2, 3) увеличивает концентрацию M-центров и уменьшает интенсивность V₃-полосы и F-полосы (все спектры сняты при комнатной температуре). При дальнейшем повышении температуры (483 К кривая 4) происходит распад M-центров и образуются неразрешенные полосы поглощения в области 500–700 нм. При 523 К в спектре наблюдается хорошо разрешенная полоса с максимумом при 575 нм и V₃-полоса, причем концентрация V₃-центров ниже, чем после отжига при 483 К. Дальнейшее повышение температуры до 583 К приводит к полному отжигу полосы 575 нм и частичному отжигу V₃-полосы. Процессы, происходящие при изохронном отжиге, могут быть представлены следующим образом: гибель F-центров, начинающаяся при температурах несколько выше комнатной, сначала происходит за счет агрегирования в M-центры и рекомбинации с V₃-центрами и примесными электроноакцепторными центрами (последние не видны в оптических спектрах). Гибель M-центров происходит при 350–400 К.

Часть M-центров так же, как и F-центры, в этом температурном интервале агрегируют в более сложные кластерные центры (R_1 , R_2 и т.д.). При 500–600 К возникает полоса металлического натрия (очевидно, размеры металлических частиц близки к X-полосе), которая при дальнейшем подъеме температуры исчезает за счет рекомбинационных процессов. При гибели X-по-

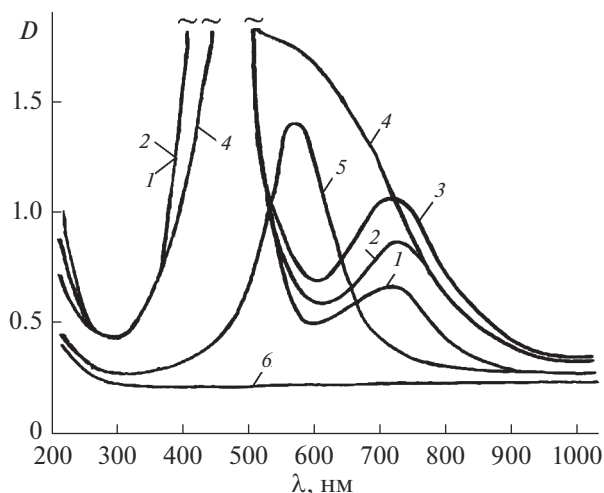


Рис. 2. Спектры оптического поглощения γ -облученного при 300 К NaCl в процессе изохронного отжига, 1 – исх. (285 Мрад), 2 – 373 К, 3 – 443 К, 4 – 483 К, 5 – 523 К, 6 – 583 К (пояснения в тексте).

лосы сдвига максимума поглощения и изменения ее полуширины не наблюдается. Это позволяет исключить из рассмотрения процессы агрегирования ее в более крупные кластеры, т.к. при этом должен наблюдаться постепенный сдвиг максимума в длинноволновую часть спектра.

ВЫВОДЫ

Методами позитрон-аннигиляционной и оптической спектроскопии исследовано влияние гамма (Co^{60}) и электронного облучения (ускоритель Кокфорт–Уолтона) на монокристаллы NaCl с последующим отжигом при различных температурах.

Показано, что электронные центры окраски являются эффективными ловушками диффундирующих в решетке позитронов. В то же время дырочные центры не захватывают позитроны. Показано, что позитроны захватываются кластерами натрия, образующимися в объеме кристаллов NaCl при отжиге (443 К) облученных (2650 Мрад) образцов. Аннигиляционные характеристики захваченных позитронов позволяют оценить размер кластеров натрия $R = 23.0$ нм и их концентрацию $N_x = 5.3 \times 10^{17} \text{см}^{-3}$.

С учетом того, что современные оптические и позитронные спектрометры представляют собой достаточно компактные и чувствительные приборы, контроль процессов радиационной деградации геологической породы каменной соли может быть осуществлен непосредственно в местах захоронения радиоактивных отходов достаточно оперативно и с необходимой степенью чувствительности к накоплению радиолитических продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kerr R.A. // Science. 1999. V. 283. P. 1626.
2. Gies H., Hild W., Kuhle T., Monig J. // Radiation Effects in Rock Salts, GSF-Report 9/93, GSF Munchen, 1994.
3. Den Hartog H.W. // Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology. 1999. V. 150. № 1–4. P. 167–172; <https://doi.org/10.1080/10420159908226225>
4. Lidiard A.B. // Philos. Mag. 1979. V. 39. P. 647.
5. Dubinko V.I., Turkin A.A., Vainshtein D.I., den Hartog H.W. // J. Nucl. Mater. 2001. V. 289. P. 86.
6. Forsyth R.S., Werme L.O. // J. Nucl. Mater. 1992. V. 190. P. 3.
7. Positron Solid State Physics. Ed. by Brandt W. and Dupasquier A., North Holland, Amsterdam, 1983.
8. Графутин В.И., Прокопьев Е.П. // УФН. 2002. Т. 172. № 1. С. 67–83.
9. Brandt W. // Appl. Phys. 1974. V. 5. P. 1–23.
10. Bardyshev I.I., Fomkin A.A. // Protection of Metals. 2008. V. 44. № 4. P. 358.
11. Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Аверин А.А., и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 610–619. (Tsivadze A.Yu., Fridman A.Ya., Averin A.A. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. № 6. P. 1071–1079).
12. Bardyshev I.I., Gol'danskii A.V., Kotenev V.A., Tsivadze A.Y. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces., 2018. V. 54. № 4. P. 648–651.
13. Бардышев И.И., Буравов А.Д., Гольданский А.В., Высоцкий В.В., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 5. С. 557–560. (Bardyshev I.I., Buravov A.D., Gol'danskii A.V., Vysotskii V.V., Kotenev V.A., Tsivadze A.Y. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. № 5. P. 1015–1018.)
14. Chuang S.Y., Jan G.J., Tseng P.K. // J. Applied Physics. 1981. V. 52. P. 233; <https://doi.org/10.1063/1.328483>
15. Nicholas J.B., Tumosa C.S., Ache H.J. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 2902; <https://doi.org/10.1063/1.1679596>
16. Brandt W., Paulin R. // Physical Review B. 1973. V. 8. № 9. P. 4125–4133.
17. West R.N. //Advances in Physics. 1973. V. 22. № 3. P. 263–383.
18. Inabe K., Takeuchi N., Owaki S. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 1991. V. B 91. P. 201–204; Бардышев И.И., Скворцов А.Г., Барсова Л.И., Спицын В.И. // Пятое Всесоюзное совещание по радиационной физике и химии ионных кристаллов, Рига, 4–6 октября 1983 г., тезисы докладов, часть 1, с. 284.
19. Lang G., DeBenedetti S., Smoluchowski R. // Phys. Rev. 1955. V. 99. P. 596–598.
20. Tumosa C.S., Nicholas J.B., Ache H.J. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 2030.
21. Brandt, W., Waung, H.F. // Phys. Rev. 1971. V. 133. P. 3432.
22. Compton W.D. // Phys. Rev. 1957. V. 107. P. 1271.
23. Куммель Ч. Введение в физику твердого тела. М., Наука, 1978. 791 с.