

АГРЕГАТУВАННЯ РТУТЕПОДІБНИХ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ІОНІВ В ЛУЖНО-ГАЛОЇДНИХ КРИСТАЛАХ ЯК МОДЕЛЬ КЛАСТЕРИЗАЦІЇ В ЛАВОПОДІБНИХ ПАЛИВОВМІСНИХ МАТЕРІАЛАХ

Р. Р. Левицький¹, А. С. Волошиновський², С. В. Мягкота³, А. С. Вдович¹

¹Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів

²Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів

³Львівський державний аграрний університет, Дубляни

На основі результатів дослідження спектрально-люмінесцентних характеристик діелектричних кристалів різної структури, активованих іонами свинцю, показано можливість утворення свинцевовмісних нанокристалів, що може моделювати механізм, та причини утворення різних кристалічних включень у лавоподібних паливовмісних матеріалах. Спектрально-люмінесцентні параметри моно- та нанокристалів типу K_2LaCl_5 , активованих іонами Se^{3+} дозволяють висунути гіпотезу, що кристалічні включення типу $U_zZr_yO_x$, $ZrSiO_4$, $FeSiO_4$, $U_{1-x}Zr_xSiO_4$ можуть бути концентраторами джерел високоенергетичного α -, β -, γ -опромінення (^{239}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{137}Cs). Механічне руйнування лави під впливом високоенергетичного α -, β -, γ -опромінення може сприяти виходу з лави кристалічних включень вищеназваного формульного складу.

Вступ

Недостатня екологічна безпека об'єкта «Укриття» ставить проблему утилізації лавоподібних паливовмісних матеріалів (ЛПВМ), що утворилися в технологічному просторі під 4-м енергоблоком ЧАЕС у результаті техногенної аварії, як одну з важливих у державному масштабі.

Однією з причин гостроти екологічної ситуації, пов'язаної з ЛПВМ, є утворення радіоактивного пилу, який безперешкодно виходить за межі об'єкта «Укриття», розсіюється на навколишній території залежно від рози вітрів, попадаючи при цьому в дихальні шляхи людей і тварин, що може бути причиною різного виду захворювань. Тому пояснення хімічного складу ЛПВМ та прогноз їх поведінки є вкрай важливими для розуміння даної ситуації.

1. Процес наноутворення в ЛПВМ

У роботах [1 - 7] було встановлено, що в процесі довготривалого остигання лави, в якій були розчинені багаточисельні домішки, що утворилися в результаті хімічної взаємодії ядерного палива з конструкційними матеріалами реактора, будівельними матеріалами та матеріалами засипок (пісок, карбід бору, мармурова крупа, цеоліт, глина, свинець, доломіт), могли виникнути сприятливі умови для агрегування алюмінію, заліза, магнію, натрію, цирконію, урану з утворенням оксидів. Таке агрегування пояснює утворення цілого ряду кристалічних сполук, до складу яких входять вищеназвані домішки. Властивості таких кристалічних утворень можуть значно відрізнятися від властивостей подібних природних і штучних мінералів.

Рушійною силою утворення чужорідних агрегатних фаз є прямування системи «матриця + домішка» до стану з мінімальною вільною енергією. У реальних об'єктах рівноважний стан системи «матриця + домішка» досягається не завжди і тому в більшості випадків реалізуються метастабільні утворення. Зміну вільної енергії системи «матриця + домішка» при кластероутворенні можна записати як

$$\Delta F = -\Delta F_e + \Delta F_n + \Delta F_{кл},$$

де ΔF_e - зміна вільної енергії внаслідок переходу системи в більш вигідний енергетичний стан; ΔF_n - зміна вільної енергії, зумовлена формуванням поверхні кластера; $\Delta F_{кл}$ - зміна вільної енергії, зумовлена пружною деформацією кластера та оточуючої матриці [8].

Можливість утворення нанокристалічних включень у лаві було змодельовано нами на прикладі процесу агрегування іонів Pb^{2+} у галоїдних кристалічних матрицях різної структури [9 - 15].

Для прикладу розглянемо цей процес детальніше для кристала $CsCl:Pb$ [10,11].

Високотемпературна обробка цього кристала приводить до активації руху аніонних і катіонних вакансій, що супроводжується структурною перебудовою координаційного аніонного оточення окремих випромінювальних центрів $Pb^{2+}-v_c^-$ із восьмикратного до шестикратного. У результаті цього утворюється кластер типу молекули $CsPbCl_3$ (рис. 1) [16].

Схильність молекулярних центрів $CsPbCl_3$ до агрегації приводить до утворення спочатку нано-, а далі і мікрочисталів $CsPbCl_3$, диспергованих у матриці $CsCl$.

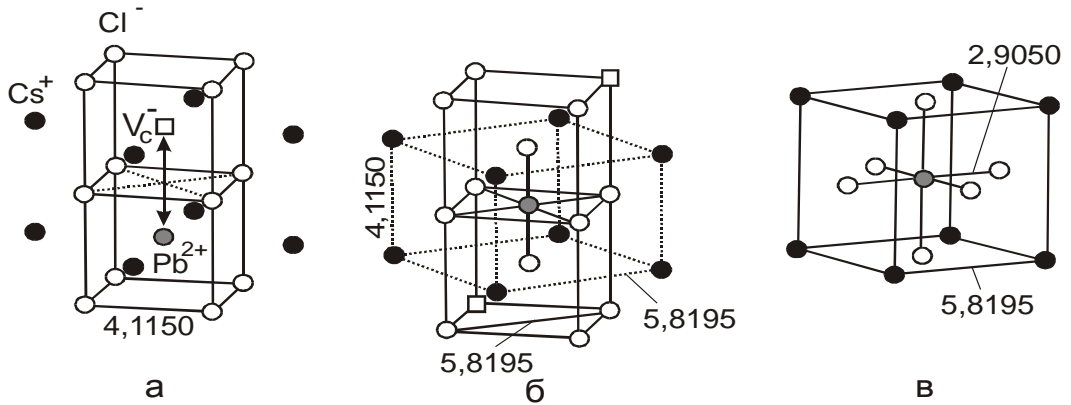


Рис. 1. Механізм утворення елементарної комірки $CsPbCl_3$ у $CsCl$, активованому Pb^{2+} - іонами: *a* - Pb^{2+} - іон у гратці $CsCl$ з розташованою поруч вакансією; *б* - трансформація локальної структури до елементарної комірки $CsPbCl_3$; *в* - типова елементарна комірка $CsPbCl_3$.

У реальності не всі одиничні центри $Pb^{2+}-v_c^-$ у кристалі $CsCl:Pb$ агрегатуються, тому наночистали $CsPbCl_3$ і одиничні центри $Pb^{2+}-v_c^-$ співіснують. Відповідно в спектрі люмінесценції співіснують смуги випромінювання одиничних свинцевих центрів і наночисталів $CsPbCl_3$ (рис. 2).

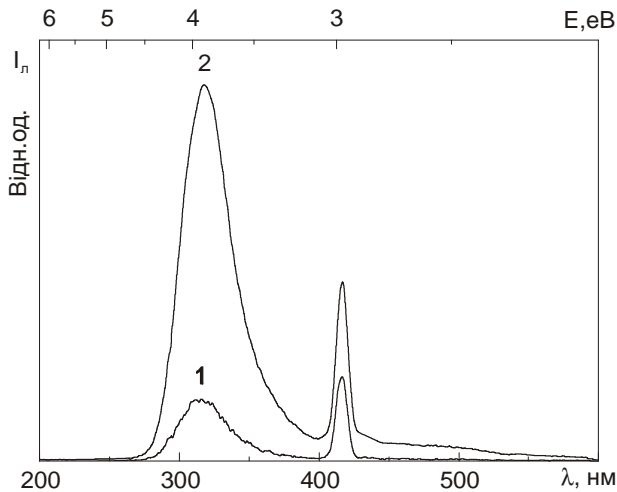


Рис. 2. Швидка (крива 1) та повільна (крива 2) компоненти люмінесценції кристала $CsCl-0,5$ мол. % Pb при $\lambda_{36} = 170$ нм. $T = 10$ К.

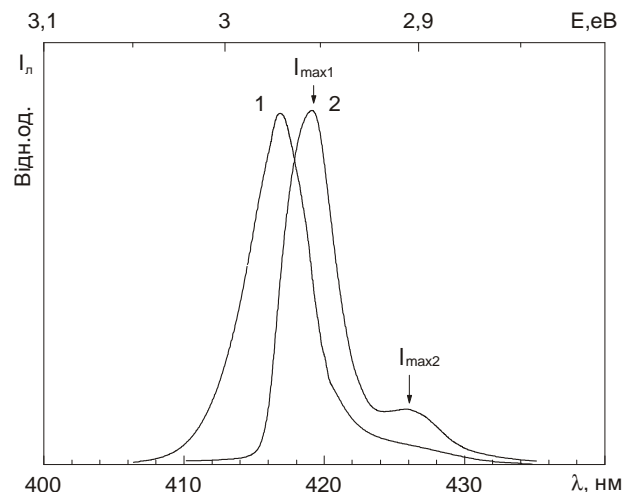


Рис. 3. Спектри люмінесценції кристала $CsCl-0,5$ мол. % Pb (крива 1) і монокристала $CsPbCl_3$ (крива 2) при $\lambda_{36} = 242$ нм. $T = 10$ К.

Просторове обмеження руху екситонів приводить до появи дискретних рівнів дірки і електрона, у результаті чого реалізується квантово-розмірний ефект. Його реалізація приводить до короткохвильового зсуву смуги випромінювання вільного екситону наночистала

CsPbCl₃ відносно смуги випромінювання вільного екситону цього монокристалу на величину ΔE (рис. 3).

Використання співвідношення між величиною короткохвильового зсуву та середнім радіусом нанокристалу R_{QD} [17]

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R_{QD}^2}, \quad (1)$$

де зведена маса екситону $\mu = 0,65 m_0$ [18, 19] монокристалу CsPbCl₃ (m_0 – маса вільного електрона), дало змогу визначити середній радіус нанокристалів типу CsPbCl₃, диспергованих у матриці Rb_{0,95}Cs_{0,05}Cl ($R_{QD} \approx 2,3$ нм). Згідно з теоретичними розрахунками, квантово-розмірний ефект проявляється в таких агрегатах, коли їх радіус $R_{QD} < 10 r_{ex}$ [20]. Ураховуючи чисельне значення радіуса екситону ($r_{ex} = 9,8 \text{ \AA}$ [19] для кристала CsPbCl₃), можна переконалися, що отримана величина середнього радіуса нанокристалів R_{QD} задовольняє умові прояву квантово-розмірного ефекту.

Використовуючи цю формулу було оцінено середній радіус нанокристалів CsPbCl₃, диспергованих у матриці CsCl (4,7 нм).

Подібний короткохвильовий зсув у спектрах фотолюмінесценції був зареєстрований і для кристалів Rb_{0,95}Cs_{0,05}Cl-Pb і Rb_{0,8}Cs_{0,2}Cl-Pb, збуджених в області прозорості матриці ($\lambda_{36} = 310$ і 240 нм), поза смугами поглинання одиничних свинцевих центрів (рис. 4) [14, 15].

Утворення таких агрегатів у кристалічних матрицях Rb_{1-x}Cs_xCl-Pb ($x = 0,05 \div 0,2$), де іони Rb⁺, Cs⁺, а відповідно й іон домішки Pb²⁺ характеризується шестикратним оточенням аніонів Cl⁻, виглядає логічним, оскільки для утворення октаедра [PbCl₆]⁴⁻ не потрібна структурна перебудова на відміну від кристалічних матриць типу CsCl, де восьмикратне оточення аніонів Cl⁻ повинно змінитися на шестикратне в процесі формування кластера типу молекули CsPbCl₃. Октаедр [PbCl₆]⁴⁻ є основою молекулярного кластера CsPbCl₃ і тому його наявність у матриці сприяє утворенню нано- і мікрочастинок типу CsPbCl₃ в кристалах Rb_{1-x}Cs_xCl-Pb. Крім цього, присутність зарядово-компенсаційної вакансії v_c^- поряд з іоном активатора Pb²⁺ сприяє рухливості іонів Pb²⁺ з подальшим утворенням свинцевовмісних агрегатів.

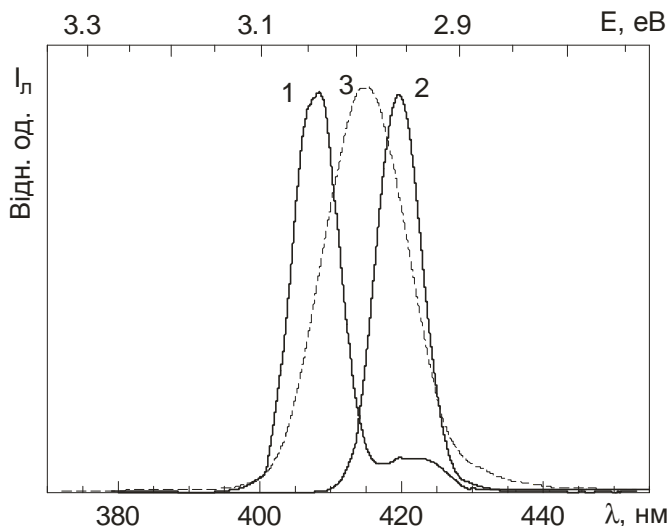


Рис. 4. Спектри люмінесценції кристалів Rb_{0,95}Cs_{0,05}Cl-Pb (крива 1), Rb_{0,8}Cs_{0,2}Cl-Pb (крива 2), збудженої в області прозорості матриці ($\lambda_{36} = 310$ і 240 нм), і спектр люмінесценції монокристала CsPbCl₃ при $\lambda_{36} = 310$ нм (крива 3).

Розміри нанокристалів CsPbCl₃, утворених у результаті аналогічного високотемпературного відпалу в кристалах Rb_{0,95}Cs_{0,05}Cl-Pb ($C_{Pb} = 1$ мол. %) і Rb_{0,8}Cs_{0,2}Cl-Pb ($C_{Pb} = 1$ мол. %) становить $R_{QD} \approx 2,3$ і $4,7$ нм відповідно. Таке співвідношення між розмірами нанокристалів у матрицях Rb_{0,95}Cs_{0,05}Cl і Rb_{0,8}Cs_{0,2}Cl-Pb ($C_{Pb} = 1$ мол. %) пояснюється тим, що із зменшенням кількості іонів Cs⁺ у сполуці, імовірність утворення нанокристалів CsPbCl₃ в матриці Rb_{0,95}Cs_{0,05}Cl зменшується. З другого боку, збільшення кількості іонів Cs⁺

у кристалічному розчині $Rb_{1-x}Cs_xCl$ від величини $x = 0,05$ до $x = 0,2$ приводить до утворення в матриці $Rb_{0,8}Cs_{0,2}Cl$ нанокристалів $CsPbCl_3$ більшого розміру, ніж у матриці $Rb_{0,95}Cs_{0,05}Cl$. Дійсно, середній радіус нанокристалів $CsPbCl_3$, що утворились у кристалі $Rb_{0,8}Cs_{0,2}Cl-Pb$, у результаті однакового, як і у випадку кристала $Rb_{0,95}Cs_{0,05}Cl-Pb$ високотемпературного відпалу, обрахований за формулою (1), рівний 4,7 нм. При цьому максимум люмінесценції нанокристалів $CsPbCl_3$ в матриці $Rb_{0,8}Cs_{0,2}Cl$ з $\lambda_{max} = 415$ нм (див. рис. 1, крива 3) є зсунутий у довгохвильовій бік відносно максимуму люмінесценції з $\lambda_{max} = 401$ нм нанокристалів $CsPbCl_3$, диспергованих у матриці $Rb_{0,95}Cs_{0,05}Cl$. Збіг величини середнього радіуса нанокристалів $CsPbCl_3$, що утворились у кристалах $Rb_{0,8}Cs_{0,2}Cl-Pb$ ($C_{Pb} = 1$ мол. %) і $CsCl-Pb$ ($C_{Pb} = 1$ мол. %), у результаті однакового високотемпературного відпалу, указує на те, що зменшена кількість іонів цезію в сполучі $Rb_{0,8}Cs_{0,2}Cl$ порівняно зі сполучкою $CsCl$, яка сповільнює швидкість утворення нанокристалів $CsPbCl_3$, компенсується наявністю в матриці $Rb_{0,8}Cs_{0,2}Cl$ октаедрів $[PbCl_6]^{4-}$, присутність яких пришвидшує процес утворення нанокристалів $CsPbCl_3$.

Висновки, зроблені про наявність квантово-розмірного ефекту нанокристалів $CsPbCl_3$, підтверджуються даними кінетики загасання їх люмінесценції, а саме: крива кінетики загасання люмінесценції нанокристалів $CsPbCl_3$, диспергованих у кристалах $Rb_{0,95}Cs_{0,05}Cl-Pb$, збудженої в області прозорості матриці, описується експонентою з основним часом загасання $\tau = 0,15$ нс, тоді як кінетика загасання люмінесценції монокристала $CsPbCl_3$, збудженої в цьому ж спектральному діапазоні, описується експонентою з часом загасання $\tau = 0,48$ нс. Таким чином, основний час загасання смуги люмінесценції нанокристалів є суттєво меншим, ніж основний час загасання смуги екситонної люмінесценції монокристала $CsPbCl_3$. Таке скорочення часу загасання люмінесценції нанокристалів є ще одним доказом прояву квантово-розмірного ефекту.

З використанням методу атомно-силової мікроскопії (АСМ) була досліджена топологія площини сколу кристала $Rb_{0,95}Cs_{0,05}Cl-Pb$ (рис. 5) [15].

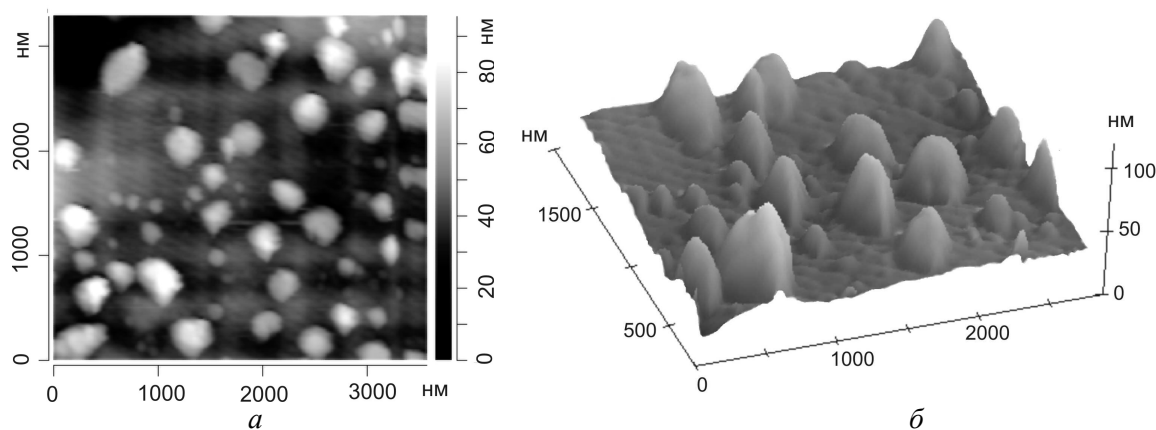


Рис. 5. АСМ картинка площини сколу кристала $Rb_{0,95}Cs_{0,05}Cl-Pb$ (а). Просторова картинка розміщення свинцевовмісних нанокристалів на поверхні сколу кристала $Rb_{0,95}Cs_{0,05}Cl-Pb$ (б).

Розміри свинцевовмісних нанокристалів у площині сканування є спотвореними внаслідок так званого tip convolution effect, який обумовлений тим, що скануюча голка має певний діаметр (~50 нм). Це приводить до завищення лінійних розмірів нанокристалів. Унаслідок цього коректною є лише оцінка розмірів наночастинок за z -компонентою. Оцінені таким чином розміри свинцевовмісних нанокристалів у кристалічній матриці $Rb_{0,95}Cs_{0,05}Cl$ знаходяться в межах 4 - 30 нм.

Статистичний розподіл свинцевовмісних нанокристалів на поверхні сколу кристала $Rb_{0,95}Cs_{0,05}Cl-Pb$ наведено на рис. 6 (графік розподілу нанокристалів за розмірами з виступу) і є близьким до розподілу Ліфшиця - Слезова [21]:

$$P(u) = \frac{3^4 e u^2 \exp[-1/(1 - 2u/3)]}{2^{5/3} (u + 3)^{7/3} (1,5 - u)^{11/3}} \quad (u < 3/2),$$

$$P(u) = 0 \quad (u > 3/2),$$

де $u = a/a_k$ (a_k - критичний радіус зародка).

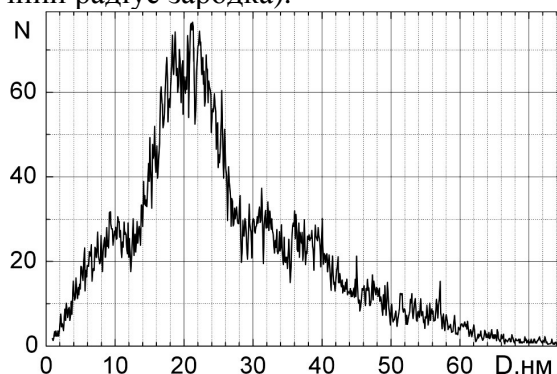


Рис. 6. Статистичний розподіл нанокристалів за розмірами (D – діаметр, N – число нанокристалів).

Ця формула описує розподіл частинок за розмірами у випадку переконденсаційної стадії дифузійного фазового розпаду перенасичених твердих розчинів.

Таким чином, процес утворення свинцевовмісних нанокристалів у діелектричних матрицях різної кристалічної структури може моделювати механізми утворення кристалічних включень типу $U_zZr_yO_x$, $ZrSiO_4$, $U_{1-x}Zr_xSiO_4$ та інших в ЛПВМ.

2. Процес пилоутворення в ЛПВМ

Поряд з вищенаведеними кристалічними включеннями ЛПВМ включає в себе незначну кількість таких елементів, як ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm . Ці матеріали разом з ^{137}Cs є джерелом потужного α -, β -, γ -опромінення. Таке високоенергетичне самоопромінення ЛПВМ стимулює появу різного роду аніонних і катіонних вакансій, які, у свою чергу, з одного боку, сприяють процесу агрегування вищенаведених домішок та їх оксидів, а з другого – приводять до деструкції утворених агрегатів.

Згідно з результатами роботи [22], нано- та мікрочастинки, вбудовані в аморфну матрицю, - типова будова ЛПВМ. Під впливом самоопромінення в ЛПВМ утворюються дефекти, що переростають у мікротріщини. Унаслідок цього ЛПВМ руйнуються. Наночастинки стійкіші, ніж аморфна матриця. Установлено, що вони вилітають з лави. Такі частинки або кластери вилітають унаслідок зіткнення з α -частинками або з іонами, що утворюються внаслідок радіоактивного розпаду палива. Серед частинок, що вилітають з лави, є сполуки урану, зокрема UO_2 .

Ураховуючи переважаючу кількість UO_2 в порівнянні з ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm , постає питання, чи можуть утворені агрегати типу $U_zZr_yO_x$, $ZrSiO_4$, $U_{1-x}Zr_xSiO_4$, $FeSiO_4$ концентрувати в собі джерела високоенергетичного опромінення типу ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm і під дією їхнього високоенергетичного опромінення перетворюватись у субмікронні частинки.

Входження актиноїдів в агрегати на основі сполук урану може бути промодельовано на входженні іонів лантаноїдів у складні кристалічні структури на основі солей лантану. Підставою до цього є певна схожість зовнішніх електронних оболонок іонів лантаноїдів та актиноїдів.

З цієї метою нами розроблено методику синтезу мікрофаз K_2LaX_5 , вкраплених у матрицю AX (A = Cs, K, Rb; X = F, Cl, Br, I). Проведено комплекс спектрально-кінетичних досліджень люмінесцентних характеристик чистих та активованих домішками Se^{3+} , Eu^{3+} мікрофаз K_2LaCl_5 , K_2LaI_5 , вкраплених у матриці KCl, KI у порівнянні з їх об'ємними аналогами.

Об'ємні кристали K_2LaCl_5 , $K_2LaCl_5:Ce$, а також кристалічні системи $KCl-LaCl_3$ і $KCl-LaCl_3-CeCl_3$ з рівними частками домішок $LaCl_3$ і $CeCl_3$ вирощено у кварцевих ампулах методом Стокбаргера з використанням попередньо очищених матеріалів KCl , $LaCl_3$ і $CeCl_3$. Після вирощування кристалів було проведено подальший високотемпературний відпал для того, щоб сприяти термічно активованому переміщенню іонів, унаслідок чого утворюються чисті та активовані Ce^{3+} мікрофази K_2LaCl_5 , втілені в матрицю KCl . Дослідження рентгенівської дифракції на кристалах KCl не виявили змін у дифрактограмах, спричинених наявністю домішок $LaCl_3$ і $CeCl_3$. Тому для виявлення ефектів фазоутворення було використано люмінесцентні методики, що чутливі до наявності домішок (мікрровключень) навіть при їх надзвичайно малій кількості.

За допомогою оптичного мікроскопа із збільшенням 100^X і 500^X досліджувалась поверхня сколу кристала $KCl-LaCl_3$ (1 мол. %). На рис. 7 наведено зображення двох різних ділянок поверхні кристала. Чітко видно утворені мікрокристали K_2LaCl_5 різного розміру (порядку 2 – 10 мкм), дисперговані в матриці KCl . Для поверхні кристала з меншим вмістом Ln $KCl-LaCl_3$ (0,1 мол. %) утворення мікрокристалів не виявлено. Не виявлено й нанокристалів, оскільки цього не дозволяла зареєструвати використана методика. Безпосереднє підтвердження утворення нанофаз може бути отримане при використанні методів атомної силової мікроскопії або опосередковано на основі аналізу оптичних характеристик об'єктів. Для оцінки розмірів фази K_2LaCl_5 , вкрапленої в KCl , досліджувались спектри збудження власної люмінесценції фази K_2LaCl_5 у системі $KCl-LaCl_3$ (2; 1; 0,5; 0,1 і 0,05 мол. %).

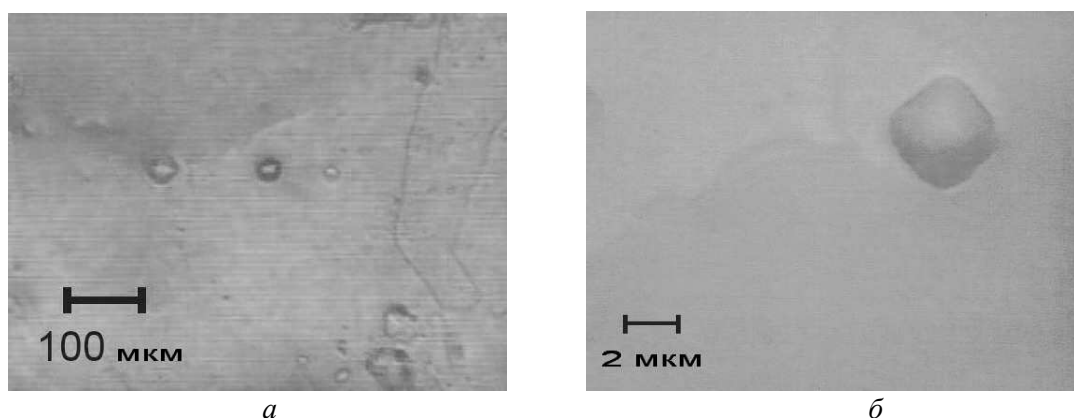


Рис. 7. Фотографія мікрофази K_2LaCl_5 на поверхні кристала $KCl-LaCl_3$ (1 мол. %). Збільшення мікроскопа: 100^X (а) і 500^X (б).

Ідентичне спектральне положення максимуму спектра збудження власної люмінесценції об'ємного кристала K_2LaCl_5 та в мікрокристалі цього ж типу для випадку, коли кількість активатора $LaCl_3$ в матриці KCl становить 2; 1 і 0,5 мол. % підтверджує факт утворення фази K_2LaCl_5 мікронного розміру (рис. 8, криві 1 - 3). Виходячи з умови прояву квантово-розмірного ефекту ($R < 10R_{екс}$, де R – радіус утвореної наночастинки, $R_{екс}$ – радіус екситону відповідного об'ємного аналога) [20]. Виходячи з такої умови, можна стверджувати, що радіус утвореного агрегату становить більше 5 - 6 нм, оскільки радіус екситону в кристалі K_2LaCl_5 становить приблизно 5 - 6 А. Ураховуючи той факт, що процес агрегування іонів лантану в матриці KCl приводить до утворення нано- та мікрокристалів різного розміру, утворення мікрокристалів K_2LaCl_5 мікронного розміру не викликає сумніву.

Значний короткохвильовий зсув максимуму спектра збудження власної люмінесценції мікрокристала K_2LaCl_5 для випадку, коли кількість активатора $LaCl_3$ в матриці KCl становить 0, 05 і 0,1 мол. % (рис. 8, криві 4 і 5) відносно спектра збудження власної люмінесценції об'ємного кристала K_2LaCl_5 , указує на утворення нанокристалів K_2LaCl_5 . Згідно з вищенаведеними оцінками прояву квантово-розмірного ефекту та числового значення радіуса екситону в кристалі K_2LaCl_5 середній радіус нанокристалів може становити менше, ніж 5 - 6 нм.

Спектр люмінесценції об'ємного кристала $K_2LaCl_5:Ce$ (0,1 мол. %) під впливом збудження в межах діапазону збудження $4f \rightarrow 5d$ переходів іона Ce^{3+} (рис. 9а, крива 1) проявляється характерною для люмінесценції Ce^{3+} дублетною структурою з максимумами при 344 і

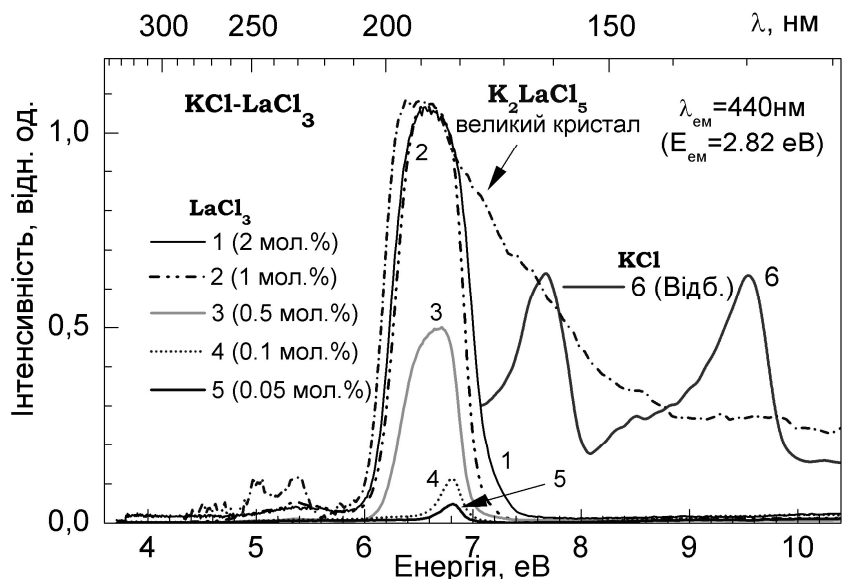


Рис. 8. Спектри збудження власної люмінесценції об'ємного K_2LaCl_5 кристала та фази K_2LaCl_5 (криві 1 - 5) у матриці КСІ, крива б – спектр відбивання матриці КСІ. $T = 300$ К.

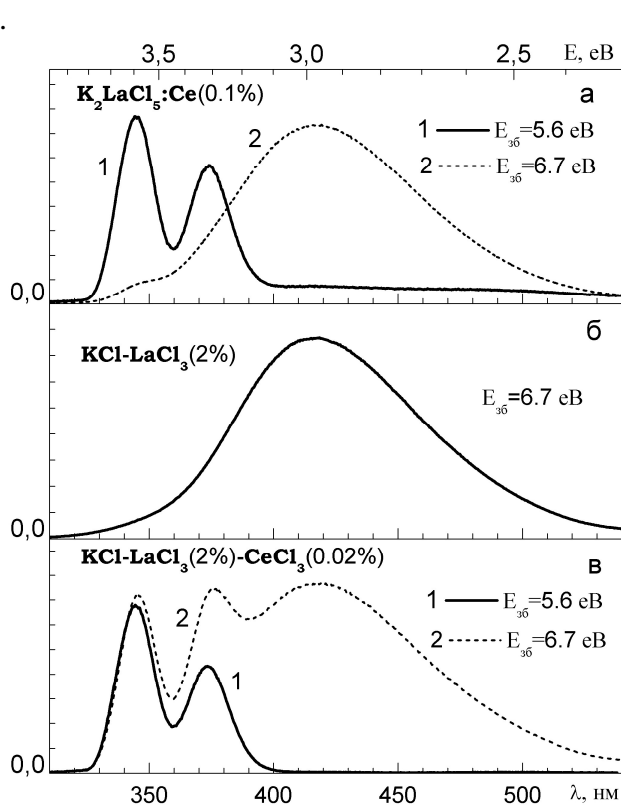


Рис. 9. Інтегральні спектри люмінесценції для об'ємного кристала $K_2LaCl_5:Ce$ (а), чистої (б) і з домішками Ce^{3+} (в) мікрофази K_2LaCl_5 при $T = 8$ К.

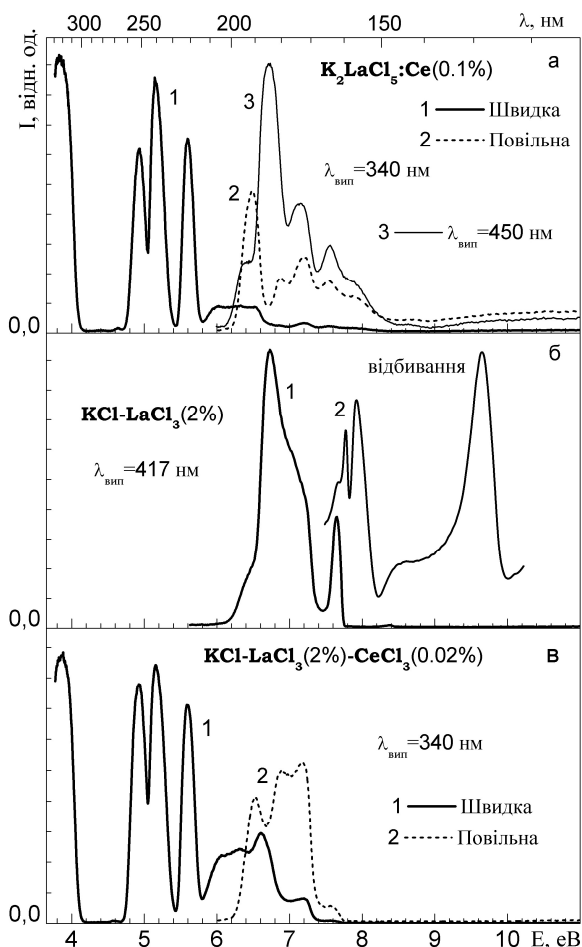


Рис. 10. Спектр збудження об'ємного кристала $K_2LaCl_5:Ce$ (а), а також чистої (б) і з домішками Ce^{3+} (в) мікрофази K_2LaCl_5 при $T = 8$ К.

373 нм. Спектр збудження швидкої компоненти люмінесценції $K_2LaCl_5:Ce$ (0,1 мол. %) вимірний для $\lambda_{em} = 340$ нм (рис. 10а, крива 1) показує головні максимуми при 3,83, 4,93, 5,15 і 5,60 еВ, відтворюючи $4f \rightarrow 5d$ поглинальні переходи в іоні Ce^{3+} , і нерозділену широку зону в діапазоні 5,85 - 6,65 еВ. Люмінесценція іонів Ce^{3+} в об'ємному кристалі $K_2LaCl_5:Ce$ (0,1 мол. %) має характерний час загасання 24 нс при збудженні в діапазоні 3,7 - 5,8 еВ.

Структура спектра збудження швидкої $Ce^{3+} 4f \rightarrow 5d$ люмінесценції (див. рис. 10а, крива 1) нечітка в межах 5,85 - 6,65 еВ унаслідок вкладу збудження компоненти повільного свічення (див. рис. 10а, крива 2), що домінує в діапазоні 6,2 - 8,1 еВ і відповідає рекомбінаційним механізмам збудження Ce^{3+} .

При збудженні в діапазоні 6,2 - 8,1 еВ у спектрі люмінесценції кристала $K_2LaCl_5:Ce$ (0,1 мол. %) домінує широка смуга з максимумом при 430 нм (див. рис. 9а, крива 2). Ця широка смуга має максимум збудження при $E_{exc} = 6,72$ еВ (див. рис. 10а, крива 3) і відповідає випромінюванню автолокалізованих екситонів (АЛЕ) матриці K_2LaCl_5 [23]. Спектр люмінесценції кристала $KCl-LaCl_3$ (2 мол. %), збудженого при 6,7 еВ (див. рис. 9б), має подібну широку смугу з максимумом при 430 нм.

У діапазоні 6,1 - 7,4 еВ спектр збудження цієї смуги (див. рис. 10б, крива 1) відтворює особливості його форми для люмінесценції АЛЕ в об'ємному кристалі K_2LaCl_5 (див. рис. 10а, крива 3). Головний максимум для обох спектрів збудження має максимум при 6,72 еВ. Такі подібності в люмінесценції АЛЕ і спектрах збудження кристалів $KCl-LaCl_3$ (2 мол. %) і $K_2LaCl_5:Ce$ (0,1 мол. %) підтверджують формування мікрофази K_2LaCl_5 у системі $KCl-LaCl_3$ (2 мол. %).

Ефективне збудження для люмінесценції АЛЕ мікрофази K_2LaCl_5 виявлено в енергетичному діапазоні до 7,7 еВ (див. рис. 10б, крива 1), що відповідає області прозорості матриці KCl . Зменшення інтенсивності збудження люмінесценції АЛЕ реєструється в діапазоні фундаментального поглинання KCl (див. рис. 10б, крива 2). Можна показати, що пік збудження при 7,62 еВ чіткіший для випромінювання АЛЕ в мікрофазі K_2LaCl_5 (див. рис. 10б, крива 1), ніж в об'ємних кристалах $K_2LaCl_5:Ce$ (0,1 мол. %) (див. рис. 10а, крива 3). Таке ефективне збудження люмінесценції АЛЕ при $E_{exc} = 7,62$ еВ можна розглядати як доказ структурної однорідності мікрофази K_2LaCl_5 .

Люмінесцентно-кінетичні дослідження системи $KCl-LaCl_3$ (2 мол. %) - $CeCl_3$ (0,02 мол. %) дало додаткове підтвердження формування мікрофази K_2LaCl_5 , втіленої в матрицю KCl для випадку $KCl-LaCl_3$ (2 мол. %). При збудженні 5,6 еВ спектр люмінесценції кристала $KCl-LaCl_3$ (2 мол. %) - $CeCl_3$ (0,02 мол. %) (див. рис. 9в, крива 1) має дублетну структуру з такими самими положеннями максимумів (344 і 373 нм), як і у випадку $5d \rightarrow 4f$ випромінювання Ce^{3+} в об'ємному кристалі $K_2LaCl_5:Ce$ (0,1 мол. %) (див. рис. 9а, крива 1).

У діапазоні енергій 3,8 - 5,8 еВ спектр збудження швидкої $5d \rightarrow 4f$ компоненти люмінесценції Ce^{3+} у системі $KCl-LaCl_3$ (2 мол. %) - $CeCl_3$ (0,02 мол. %) (див. рис. 10в, крива 1) відтворює структуру відповідного спектра для кристалів $K_2LaCl_5:Ce$ (0,1 мол. %) (див. рис. 10а, крива 1). Добре видно збіг перших чотирьох піків $4f \rightarrow 5d$ поглинання Ce^{3+} . Крім того, константа загасання (24 нс) для люмінесценції іонів Ce^{3+} у системі $KCl-LaCl_3$

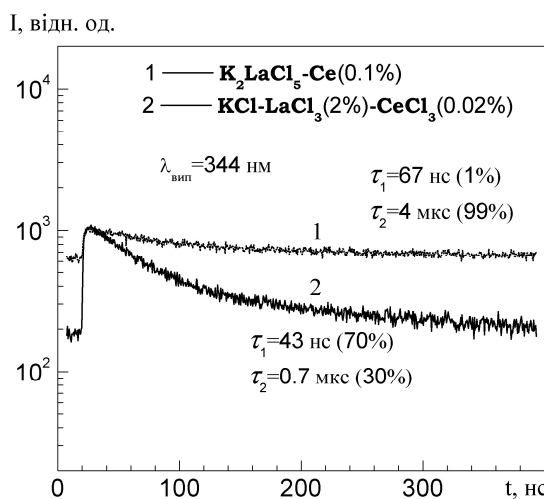


Рис. 11. Кінетика загасання люмінесценції Ce^{3+} у мікрофазі $K_2LaCl_5:Ce$ та об'ємному кристалі, збуджена при $E = 7,09$ еВ. $T = 300$ К.

(2 мол. %) - CeCl_3 (0,02 мол. %) виявляється така сама, як і для об'ємного кристала $\text{K}_2\text{LaCl}_5:\text{Ce}$ (0,1 мол. %) при збудженні фотонами з енергією в діапазоні 3,8 - 5,8 еВ.

Таким чином, у системі KCl-LaCl_3 (2 мол. %) - CeCl_3 (0,02 мол. %) формується активована мікрофаза $\text{K}_2\text{LaCl}_5:\text{Ce}$.

Кінетика загасання люмінесценції іонів Ce^{3+} для об'ємного кристала $\text{K}_2\text{LaCl}_5:\text{Ce}$ (0,1 мол. %) (рис. 11, крива 1) містить в основному повільну (4 мкс) компоненту загасання при збудженні $E_{\text{exc}} = 7,09$ еВ ($T = 300$ К).

Для випадку мікрофази $\text{K}_2\text{LaCl}_5:\text{Ce}$ відповідна кінетика загасання (див. рис. 11, крива 2) показує в основному швидку (43 нс) компоненту, тоді як вклад повільної компоненти значно зменшується. Зменшення вкладу повільної компоненти загасання люмінесценції у випадку рекомбінаційної люмінесценції іонів Ce^{3+} указує на зменшення пасток для носіїв заряду та більшу досконалість кристалічної структури мікрофази $\text{K}_2\text{LaCl}_5:\text{Ce}$ в порівнянні з об'ємним аналогом [24].

Висновки

1. Спектрально-люмінесцентні властивості діелектричних матриць різної кристалічної структури, активованих іонами свинцю, підтвердили можливість утворення свинцевовмісних нанокристалів у діелектричних матрицях різної кристалічної структури, що може моделювати механізм та причини утворення кристалічних включень типу $\text{U}_z\text{Zr}_y\text{O}_x$, ZrSiO_4 , $\text{U}_{1-x}\text{Zr}_x\text{SiO}_4$, FeSiO_4 в ЛПВМ, а саме: у процесі довготривалого високотемпературного остигання лави, в якій були розчинені багаточисельні домішки (пісок, карбід бору, мармурова крупа, цеоліт, глина, свинець, доломіт), могли виникнути сприятливі умови для агрегування алюмінію, заліза, магнію, натрію, цирконію, урану з утворенням різних оксидів. Таке агрегування пояснює утворення також цілого ряду кристалічних сполук, до складу яких входять вищезгадані домішки. Властивості таких кристалічних утворень можуть значно відрізнятися від властивостей подібних природних і штучних мінералів.

2. Спектрально-люмінесцентні параметри кристалів $\text{KCl-LaCl}_3\text{-CeCl}_3$ підтвердили здатність входження іонів Ce^{3+} у мікрочастинки типу K_2LaX_5 ($X = \text{Cl, Br, I}$). Це, у свою чергу, дає змогу висунути гіпотезу, що кристалічні включення типу $\text{U}_z\text{Zr}_y\text{O}_x$, ZrSiO_4 , FeSiO_4 , $\text{U}_{1-x}\text{Zr}_x\text{SiO}_4$ можуть бути концентраторами джерел високоенергетичного α -, β -, γ -опромінення (^{239}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{137}Cs). Механічне руйнування лави під впливом високоенергетичного α -, β -, γ -опромінення може сприяти виходу з лави кристалічних включень вищезазначеного формульного складу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Боровой А.А., Галкин Б.Я., Криничын А.П. и др.* Новообразованные продукты взаимодействия топлива с конструкционными материалами 4-го блока ЧАЭС // Радиохимия. - 1990. - Т. 32, вып. 6. - С. 103 - 113.
2. *Андерсон Е.Б., Боровой А.А., Бураков Б.Е. и др.* Техногенные продукты взаимодействия конструкционных материалов, образовавшихся в результате аварии на Чернобыльской АЭС // Радиохимия. - 1992. - Т. 32, вып. 5. - С. 144 - 155.
3. *Дубасов Ю.В., Савоненков В.Г., Смирнова Е.А.* Систематизация радиоактивных продуктов аварии на Чернобыльской АЭС // Радиохимия. - 1996. - Т.32, вып. 2. - С. 101 - 116.
4. *Пазухин Э.М.* Лавообразные топливосодержащие массы 4-го блока Чернобыльской АЭС: топография, физико-химические свойства, сценарий образования // Радиохимия. - 1994. - Т. 36, вып. 2. - С. 97 - 142.
5. *Пазухин Э.М.* Лавоподібні паливовмісні маси 4-го блоку Чорнобильської АЕС: фізико-хімічні властивості, сценарій утворення, вплив на навколишнє середовище: Автореф. дис. ... докт. техн. наук / МНТЦ "Укриття" НАН України. - Чорнобиль, 1999. - 36 с.
6. *Боровой А.А., Лагуненко А.С., Пазухин Э.М.* Новые оценки количества ядерного топлива, находящегося на нижних отметках объекта "Укрытие" // Проблемы Чернобыля. - 2002. - Вып. 6. - С. 13 - 16.

7. *Жидков А.В.* Топливосодержащие материалы объекта «Укрытие» сегодня: Актуальные физические свойства и возможности прогнозирования их состояния // Проблемы Чернобиля. - 2001. - Т. 7. - С. 23 - 40.
8. *Мильвидский М.Г., Чалдышев В.В.* Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках – новый подход к формированию свойств материалов. Обзор // Физика и техн. полупроводников. - 1998. - Т. 32, № 5. - С. 513 - 522.
9. *Myagkota S.V.* X-Ray Luminescence Spectral of Pb^{2+} Aggregates in $CsX(X = Cl, Br)$ Crystals // Optics and Spectroscopy. - 1999. - Vol. 87. - P. 290 - 294.
10. *Волошиновский А.С., Мягкота С.В., Глосковский А.В., Зазубович С.Г.* Люминесценция нанокристаллов $CsPbCl_3$ в кристаллах $CsCl:Pb$ и $PbCl_2:Cs$ при синхротронном возбуждении // Физ. тверд. тела. - 2001. - Т. 43, вып. 10. - С. 1808 - 1814.
11. *Voloshinovskii A., Myagkota S., Gloskovsky A., Zazubovich S.* Luminescence of $CsPbCl_3$ nanocrystals dispersed in a $CsCl$ crystal under high-energy excitation // Phys. Stat. Sol. B. - 2001. - Vol. 225, No. 2. - P. 257 - 264.
12. *Voloshinovskii A., Myagkota S., Gloskovsky A., Gaba V.* Spectral-luminescence parameters of $CsPbCl_3$ nanocrystals, dispersed in perovskite-like matrix // J. Phys.: Condens. Matter. - 2001. - Vol. 13. - P. 8207 - 8215.
13. *Myagkota S.V., Khapko Z.A., Novosad I.S. et al.* Luminescence and kinetic characteristics of $CsPbCl_3$ nanocrystals dispersed in $CsCdBr_3$ matrix // Func. Matter. - 2003. - Vol.10, No. 1. - P. 136 - 139.
14. *Myagkota S., Gloskovskii A., Gladyshevskii R., Voloshinovskii A.* Luminescent-kinetic characteristics of $CsPbCl_3$ aggregates dispersed in $Rb_{1-x}Cs_xCl$ ($x = 0.05 \div 0.2$) matrices // Condens. Matter. Physics. - 2003. - Vol. 6, No. 2(34). - P. 325 - 332.
15. *Myagkota S., Gloskovsky A., Gladyshevskii R., Voloshinovskii A.* Luminescent kinetic characteristics of $CsPbCl_3$ aggregates dispersed in $Rb_{1-x}Cs_xCl$ ($x = 0,05 - 2$) matrices // Optic Communications. - 2004. - Vol. 229, No. 1-6. - P. 264 - 272.
16. *Nikl M., Polak K., Nitsch K. et al.* Optical properties of Pb^{2+} -based aggregated phase in $CsCl$ host crystals: Quantum-confinement effects // Phys. Rev. B. - 1995. - Vol. 51, No. 8. - P. 5192 - 5199.
17. *Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л.* Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре // Физика и техника полупр. – 1982.- Т. 16, № 7. – С. 1209 - 1214.
18. *Амитин Л.Н., Анистратов А.Т., Кузнецов А.И.* Об электронной структуре и оптических свойствах перовскита $CsPbCl_3$ в области фундаментального поглощения // Физ. тверд. тела. - 1979. - Т. 21, вып. 12. – С. 3535 - 3541.
19. *Пашук И.П., Пидзырайло Н.С., Мацко М.Г.* Экситонное поглощение, люминесценция и резонансное комбинационное рассеяние света кристаллов $CsPbCl_3$ и $CsPbBr_3$ при низких температурах // Физ. тверд. тела. - 1981. - Т. 23, вып. 7. - С. 2162 - 2165.
20. *Itoh T., Ywabuchi Y., Kataoka M.* Study on the size and shape of $CuCl$ microcrystals embedded in alkali-chloride matrices and their correlation with exciton confinement // Phys. St. Solidi B. – 1988. - Vol. 145, No. 2. - P. 567 - 577.
21. *Лифшиц И.М., Слезов В.В.* О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // Журн. эксперим. и теорет. физ. - 1958. - Т. 35, № 2. - С. 479 - 492.
22. *Baryakhtar V., Gonchar V., Zhidkov A., Zhidkov V.* Radiation damages and self-sputtering of high-radioactive dielectrics: spontaneous emission of submicronic dust particles // Cond. Mat. Phys. - 2002. - Vol. 5, No. 3(31). - P. 1 - 23.
23. *E.V.D. van Loef, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, K.W. et al.* Influence of the anion on the spectroscopy and scintillation mechanism in pure and Ce^{3+} -doped K_2LaX_5 and LaX_3 ($X=Cl, Br, I$) // Phys. Rev. B. - 2003. -Vol. 68. - P. 045108.
24. *Voloshinovskii A., Stryganyuk G., Zimmerer G. et al.* Luminescent characteristics of pure and Ce doped K_2LaCl_5 phase in KCl host // Physica status solidi (a). - July 2005. - Vol. 202, Issue 9. - P: R101 - R103.

Надійшла до редакції 15.06.07

7 АГРЕГАТИРОВАНИЕ РТУТЕПОДОБНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ КАК МОДЕЛЬ КЛАСТЕРИЗАЦИИ В ЛАВООБРАЗНЫХ ТОПЛИВОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛАХ

Р. Р. Левицкий, А. С. Волошиновский, С. В. Мягкота, А. А. Вдович

На основе результатов исследования спектрально-люминесцентных характеристик диэлектрических кристаллов разной структуры, активированных ионами свинца, показана возможность образования свинецсодержащих нанокристаллов, что может моделировать механизм и причины образования разных кристаллических включений в лавообразных топливосодержащих материалах. Спектрально-люминесцентные параметры моно- и нанокристаллов типа K_2LaCl_5 , активированных ионами Ce^{3+} , позволяют выдвинуть гипотезу, в которой кристаллические включения типа $U_zZr_yO_x$, $ZrSi_4$, $FeSi_4$, $U_{1-x}Zr_xSi_4$ могут быть концентраторами источников высокоэнергетического α -, β -, γ -излучения (^{239}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{137}Cs). Механическое разрушение лавы под влиянием высокоэнергетического α -, β -, γ -излучения может оказывать содействие выходу из лавы кристаллических включений вышеназванного формульного состава.

7 AGREGATING OF MERCURY-LIKE RARE-EARTH IONS IN THE ALKALI HALIDE CRYSTALS AS MODEL OF CLASTERIZATION IN LAVA-LIKE FUEL-CONTAINING MATERIALS

R. R. Levitsky, A. S. Voloshinovskii, S. V. Myagkota, A. S. Vdovych

On the basis of results of spectral-luminescent characteristics research for dielectric crystals of different structure, activated by lead ions, possibility of creation of lead-containing nanocrystals is shown, that can model mechanism and reasons of creation of different crystalline inclusions into lava-like fuel-containing materials. Spectral-luminescent parameters of K_2LaCl_5 -type mono- and nanocrystals, activated by Ce^{3+} ions, let us suppose, that crystalline inclusions of $U_zZr_yO_x$, $ZrSiO_4$, $FeSiO_4$, $U_{1-x}Zr_xSiO_4$ -type may concentrate the sources of α -, β -, γ -rays (^{239}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{137}Cs). Mechanical destruction of lava under influence of α -, β -, γ -rays may promote going out of lava the crystalline inclusions of above-named composition.