

ДЕЯКІ ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРА ЕНЕРГЕТИЧНИХ СТАНІВ ЛАВОПОДІБНИХ ПАЛИВОВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ

В. О. Жидков

Інститут проблем безпеки АЕС НАН України, Чорнобиль

Уперше визначено структуру лавоподібних паливовмісних матеріалів (ЛПВМ) шляхом оптичної спектроскопії поглинання. Установлено з високою достовірністю, що ЛПВМ є ситалами, мають значно меншу за звичайні силікатні стекла енергетичну щільну, що обумовлює їх зменшену радіаційну стійкість. Складну енергетичну структуру ЛПВМ зумовлено численними дефектами, що може сприяти прояву колективних явищ типу кулонівського вибуху та різноманітним процесам електронного розпилення.

Вступ

Внутрішня структура ЛПВМ є цікавою з фундаментальних і практичних міркувань, позаяк являє собою базис для об'єктивної класифікації таких матеріалів і надає важливі вихідні дані для подальших розрахунково-теоретичних оцінок фізичних властивостей ЛПВМ та їх поведінки з плином часу. Важливими елементами інформації про структуру ЛПВМ є вміст кристалічної фази та структура енергетичних станів, позаяк саме ці параметри є відомими визначальними чинниками радіаційної стійкості ЛПВМ.

Незважаючи на актуальність цих параметрів, вони досі не визначені через високу радіоактивність ЛПВМ, що створює ряд методичних труднощів у застосуванні таких поширених методів прямого визначення енергетичних станів як спектроскопія поверхні зразка повільними електронами та ін. Спроба визначити параметри енергетичної структури ЛПВМ з температурної залежності їх провідності на сьогоднішній день залишається найбільш вдалою [1], але складна інтерпретація даних, що отримуються таким шляхом, завжди залишає привід для сумнівів, через що параметри енергетичної структури ЛПВМ потребують подальших уточнень альтернативними методами. У такій ситуації спроба визначити енергетичну структуру ЛПВМ оптичними методами видається найбільш адекватною.

Техніка експерименту

З оптичних методів було обрано визначення параметрів ЛПВМ у спосіб вимірювання їх спектра поглинання через його високу інформативність та загально відому однозначність в інтерпретації даних, що отримуються цим шляхом. Метод вимірювання спектра відбивання був відкинутий через певні труднощі з доводкою поверхні зразків ЛПВМ та відому складність інтерпретації таких спектрів.

Для вимірювання коефіцієнта поглинання зразків ЛПВМ застосовувалася одна з стандартних оптичних схем, що заснована на послідовному пропусканні світла від джерела через два монохроматори з розташуванням тонкого зразка між ними та наступним вимірюванням інтенсивності світла після другого монохроматора. Така схема дає змогу знімати спектр пропускання у широкому діапазоні його значень та надійно запобігти появі хибних особливостей у спектрі, що можуть виникнути через можливу люмінесценцію зразка під дією світла лампи та з апаратурних причин. У експерименті використовувалися монохроматори МДР-12 та МДР-23; реєстрація величини світлового потоку здійснювалась фотоелектронними помножувачами.

Коефіцієнт екстинкції α визначався з коефіцієнта пропускання за відомою формулою

$$\alpha = -\frac{\ln T}{d}, \quad (1)$$

де T - коефіцієнт пропускання; d - товщина зразка.

© В. О. Жидков, 2004

Зразки для вимірювання коефіцієнта поглинання були виготовлені у вигляді пластинок завтовшки 0,3 мм з основних видів ЛПВМ: чорних, коричневих та поліхромних. Товщина зразка вибиралась із міркувань їх достатньої прозорості. Коефіцієнт поглинання було виміряно в діапазоні енергій зонduючих фотонів 1,0 – 3,7 еВ.

Ступінь розупорядкованості структури та наявність у ній кристалічних фаз принципово можна ідентифікувати у такий спосіб: у спектрах стекел (а також у розупорядкованих напівпровідниках) має спостерігатися експоненціальне зростання коефіцієнта поглинання з наростанням енергії зонduючих фотонів, назване хвостом Урбаха [2, 3]; кристалічна ж фаза відповідає за швидкий надекспоненціальний ріст коефіцієнта поглинання при наблизненні енергії зонduючих фотонів до певного значення - за наявність фундаментального краю поглинання.

Основні експериментальні результати

Установлену в експерименті залежність коефіцієнта екстинкції від енергії зонduючого фотона представлено на рисунку.

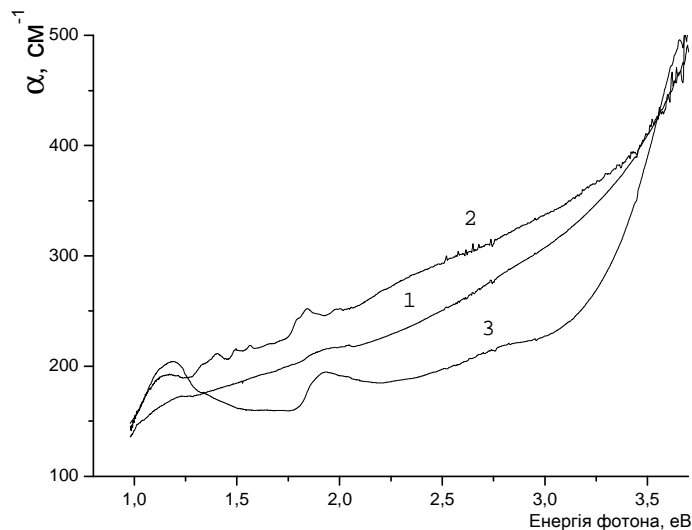


Рис 1. Залежність коефіцієнта екстинкції α від енергії зонduючого фотона: 1, 2, 3 - чорні, коричневі та поліхромні ЛПВМ відповідно

На рисунку залежність представлено в діапазоні 0,98 - 3,65 еВ. З боку низьких енергій вона обмежена низькою чутливістю наявних фотоприймачів у цьому діапазоні, у зоні високих енергій - високою поглинаючою здатністю зразків. Так, для коричневих ЛПВМ за енергії кванта 3,65 еВ коефіцієнт поглинання становить понад $5 \cdot 10^5$, що спричинило значні труднощі при вимірюванні спектрів у цьому діапазоні.

Аналіз експериментальних даних

Перш за все треба зазначити, що в усіх досліджених зразках одночасно спостерігався як хвіст Урбаха, так і край поглинання, що дає змогу віднести ЛПВМ до класу скло-керамічних матеріалів, або ситалів. Можливі два типи таких структур. Один тип структури відповідає тонкокристалічній мікроструктурі, що складається з кристалітів істотно субмікронного розміру та залишкової склоподібної фази, вміст якої може варіюватися в широких межах. Структури другого типу відповідають такому склу, де існують далекодіючі кореляції в розташуванні атомів або конфігурації міжатомних зв'язків, через що й виникає певна трансляційна симетрія, відповідальна за появу енергетичної щілини в густині станів [2]. Можна думати про можливість утворення в ЛПВМ структур обох вищезазначених типів. Структури першого типу можуть бути створені тепловими клинами в ЛПВМ [4] через

швидке застигання та кристалізацію речовини в треках атомних зіткнень від α -часток. Структури другого типу можуть бути утворені через відоме явище кристалізації і преципітації в стеклах, що дуже повільно охолоджуються, як це й мало місце з ЛПВМ в об'єкті "Укриття" протягом тривалого часу після закінчення активної фази аварії. За теперішнього часу неможливо стверджувати з упевненістю, якого типу структура переважає.

З рисунка видно, що найбільша розупорядкованість притаманна коричневим ЛПВМ, трохи більш упорядкованими є чорні і найбільш упорядкованими видаються поліхромні ЛПВМ, в останніх можна спостерігати найбільш чіткий високоенергетичний фундаментальний край поглинання з енергією приблизно 3,7 еВ. Така відносна впорядкованість може бути пов'язана з особливим сценарієм утворення поліхромної кераміки - на відміну від чорної та коричневої вона застигала значно швидше.

Особливість спектра поглинання при 1,9 еВ притаманна ЛПВМ усіх типів і, що найбільш вірогідно, є наслідком наявності специфічних смуг поглинання в скляній матриці, індукованих дією великих доз γ -опромінення, як це можна припустити з порівняння зі спектрами опромінених стекол у [3]. Цікаво, що в чорній та коричневої керамік ці смуги виражено значно слабше, що дає змогу зробити попереднє припущення про відмінний переважний механізм радіаційного дефектоутворення порівняно з поліхромною керамікою.

Найбільш цікавим є спектр коричневих ЛПВМ у діапазоні 1 - 2 еВ. На ньому помітні численні особливості, вочевидь пов'язані з її складною енергетичною структурою. На жаль, аналіз Крамерса - Кроніга [5] для ідентифікації цих особливостей тут неможливо коректно провести, бо навіть з рисунка видно, що є багато особливостей за межами вимірюваного спектра, які треба коректно врахувати, щоб остаточний результат був достовірним.

Найбільш імовірне припущення - у коричневих ЛПВМ у діапазоні 1 - 2 еВ іде основний край поглинання, в якому наявні екситони (типу Ванье - Мотта), що й створюють ці численні особливості. Дуже вірогідно, що й у поліхромних ЛПВМ особливість на початку спектра також означає край поглинання; початок краю також можна помітити й у чорних ЛПВМ. Установити це надійно можна, вимірявши коефіцієнт екстинкції при енергіях фотона, менших за 1 еВ, що потребує додаткових експериментів.

Отже, найбільш імовірним видається припущення, що всі основні типи ЛПВМ мають приблизно однакову енергетичну щільність в 1,1 - 1,4 еВ, при якій можуть бути наявні екситонні стани.

Можна вважати надійно встановленим, що ЛПВМ мають вузьку енергетичну щільність й низьку енергію іонізації (порядку 1,5 еВ), що робить для них дуже вірогідним процес дефектоутворення за рахунок кулонівського вибуху [6]. І навіть якщо сценарій кулонівського вибуху з якихось причин не є основним дефектоутворюючим механізмом, то вузька енергетична щільність й екситони при ній (для коричневої кераміки) несприятливо впливають на радіаційну стійкість, бо вони сприяють різноманітним механізмам електронного розпилення.

Таким чином, можна вважати, що коричнева кераміка радіаційно менш стійка за чорну та поліхромну. Підтвердження цьому можна бачити на рисунку - край поглинання при 3,5 еВ на ній майже непомітний, що спричинено, вочевидь, численними дефектами.

Наведені вище дані про енергетичну структуру також добре узгоджуються з деякими іншими даними [1].

Висновки

Можна вважати надійно встановленим, що ЛПВМ є склокерамічними матеріалами типу ситалів. Енергетична структура їх подібна до опромінених силікатних стекол, за виключенням коричневої кераміки, яка має значно складнішу енергетичну структуру. Така енергетична структура в коричневої кераміки обумовлює її значно меншу радіаційну стійкість порівняно із звичайним силікатним склом.

Енергетична структура ЛПВМ вимагає більш детального вивчення, що може бути здійснене за рахунок подальшого просування в інфрачервону область спектра та виготовлення тонших зразків для детального дослідження форми фундаментального краю поглинання.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Zhydkov O.* Electron and ionic transport in high-radioactive silicate alkali-earth glasses // *Condensed Matter Physics.* - 2004. - Vol. 7, No. 4(40).
2. *Мотт Н., Девис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1. - М.: Мир, 1982.
3. *Силинь А. Р., Трухин А. Н.* Точечные дефекты и элементарные возбуждения в аморфном и стеклообразном SiO₂. - Рига: Зинатне, 1985.
4. *Юхновський І. Р., Глушка П. А., Захар'яш О. С., Токарчук М. В.* Моделювання процесів вакансійного розбухання, міграції водню та гелію в лавоподібних паливовмісних матеріалах (ЛПВМ). Теплові клини в ЛПВМ // *Проблеми Чорнобиля.* - 2002. - Вип. 11. - С. 12 - 23.
5. *Ю Питер, Кардона Мануэль.* Основы физики полупроводников. - М.: Физматлит, 2002.
6. *Zhydkov V.* Coulomb explosion and steadiness of high-radioactive silicate glasses // *Condensed Matter Physics.* - 2004. - Vol. 7, No. 4(40).

Надійшла до редакції 24.11.04,
після доопрацювання - 02.12.04.

**22 25 НЕКОТОРЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ ЛАВООБРАЗНЫХ ТОПЛИВОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ****В. А. Жидков**

Впервые определена энергетическая структура лавообразных топливосодержащих материалов (ЛТСМ) методом оптической спектроскопии поглощения. С большой достоверностью определено, что ЛТСМ являются ситаллами. Установлено, что ЛТСМ имеют значительно меньшую, чем в силикатных стеклах, энергетическую щель, что обуславливает их меньшую радиационную стойкость по сравнению с обычными стеклами. Сложная энергетическая структура ЛТСМ обусловлена множественными дефектами, что может способствовать проявлению коллективных явлений типа кулоновского взрыва и разнообразных процессов электронного распыления.

**22 25 SOME OPTICAL PROPERTIES AND ENERGY STATES STRUCTURE OF
LAVA-LIKE FUEL-CONTAINING MATERIALS****V. O. Zhydkov**

LFCM energy structure was determined for the first time by optical absorption spectroscopy method. It has been identified for sure that LFCM should be classified as glass ceramics. It have been also determined that LFCM do have an energy gap, which is much narrow than one in usual silicate glasses; that causes lesser LFCM radiation steadiness comparing with usual glass. Complicated LFCM energy structure provided by numerous defects, which promotes such collective phenomena as coulomb explosion manifestation and various processes responsible for electron sputtering as well.