

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА  
ИМ. МИРЗО УЛУГБЕКА**

**ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА ЯДЕРНОЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ**

**КВАЛИФИКАЦИОННАЯ ВЫПУСКНАЯ РАБОТА  
Бузриков Шовкат Нахалович**

**На тему: Образование наночастиц в кристаллах LiF  
при гамма облучении**

Работа рассмотрена и допускается  
к защите зав. кафедрой «Ядерной  
и теоретической физики»

проф. Абдумаликов А.А.

---

Научный руководитель  
Доктор физ-мат.наук.  
Ибрагимова Э.М.  
доц. Караходжаев А.

---

Рецензент  
доц. Рузимов Ш.

---

**Ташкент -2011**

## Содержание

<b>Наименование</b>	<b>Страницы</b>
<b>Введение</b>	<b>3</b>
<b>ГЛАВА 1 Обзор по исследованиям радиационных дефектов в детекторных кристаллах LiF</b>	<b>5</b>
<b>1.1 Кристаллическая и электронная структура кристаллов LiF</b>	<b>5</b>
<b>1.2 Образование точечных и коллоидных центров окраски в кристаллах LiF при гамма облучении</b>	<b>10</b>
<b>1.3 Задачи и методы исследования. Условия гамма-облучения</b>	<b>11</b>
<b>ГЛАВА 2 Экспериментальные исследования образования наночастиц лития в кристаллах LiF при гамма-облучении</b>	<b>15</b>
<b>2.1 Зависимость спектров оптического поглощения от дозы облучения и толщины кристаллов LiF</b>	<b>25</b>
<b>2.2 Расчет концентрации F- и M- центров и размеров наночастиц Li, созданных облучением</b>	<b>27</b>
<b>2.3 Обсуждение механизмов образования M- центров и наночастиц Li в кристаллической структуре LiF</b>	<b>29</b>
<b>Приложение (III-V)</b>	<b>33</b>
<b>Заключение</b>	<b>70</b>
<b>Литература</b>	<b>71</b>

## **Введение**

Новое понятие «наночастица» основано на давно известном физико-химическом термине «коллоидная частица». Главной особенностью коллоидов является то, что их свойства отличаются как от индивидуальных атомов и молекул, так и от объемных кристаллов. Только сравнительно недавно удалось экспериментально (на современных электронных микроскопах, рентгеновских дифрактометрах и оптических спектрометрах) определить форму и размеры наночастиц [1]. Большой интерес к наночастицам металлов и полупроводников вызван тем, что их оптические, магнитные и электрические свойства существенно зависят от их размеров и формы. Это открывает широкие возможности создания новых материалов и приборов.

Актуальной проблемой нанофизики является выяснение механизмов образования и стабилизации наночастиц и наноструктур. Сейчас широко используются механические (удар, давление), химические (осаждение из растворов, термическое разложение, гели и эмульсии), физические (кристаллизация, ионная имплантация, лазерная абляция) [1]. Однако, очень мало работ по применению радиационных методов для получения наночастиц металлов, таких как электронные пучки и гамма-излучение.

Известно, что радиационные дефекты в щелочно-галогидных кристаллах, применяемых в качестве детекторов ионизирующих ядерных излучений, образуются в виде френкелевских пар по экситонному и

электрон-дырочному механизмам [2]. Концентрация точечных дефектов линейно растет с дозой, что позволяет их использовать в качестве дозиметров. Например, в гранецентрированном кубическом кристалле LiF такая пара состоит из  $F$ -центра (электрон захваченный в поле анионной вакансии) и  $H$ -центра – молекулы фтора  $F_2^-$ , локализованной в одном анионном узле и ориентированной вдоль одного из направлений  $\langle 111 \rangle$ . Со стабильными  $F$ -центрами связана полоса оптического поглощения 250 нм, а нестабильные  $H$ -центры ответственны за полосу 340-348 нм. С ростом дозы оптическая плотность полосы  $F$ -центров быстро достигает предельного значения  $D \sim 3$  для современных оптических спектрометров, но не доходит до насыщения [3,4]. Поэтому остается неизвестным максимально возможная концентрация и предельное расстояние между соседними  $F$ -центрами, на котором кулоновское отталкивание преодолевается неким обменным взаимодействием и начинается образование  $M$ -центров ( $F_2^-$  - бивакансий фтора) с полосой поглощения 445 нм. Также не до конца ясный механизм образования более крупных агрегатов анионных вакансий и коллоидных частиц  $Li_n$  в наноразмерной шкале при повышении дозы и мощности гамма-излучения.

**Цель данной работы** - изучение механизма образования наночастиц лития при гамма-облучении кристаллов LiF.

## **ГЛАВА 1. Обзор по исследованиям радиационных дефектов в детекторных кристаллах LiF**

Гамма-излучение с широким спектром, сопровождающее нейтронный поток реактора, как известно и принято, приводит к радиационному разогреву материалов. Поэтому оно обычно детектируется калориметром, загружаемым в активную зону реактора. В работе [5] решают проблему регистрации нейтронного излучения  $^{252}\text{Cf}$ , изучая кинетику затухания фотолюминесценции стекол, имеющих состав  ${}^6\text{Li}_2\text{O-MgO-SiO}_2\text{-Ce}$ , обусловленной переходами  $5d \rightarrow 4f$  в  $\text{Ce}^{3+}$ . Сделано заключение, что на базе  ${}^6\text{Li}$  –силикатных стекол можно разработать и изготовить детектор нейтронов. Многими экспериментами показано, что гамма-излучение  ${}^{60}\text{Co}$  с энергией  $\sim 1.25$  МэВ создает дефекты структуры в широкозонных диэлектрических материалах по неупругому механизму [2,3]. Поэтому высоко энергичное электромагнитное излучение реактора тоже вносит значительный вклад в ионизацию материалов наряду с потоками нейтронов с энергией выше 0,1 МэВ и создает дефекты кристаллической структуры, а также изменяет электронную структуру.

### **1.1 Кристаллическая и электронная структура кристаллов LiF**

Кристалл представляет собой квантово-механическую систему сильно связанных частиц, которые в значительной степени утрачивают свою индивидуальность. Между частицами в кристалле условно различают четыре

типа связи: ионную, атомную, металлическую и Ван-дер-Вальсовую. Ионная, или электровалентная, связь осуществляется в ионных соединениях в результате взаимного притяжения разноименно заряженных частиц и отталкивания их электронных оболочек. В результате электростатического притяжения двух разноименно заряженных ионов и отталкивания их электронных оболочек образуется молекула химического соединения. В ионных соединениях каждый ион окружается определенным числом ионов противоположного знака. Число ионов, окружающих данный ион, определяется их относительными размерами и энергетическими соотношениями [6].

Структурный тип кристаллов неорганических соединений определяется закономерным периодическим расположением атомов в пространстве. Основными методами исследования кристаллических структур являются рентгеновский структурный анализ, нейтронография, электронография.

В структуре галита кристаллизируются почти все галогениды щелочных металлов (LiF, LiCl, NaF, RbF, RbCl.)

Дефект атомной структуры (точечный дефект) – всякое положение в структуре, представляющее нарушение симметрии, описываемой пространственной группой кристалла. Понятие пространственной решетки означает, что, приложив узел решетки к какому-либо элементу структуры – атому, междоузельные атомы и любым другим положениям – получает во всех узлах решетки тот же элемент структуры. Наличие дефекта означает, что в одном из узлов будет нарушение этой периодичности. К точечным

дефектам относятся: 1) вакансии анионов или катионов; 2) «межузельные» положения атомов и молекул; 3) примесные ионы и примесные радикалы; 4) атомы при неупорядоченном распределении; 5) агрегаты вакансий и примесей. Особое место при обсуждении механизма образования и взаимодействия дефектов в щелочных галоидах и других бинарных соединениях занимают двойные дефекты – пары дефектов; а) вакансии – катиона и аниона, называемые дефектом по Шоттки и б) межузельный катион или анион с вакансией на месте нормального расположения этого катиона или аниона – дефекты по Френкелю.

Всякий дефект представляет локальное нарушение зарядовой электронейтральности. Поэтому всякий дефект – «предцентр». Так, вакансия аниона означает недостаток отрицательного заряда. Это структурное положение заряжено положительно и является ловушкой электронов. При захвате электрона вакансией аниона образуется электронный центр (F-центр) и тем самым восстанавливается электронейтральность.

Другой вид электронных центров – это катионы с необычной валентностью, возникающие при вхождении в структуру катиона с большим зарядом, чем замещаемый, например:



Так, в LiF: Ni<sup>2+</sup> при облучении возникают ионы Ni<sup>+</sup>, представляющие электронные центры, в которых электрон большую часть времени локализован на катионе. Эти ионы обладают всеми свойствами

соответствующего иона, что резко отличает их от собственно электронных центров. В случае вакансии катиона, т.е. вакансии положительного заряда, или при вхождении в структуре катиона с меньшим положительным зарядом, чем замещаемый, возникает недостаток положительного заряда. Это положение в структуре заряжено отрицательно и является, поэтому ловушкой положительных дырок. Но процесс захвата не является «симметричным» относительно захвата электронов [7].

Появление внедренных атомов и вакансий облучения изменяет плотность упаковки и параметр решетки кристалла. Много исследований проведено с кристаллам LiF. Изотоп  $\text{Li}^6$  имеет большое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов (порядка 950 барн), что обуславливает вероятность реакции:



В кристалле образуются атомы трития, гелия и вакансии  $\text{Li}^+$ . Продукты распада передают кристаллу 4,8 МэВ кинетической энергии, создавая в нем много дефектов. Каждый случай деления лития создает около 1900 пар дефектов вакансия – внедренный атом, другие авторы считают, что это число составляет 1400 пар и 1500 пар на один акт деления. Под действием  $8,8 \cdot 10^{17}$  нейтр/см<sup>2</sup> смещается 1% всех атомов в решетке. Одна пара дефектов на миллион атомов производится при облучении кристаллов LiF флюенсом  $8,8 \cdot 10^{13}$  нейтр/см<sup>2</sup>. Эти дефекты решетки являются более многочисленными по сравнению с продуктами деления лития. Положительная вакансия иона

лития при комнатной температуре в кристаллах LiF совершает в решетке 240 переходов в 1 сек (Герц). При такой частоте переходов возможна быстрая рекомбинация смещенных ионов лития. Высокая подвижность вакансий  $\text{Li}^+$  снижается при захвате дырок. Тетраэдральные полости в кристаллах LiF имеют размеры около  $0,40\text{\AA}$ . Маловероятно, что в кристалле LiF атомы лития с радиусом  $1,56\text{\AA}$  разместятся более устойчиво, чем ион лития с радиусом около  $0,60\text{\AA}$ . Наиболее устойчивыми дефектами в LiF являются внедренные атомы фтора и F-центры. Атомы фтора, имеющие радиус  $0,67\text{\AA}$ , могут размещаться на вакансиях легче, чем отрицательные ионы фтора, радиус которых  $1,33\text{\AA}$ . Таким образом, наиболее вероятном типом дефектов в кристалле LiF будет атом фтора, находящийся внутри тетраэдральной полости [8]. Диэлектрические кристаллы LiF с самой большой шириной запрещенной зоны 14 эВ и ионным типом химической связи, для которых оптические характеристики радиационно-наведенных центров окраски хорошо изучены [8]. Кристаллический LiF разрушается во влажной атмосфере при температуре 400 градусов С и размягчается при температуре 600 градусов С, он чувствителен к тепловым нагрузкам. Полоса пропускания LiF от  $0,11\text{ мкм}$  до  $7\text{ мкм}$ .

Таблица – 1.

<b>ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА LiF</b>	
<b>ПАРАМЕТР</b>	<b>ЗНАЧЕНИЕ</b>
Диапазон пропускания	0.12 - 8.5 мкм
Показатель преломления, n	1.3943 (l = 0.5 мкм)
Потери на отражение	5.3 % (l = 0.5 мкм, 2 поверхности)
dn/dT	-12.7 x 10 <sup>-6</sup> /K (l = 0.6 мкм)
Плотность	2.63905 г/см <sup>3</sup>
Температура плавления	870° С
Коэффициент теплопроводности	4.01 Вт/(м К) при 4° С
Коэффициент термического расширения	37 x 10 <sup>-6</sup> /K
Твердость по Кнупу	102-113 кг/мм <sup>2</sup> (масса индентора 500 г)
Удельная теплоемкость	1562 Дж/(кг К) при 10° С
Диэлектрическая постоянная	9.1 при 25° С
Модуль Юнга, E	64.79 Гпа
Модуль сдвига, G	55.14 Гпа
Модуль объемной деформации, K	62.03 Гпа
Упругие коэффициенты	C <sub>11</sub> =97.4 МПа, C <sub>12</sub> =40.4 МПа, C <sub>44</sub> =55.4 Мпа
Предел упругости	11.2 Мпа
Коэффициент Пуассона	0.326
<b>ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА LiF</b>	
Растворимость	0.27 г / 100 г воды при 20 °С
Молекулярный вес	25.94
Класс	FCC, структура NaCl. Раскалывание - (111)

## 1.2 Образование точечных и коллоидных центров окраски в кристаллах

### LiF при гамма облучении

Изучение центров окрашивания в щелочно-галогидных кристаллах имеет прикладное значение в ядерной технике, в технике фото- и термоэлектронных катодов, полупроводниковых и оптических приборов, радиационных дозиметров и др.

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 ( $V_n^-$ ) типа, как одиночные, так и мультиплетные, образующиеся при агрегации первых [9]

### **1.3. Задачи и методы исследования. Условия гамма-облучения**

Были выбраны бесцветные диэлектрические кристаллы LiF, содержащие примеси V, Cr, Mn, As, Br и Cu < 0,02%. Для выяснения вклада поверхности и приповерхностных слоев образцы откалывали в виде плоских пластин толщиной от 1 до 3 мм.

Облучение проводили на радиоизотопном источнике гамма-излучения  $^{60}\text{Co}$  с мощностью дозы 520 Р/с в широком интервале доз  $10^5$ - $10^8$  Р при 320 К в воздушной среде. Набор дозы в пределах каждого порядка проводился по 10 точкам (итого 30 точек в исследованном интервале), чтобы уточнить дозы, при которых происходит изменение характера взаимодействия дефектов между собой и решеткой, образование комплексных дефектов из простых (точечных).

Использовали спектральные методы оптической плотности до 5 (СФ-56А) для различения полос или линий от точечных и наноразмерных дефектов в объеме и на поверхности. При этом сравнивали спектры образцов с толщиной 1, 2 и 3 мм.

Принцип действия однолучевого спектрофотометра СФ-56А (ЛОМО) с программным обеспечением ФОРТ основан на измерении отношения

интенсивностей световых потоков – падающего на образец и прошедшего через него - с помощью кремниевого фотодиода в спектральном диапазоне 190-1100 нм. Допускаемая абсолютная погрешность при измерении коэффициентов направленного пропускания в видимой области спектра 400-750 нм не превышала  $\pm 0,5$  %, а в ближнем УФ- и ИК-спектральном диапазоне  $\pm 1$  %. Поскольку известно, что спектры поглощения радиационных дефектов состоят из широких полос, интенсивность которых с ростом дозы превышает предельное значение оптической плотности  $D=2$  большинства двухлучевых оптических приборов [3], в данной работе использовали максимальное раскрытие щели 6 нм, что обеспечивало измерение оптической плотности до 5 единиц. Соответственно шаг сканирования при записи спектра выбран 5 нм. При этом время измерения в каждой спектральной точке было 0,03 секунды.

Наночастицы могут образовываться в результате разложения при высокой температуре твердых веществ, содержащих катионы металлов, молекулярные анионы или металлоорганические соединения. Такой процесс называется термоллизом. Например, малые частицы лития можно получить разложением азида лития  $\text{LiN}_3$ . Вещество помещается в откачанную кварцевую трубку и нагревается до  $400^\circ \text{C}$  в установке. При температуре около  $370^\circ \text{C}$  азид разлагается с выделением газообразного  $\text{N}_2$ , что можно определить по увеличению давления в вакуумированном пространстве. Через несколько минут давления падает до первоначального уровня, показывая, что весь  $\text{N}_2$  удален. Оставшиеся атомы лития объединяются в

маленькие коллоидные металлические частицы. Таким методом можно получить частицы с размерами менее 5 нм. Частицы можно пассивировать, вводя в камеру соответствующий газ [10].

Наличие свободных электронов в кластерах щелочных и благородных металлов и их фотовозбуждение предоставляют еще одну возможность проверки капельной модели желе кластеров и влияние формы капли на оптические спектры. Ранее Ми была разработана теория поглощения и рассеяния света изолированными проводящими сферами в растворе [1,10]. Модифицированная теория Ми для малых кластеров металлов должна учитывать дискретность электронных уровней кластеров, что приводит к суммарному уширению линии поглощения за счет торможения отдельных осцилляторов. Для малых металлических кластеров, как и для атомных ядер, наблюдается эффект гигантского резонанса, приводящего к значительному усилению поглощения электромагнитного излучения. Для кластера это может быть или следствием когерентного сложения отдельных возбуждений электронов и дырок, или коллективного фотовозбуждения электронов. Исследование фотовозбуждения кластеров представляют, таким образом, эффективный инструмент для определения структуры таких кластеров. Оптические спектры поглощения малых кластеров щелочных металлов – димеров, тримеров и тетрамеров – свидетельствуют о наличии отдельных уровней, соответствующих колебательным состояниям. Для больших кластеров характер спектров меняется и при числе атомов в кластере больше восьми начинают проявляться коллективные эффекты. Что касается

гигантского дипольного резонанса на ядрах, который может быть объяснен на основе коллективного движения протонов относительно нейтронов, то он показывает многие общие черты с гигантским резонансом в кластерах щелочных металлов. Так, для малых ядер были найдены единичные и двойные пики, связанные со сферическими и эллипсоидальными ядрами. Кроме того, коллективные взаимодействия в ядре, торможение этих движений и движение ядра связаны с шириной линии резонанса подобно гигантскому резонансу в кластерах. Однако главный вывод состоит в том, что взаимодействие кластера с подложкой разрушает действие модели металлической капли, при которой поверхность свободного кластера управляет оболочкой электронного газа [1].

Измерения проводили при 300 К. Концентрацию оптических центров считали по формуле Смакулы [2-4]:

$$N = 1,28 \cdot 10^{17} [n / (n^2 + 2)^2] \cdot K_m H / f \text{ см}^{-3} ,$$

где  $n$  - показатель преломления для длины волны, соответствующей максимуму  $F$  -полосы, равен 1,35 для LiF;  $f$  - сила осциллятора;  $H$  - полуширина  $F$  -полосы, эВ;  $K_m$  - коэффициент поглощения в максимуме  $F$  -полосы,  $\text{см}^{-1}$ . Затем определяли среднее расстояние между соседними центрами  $d = 10^7 / \sqrt[3]{N}$  в нм. Согласно формуле Смакулы определяли объемные концентрации центров окраски (заселенности электронных уровней) по оптической плотности и полуширине полос поглощения, принимая стандартное значение показателя преломления  $n=1,35$  для LiF на зеленой линии Hg.

## ГЛАВА 2 Экспериментальные исследования образования наночастиц в кристаллах LiF при гамма-облучении

На рис. 1 показаны спектры поглощения кристаллов LiF толщиной 1 мм, гамма-облученных в интервале доз  $9 \cdot 10^4$  –  $1,8 \cdot 10^6$  Р. Интенсивность полосы 250 нм, соответствующей *F*-центрам, сначала растет линейно с дозой до  $D = 3,0$  и ее полуширина уменьшается от 0,89 до 0,74 эВ.

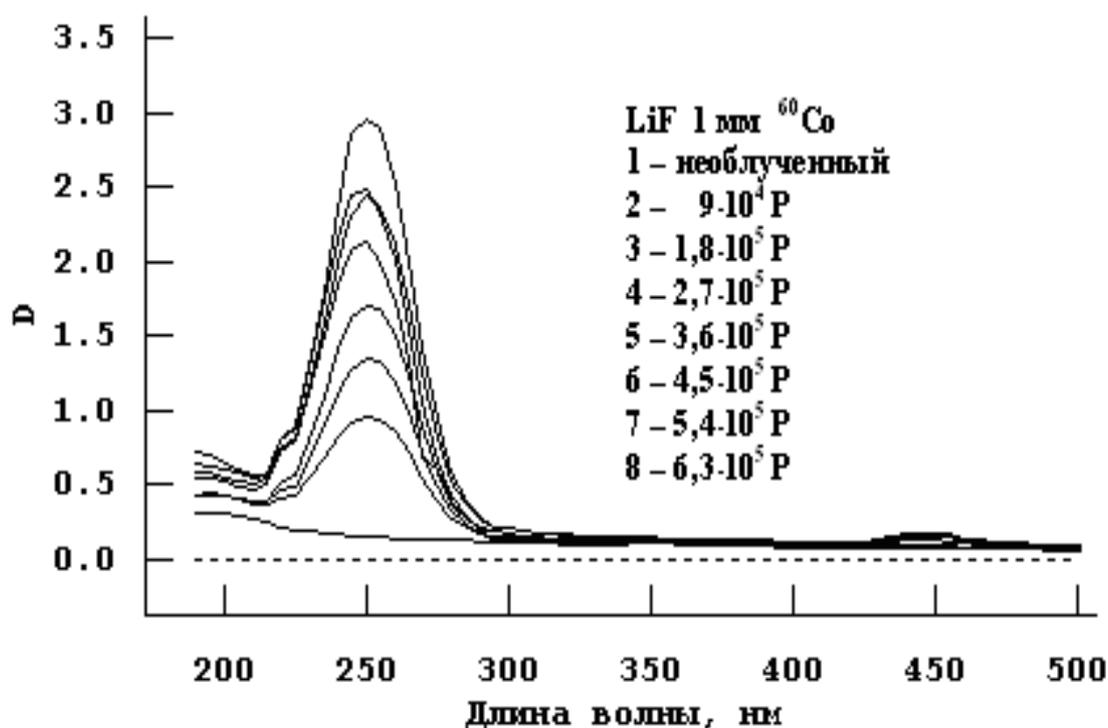


Рисунок 1 – Спектры оптического поглощения полосы 250 нм *F*-центров в кристаллах LiF (толщина 1 мм),  $^{60}\text{Co}$ -гамма-облученных в интервале доз  $9 \cdot 10^4$  Р –  $6,3 \cdot 10^5$  Р при мощности 520 Р/с и 320 К.

Затем (рисунок 2.) при  $0,73 \cdot 10^6$  Р происходит ее расщепление на дублет двух узких линий асимметричного профиля с максимумами 245 и 260 нм и  $D \sim 3,6$ , одновременно появляется слабая полоса 450 нм, обусловленная бивакансиями фтора, а кристалл становится светло зеленым. Эта окраска преобразуется в желтую через 3 часа при 300 К, что связано с нестабильными  $H$ -центрами (молекулы  $F_2^-$ ).

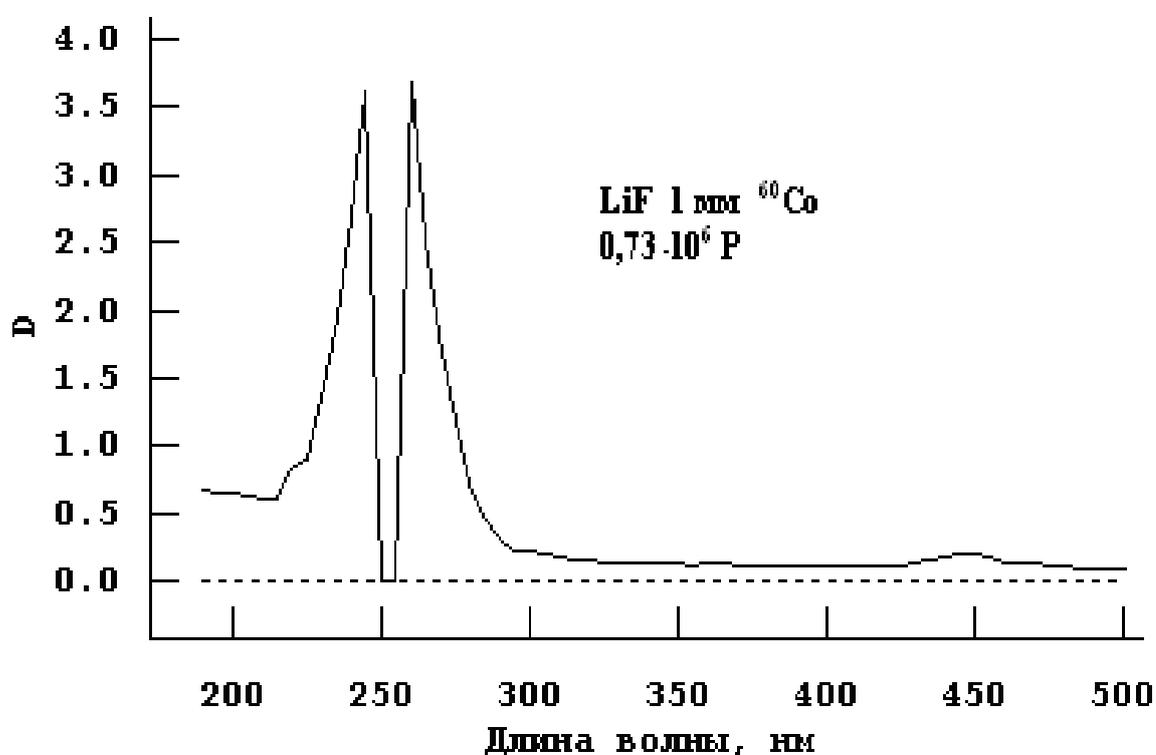


Рисунок 2 – Расщепление полосы оптического поглощения 250 нм  $F$ -центров на дублет в кристаллах LiF (толщина 1 мм) ,  $^{60}\text{Co}$ - гамма-облученных при дозе  $0,73 \cdot 10^6$  Р при мощности 520 Р/с и 320 К.

Повторные измерения показывают, что минимальное расщепление на дублет 245 и 260 нм тоже нестабильно и одиночная полоса 250 нм

восстанавливается через несколько часов, но с немного большей оптической плотностью (Рисунок 3.).

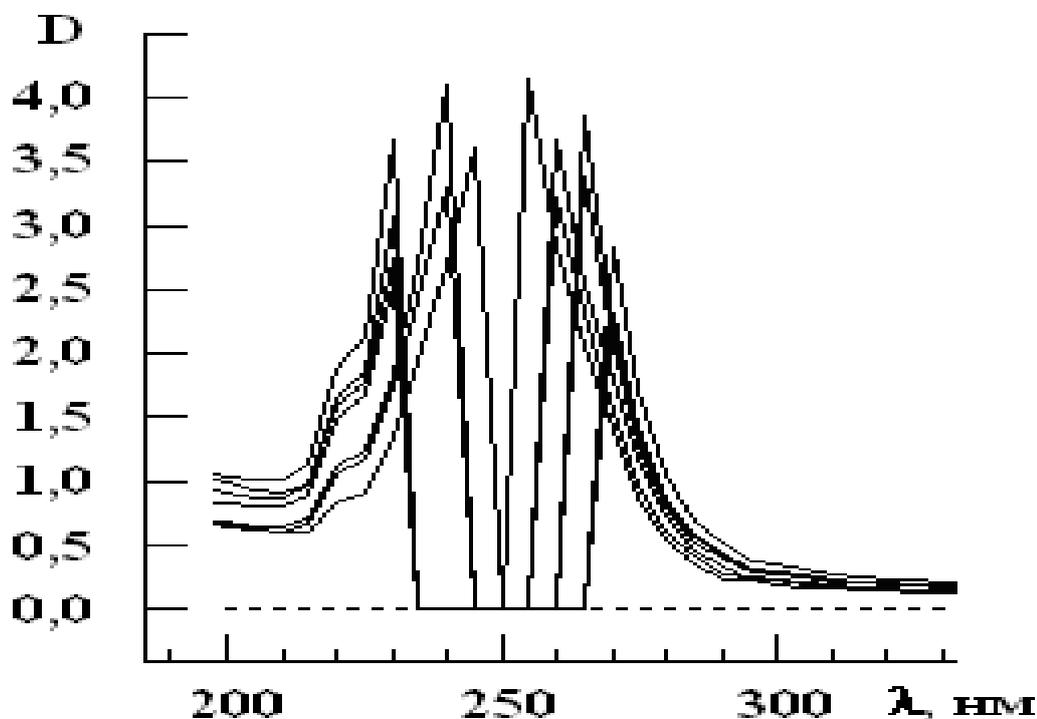


Рисунок 3 – Характер расщепления полосы поглощения  $F$ -центров в 1 мм кристаллах LiF,  $^{60}\text{Co}$ -гамма-облученных в интервале доз  $7,3 \cdot 10^5$ – $1,8 \cdot 10^6$  Р при 520 Р/с и 320 К.

Одиночные  $F$ -центры имеют сферическую симметрию, поэтому характеризуются широкой симметричной полосой.

На рис. 4 показаны спектры поглощения в интервале более высоких доз  $10^6$  –  $10^7$  Р, когда происходит накопление  $M$ -центров. Здесь продолжается расхождение УФ-дублета, один из компонентов которого смещается в УФ-

сторону до полосы 210 нм (автолокализованный экситон), а другой, напротив, до полосы 280 нм, которая приписывается X-коллоидам [2,3].

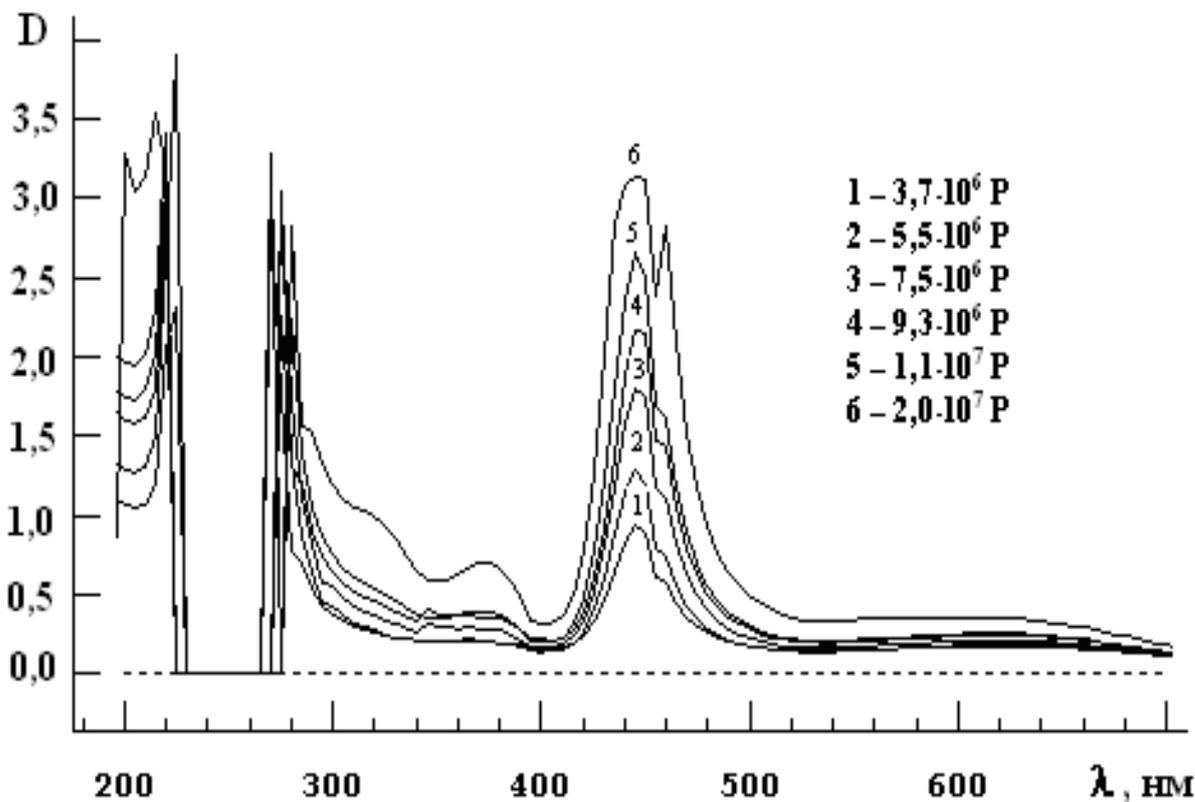


Рисунок 4 – Спектры поглощения кристаллов LiF толщиной 1 мм,  $^{60}\text{Co}$ -гамма-облученных дозами  $3,7 \cdot 10^6 \text{ P}$  –  $2 \cdot 10^7 \text{ P}$  при мощности 520 P/c .

Наблюдается рост частично перекрывающихся полос 445 нм ( $M$ -центры) до  $D \sim 2,78$  ( $N_M = 0,96 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) и 460 нм ( $F_3$ ). Также появляется нестабильное поглощение в 500–650 нм, которое отжигается через 4 часа при 300 К, где возбуждается фотолуминесценция  $F_2^+$ -центров в 650-670 нм. То есть взаимодействие точечных центров происходит с передачей электронов и приводит к образованию их агрегатов с разными зарядовыми состояниями

( $M^+$ ,  $R$ ,  $N$  или  $F_2^+$ ,  $F_3$ ,  $F_4$ ) [2,3]. После  $10^7$  Р начинается быстрый рост полос 300, 320 и 380 нм ( $R$ -центры,  $Li_n$ ), а при  $2 \cdot 10^7$  Р начинается асимметричное расщепление полос 445 нм и 460 нм при одновременном усилении величины  $D > 3$ , характерной для переноса заряда. Кроме того, появляется слабая полоса 960 нм, которая тоже нестабильная при 300 К и приписывается  $F_2^-$  [2]. Поскольку расщепление с дозой растет, как и концентрация  $F$ -центров, а расстояние между соседними центрами уменьшается, на этой стадии становится возможным образование стабильного молекулярного  $M$ -центра – бивакансии фтора  $F_2$ .

Короткоживущие полосы поглощения наблюдались в области 4,75-5,5 эВ (225-260 нм) в температурном интервале 11-150 К и временном интервале  $10^{-8}$  – 10 с после облучения импульсами электронов и приписывались триплет-триплетным переходам автолокализованных экситонов с точечной симметрией  $D_{2h}$  и ориентациями  $\{110\}$  и  $\{111\}$  [8]. Их наблюдение при 300 К говорит о создании разделенных  $F$ - $H$  пар за счет высокой подвижности  $H$ -центров.

Далее мы проводили исследования зависимости спектров поглощения от толщины кристаллов. На рис. 5, 6, 7, 8 показаны спектры оптического поглощения кристаллов LiF толщиной 2 мм, гамма-облученных в интервале доз  $4,5 \cdot 10^5$  –  $2,1 \cdot 10^7$  Р.

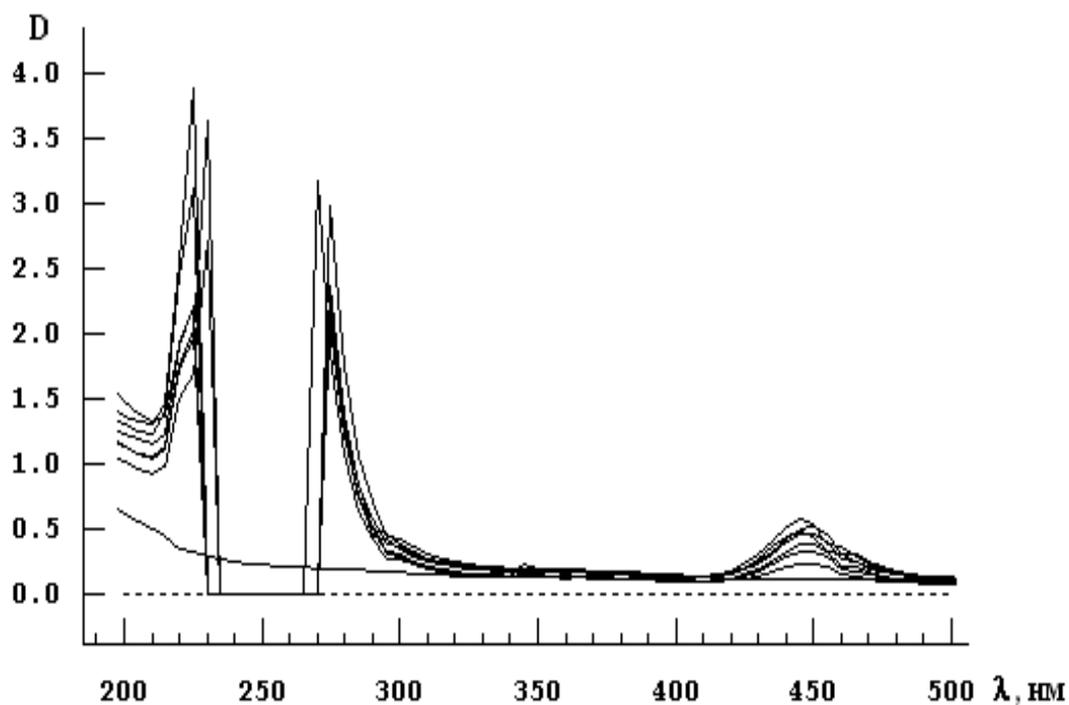


Рисунок 5 – Спектры поглощения кристаллов LiF толщиной 2 мм,  $^{60}\text{Co}$ -гамма-облученных дозами  $4,5 \cdot 10^5 \text{ P}$  –  $1,0 \cdot 10^6 \text{ P}$  при мощности 520 P/c .

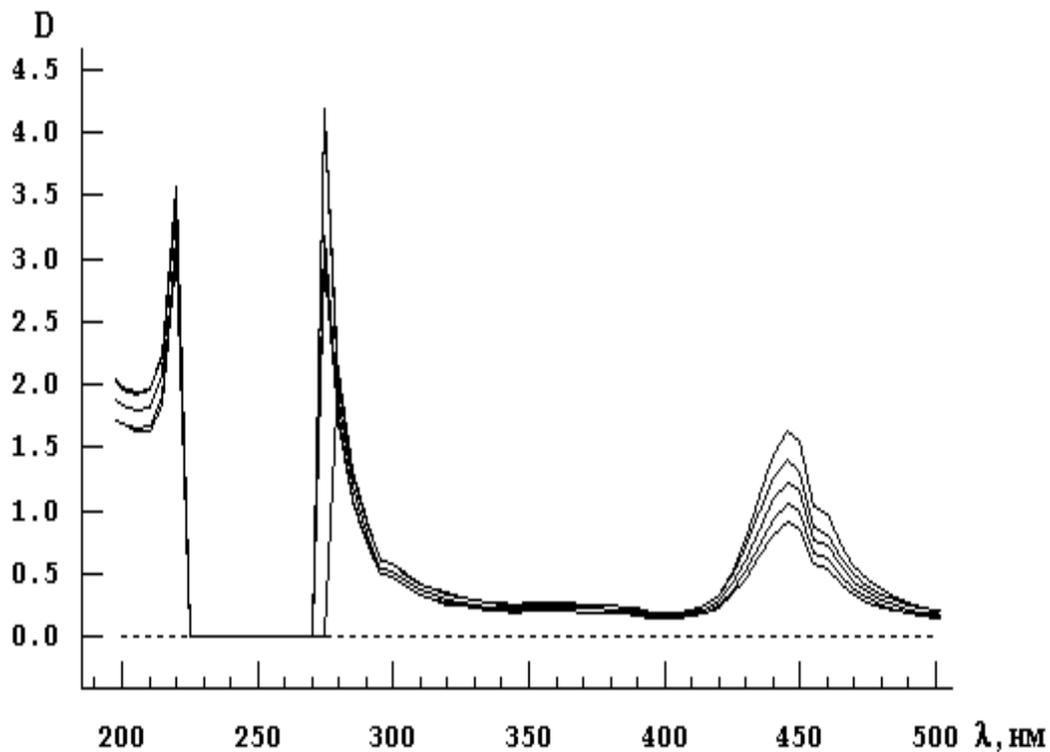


Рисунок 6 – Спектры поглощения кристаллов LiF толщиной 2 мм,  $^{60}\text{Co}$ -гамма-облученных дозами  $1,0 \cdot 10^6 \text{ P}$  –  $2,0 \cdot 10^6 \text{ P}$  при мощности 520 P/c .

Отчетливо видно, что величина расщепления полосы 250 нм выросла пропорционально толщине при сравнении облучения равными дозами. Оптическая плотность определяет количество поглощающих центров, поэтому для 2 мм образца доза в 2 раза меньше, чем для 1 мм образца.

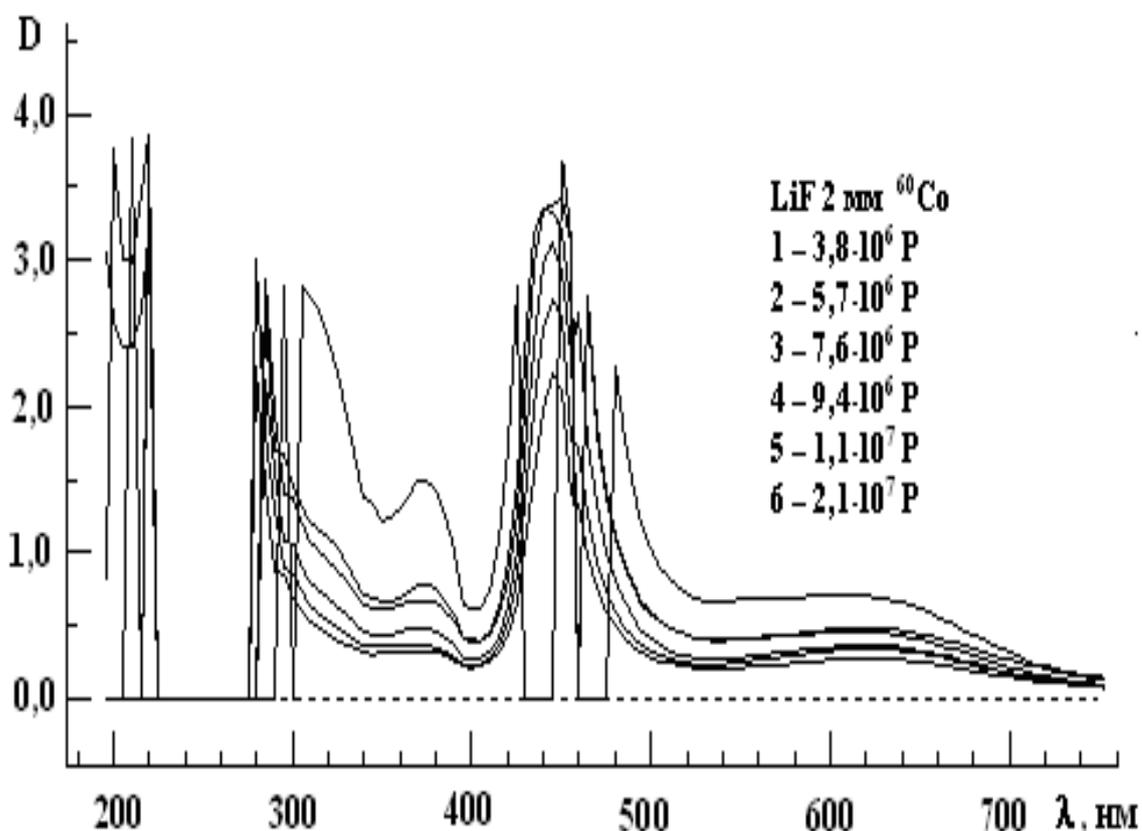


Рисунок 7 – Спектры поглощения кристаллов LiF толщиной 2 мм, <sup>60</sup>Co-гамма-облученных дозами  $3,8 \cdot 10^6$  P –  $2,1,6 \cdot 10^7$  P при мощности 520 P/с.

Рис. 8 показывает изменение спектра поглощения при этих же дозах, но в образце толщиной 2 мм. Видно, что полоса 445 нм сначала расщепляется на асимметричный дублет, а при дозе  $2 \cdot 10^7$  P – на симметричный триплет, компоненты которого тоже разделены областью нулевого оптического поглощения.

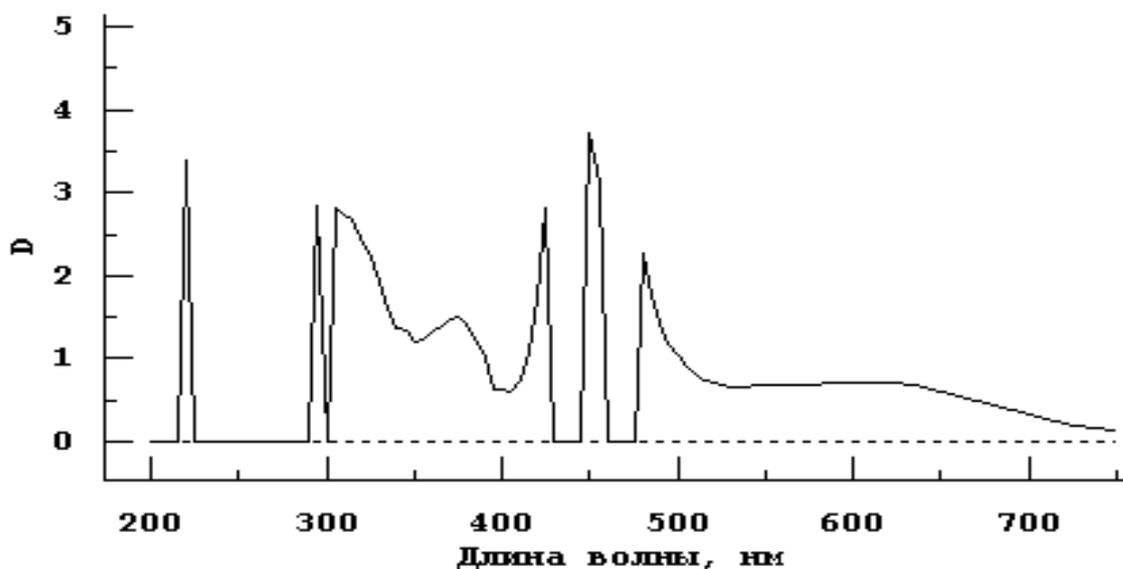


Рисунок 8 – Расщепление на триплет оптической полосы поглощения 445 нм *M*-центров в кристаллах LiF (толщина 2 мм),  $^{60}\text{Co}$ - гамма-облученных при дозе  $2,1 \cdot 10^7 \text{ P}$  при мощности 520 P/с и 320 К.

На рис. 9, 10, 11, 12 показаны спектры поглощения кристаллов LiF толщиной 3 мм, гамма-облученных в интервале доз  $3 \cdot 10^5 - 1,1 \cdot 10^7 \text{ P}$ .

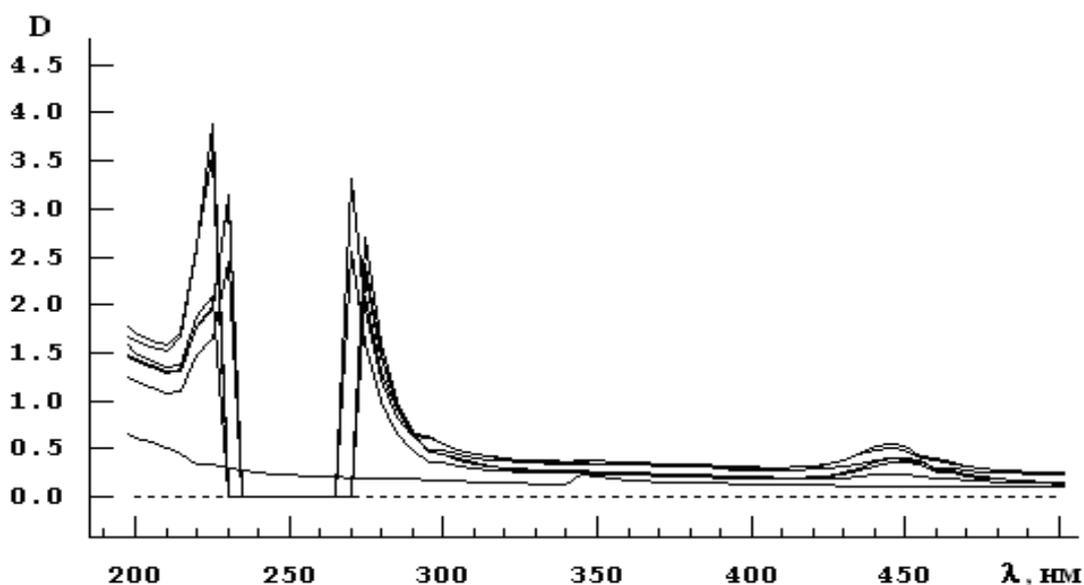


Рисунок 9 – Спектры поглощения кристаллов LiF толщиной 3 мм,  $^{60}\text{Co}$ -гамма-облученных дозами  $3 \cdot 10^5 \text{ P} - 7,5 \cdot 10^6 \text{ P}$  при мощности 520 P/с .

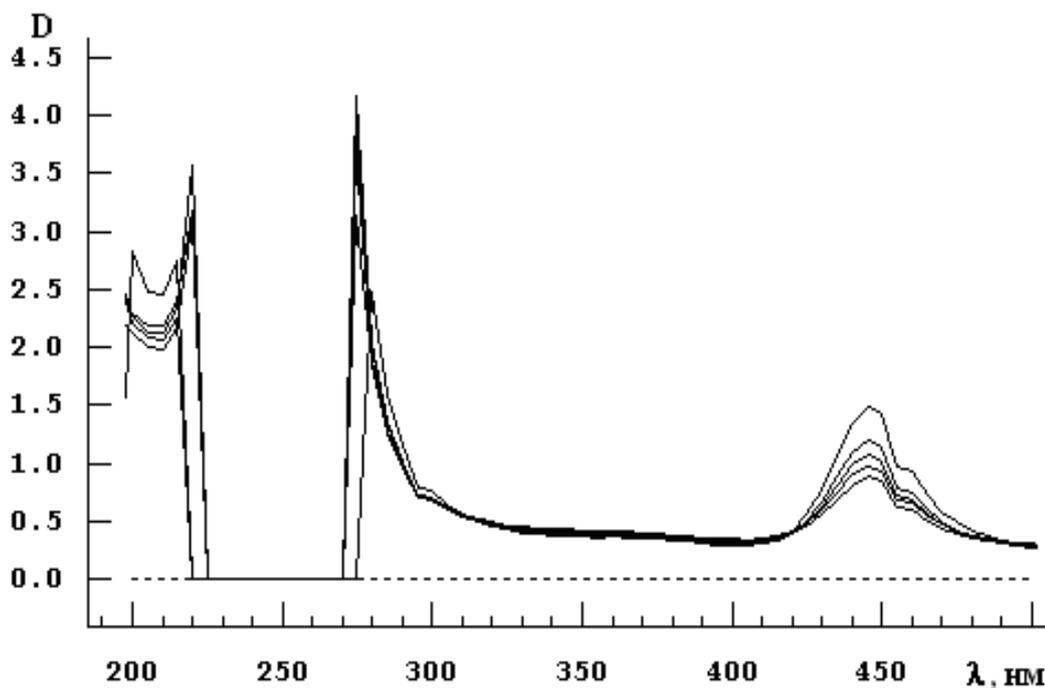


Рисунок 10 – Спектры поглощения кристаллов LiF толщиной 3 мм,  $^{60}\text{Co}$ -гамма-облученных дозами  $8,4 \cdot 10^5 \text{ P}$  –  $1,7 \cdot 10^6 \text{ P}$  при мощности 520 P/c .

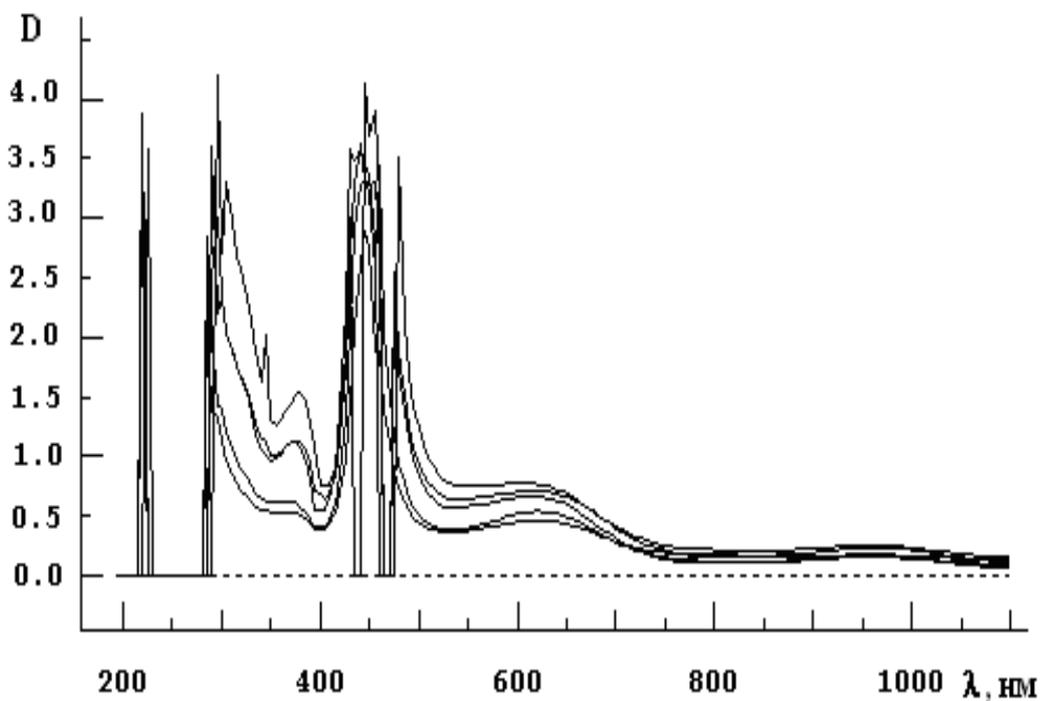


Рисунок 11 – Спектры поглощения кристаллов LiF толщиной 3 мм,  $^{60}\text{Co}$ -гамма-облученных дозами  $3,6 \cdot 10^6 \text{ P}$  –  $1,1 \cdot 10^7 \text{ P}$  при мощности 520 P/c .

Сравнение образцов толщиной 1, 2 и 3 мм показало, что оптическая плотность полос от точечных дефектов пропорциональна толщине (дефекты образуются в объеме), но не превышает значения  $D=3$ , а интенсивность узких линий дублетов и триплетов растет в пределах  $3 < D < 4.5$  не зависит от толщины, что может свидетельствовать об их принадлежности поверхностным состояниям. Судя по высокой оптической плотности и узкой ширине, их можно приписать электронным возбуждениям в катионной подрешетке (эффективный радиус  $r_{\text{exc}} \sim 10$  нм [2,3]), взаимодействующих на расстоянии  $< 2r_{\text{exc}}$ .

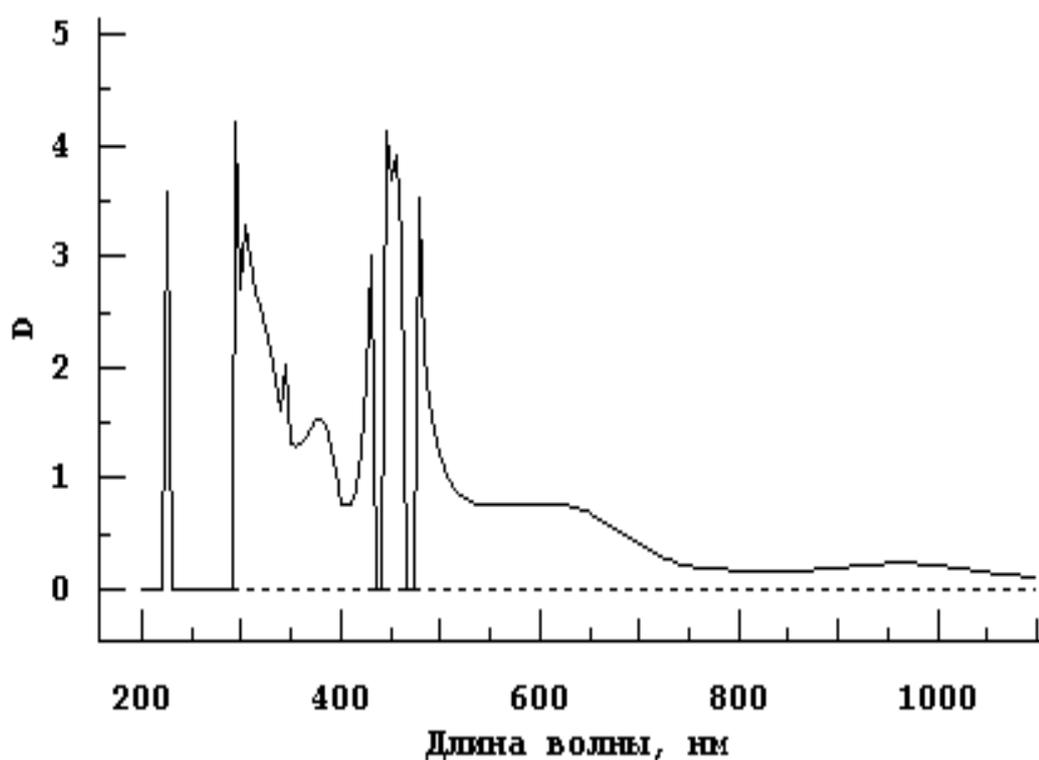


Рисунок 12 – Расщепление полосы поглощения 445 нм  $M$ -центров в кристаллах LiF (толщина 3 мм),  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -облученных при дозе  $1,1 \cdot 10^7$  Р при мощности 520 Р/с и 320 К.

Ранее в рентгенограмме гамма-облученных кристаллов LiF наблюдалось расщепление рефлексов матрицы (двойникование) и дополнительные рефлексы от наночастиц лития размером несколько нм (диффузные полосы) и нанокристаллитов LiOH размером десятки нм (узкие рефлексы) [3]. Возможно, что при концентрации F и F<sub>2</sub> центров  $\sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup> (это число можно получить, если в формуле Смакулы  $D$  делить не на толщину образца, а на *приповерхностный* слой, где происходит их упорядочение, вызывающее двойникование решетки) расщепление полос на дублеты связано с обменным взаимодействием соседних центров на расстоянии порядка 10 нм.

При высокой концентрации радиационных дефектов кристаллическая решетка в приповерхностном слое уже двойниковая из-за упорядочения дефектов (F и F<sub>2</sub> центров окраски) в результате их обменного взаимодействия с образованием сверхрешетки. Поэтому происходит расщепление широких F и F<sub>2</sub> полос на узкие резонансные уровни, а между ними образуются фотонные щели, где оптические моды запрещены [11].

## **2.1 Зависимость спектров оптического поглощения от толщины кристаллов LiF и дозы облучения**

Рис. 3 и 4 показывает практически линейную дозовую зависимость величины  $D$ , и соответственно концентрации невзаимодействующих F-центров.

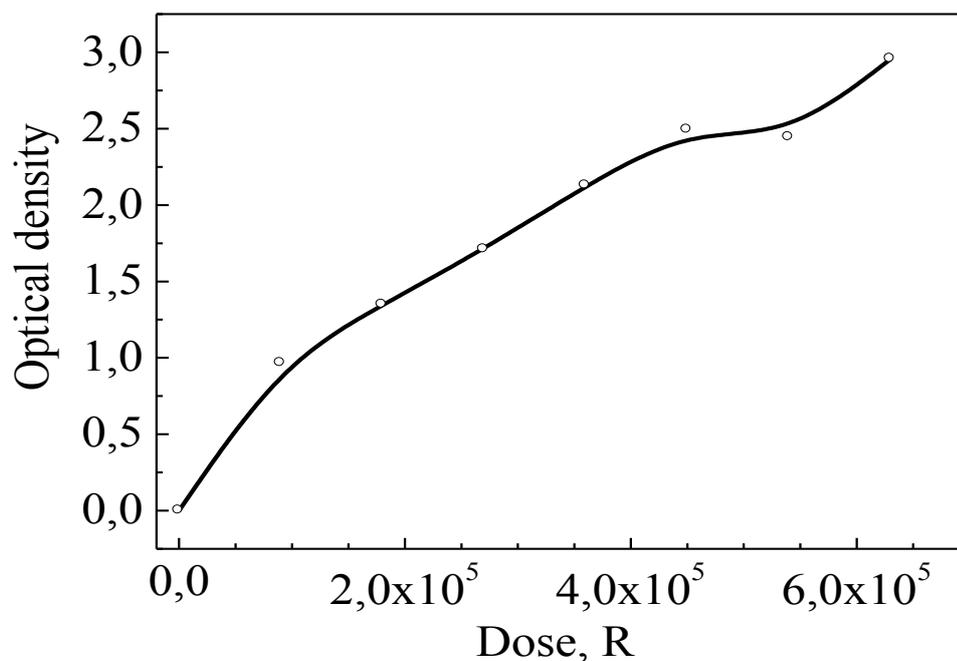


Рисунок 13 – Дозовая зависимость оптической плотности полосы поглощения 250 нм *F*-центров в кристаллах LiF (толщина 1 мм), <sup>60</sup>Co- гамма-облученных в интервале доз  $9 \cdot 10^4$  Р –  $6,3 \cdot 10^5$  Р при мощности 520 Р/с и 320 К.

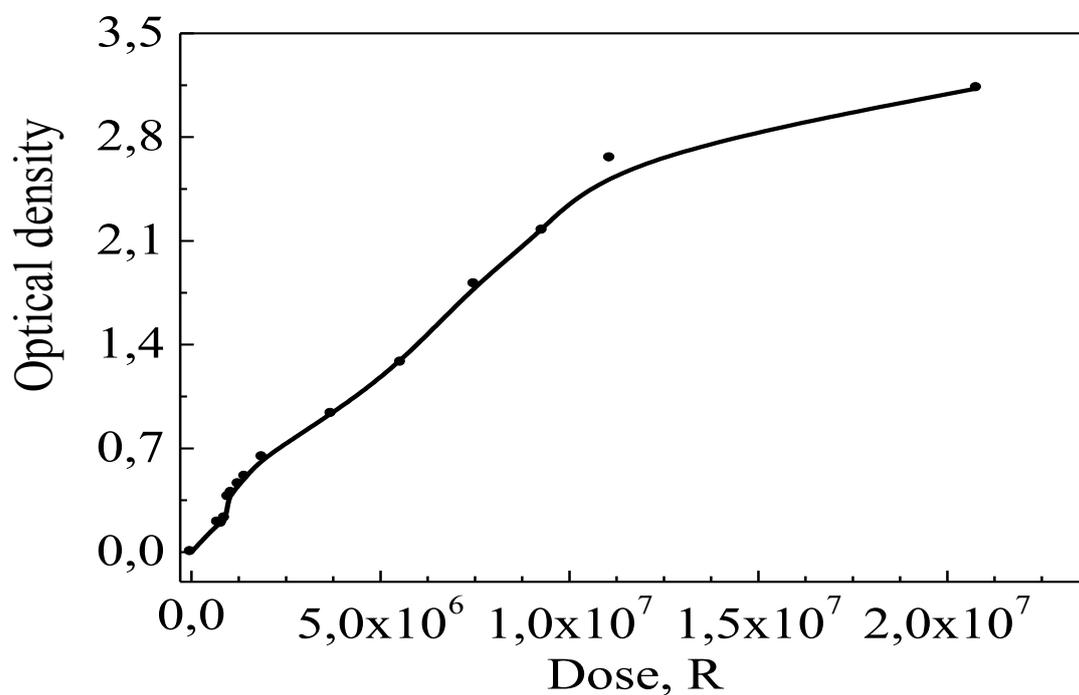


Рисунок 14 – Дозовая зависимость оптической плотности полосы поглощения 450 нм *M*-центров в кристаллах LiF (толщина 1 мм), <sup>60</sup>Co- гамма-облученных в интервале доз  $7,3 \cdot 10^5$  Р –  $2,0 \cdot 10^7$  Р при мощности 520 Р/с и 320 К.

## 2.2 Расчет концентрации F- и M- центров и размеров наночастиц Li, наведенных облучением

Одиночные F-центры имеют сферическую симметрию, поэтому характеризуются широкой симметричной полосой. Результаты расчетов концентрации центров по формуле Смакулы приведенной выше на стр.8, приведены в таблице. Таблица расчетов показывает, что при дозе  $6,3 \cdot 10^5$  P достигается предельная объемная концентрация невзаимодействующих F-центров  $N = 2,74 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и соответственно, минимальное среднее расстояние между соседними F - центрами  $d \sim 14,5$  нм. Тогда при следующей дозе  $7,3 \cdot 10^5$  P соседние одинаково заряженные F - центры при концентрации  $3,33 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  вступают в обменные взаимодействия с переносом заряда и образуют парные F-F-центры, имеющие аксиальную геометрию с большой осью  $a \sim 14$  нм в направлении  $\{110\}$ , что проявляется в резком росте оптической плотности до  $D = 4,2$  и расщеплении электронных уровней. Поскольку расщепление с дозой растет, как и концентрация F-центров, а расстояние между соседними центрами уменьшается, на этой стадии становится возможным образование стабильного молекулярного M - центра – бивакансии фтора  $F_2$ . Короткоживущие полосы поглощения наблюдались в области 4,75-5,5 эВ (225-260 нм) в температурном интервале 11-150 К и временном интервале  $10^{-8}$ –10 с после облучения импульсами электронов и приписывались триплет-триплетным переходам автолокализованных

экситонов с точечной симметрией  $D_{2h}$  и ориентациями  $\{110\}$  и  $\{111\}$  [8]. Их наблюдение при 300 К говорит о создании разделенных  $F$ - $H$  пар за счет высокой подвижности  $H$ -центров.

Таблица 2. Расчеты концентрации  $N_F$   $F$ -центров 4,95 эВ (250 нм) и  $N_M$   $M$ -центров 2,78 эВ (445 нм), а также расстояния  $d$  между центрами в кристаллах LiF (1 мм), гамма-облученных при 520 Р/с, 320 К.

Доза, $10^5$ Р	$N_F$ (250 нм) $10^{17}$ см $^{-3}$	$d$ между $F$ - $F$ центр. нм	Доза, $10^5$ Р	$N_M$ (445 нм) $10^{16}$ см $^{-3}$	$d$ между $M$ - $M$ центр. нм
0	0	–	8,1	0,64	54,3
0,9	0,97	21,7	9,9	1,14	44,8
1,8	1,33	19,5	18	1,61	40,0
2,7	1,63	18,2	37	2,24	35,8
3,6	1,97	17,2	55	2,92	32,9
4,5	2,25	16,4	75	3,71	30,4
5,4	2,26	16,3	93	5,69	26,4
6,3	2,74	15,4	110	6,67	25,1
7,3	3,33	14,5	200	9,64	22,2

## 2.3 Обсуждение механизмов образования М- центров и наночастиц

### Li в кристаллической структуре LiF

Согласно [12] значительный рост интенсивности оптических 4f- переходов и их расщепление на подуровни с изменяющимся зазором в парных центрах примесных ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$  происходит в результате когерентного взаимодействия при их сближении на субнанометровые расстояния.

В случае LiF значительный рост интенсивности оптических переходов F и  $F_2$  центров в интервале D от 3 до 4 с последующим расщеплением, возрастающим с дозой облучения до 100 нм, также можно объяснить когерентным взаимодействием при сближении соседних центров в наномасштабе, поскольку волновая функция электрона в F-центре принадлежит 1s –состоянию и сила осциллятора перехода порядка единицы. Однако, следует отметить, что оптические плотности выше 3 и ширины линий менее 10 нм нетипичны для электронных переходов даже с переносом заряда. Поскольку появление этих интенсивных резонансов совпадает по дозе с образованием наноразмерных коллоидных частиц Li в кристаллической решетке LiF, то представляется уместным применить теоретические механизмы для оптического отклика металлических наночастиц в диэлектрической среде [1, 13].

Сильная оптическая экстинкция  $\varepsilon$  (сумма поглощения и рассеяния) металлических наночастиц обусловлена поверхностными плазмонами –

коллективными возбуждениями свободных электронов с характеристической электромагнитной частотой  $\omega_{sp}$ , зависящей от размеров и формы. Существуют два типа поверхностных плазмонов: 1) локализованные плазмонные резонансы связаны с поглощением или рассеянием падающего света осциллирующими электрическими диполями внутри металлической наночастицы; 2) поверхностные плазмонные поляритоны распространяются вдоль металлической поверхности на некоторое расстояние от места возникновения как по волноводу.

Согласно теории Ми в квазистатическом пределе диаметр наночастицы  $2R > 0,05\lambda$ , расчет спектра экстинкции невзаимодействующих сферических наночастиц Al показывает, что с ростом размера от 5 до 10 нм экстинкция на единицу объема уменьшается как по амплитуде, так и по энергии, а при 20 нм наблюдается расщепление пика на две слабые компоненты [1]. В случае наночастиц Au в коллоидном водном растворе наблюдается другая картина. Сначала оптическая плотность полосы растет при увеличении размеров наночастиц от 1 до 40 нм, когда поглощение доминирует над рассеянием, а затем она снижается при росте размеров от 40 до 80 нм, когда рассеяние доминирует. При этом тоже происходит низкочастотный сдвиг полосы. Анизотропные наночастицы (стержни или тригональные призмы) характеризуются продольным и поперечным плазмонами в соответствии с аспектом  $a/b$  и большим низкочастотным сдвигом [1]. Единственный эксперимент с наночастицами меди 10 нм, растворенными в органических

растворителях, хорошо подтвердил теорию Ми – наблюдался низкочастотный сдвиг резонанса и уменьшение его амплитуды при уменьшении  $\epsilon_d$  растворителя от 10 до 3 [13]. Практическое применение наночастиц металлов основано на этом свойстве изменять частоту плазмона в зависимости от адсорбирующих анионов, или лигандов, например сильный хемисорбант – тиол, ускоряет релаксацию плазмона, что приводит к уширению плазмонного пика.

Таким образом, согласно теории Ми-Ганса и экспериментов с наночастицами меди в воде длина волны продольного плазмонного резонанса увеличивается с ростом аспекта цилиндрического наностержня (его длины), а поперечный плазмонный резонанс наоборот смещается в УФ-сторону [1,13]. Следовательно, применяя это к полученным нами оптическим спектрам поглощения облученного LiF содержащего наночастицы и нанодвойники, в момент расщепления полосы оптического поглощения пары  $F_n$ - центров они изменяют сферическую форму на эллипс, аспект  $a/b$  которого растет с дозой. Тогда смещения резонансов обусловлены тем, что наночастицы  $Li_n$  или  $F_n$  принимают форму наностержней разной длины. Если принять  $l \sim 0,1\lambda/\pi\sqrt{\epsilon_d}$  [1], то полосе 210 нм соответствует плоская наночастица  $Li_5$  размером  $l \sim 5$  нм.

Можно предложить следующий механизм образования наночастиц лития при гамма облучении кристаллов LiF. За стадией накопления одиночных (не взаимодействующих) F-центров до дозы  $7 \cdot 10^5$  Р наступает

следующая стадия их сильного взаимодействия в ближнем поле, что приводит к расщеплению полосы 250 нм на дублет с асимметричными компонентами, разделенными областью нулевого поглощения (фотонная щель), которая увеличивается до дозы  $10^7$  Р. В случае полосы 445 нм, связанной с одиночными  $F_2$ -центрами, при дозе  $2 \cdot 10^7$  Р начинается ее асимметричное расщепление на триплет тоже в результате сильных взаимодействий между близкими центрами. На границах двойников [4] образуются наночастицы  $Li_5$  на месте  $F_4$  агрегатов, а нулевое поглощение обусловлено конфайнментом (захватом) электронов в них.

## **III. ЭНЕРГИЯ, ПОГЛОЩЕННАЯ ТЕЛОМ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ**

При оценке радиационного воздействия излучения на твердое тело констатируется изменение какого-либо свойства или ряда свойств тела, соответствующее определенной степени воздействия излучения. Степень воздействия излучения на твердое тело устанавливается дозиметрией. Существует несколько методов определения степени воздействия излучения или дозы, используемых в настоящее время в дозиметрии. Разные методы определения дозы и ее единиц основаны на различных физических процессах, например на ионизации или энерговыделении. Однако в определении понятия дозы не существует единого мнения. Следует полагать, что расхождение экспериментальных результатов в значительной мере обуславливается этими обстоятельствами. Поэтому вопрос определения степени воздействия излучений на твердое тело является практически важным и своевременным.

Термин доза применяется для описания степени взаимодействия излучения с материалом. Его применяют как для описания поля излучения, в котором находится материал, так и энергии, поглощенной образцом во время экспозиции. По предложению Международной комиссии по радиологическим единицам следует различать экспозиционную дозу, которая является мерой поля излучения, где находится образец, и поглощенную дозу, определяемую энергией, поглощенной образцом. Этой терминологии придерживаются в биологии и медицине, желательно ее распространить и на материаловедение.

Под понятием дозы будем понимать количество энергии, получаемой единицей массы вещества. Поток излучения, т. е. число частиц или  $\gamma$ -квантов, проходящих через единицу поверхности в единицу времени, определяет мощность дозы. Произведение величин потока излучения и энергии частиц или  $\gamma$ -квантов есть величина энергии, переносимая излучением в единицу времени. Мощность дозы, полученная за определенный промежуток времени, характеризует интегральную мощность дозы или просто полученную дозу. Доза, и мощность дозы могут быть измерены соответствующим детектором.

Количество излучения выражается в рентгенах (р). Рентген определяется по плотности ионизации воздуха излучением. Эта единица используется для выражения доз  $\gamma$  или рентгеновского излучения. Рентген — это количество рентгеновского или  $\gamma$  - излучения, создающее в результате ионизации одну единицу CGSE заряда одного знака, т. е.  $2 \cdot 10^9$  пар ионов в  $1 \text{ см}^3$  сухого воздуха, взятого при нормальных условиях. Доза, выраженная в рентгенах, не дает точного представления о величине энергии, полученной телом при облучении.

Физический эквивалент рентгена (фэр) используется для определения количества поглощенной энергии излучения не в воздухе, а в тканях организмов. Эта единица применима к любому виду излучения. Физический эквивалент рентгена — это доза излучения, которая при поглощении в ткани выделяет 93 эрг на 1 г ткани.

В качестве единицы дозы излучения при оценке степени радиационного воздействия на твердые тела принята единица, названная радом (рд). Эта единица поглощенной дозы определяется дозой, соответствующей 100 эрг энергии, поглощенной 1г облучаемого материала. Такое количество поглощенной материалом энергии примерно эквивалентно 1 р при облучении рентгеновыми или  $\gamma$  лучами или же облучению потоком тепловых нейтронов  $10^9$  нейтр/см<sup>2</sup>•сек ,сопровождаемых быстрыми нейтронами и  $\gamma$  - излучением из реактора.

Поглощенная доза определяет энергию, запасенную образцом в поле излучения, независимо от природы последнего, поэтому для измерения этой энергии можно применить одну и ту же единицу. Изменение свойств облучаемых материалов можно затем связать с поглощенной дозой и интенсивностью облучения. Во многих исследованиях изменение свойств связывают с экспозиционной дозой. Учитывая, что зависимость свойств ионных структур от поглощенной дозы еще недостаточно изучена, мы приводим в этой работе результаты исследований этих свойств в зависимости от экспозиционной дозы. Заметим, что имеются экспериментальные данные, которые устанавливают связь между запасенной в образце энергией и изменением структурно чувствительных свойств кристаллов.

Трудности измерения поглощенной дозы также наталкивают на поиски связи радиационных эффектов с экспозиционной дозой. В большинстве случаев радиационные повреждения определяет общая поглощенная энергия. Поэтому поглощенная доза является важным

параметром, необходимым для оценки устойчивости материала к действию излучения независимо от его природы. Поглощенная доза рассчитывается на единицу мощности излучения для каждого элемента, входящего в химическое соединение, и затем определяется общая поглощенная доза для данного материала в данном поле излучения путем линейных пересчетов с учетом доли каждого элемента.

Поглощенная доза электромагнитного излучения в радах в материале любого известного состава определяется через экспозиционную дозу и энергетические коэффициенты поглощения для каждого элемента соединения. Эффективность поглощения энергии  $\gamma$  - лучей материалом определяется не массовым, а только энергетическим коэффициентом поглощения, т.е. включением только части энергии фотонов, действительно поглощенной в образце. В данном случае из энергии, переносимой излучением, исключается энергия, рассеянная при флуоресценции, аннигиляции и проч. Выражая энергетический коэффициент поглощения  $\mu_{en}$  в  $\text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , приближенно определяют величину  $(\mu_{en})_T$  для облучаемого химического соединения или смеси соединений таким образом:

$$(\mu_{en})_m = \sum_i f_i (\mu_{en})_i \quad (\text{П1.1})$$

где  $f_i$  и  $(\mu_{en})_i$  — соответственно вес фракции и энергетический коэффициент поглощения  $i$ -й составляющей. Экспозиционная доза в 1 р в воздухе приводит к поглощению 87,7 эрг на 1г воздуха. Энергия, необходимая для образования

одной пары ионов, составляет 34 эв, что соответствует 0,877 рд.. При 1 р экспозиционной дозы доза (D), поглощенная химическим соединением, составляет

$$D = D_{\text{возд}} (\mu_{\text{en}})_m / (\mu_{\text{en}})_{\text{возд}} = 0,877 (\mu_{\text{en}})_m / (\mu_{\text{en}})_{\text{возд}} \text{ рд} \quad (\text{П1.2})$$

Из выражений (П1.1 ) и (П1.2 ) получаем

$$D_m = 0,877 \sum_i f_i (\mu_{\text{en}})_m / (\mu_{\text{en}})_{\text{возд}} = \sum f_i D_i \quad (\text{П1.3})$$

Для одной и той же экспозиционной дозы в рентгенах поглощенная доза получается различной, зависит от состава материала и энергии фотона.

Из выражения (П1.2) следует, что при неизменной экспозиционной дозе соотношение между поглощенными дозами в двух различных материалах равняется отношению энергетических коэффициентов поглощения. Это соотношение позволяет удобно пересчитывать величины поглощенной дозы при помощи химических дозиметров.

Электронный пучок характеризуется плотностью тока в пучке и энергией электронов. Поглощенная энергия определяется как произведение величины средней потери энергии одним электроном, умноженной на число электронов. Средняя потеря энергии электроном при прохождении через вещество зависит от начальной энергии электрона, химического состава материала и размеров образца.

При облучении электронами рассматривают три случая; 1) толщина образца много больше длины свободного пробега электронов, поэтому все электроны, вошедшие в образец, поглощаются в нем; 2) толщина образца мала по сравнению с длиной пробега электронов, поэтому пучок электронов проходит образец с малым ослаблением и рассеянием; 3) толщина образца такова, что поглощенная доза входа равняется поглощенной дозе на выходе.

При большой толщине образца энергия электронного пучка полностью передается поглотителю. В таком случае средняя поглощенная доза  $D$  равна

$$D = \frac{EIt}{P} 10^5 \text{ рд} \quad (\text{П1.4})$$

где  $E$  — энергия электрона, Мэв;  $I$  — ток, мка;  $t$  — экспозиция, сек.;

$P$  — вес образца, г.

В случае больших энергий электронов — от нескольких килоэлектронвольт и выше — должны быть при расчете введены поправки на отражение и рассеяние электронов от поверхности.

Вследствие сильного поглощения электронного пучка в твердых телах создается большая неравномерность поглощенной дозы по пути пучка, что затрудняет сопоставление величины радиационных эффектов с поглощенной энергией.

Если толщина образца значительно меньше длины свободного пробега электронов, тогда энергия электронов уменьшается незначительно, а распределение поглощенной дозы внутри образца оказывается близким к

равномерному. Величина поглощенной дозы вычисляется следующим образом:

$$D = \Delta E I_a t 10^5 / x \rho \quad (\text{П1.5})$$

где  $\Delta E$  - средняя энергия, теряемая одним электроном, Мэв;

$I_a$  - плотность тока пучка, ма/см<sup>2</sup>;  $t$  — время облучения, сек;

$x$  — толщина образца, г/см<sup>2</sup>.

Если потеря энергии электронами составляет  $-\frac{dE}{dx}$ , то

$$D = -\frac{dE}{dx} I_a t 10^5 \rho = e D I_a t \rho,$$

где

$$e D = \left( -\frac{dE}{dx} \right) 10^5,$$

потеря энергии электроном (в радах) при  $I_a = 1$  ма/см<sup>2</sup> и

Для толстых образцов вследствие многократного рассеяния действительная длина пути электрона гораздо больше толщины образца.

В тонких образцах величина поглощенной энергии приблизительно

равняется  $\Delta E = x \left( -\frac{dE}{dx} \right)$

Для химических соединений и их смесей величина потери энергии электроном определяется как сумма потерь на отдельных химических элементах пропорционально их весовой доли в соединении, т. е.

$$\left( -\frac{dE}{dx} \right)_m = \sum_i f_i \left( -\frac{dE}{dx} \right)_i \quad (\text{П1.6})$$

где индексы  $m$  и  $i$  относятся к материалу и отдельным его  $i$ -м составляющим. Соответственно

$$eD_m = \sum f_i eD_i \quad \text{и} \quad D = I_a t \sum f_i eD_i \rho d \quad (\text{П1.7})$$

В приведенных расчетах не учтена вторичная электронная эмиссия, уносящая из объема значительную энергию.

Для электронов определенной энергии максимальное поглощение происходит на определенной глубине. С учетом этого выбирают толщину образца таким образом, чтобы поглощенная доза на входе равнялась поглощенной дозе на выходе из образца. В таком случае уменьшаются непроизводительные потери энергии электронов и достигается наименьшая неравномерность поглощенной дозы при максимальной толщине образца.

Распределение поглощенной дозы по толщине образца и боковым направлениям от оси пучка зависит от рассеяния электронов. Равномерное распределение поглощенной энергии по поперечному сечению образца можно обеспечить путем изменения положения образца по отношению к лучу в процессе облучения.

Для определения поглощенной дозы при облучении нейтронами также необходимо учитывать химический состав облучаемого материала и распределение нейтронов по энергиям.

При облучении быстрыми нейтронами происходят упругие столкновения с ядрами, а при облучении медленными — захват нейтронов и другие ядерные реакции. В толстых мишенях при рассеянии нейтронов нужно учитывать многократное рассеяние, затрудняющее математическое

описание процессов и приводящее к неравномерному распределению поглощенной дозы. В образцах толщиной 1—2 см для нейтронов с энергией 0,1—1 Мэв допустимо учитывать только однократное рассеяние.

Наиболее проста задача определения поглощенной дозы при прохождении моноэнергетического пучка нейтронов небольших энергий через образец, толщина которого сравнима с длиной свободного пробега нейтронов. Энергия поглощается вследствие упругих однократных соударений большей частицы нейтронов с ядрами мишени.

Величина

$$D_m(E) = 0,01 \sum_i n_i^0 \sigma_i K_i E'$$

где  $n_i^0$  — число атомов элемента с номером  $i$  на 1 г материала;

$\sigma_i$  — поперечное сечение при упругих соударениях, см<sup>2</sup>/атом;

$K_i$  — средняя энергия нейтрона, передаваемая атому типа  $i$

при одном упругом соударении;  $E'$  — начальная энергия нейтрона, эрг.

Если  $f_i$  — весовая доля  $i$ -й составляющей материалов,  $n_i$  — атомов на 1 г  $i$ -й составляющей, то  $f_i n_i = n_i^0$  и приведенная формула преобразуется следующим образом:

$$D_m(E) = \sum f_i D_i \rho \cdot \text{см}^2/\text{нейтр} \quad (\text{П1.8})$$

или

$$D_i(E) = 1,95 \cdot 10^{-8} E(\sigma_i)/(1+A_i)^2 \quad (\text{П1.9})$$

Здесь  $E$  выражена в мегаэлектронвольтах,  $\sigma_i$  — в барнах,  $A_i$  — атомный номер  $i$ -й составляющей.

Большие трудности вычисления поглощенной дозы встречаются при определении поглощенной энергии, когда имеется набор энергий нейтронов. Пусть  $N_s(E) dE$  определяет долю быстрых нейтронов в спектре в диапазоне  $E$  и  $E + dE$ . При распределении  $S$  нейтронов по энергиям  $N_s(E)$  равняется дифференциальной величине  $\frac{1}{N} \cdot \frac{dn}{dE}$  где  $N$  — общее число нейтронов, которое нормируется таким образом, что его интеграл в границах от минимума энергии до ее максимума равняется единице. Для 1-го элемента в соединении средняя энергия, поглощенная на единицу нейтронного потока, равна

$$s\bar{D}_i = \int_{E_{\max}}^{E_{\min}} N_s(E) D_i(E) dE \quad (\text{П1.10})$$

При известных значениях  $N_s(E)$  и  $D_i(E)$  величина определяется графическим интегрированием.

Пусть поток состоит из нейтронов, имеющих энергию выше некоторой пороговой  $E_0$ . Тогда  $s\bar{D}_i(E_0)$  определяется следующим образом:

$$s\bar{D}_i(E_0) = \frac{\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} N_s(E) D_i(E) dE}{\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} N_s(E) dE} \quad (\text{П1.11})$$

Величина  $s\bar{D}_i(E_0)$  равняется поглощенной энергии; она обусловлена только теми нейтронами, энергия которых выше пороговой. Поглощенная

доза на единицу нейтронного потока с энергиями выше  $E_0$  в материале, содержащем несколько элементов, определяется следующим образом:

$$\bar{D}_i(E_0) = \sum f_i D_i(E_0) \quad (\text{П1.12})$$

При этом 99,90 и 55% поглощенной дозы получается от нейтронов с энергиями свыше 0,01; 0,1 и 1 МэВ.

## П2. ПОГЛОЩЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО И $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЙ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЛЯХ

Поглощение рентгеновых и  $\gamma$  - лучей зависит от энергии кванта излучения и природы поглотителя. Это излучение, проходя через вещество, поглощается и рассеивается. В результате этих двух процессов его интенсивность на выходе из поглотителя ослабляется. Коэффициент ослабления излучения равняется сумме коэффициентов поглощения и рассеяния. Коэффициент линейного ослабления  $\mu$  определяется экспоненциальным законом

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (\text{П2.1})$$

где  $d$  — толщина слоя поглотителя;

$I_0$  — интенсивность излучения перед поглощением  $I$  и интенсивность излучения после поглощения. Коэффициент линейного ослабления состоит из четырех частей

$$\mu = \tau + \sigma + \pi + \eta \quad (\text{П2.2})$$

Величина коэффициента собственно фотоэлектрического поглощения, рассчитанного на один атом ( $\tau_a$ ), зависит от третьей степени длины волны и четвертой степени заряда ядра  $Z$ , т. е.

$$\tau_a = KZ^4\lambda^3 \quad (\text{П2.3})$$

где  $K$  — постоянная в некотором интервале длин волн. Она испытывает скачкообразное изменение при различных критических напряжениях, соответствующих различным уровням энергии электронных оболочек внутри атома. Коэффициент рассеяния  $\sigma$  также состоит из двух существенно различных частей. При малых энергиях квантов происходит так называемое классическое рассеяние без изменения длины волны.

Этот процесс описывается соотношением

$$\sigma_0/\rho = 0,4 \cdot \frac{Z}{A} \quad (\text{П2.4})$$

где  $\sigma_0/\rho$  — массовый коэффициент рассеяния;

При увеличении энергии падающего излучения происходит комптоновское рассеяние, в результате которого длина волны рассеянного излучения увеличивается. Квант излучения с частотой  $\nu$ , взаимодействуя с электроном, теряет при этом часть энергии, передавая ее электрону.

Увеличение длины волны при рассеянии не зависит от длины волны падающего излучения и приближение выражается уравнением

$$\Delta\lambda = 0,024(1 - \cos\varphi) \frac{1}{A} \quad (\text{П2.5})$$

где  $\varphi$  — угол рассеяния.

Теория и эксперимент показывают, что величина коэффициента  $\sigma$  для жестких лучей значительно отклоняется от классического значения, даваемого формулой (П2.4).

Величину этого отклонения приближенно можно получить из формулы

$$\sigma/\rho = p \cdot \sigma_0/\rho \quad (\text{П2.6})$$

где  $p$  — множитель, имеющий величину меньше единицы и зависящий от длины волны.

Если величина кванта энергии больше  $2m_0c^2$ , где  $m_0$  — масса покоя электрона и  $c$  — скорость света, т. е. величина кванта больше 1,02 Мэв, то тогда выступает третий фактор поглощения, роль которого возрастает с увеличением атомного номера элемента и величины энергии кванта излучения  $h\nu$ . Последний вблизи ядра атома может породить частицы — позитрон и электрон, затрачивая свою энергию целиком. Это дополнительное поглощение характеризуется коэффициентом  $\pi$  и возможно только при условии, когда  $h\nu > 2 \cdot 0,51$  Мэв. Коэффициент поглощения  $\pi$ , обусловленный процессом образования пар при  $\frac{h\nu}{m_0c^2} \geq 1$

и рассчитанный на один атом, приближенно дается формулой

$$\pi_a = \frac{r_0}{137} Z \left( 3,1 \ln \frac{2h\nu}{m_0c^2} - 8,1 \right) \quad (\text{П2.7})$$

где  $r_0$  — радиус электрона.

Фотоэлектрическое поглощение играет большую роль для длинноволновой части спектра при небольших энергиях. Образование пар наблюдается в области более высоких значений энергии излучения. В области энергии от 0,5 до 5 МэВ ослабление интенсивности излучения главным образом обуславливается рассеянием  $\sigma$ .

При высоком значении энергии излучения возможны ядерные процессы, обуславливающие четвертую компоненту коэффициента поглощения  $\eta$ .

Взаимодействие излучения с веществом является взаимодействием фотонов с электронами и атомами вещества. Поэтому часто рассчитывают взаимодействие на один электрон. Коэффициент поглощения, рассчитанный на один электрон, не зависит от плотности вещества и физического и химического состояния вещества. Электронный коэффициент поглощения определяется условием

$$\mu/\rho \cdot \frac{A}{N} \cdot \frac{1}{Z};$$

так как этот коэффициент имеет размерность площади, то его называют также поперечным сечением.

На рис. П2.1 приведена зависимость  $\lg I/I_0$ , где  $I_0$  и  $I$  — падающая и проходящая интенсивности неоднородного рентгеновского излучения с эффективной длиной волны  $\lambda_{\text{эфф}} = 0,22 A^0$ , от толщины поглощающего слоя ионного кристалла. С увеличением толщины слоя поглотителя уменьшается наклон кривых, а следовательно, и величина линейного коэффициента

поглощения. Это происходит вследствие возрастающей фильтрации лучей от более мягких компонент самим поглотителем и является следствием уменьшения эффективной длины волны рентгеновых лучей. При этом с толщиной слоя кристалла увеличивается монохроматичность рентгеновых лучей.

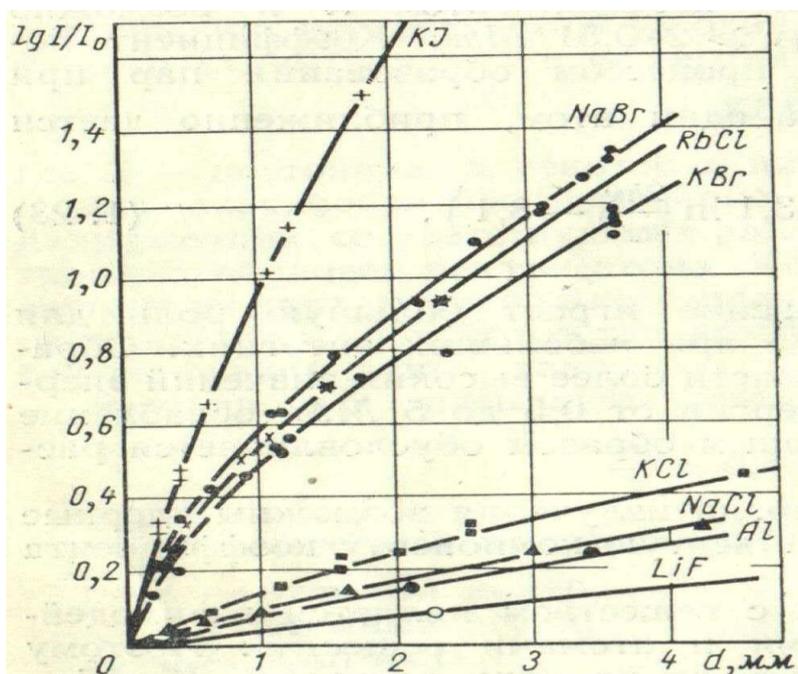


Рис.П2.1 Зависимость  $\lg I/I_0$  от толщины поглощающего слоя  $d$  щелочно-галогидного кристалла.

Для одноатомных веществ массовый коэффициент  $\mu/\rho$  поглощения рентгеновых лучей с длиной  $\lambda$  определяется условием

$$\mu/\rho = 1,95 \cdot 10^{-2} \cdot \lambda_K^{2,3} \cdot Z^{2,58} \quad (\text{П2.8})$$

где  $\lambda_K$  – длина волны;  $K$  – граница поглощения, при которой происходит резкий скачок поглощения на электронах  $K$ - слоя атома.

Для коэффициента поглощения двухатомных веществ получено

условие 
$$\mu/\rho = 1,95 \cdot 10^{-2} \cdot \lambda^{2,8} \cdot C \quad (\text{П2.9})$$

где 
$$C = \frac{A_1 Z_1^{2,58} + A_2 Z_2^{2,58}}{A_1 + A_2} \quad (\text{П2.10})$$

$A_1$  и  $A_2$  - атомные веса;  $Z_1$  и  $Z_2$  - порядковые номера элементов, образующих соединение.

В табл. П2.1 приведены линейный и массовый коэффициент поглощения и константа поглощения для кристаллов щелочно-галоидных солей. Коэффициенты ослабления измерены для эффективной длины волны  $\lambda_{\text{эфф}} = 0,22 \text{ \AA}$ .

Из рис. П2.1 и табл. П2.1 следует, что коэффициент поглощения рентгеновых лучей в кристаллах щелочно-галоидных солей изменяется в больших пределах.

Массовый коэффициент поглощения для кристаллов LiF составляет  $0,176 \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  эта величина значительно меньше массового коэффициента ослабления для алюминия. Для кристаллов KJ массовый коэффициент ослабления составляет  $5,11 \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Эта величина сравнима с коэффициентом поглощения для свинца.

Таблица П2.1

**Характеристики поглощения рентгеновых лучей с эффективной длиной волны  $\lambda_{\text{эфф}} = 0,22 \text{ \AA}$  в кристаллах щелочно-галоидных солей**

Соединение	Энергия решетки на пару ионов, эВ	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Молекулярный вес, г/моль	Константа поглощения $C \cdot 10^{-3}$	Коэффициент ослабления	
					Линейный, м см <sup>-1</sup>	Массовый, $\mu/\rho$ см <sup>2</sup> г <sup>-1</sup>

LiF	10,56	2,601	25,94	0,2165	0,438	0,176
LiCl	8,5	2,068	42,397	1,253	-	-
LiBr	8,05	3,464	86,856	9,075	-	-
LiJ	7,51	4,061	133,86	26,65	-	-
NaF	9,46	2,726	41,997	0,3977	-	-
NaCl	7,93	2,18	58,45	1,095	0,83	0,38
NaBr	7,55	3,213	102,91	7,770	6,57	2,03
NaJ	7,07	3,655	149,917	23,60	-	-
KF	8,37	2,481	58,096	1,434	-	-
KCl	7,23	1,989	74,553	1,755	1,08	0,545
KBr	6,8	2,726	119,012	7,274	5,87	2,152
KJ	6,4	3,115	166,02	21,94	15,84	5,11
RbF	8,06	2,203	104,48	9,150	-	-
RbCl	6,8	2,762	120,94	8,295	7,03	2,56
RbBr	6,71	3,358	165,396	10,50	-	-
RbJ	6,34	3,438	212,40	21,24	-	-

С возрастанием молекулярного веса щелочно-галоидных соединений коэффициент поглощения рентгеновых лучей увеличивается. В ряду щелочно-галоидных соединений коэффициент поглощения рентгеновых лучей уменьшается с увеличением энергии решетки

Рентгеновы и  $\gamma$ -лучи испытывают малое взаимодействие с ядрами, и их взаимодействие с веществом происходит главным образом через освобождаемые ими электроны. Поэтому смещенные атомы распределяются более равномерно по всему объему тела, чем при бомбардировке электронами. Энергия кванта, необходимая для смещения атома из узла решетки, определяется энергией фото- или комптоновских электронов и поэтому может вычисляться приближенно по формуле для энергии электронов, приведенной, далее.

### ПЗ. ЦЕНТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ

Различают два вида поглощения света в кристаллах щелочно-галоидных солей — собственное и добавочное оптическое. Собственное оптическое поглощение лежит в ультрафиолетовой области и обусловлено поглощением кванта света возбужденным ионом галоида. Спектры собственного поглощения кристаллов имеют резко очерченный длинноволновый край и один или несколько максимумов, обладающих в ряде случаев мультиплетной структурой. Коэффициенты поглощения в максимуме собственного поглощения очень велики и достигают  $(10^5-10^6)$  см<sup>-1</sup>.

Добавочное оптическое поглощение вызывается центрами окрашивания, т. е. электронами или дырками, локализованными на дефектах решетки. Следовательно, методы изучения центров окрашивания являются также методами изучения природы дефектов, их образования и взаимодействия друг с другом.

Изучение центров окрашивания в щелочно-галоидных кристаллах имеет прикладное значение в ядерной технике, в технике фото и термоэлектронных катодов, кристаллофосфоров, фотоэмульсий, кристаллических счетчиков, полупроводниковых и оптических приборов, радиационных дозиметров и др. Центры поглощения разделяются на электронные и дырочные. К электронным центрам относятся F, F', R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, M и N - центры, к дырочным - U<sub>1</sub>, U<sub>2</sub>, U<sub>3</sub>, U<sub>4</sub> и H - центры.

Структуру основных названных центров поглощения нельзя считать точно установленной. Модельно F-центр может быть представлен в трех вариантах, соответствующих гипотезам де - Бура, Гильша – Поля - Френкеля и Варли (Varley) . Общепринятой моделью F-центра, по-видимому, является модуль де - Бура, согласно которой этот центр представляет собой электрон, захваченный анионной вакансией. По мнению Варли, центры могут иметь две модификации, F-центр может быть образован электроном, локализованным на

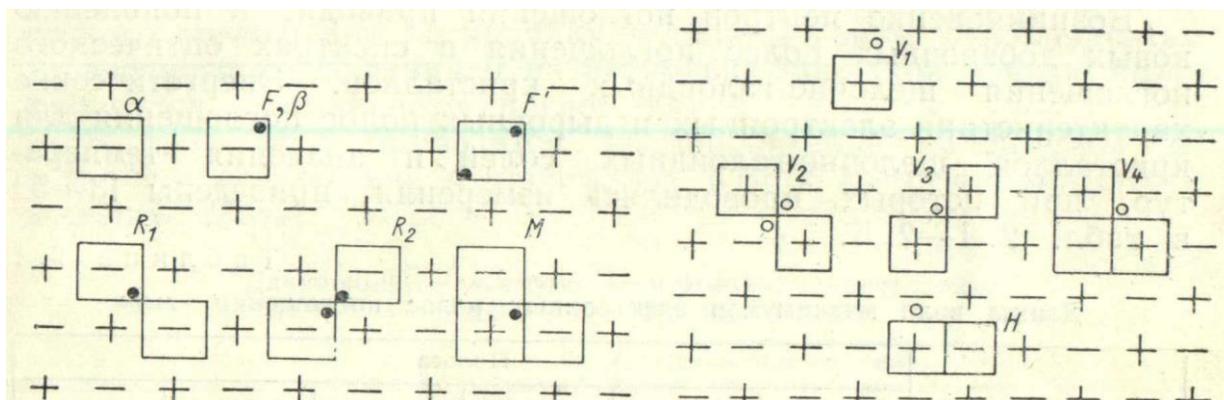


Рис.П3.1 Модели электронных центров поглощения:

● – электрон; □ – вакансия

Рис.П3.2 Модели дырочных центров по Зейтцу:

○ – дырка ; □ – вакансия

вакантном анионном узле, и электроном, локализованным на вакантном анионном узле, занятом атомом металла. На рис. П3.1—П3.3 приведены наиболее распространенные модели электронных и дырочных центров поглощения в щелочно-галогидных кристаллах.

Экспериментальным подтверждением модели F - центра, предложенной де - Буром, являются измерения электронного парамагнитного резонанса. Эти измерения привели к выводу, что электрон взаимодействует не только с

шестью ближайшими катионами, но также и с двенадцатью ближайшими анионами.

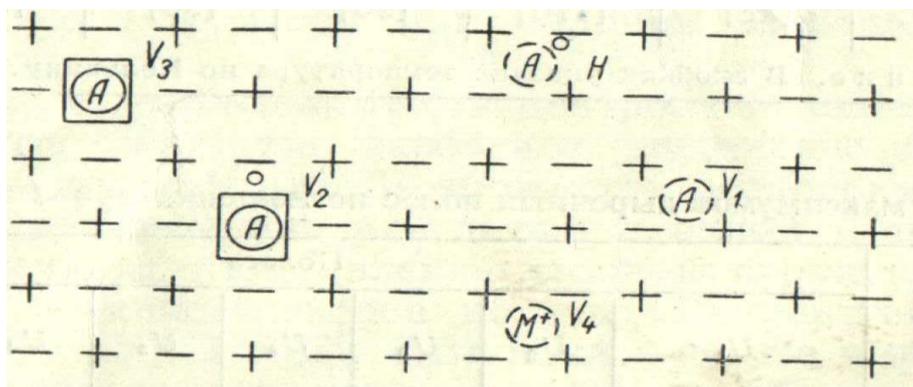


Рис.ПЗ.3 Модели  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_4$  и H – центров по Варли:

○ – положительная дырка;  $M^+$  (в пунктирном кружке) – между узелный ион металла; A (в пунктирном кружке) – атом галоида; □ – вакантный катионный или анионный узел

После замены  $K^{41}$  на  $K^{39}$  в KCl наблюдалось предсказанное теорией расщепление резонансной линии, возникающей вследствие взаимодействия электрона F-центра с ядерными спинами соседних ионов. Взаимодействие электрона F-центра с ближайшими соседними ионами показано в работе Этцеля (Etzel). Электронные центры поглощения при известных условиях могут отдать избыточный электрон, поэтому они являются донорами электронов, а дырочные центры - акцепторами.

С химической точки зрения F-центр можно рассматривать как атом щелочного металла, образованный в результате перехода электрона к иону натрия  $Na^+ + e \rightarrow Na$ , а U-центр — как атом галоида, образованный по схеме



Возникновение центров поглощения приводит к появлению новых добавочных полос поглощения в спектрах оптического поглощения щелочно-галогидных кристаллов. Энергетические характеристики электронных и дырочных полос поглощения для кристаллов щелочно-галогидных солей и значения температур, при которых проводились измерения, приведены в табл. ПЗ.1 - ПЗ.5 .

Таблица ПЗ.1

**Длины волн максимумов электронных полос поглощения, мкм**

Соединение	ПОЛОСА					
	F	F'	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	M	N
NaCl	454 [20]	510 [140]	540 [90]	595 [90]	710 [90]	- -
KCl	540 [28]	750 [170]	680 [комн]	730 [комн]	820 [комн]	980 [80]
KBr	602 [28]	700 [170]	730 [90]	790 [90]	895 [90]	1090 [комн]

Примечание. В скобках указана температура по Кельвину.

Таблица ПЗ.2

**Длины волн максимумов дырочных полос поглощения при t=90° К, мкм**

Соединение	полоса							
	U <sub>1</sub>	U <sub>2</sub>	U <sub>3</sub>	U <sub>4</sub>	U <sub>5</sub>	U <sub>6</sub>	U <sub>7</sub>	H
NaCl	345	223*	210*	-	-	-	-	330
KCl	356-360	230*	210	254	200	334	300	347
KBr	410-416	265	231	275	202	362	308	380

\* при комнатной температуре

Из всех дырочных центров при комнатной температуре наблюдаются только  $U_2$  и  $U_3$ -центры. В ультрафиолетовой области спектра имеются  $\alpha$ - и  $\beta$ -полосы поглощения.  $\alpha$ -Полоса, лежащая на длинноволновой ветви первой полосы собственного поглощения кристалла, обладающего высокой концентрацией вакантных галоидных узлов, вероятно, возникает вследствие образования экситона по соседству с вакантным галоидным узлом. Наблюдаемая в спектре кристаллов, имеющих высокую концентрацию F-центров  $\beta$ -полоса также лежит на длинноволновой ветви полосы собственного поглощения. Предполагается, что она возникает в результате образования экситона по соседству с F-центром. В обоих случаях экситоны локализованы на дефектах решетки, следовательно, связанные с ними коэффициенты оптического поглощения по порядку величины равны коэффициентам добавочного поглощения и на несколько порядков меньше, коэффициентов собственного поглощения.

В табл. ПЗ.3 приводится местоположение максимумов  $\alpha$ - и  $\beta$ -полос поглощения в кристаллах KBr и KJ при температуре жидкого азота.

Таблица ПЗ.3

**Длины волн максимумов  $\alpha$ - и  $\beta$ -полос в кристаллах KBr и KJ, мкм**

Соединение	Максимумов первой основной полосы	Положение максимумов	
		$\alpha$	$\beta$
KBr	187	202	193
KJ	211	238	286

Установлено, что  $\beta$ -полоса появляется и исчезает вместе с F-полосой;  $\alpha$ -полоса образуется в результате распада F-полосы одновременно с F'-полосой при наличии свободных анионных вакансий.

Возможно, что большая часть центров поглощения представляет основное, наиболее вероятное энергетическое состояние электрона или дырки в них. Возможность нескольких энергетических состояний электрона или дырки в одном и том же центре поглощения приводит к появлению «тонкой» структуры отдельных полос. Исследование спектров поглощения рентгенизированных кристаллов LiF, NaCl, KCl, KBr показало, что в области между F- и M-полосами расположено шесть полос, образованных R-центрами. При некоторых оптических воздействиях эти полосы одновременно усиливаются или ослабляются. Положение максимумов R-полос поглощения при комнатной температуре приведено в табл. ПЗ.4.

Таблица ПЗ.4

Полосы поглощения	LiF		NaCl		KCl		KBr	
	Ммк	эВ	ммк	эВ	ммк	эВ	ммк	ЭВ
R $\alpha$ .....	408	3,02	660	1,87	782	1,56	847	1,46
R $\beta$ .....	377	3,27	620	1,99	738	1,67	795	1,55
R $\gamma$ .....	355	3,47	596	2,07	700	1,76	780	1,58
R $\delta$ .....	338	3,65	872	2,16	671	1,84	741	1,66
R $\epsilon$ .....	315	3,91	552	2,23	635	1,94	704	1,75
R $\xi$ .....	294	4,15	526	2,34	608	2,03	669	1,84

Предполагается, что все шесть R-полос поглощения обусловлены различными электронными переходами в одном и том же центре окраски. Положение максимума каждой полосы (см. табл. ПЗ.1—ПЗ.3) смещается в сторону длинных волн при переходе к кристаллу с меньшей энергией решетки. Это означает, что энергия закрепления электрона в образовавшемся дефекте, определяющем, например, положение R-полосы, уменьшается с уменьшением энергии решетки,

По оптическим свойствам центры окрашивания в аддитивно окрашенных кристаллах не отличаются от центров, образованных под действием ионизирующих излучений, но обладают большей стабильностью и бесследно не исчезают. Путем нагревания кристалла можно F-центры перевести в коллоидальные частички щелочного металла, которые, в свою очередь, могут быть преобразованы в F-центры. В этом состоит особенность аддитивно окрашенных кристаллов, обусловленная отсутствием дырочных центров. Электроны, введенные извне, могут лишь локализоваться, но не рекомбинировать из-за отсутствия в кристаллах дырок.

Механизм преобразования одних центров в другие может ограничиваться либо только электронными процессами, либо он предполагает перемещение ионных вакансий. Примером чисто электронных преобразований может быть превращение F-полосы в F'-полосу. Электрон, освобожденный из F-центра, переходит через зону к другому F-центру, на котором в результате локализации образуется F'-центр .

Преобразование F-полосы в M-полосу является примером более сложных преобразований. В этом случае требуется перемещение ионных вакансий.

Искусственные кристаллы, выращенные из расплавов солей, окрашиваются быстрее, чем естественные, при любом способе окрашивания.

. В одном и том же кристалле одновременно могут присутствовать более устойчивые и менее устойчивые F-центры. Их соотношение определяется концентрацией примесей и дефектов, дозой и жесткостью ионизирующего излучения .

Концентрация F-центров может быть вычислена по формуле Смакулы

$$N_F = 1,28 \cdot 10^{17} \cdot \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \frac{K_m H}{f} \text{ см}^{-3}$$

где

n-показатель преломления для длины волны, соответствующей максимуму F-полосы;

f – сила осциллятора;

H – полуширина F-полосы, эв;

$K_m$ - коэффициент поглощения в максимуме F-полосы,  $\text{см}^{-1}$ .

#### **П4. ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ РЕНТГЕНОВЫМИ И $\gamma$ -ЛУЧАМИ**

Облучение щелочно-галогидных кристаллов рентгеновыми и  $\gamma$ -лучами приводит к появлению новых полос поглощения, сдвинутых в сторону более длинных волн от края собственного поглощения кристалла. Механизм образования центров окрашивания и их структура не зависят от вида применявшегося излучения.

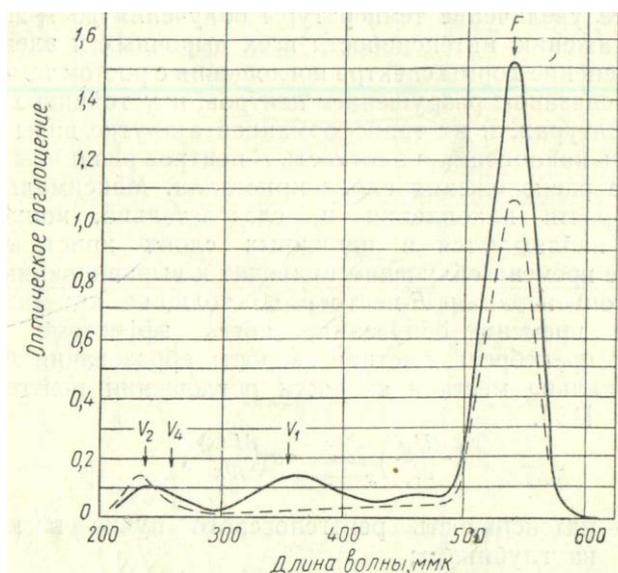


Рис. П4.1. Спектр поглощения кристалла KBr, подвергнутого рентгенизации в течение 20 мин при температуре жидкого азота. Сплошные кривые показывают измерение непосредственно после облучения; пунктирная кривая — измерение после нагревания до температуры твердой углекислоты и охлаждения до температуры жидкого азота.

Распределение центров окрашивания по кристаллу, скорость их образования и устойчивость связаны с коэффициентами поглощения и рассеяния излучения в кристалле, энергетическими характеристиками частиц или квантов и др. Поэтому целесообразно отдельное рассмотрение случаев окрашивания под действием электромагнитного и некоторых корпускулярных видов излучения. В опытах по окрашиванию кристаллов рентгеновыми лучами были установлены основные закономерности

процессов окрашивания и обесцвечивания щелочно-галогидных кристаллов. На рис.П4.1 показан спектр поглощения кристалла КВг, подвергнутого рентгенизации в течение 20 мин при температуре жидкого азота. В этом спектре идентифицированы дырочные  $V_2$ ,  $V_4$  и  $V_1$ -центры и электронные F-центры. Нагревание этого же кристалла до температуры твердой углекислоты разрушает  $V_4$  и  $V_1$ -центры и усиливает полосу  $V_2$ .

На рис. П4.2 изображен спектр поглощения кристаллов КС1, облученных рентгеновыми лучами при температурах  $-180$ ,  $-130$ ,  $-80$ ,  $-40$ ,  $+20^\circ\text{C}$ .

Облучение при температуре жидкого азота приводит к образованию полос  $V_2$ ,  $V_4$ , V, K, F и F' в порядке возрастающих длин волн. Увеличение температур облучения до  $-40^\circ\text{C}$  сопровождается появлением  $V_3$ -полосы и исчезновением  $V_4$ ,  $V_1$  и F'-полос. При этом интенсивность полосы увеличивается почти в два раза. Дальнейшее увеличение температуры облучения до  $+20^\circ\text{C}$  приводит к снижению интенсивности всех дырочных и электронных полос. Изменение формы спектра поглощения с ростом температуры облучения связано с разрушением центров, неустойчивых при данных температурах, и их трансформацией в другие виды центров.

Скорость накопления и плотность F-центров различны в разных по глубине расположения слоях кристалла. Максимальные значения скорости накопления и, следовательно, концентрации F-центров наблюдаются в наружных слоях кристалла. Увеличение времени облучения приводит к выравниванию распределения концентрации F-центров по толщине кристалла. При небольшом времени облучения, когда эффектами насыщения можно

пренебречь, местная скорость образования F-центров пропорциональна местной скорости поглощения рентгеновского излучения.

$$\left(\frac{dU_F}{dt}\right)_{x=a} = -a \frac{dI(x)}{dx}$$

где  $I(x)$  — интенсивность рентгеновского пучка в кристалле на глубине  $x$ ;

$a$  — постоянная и

$U_F$  — концентрация F-центров в кристалле на глубине  $x$ . Интенсивность

$I(x, \lambda)$  для моноэнергетического пучка с длиной волны  $\lambda$  - на любой глубине проникновения  $x$  дается выражением

$$I(x, \lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\mu x)$$

где  $I_0(\lambda)$  — интенсивность пучка, падающего на поверхность кристалла;

$\mu$  — линейный коэффициент поглощения рентгеновского излучения материалом кристалла.

При значительном времени облучения следует пользоваться экспериментальными данными, так как появляющееся в этом случае насыщение зависит от ряда факторов, трудно поддающихся аналитическому учету. Плотность F-центров, соответствующая состоянию насыщения, зависит от жесткости излучения, интенсивности и температуры облучения и предыстории образца. При изучении закономерностей окрашивания синтетических кристаллов KCl обнаружено влияние температуры облучения на момент достижения насыщения.

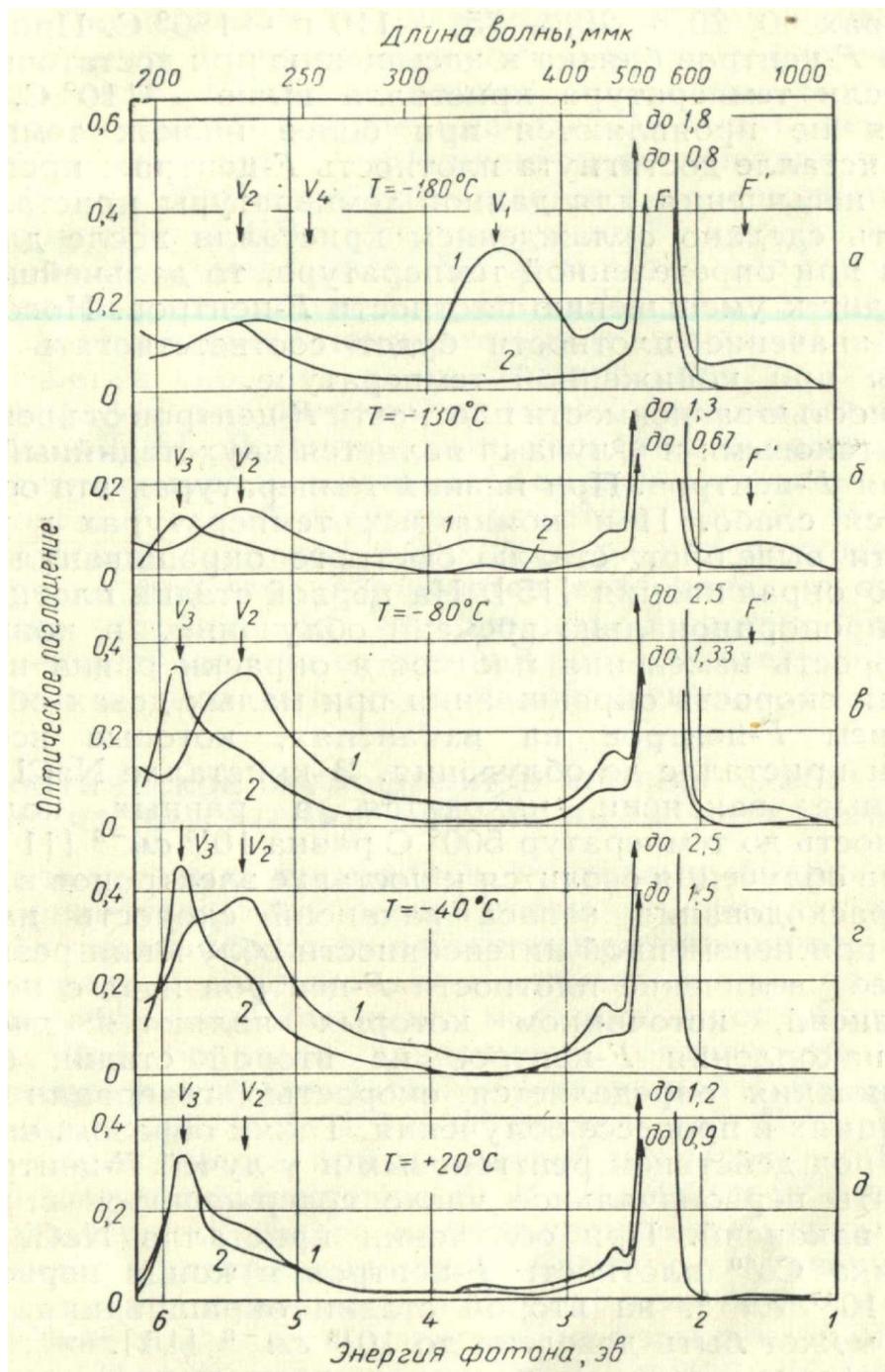


Рис.П4.2. Спектры поглощения кристаллов KCl, облученных рентгеновыми лучами при различных температурах: 1-непосредственно после облучения; 2-после нагрева до комнатной температуры. Все измерения выполнены при температуре жидкого азота.

Образцы облучались рентгеновыми лучами ( $V = 60$  кв), при температурах 60, 20,  $-20$ ,  $-75$ ,  $-110$  и  $-180^\circ$  С. При этом концентрация F-центров близка к насыщению при достаточных экспозициях, если температура кристалла выше  $-110^\circ$  С. Эффекты насыщения не проявляются при более низких

температурах. Если в кристалле достигнута плотность F-центров, превышающая плотность насыщения для данной температуры кристалла, а это может быть сделано охлаждением кристалла после длительного облучения при определенной температуре, то дальнейшее облучение приводит к уменьшению плотности F-центров. Новое, установившееся значение плотности будет соответствовать плотности насыщения при пониженной температуре.

Особенностью зависимости плотности F-центров от времени облучения рентгеновыми и  $\gamma$ -лучами является двухстадийный характер накопления F-центров. При низких температурах эта особенность проявляется слабо. При комнатных температурах в указанной зависимости выделяют стадию быстрого окрашивания и стадию медленного окрашивания. На первой стадии плотность окрашивания пропорциональна времени облучения, в конце второй стадии скорость изменения плотности окраски равна нулю.

Высокая скорость окрашивания при малых дозах объясняется образованием F-центров на вакансиях, которые всегда есть в реальном кристалле до облучения. В кристалле NaCl анионные и катионные вакансии находятся в равных количествах, и их плотность до температур  $500^\circ\text{C}$  равна  $10^{16}\text{ см}^{-3}$ . На этой стадии роль облучения сводится к поставке электронов в кристалл. После израсходования запаса вакансий скорость накопления F-центров при неизменной интенсивности облучения резко падает. Дальнейшее увеличение плотности F-центров идет с использованием вакансий, источником которых являются дислокации. Скорость накопления F-центров на второй стадии без учета их высвечивания

определяется скоростью генерации вакансий на дислокациях в процессе облучения. Таким образом, число образующихся под действием рентгеновых и  $\gamma$ -лучей F-центров может превосходить первоначальное число содержащихся в кристалле анионных вакансий. При облучении кристалла NaCl  $\gamma$ -лучами от источника  $\text{Co}^{60}$  плотность F-центров в конце первой стадии достигает  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ , на второй стадии окрашивания плотность F-центров может быть доведена до  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Рентгеновы и  $\gamma$ -лучи не только создают электронные центры, но и разрушают их, т. е. они оказывают также и высвечивающее действие на локализованные электроны. При этом предельное число электронов или дырок на уровнях захвата определяется не только числом ловушек — анионных и катионных вакансий и их агрегатов, — но и динамическим равновесием двух процессов — захватом и освобождением электронов и дырок из ловушек. Высвечивающее действие рентгеновых и  $\gamma$ -лучей не позволяет заполнить все имеющиеся в кристалле ловушки.

Исследованы скорости роста F-, F', K-, V<sub>1</sub>-, V<sub>2</sub>-, V<sub>4</sub>-полос поглощения в кристаллах KCl и KBr при 78° K в темноте и одинаковых условиях высвечивания. Кривые скорости роста центров окраски F, F', K, V<sub>1</sub> близки по форме. Для кристаллов KBr наклон кривых больше в начале облучения, чем для кристаллов KCl с меньшим коэффициентом поглощения излучения. Через 30—40 мин облучения уменьшается скорость роста центров окраски в кристаллах KBr; уменьшение этой скорости в кристаллах KCl происходит

медленнее. Во всем интервале доз облучения кривые скорости роста центров окраски в КВг идут выше, чем кривые для КС1. При низких температурах в кристаллах с меньшей энергией решетки скорость роста центров окраски больше, чем в кристаллах с большей энергией во всем диапазоне доз облучения до насыщения. В одинаковых условиях окрашивания при комнатной температуре интенсивность окраски оказывается больше у кристаллов с большей энергией решетки, потому что одновременно с окраской происходит также и распад центров. Однако центры окраски при этом образуются медленнее, но они оказываются более устойчивыми. Зависимость скорости образования и распада центров окраски от энергии решетки следует учитывать при изучении свойств тел после их облучения.

## **П5. ДОБАВОЧНОЕ ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛОВ**

В чистых ионных кристаллах после их облучения образуются электронные и дырочные центры, каждому из которых соответствуют своя полоса поглощения и энергия связи электрона или дырки в ловушке.

Определенные соотношения между энергией решетки, являющейся характеристикой идеального кристалла, и физико-химическими характеристиками реального кристалла привели к мысли о том, что не все дефекты решетки случайны, а некоторые из них определяются через энергетические соотношения в кристаллах. К числу энергетически

определяемых дефектов решетки относятся электронные и дырочные центры в кристаллах.

В ионных кристаллах квант энергии, соответствующий максимуму F-полосы, увеличивается с возрастанием энергии решетки. На рис. П7.1, П7.2 сопоставлены кванты энергии, соответствующие максимумам электронных и дырочных полос, с энергией решетки для ионных кристаллов. В табл. П7.1 приведены значения энергии кванта максимума V- и F-полос добавочного поглощения в чистых щелочно-галогидных кристаллах.

Из табл. П7.1 и рис. П7.1 и П7.2 следует, что для всех электронных и дырочных центров в ионных кристаллах с увеличением энергии решетки наблюдается увеличение энергии закрепления электрона или дырки.

Установлено, что в девяти кристаллах щелочно-галогидных солей с повышением температуры и ослаблением энергии связи в решетке, максимум F-полосы поглощения смещается в сторону больших длин волн, как это показано на рис. П7.3.

Таблица П7.1

Энергия кванта максимума V- и F- полос добавочного поглощения в щелочно-галогидных кристаллах

Соединение	Энергия решетки на пару ионов, эВ	Максимум V-полосы на пару ионов, эВ	Максимум F-полосы на пару ионов, эВ	Соединение	Энергия решетки на пару ионов, эВ	Максимум V-полосы на пару ионов, эВ	Максимум F-полосы на пару ионов, эВ
NaCl	7,93	6,42	2,65	KJ	6,55	5,05	1,8
NaBr	7,55	5,87	2,29	RbCl	6,95	5,37	1,98
NaJ	7,07	-	2,1	RbBr	6,71	5,10	1,71
KCl	7,23	5,76	2,19	RbJ	6,34	-	1,59
KBr	6,94	5,42	1,96				

Скорость движения центров окраски в окрашенных кристаллах позволяет определять подвижность электронов в кристалле. При высоких температурах скорости электронов в различных кристаллах почти одинаковы. В области более низких температур скорости электронов в различных кристаллах различны.

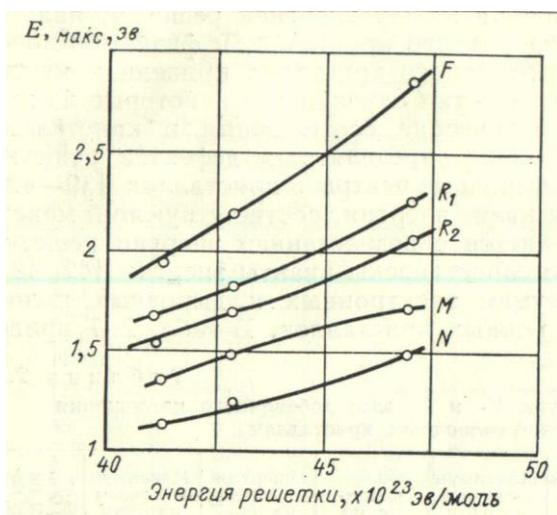


Рис.П7.1. Зависимость кванта энергии фотона в максимумах электронных полос поглощения от энергии решетки

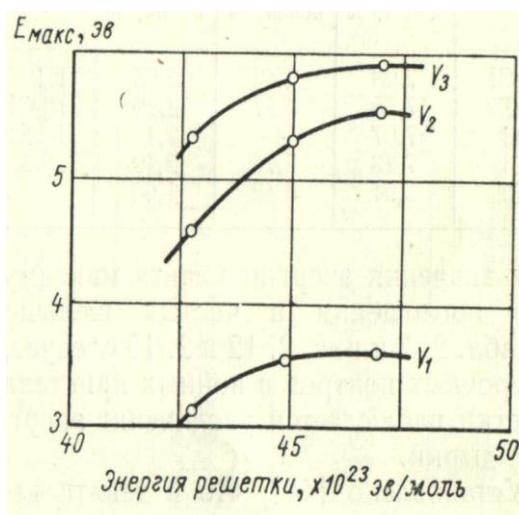


Рис.П7.2. Зависимость кванта энергии в максимумах дырочных полос поглощения от энергии решетки

Температурная зависимость подвижности электронов  $V_T$  в девяти кристаллах в интервале от 300 до 700° получена экспериментально.

Подвижность  $\mu_T$  изменяется по закону

$$\mu_T = \mu_0 \exp(-\varepsilon/KT),$$

где  $\mu_0$  – подвижность при  $T=0^0$ .

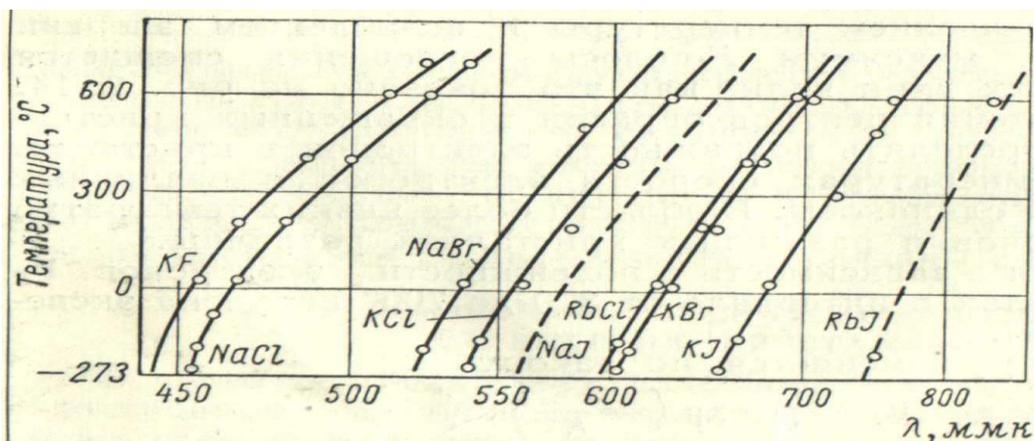


Рис.П7.3. Смещение максимума F-полосы кристаллов щелочно-галогидных солей при повышении температуры.

Результаты измерений  $\mu_T$  приведены в табл. П7.2 .

Таблица П7.2  
Подвижность электронов F-центров при температуре  $T=0^0$  в ионных кристаллах

Кристаллы	NaCl	NaBr	NaJ	KCl	KBr	KJ	RbCl	RbBr	RbJ
Подвижность см/в .....	20	660	740	140	170	200	110	130	140
энергия активации, эВ из термических измерение .....	0,9	0,8	0,7	1,0	0,8	0,8	0,8	0,6	0,6
из оптических измерение.....	2,65	2,29	2,10	2,19	1,96	1,80	1,98	1,71	1,59

Подвижность электронов в кристаллах во всем диапазоне температур больше для соединений с меньшей энергией решетки.

Подвижность электронов уменьшается с увеличением радиуса катиона.

Положение всех добавочных полос поглощения с уменьшением энергии решетки смещается в сторону больших длин волн. Аналогичное заключение

может быть сделано на основании рассмотрения положения других электронных и дырочных полос, а также  $\alpha$  и  $\beta$  -ПОЛОС в различных ионных кристаллах, окрашенных в одинаковых условиях.

В монокристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ , окрашенных рентгеновыми лучами с энергией 150 кэВ и электронами с энергией 25 МэВ, также наблюдаются добавочные полосы поглощения. В  $\text{CaF}_2$  образуется пять добавочных полос поглощения, в  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  — по девять полос. Эти полосы поглощения располагаются в области от 0,175 до 0,8 мк. Положение максимумов полос поглощения описывается соотношением  $\lambda_{\text{макс}} \approx d^{3,85}$ , где  $d$  - параметр решетки.

Длина волны, соответствующая положениям максимумов полос поглощения, с ростом дозы облучения монокристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  смещается в сторону меньших частот. Облучение ионных кристаллов с примесями приводит к образованию дополнительных полос поглощения, часть которых связана с наличием примеси.

В спектрах оптического поглощения рентгенизированных кристаллов  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$ , активированных серебром, наблюдаются А-, В-, С-, D- и Е-полосы, образующиеся только в активированных кристаллах. Их интенсивность зависит от количества введенной примеси. И в этом случае при увеличении энергии решетки максимумы пяти перечисленных полос смещаются в коротковолновую часть спектра.

Таким образом, энергетические процессы, происходящие в агрегатах дефектов в кристаллах, оказываются закономерно связанными с энергией решетки,

## Заключение

– Методом интенсивной оптической спектроскопии при  $D > 2$  впервые экспериментально обнаружен плазменный отклик в гамма-облученном кристалле LiF, связанный с образованием металлических наночастиц лития на месте агломератов (скоплений) точечных радиационных дефектов – анионных вакансий, что может получить практическое применение в оптронных устройствах и лазерах. Их размеры оценены до 5 нм. [14].

– Впервые нами обнаружен эффект размерного квантования (сдвига полос поглощения с дозой облучения) при агрегации точечных дефектов в наночастицы лития при радиоллизе приповерхностного слоя LiF. В результате работы установлено, что наночастицы металлического лития в кристаллах LiF образуются при радиационно-индуцированном взаимодействии  $F$ -центров, приводящем к образованию дивакансий фтора (M-центров) и их последующей коагуляции в коллоидные наночастицы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суздалев И.П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Либроком. 2009. С.83–87, 254–259, 485–506.
2. Kotomin E.A., Popov A.I. in *Radiation effects in solids*, ed. K.E. Siscofus, E.A. Kotomin, B.P. Uberuaga. Amsterdam: Springer. 2007. Chap.7.
3. Lushchik A., Lushchik Ch., Shwartz K., Vasilchenko E., Papaleo R., Sorokin M., Volkov A.E., Neumann R., Trautmann C. Creation of nanosize defects in LiF crystals // *Phys. Rev. B*. 2007. **76**. 054114.
4. Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М., Каланов М.У., Муминов М.И. Образование нанодефектов в кристаллах LiF при гамма-облучении // *Физика Твёрдого Тела*. 2006. **48**. С. 2170–2174.
5. Шульгин Б.В., Петров В.Л., Пустоваров В.А., Арбузов В.И., Райков Д.В., Ивановских К.В., Ищенко А.В. *ФТТ* **47**, 8, 1364 – 1367 (2005)
6. Воробьев А.А.. Механические и тепловые свойства щелочно-галогидных монокристаллов. Изд. Высшая школа. Москва –1968, 271 с.
7. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. Москва «Недра», 1975, 326 с
- 8.. Будылин Б.В, Воробьев А.А.. Действие излучений на ионные структуры. Гос. Атом. издат. М. 1962. 166 с.
9. Лисицына Л.А., Гречкина Т.В., Корепанов В.И., Лисицын В.М. Короткоживущие первичные радиационные дефекты в кристалле LiF. // *Физика Твёрдого Тела*. 2001. **43**. С.1613–1618.

10. Пул -мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнология. Москва: Техносфера, 2009. -336 с.  
ISBN 978-5-94836-201-4.
11. Yamane M., Asahara Y. *Glasses for Photonics*, Cambridge Univ. Press, 2000.
12. Басиев Т.Т., Карасик А.Я., Корниенко А.А., Папашвили А.Г., Пухов К.К..  
*Письма в ЖЭТФ*, **78**, 768 (2003).
13. Alexander Wei, Plasmonic materials. Enhanced optical properties from metal nanoparticles and their ensembles. p. 173-200. In *Nanoparticles: Building blocks for nanotechnology*. Ed. Vincent Rotello. Springer, NY, (2004).
14. Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М., Бузриков Ш.Н. Образование наночастиц при взаимодействии радиационных точечных дефектов в кристаллах LiF. // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. 2011. вып. 1.