

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Степан Васильович Мягкота
Анатолій Степанович Волошиновський
Григорій Богданович Стриганюк
Роман Романович Левицький
Андрій Степанович Вдович

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ НАНО- ТА ПИЛОУТВОРЕННЯ В ЛПВМ

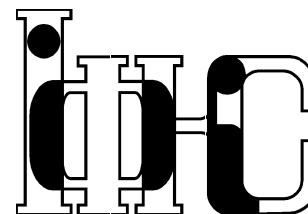
Роботу отримано 23 серпня 2007 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку III Чорнобильськими читаннями
“Фізико-хімічні процеси в об'єкті «Укриття»”

Виготовлено при ІФКС НАН України
© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-07-09U

С.В. Мягкота, А.С. Волошиновський, Г.Б. Стриганюк,
Р.Р. Левицький, А.С. Вдович

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ НАНО- ТА ПИЛОУТВОРЕННЯ
В ЛПВМ

ЛЬВІВ

УДК: 535, 538.9

PACS: 78.60.Цb, 78.67.Bf

Моделювання процесів нано- та пилоутворення в ЛПВМ

С.В. Мягкота, А.С. Волошиновський, Г.Б. Стриганюк, Р.Р. Левицький, А.С. Вдович

Анотація. На основі результатів дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей моно- та нанокристалів типу K_2LaX_5 , активованих іонами Ce^{3+} ($X=Cl, I$), висунуто гіпотезу, що кристалічні включення типу $U_zZr_yO_x$, $ZrSiO_4$, $FeSiO_4$, $U_{1-x}Zr_xSiO_4$ та інші можуть бути концентраторами джерел високоенергетичного α -, β -, γ -опромінення (^{239}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{137}Cs), яке, в свою чергу, може сприяти руйнуванню ЛПВМ з виходом на поверхню сколів як активованих, так і неактивованих кристалічних включень (пилу, диму) вищезазначеного формульного складу.

Modelling of nano- and dust creating in LFCM

S.V. Myagkota, A.S. Voloshinovskii, G.B. Stryganyuk, R.R. Levitsky, A.S. Vdovych

Abstract. On the basis of results of spectral-luminescent properties of K_2LaX_5 -type mono- and nanocrystals, activated by Ce^{3+} ($X=Cl, I$) 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 high-energy α -, β -, γ -rays (^{239}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{137}Cs), which, for one's turn, may promote destruction of LFCM and going on the surface of chips the activated and nonactivated crystalline inclusions (dust, smoke) of above-named composition.

Подається в Журнал фізичних досліджень
Submitted to Journal of Physical Studies

© Інститут фізики конденсованих систем 2007
Institute for Condensed Matter Physics 2007

Вступ

У зв'язку з недостатньою екологічною безпекою об'єкту "Укриття", пов'язаною з безперешкодним виходом за межі об'єкту радіоактивного пилу з лавоподібних паливовмісних матеріалів (ЛПВМ) [1], прогнозування поведінки ЛПВМ та їх утилізація є одними з першочергових завдань по ліквідації наслідків техногенної аварії на 4-ому енергоблоці Чорнобильської АЕС. Тому моделювання фізико-хімічних процесів, які відбуваються в ЛПВМ, є вкрай важливим.

На сьогодні відомо, що в результаті хімічної взаємодії ядерного палива з конструкційними матеріалами реактора, будівельними матеріалами та матеріалами засипки утворилося ряд кристалічних включень типу $U_zZr_yO_x$, $ZrSiO_4$, $U_{1-x}Zr_xSiO_4$ (чорнобиліт), $FeSiO_4$ та інших, диспергованих у склоподібній лаві. Можливість утворення нанокристалічних включень в ЛПВМ було показано нами на прикладі процесу агрегування іонів Pb^{2+} в галюїдних кристалічних матрицях різної структури [2].

Відомо, що ЛПВМ містить незначну кількість іонів ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm . Високоенергетичне випромінювання цих іонів стимулює появу різного роду аніонних і катіонних вакансій, які, з одного боку сприяють процесам агрегування вищевказаних домішок і їх оксидів, а з другого – приводять до деструкції утворених агрегатів.

У зв'язку з цим постало питання – чи можуть утворені агрегати типу $U_zZr_yO_x$, $ZrSiO_4$, $U_{1-x}Zr_xSiO_4$, $FeSiO_4$ концентрувати в собі іони ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm і під дією їхнього опромінення перетворюватись у субмікронні частинки.

Входження актиноїдів у матриці на основі сполук урану було промодельоване нами на прикладі входження іонів лантаноїдів у складні кристалічні структури на основі солей лантану. Підставою до відповідного входження є певна схожість зовнішніх електронних оболонок іонів лантаноїдів та актиноїдів.

Дослідження процесу входження іонів лантаноїдів у нанокристали типу K_2LaX_5 ($X=Cl, Br, I$) дозволило дати відповідь на питання – чи можуть кристалічні агрегати, типу $U_zZr_yO_x$, $ZrSiO_4$, $FeSiO_4$, $U_{1-x}Zr_xSiO_4$ бути концентраторами джерел високоенергетичного α -, β -, γ -опромінення (^{239}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{137}Cs). Критерієм, який підтверджує входження іонів Eu^{3+} , Ce^{3+} всередину нанокристалів типу K_2LaX_5 ($X=Cl, Br, I$), є певні спектрально-люмінесцентні характеристики кристалів $KX-LaX-CeX_3(EuX_3)$, ($X=Cl, Br, I$).

З цією метою нами розроблено методику синтезу мікрофаз K_2LaX_5 , вкраплених в матрицю AX ($A=Cs, K, Rb$; $X=F, Cl, Br$,

1). Проведено комплекс спектрально-кінетичних досліджень люмінесцентних характеристик чистих та активованих домішками Ce^{3+} , Eu^{3+} мікрофаз K_2LaCl_5 , K_2LaI_5 , вкраплених в матриці KCl , KI у порівнянні з їх об'ємними аналогами.

Експеримент

Об'ємні кристали K_2LaCl_5 , $\text{K}_2\text{LaCl}_5:\text{Ce}$, а також кристалічні системи KX-LaX_3 і $\text{KX-LaX}_3\text{-CeX}_3$ (EuX_3) ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) з різними долями домішок LaCl_3 і CeCl_3 вирощені в кварцевих ампулах методом Стокбаргера використовуючи попередньо очищені матеріали KX , LaX_3 і CeX_3 (EuX_3) ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Після вирощування кристалів було проведено подальший високотемпературний відпал KX-LaX_3 і $\text{KX-LaX}_3\text{-CeX}_3$ (EuX_3) ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), щоб сприяти термічно активованому переміщенню іонів, внаслідок чого утворюються чисті та активовані Ce^{3+} (Eu^{3+}) мікрофаз K_2LaX_5 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), вбудовані в матрицю KX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Дослідження рентгенівської дифракції на кристалах KCl не виявили змін в дифрактограмах, спричинених наявністю домішок LaCl_3 і CeCl_3 . Тому для виявлення ефектів фазоутворення були використані люмінесцентні методики, які чутливі до наявності домішок (мікрровключень), навіть при їх надзвичайно малій кількості. Вимірювання спектрів люмінесценції і збудження люмінесценції, а також кінетики загасання були проведені за допомогою синхротронного випромінювання, використовуючи можливості станції SUPERLUMI [3] в HASYLAB (DESY, Гамбург). Інтегральні спектри люмінесценції і збудження люмінесценції відповідають повному сигналу, зареєстрованому фотопомножувачем. Спектри швидкої компоненти (fast) були зареєстровані відразу після імпульсу збудження в межах 2-30 нс, повільної компоненти (slow) – в межах 300-480 нс з часовою затримкою – 100 нс відносно збуджувального імпульса.

Результати

1. Комплексоутворення в системі KCl-LaCl_3 .

За допомогою оптичного мікроскопа із збільшенням $100\times$ і $500\times$ досліджувалась поверхня сколу кристала KCl-LaCl_3 (1 мол.%). На рис. 1 і 2 приведено зображення двох різних ділянок поверхні кристала. Чітко видно утворені мікрокристали K_2LaCl_5 різного розміру (порядку 2 – 10 мікрон), дисперговані в матриці KCl . Для поверхні кристала із вмістом Ln на порядок меншим KCl-LaCl_3 (0,1 мол.%) утворення

мікрокристалів не виявлено. Не виявлено і нанокристалів, оскільки цього не дозволяє зареєструвати використана методика. Безпосереднє підтвердження утворення нанофаз може бути отримане при застосуванні методів атомної силової мікроскопії, або ж опосередковано на основі аналізу оптичних характеристик об'єктів, які досліджуються. Для оцінки розмірів фази K_2LaCl_5 , вкрапленої в KCl , досліджувались спектри збудження власної люмінесценції фази K_2LaCl_5 в системі KCl-LaCl_3 ($c_{\text{LaCl}_3}=2; 1; 0,5; 0,1$ і $0,05$ мол.%)

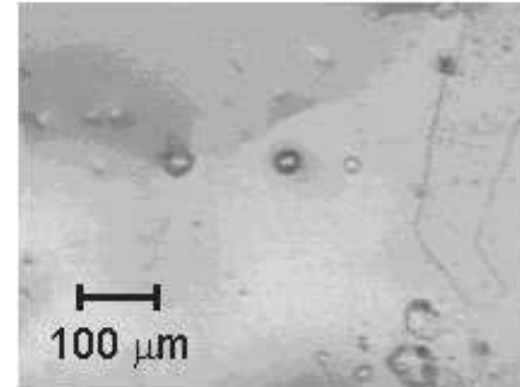


Рис. 1. Фотографія мікрофаз K_2LaCl_5 на поверхні кристала KCl-LaCl_3 ($c_{\text{LaCl}_3}=1$ мол.%). Збільшення мікроскопа: $100\times$.

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.3, криві 1-3), виходячи з умови прояву квантово-розмірного ефекту $R < 10R_{ex}$, де R – радіус утвореної наночастинки, R_{ex} – радіус екситона відповідного об'ємного аналога) [4]. Виходячи з такої умови можна стверджувати, що радіус утвореного агрегата становить більше 5-6 нм, оскільки радіус екситона в кристалі K_2LaCl_5 становить приблизно 5-6 Å. Враховуючи той факт, що процес агрегування іонів лантану в матриці KCl приводить до утворення нано- і мікрокристалів різного розміру, утворення мікрокристалів K_2LaCl_5 мікронного розміру не викликає сумніву.

Значний короткохвильовий зсув максимуму спектра збудження

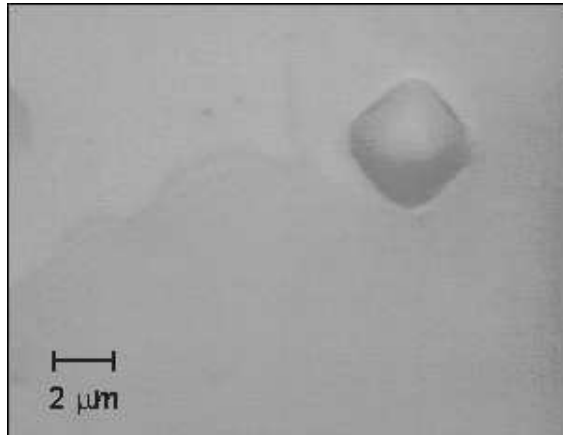


Рис. 2. Фотографія мікрофази K_2LaCl_5 на поверхні кристала $KCl-LaCl_3$ ($c_{LaCl_3}=1$ мол.%). Збільшення мікроскопа: $500\times$.

власної люмінесценції мікрокристала K_2LaCl_5 для випадку, коли кількість активатора $LaCl_3$ в матриці KCl становить 0,1 і 0,05 мол. % (рис.3, криві 4 і 5), відносно спектра збудження власної люмінесценції об'ємного кристала K_2LaCl_5 , вказує на утворення домішкових агрегатів типу K_2LaCl_5 нанометрового розміру. Згідно вище приведених оцінок прояву квантово-розмірного ефекту та числового значення радіуса екситона в кристалі K_2LaCl_5 , середній радіус таких агрегатів може становити менше, ніж 5-6 нм

2. Утворення активованих наночастинок

2.1. Люмінесценція мікрофази $K_2LaCl_5:Ce$

Спектр люмінесценції об'ємного кристала $K_2LaCl_5:Ce$ ($c_{Ce}=0,1$ мол.%) під впливом фото-збудження в межах діапазону $4f\rightarrow 5d$ переходів іона Ce^{3+} ($E_{5d}=5,6$ еВ) (рис. 4а, крива 1) проявляється характерною для люмінесценції Ce^{3+} дублетною структурою з максимумами при 344 і 373 нм.

Спектр збудження швидкої компоненти люмінесценції $K_2LaCl_5:Ce$ ($c_{Ce}=0,1$ мол.%) вимірний для $\lambda_{em}=340$ нм (Рис. 5а, 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

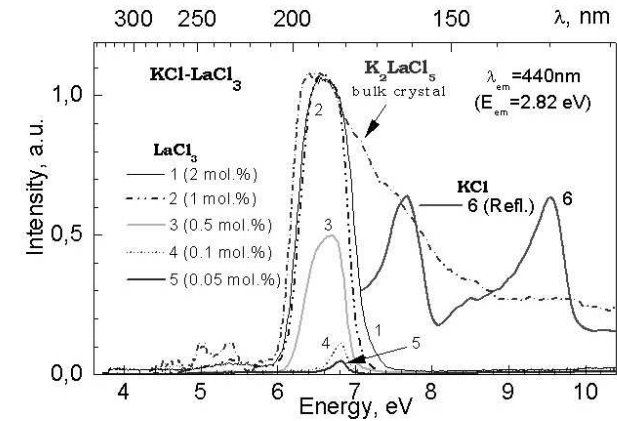


Рис. 3. Спектри збудження власної люмінесценції об'ємного K_2LaCl_5 кристала та фази K_2LaCl_5 (криві 1-5) в матриці KCl , крива 6 – спектр відбивання матриці KCl . $T=300K$.

широку зону в діапазоні 5,85-6,65 еВ.

Люмінесценція іонів Ce^{3+} в об'ємному кристалі $K_2LaCl_5:Ce$ ($c_{Ce}=0,1$ мол.%) має характерний час загасання 24 нс при збудженні в діапазоні 3,7-5,8 еВ.

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

При збудженні в діапазоні 6,2÷8,1 еВ в спектрі люмінесценції кристала $K_2LaCl_5:Ce$ ($c_{Ce}=0,1$ мол.%) домінує широка смуга з максимумом при 440 нм (рис. 4а, крива 2). Ця широка смуга має максимум збудження при $E_{exc}=6,72$ еВ (рис. 5а, крива 3) і відповідає випромінюванню автолокалізованих екситонів (АЛЕ) матриці K_2LaCl_5 [5].

Спектр люмінесценції кристалу $KCl-LaCl_3$ (2 мол.%) збудженого при 6,7 еВ (рис.5б) має подібну широку смугу з максимумом при 430 нм.

В діапазоні 6,1÷7,4 еВ спектр збудження цієї смуги (Рис. 5б, кри-

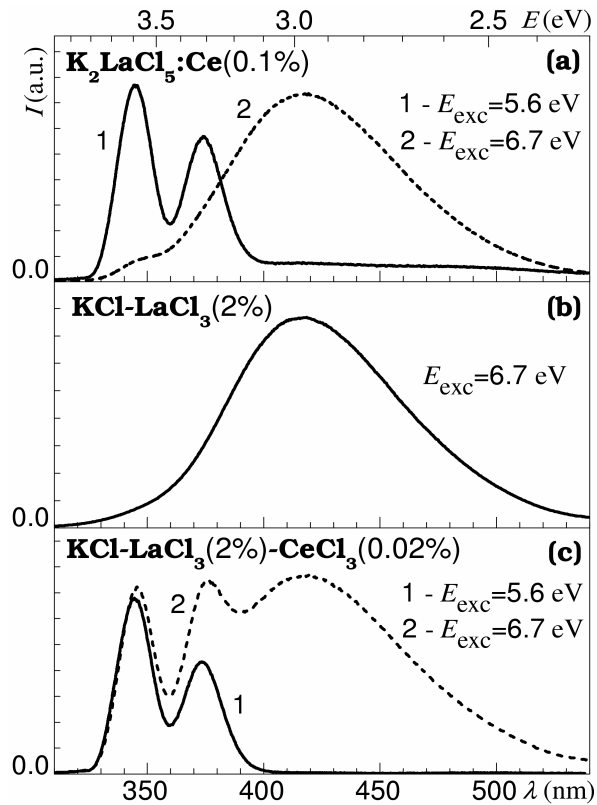


Рис. 4. Інтегральні спектри люмінесценції для об'ємного кристала $\text{K}_2\text{LaCl}_5:\text{Ce}$ (a), чистої (b) і з домішками Ce^{3+} (c) мікрофази K_2LaCl_5 при $T = 8$ К.

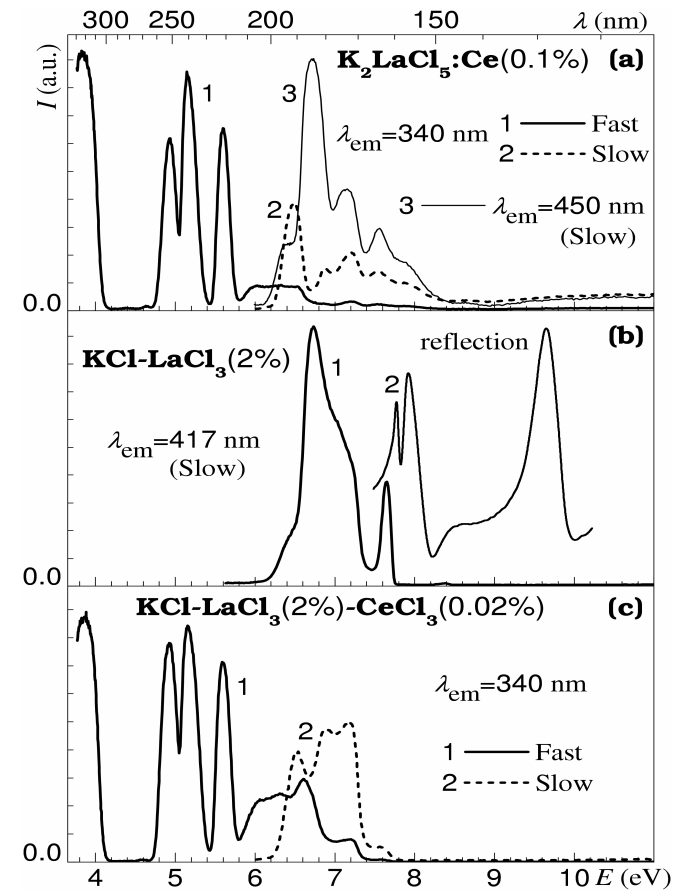


Рис. 5. Спектр збудження об'ємного кристала $\text{K}_2\text{LaCl}_5:\text{Ce}$ (a), а також чистої (b) і з домішками Ce^{3+} (c) мікрофази K_2LaCl_5 при $T = 8$ К.

ва 1) відтворює особливості його форми для люмінесценції АЛЕ в об'ємному кристалі K_2LaCl_5 (Рис. 5а, крива 3). Головний максимум для обох спектрів збудження має максимум при 6,72 еВ. Такі подібності в люмінесценції АЛЕ і спектрах збудження кристалів $KCl-LaCl_3$ ($c_{LaCl_3}=2$ мол.%) і $K_2LaCl_5:Ce$ ($c_{Ce}=0,1$ мол.%) підтверджують формування мікрофази K_2LaCl_5 в системі $KCl-LaCl_3$ ($c_{Ce}=2$ мол.%).

Ефективне збудження люмінесценції АЛЕ мікрофази K_2LaCl_5 виявлено в енергетичному діапазоні до 7,7 еВ (Рис. 5б, крива 1), що відповідає діапазону прозорості матриці KCl . Зменшення інтенсивності збудження люмінесценції АЛЕ реєструється в діапазоні фундаментального поглинання KCl (рис. 5б, крива 2). Можна показати, що пік збудження при 7,62 еВ є чіткіший для випромінювання АЛЕ в мікрофазі K_2LaCl_5 (Рис. 5б, крива 1), ніж в об'ємних кристалах $K_2LaCl_5:Ce$ ($c_{Ce}=0,1$ мол.%) (Рис. 5а, 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 , диспергованої в матриці KCl для випадку $KCl-LaCl_3$ (2 мол.%).

При збудженні люмінесценції кристала $KCl-LaCl_3$ (2 мол.%)– $CeCl_3$ (0,02 мол.%) квантами з енергією 5,6 еВ спектр має дублетну структуру з такими самими положеннями максимумів (344 і 373 нм) (рис. 4с, крива 1) як і у випадку $5d \rightarrow 4f$ випромінювання Ce^{3+} в об'ємному кристалі $K_2LaCl_5:Ce$ ($c_{Ce}=0,1$ мол.%) (Рис. 4а, крива 1).

В діапазоні енергій 3,8–5,8 еВ спектр збудження швидкої $5d \rightarrow 4f$ компоненти люмінесценції Ce^{3+} в системі $KCl-LaCl_3$ (2 мол.%)– $CeCl_3$ (0,02 мол.%) (Рис. 5с, крива 1) відтворює структуру відповідного спектра для кристалів $K_2LaCl_5:Ce$ ($c_{Ce}=0,1$ мол.%) (Рис. 5а, крива 1). Добре видно збіг перших 4 піків $4f \rightarrow 5d$ поглинання Ce^{3+} . Крім того, константа загасання (24 нс) для люмінесценції іонів Ce^{3+} в системі $KCl-LaCl_3$ (2 мол.%)– $CeCl_3$ (0,02 мол.%) виявляється такою ж як і для об'ємного кристала $K_2LaCl_5:Ce$ ($c_{Ce}=0,1$ мол.%) при збудженні фотонами з енергією в діапазоні 3,8–5, ÷ 8 еВ.

Таким чином, в системі $KCl-LaCl_3$ (2 мол.%)– $CeCl_3$ (0,02 мол.%) формується активована мікрофаза $K_2LaCl_5:Ce$ (1 мол.%). В спектрі люмінесценції кристала $KCl-LaCl_3$ (2 мол.%)– $CeCl_3$ (0,02 мол.%), збудженої фотонами з енергією 6,7 еВ (Рис. 4с, крива 2) інтенсивність смуги Ce^{3+} є співмірна з інтенсивністю випромінювання АЛЕ, що децю відрізняється від випадку кристала $K_2LaCl_5:Ce$ ($c_{Ce}=0,1$ мол.%)

(Рис. 4а, крива 2) і підтверджує більшу концентрацію іонів Ce^{3+} для мікрофази $K_2LaCl_5:Ce$, ніж для об'ємного кристала $K_2LaCl_5:Ce$.

Ефективність збудження швидкої компоненти люмінесценції Ce^{3+} в діапазоні 6,2 ÷ 6,8 еВ є вища для мікрофази $K_2LaCl_5:Ce$ ($c_{Ce}=0,02$ мол.%) втіленої в KCl (рис. 5с, крива 1), ніж для об'ємного кристала $K_2LaCl_5:Ce$ ($c_{Ce}=0,1$ мол.%) (рис. 5а, крива 1). Вища концентрація активатора у фазі $K_2LaCl_5:Ce$ посилює формування активаторних екситонів – АЛЕ, збурених іонами Ce^{3+} . Такі активаторні екситони відомі для $LaCl_3:Ce$ [6] де відбувається безвипромінювальне загасання на домішках Ce^{3+} . Найімовірніше, в мікрофазі $K_2LaCl_5:Ce$ ($c_{Ce}=0,02$ мол.%) передача енергії до Ce^{3+} центрів відбувається завдяки безвипромінювальній рекомбінації активаторних екситонів.

В межах 6,6 ÷ 7,3 еВ збудження повільної компоненти люмінесценції іонів Ce^{3+} є ефективніше для мікрофази $K_2LaCl_5:Ce$ ($c_{Ce}=0,02$ мол.%), втіленої в матрицю KCl (рис. 5с, крива 2), ніж для об'ємного кристала $K_2LaCl_5:Ce$ ($c_{Ce}=0,1$ мол.%) (рис. 5а, крива 2). Цей факт, в основному, виникає завдяки прозорості матриці KCl до 7,7 еВ, що забезпечує проникнення квантів збудження в кристал $KCl-LaCl_3$ (2 мол.%)– $CeCl_3$ (0,02 мол.%) і ефективно збудження люмінесценції Ce^{3+} в мікрофазі $K_2LaCl_5:Ce$ ($c_{Ce}=0,02$ мол.%). Таким чином, безвипромінювальні втрати на поверхні K_2LaCl_5 є менші для випадку мікрофази $K_2LaCl_5:Ce$ (0,02 мол.%) втіленої в KCl , що полегшує вивчення процесів збудження Ce^{3+} в межах екситонних переходів K_2LaCl_5 .

Кінетика загасання люмінесценції іонів Ce^{3+} для об'ємного кристала $K_2LaCl_5:Ce$ ($c_{Ce}=0,1$ мол.%) (Рис. 6, крива 1) містить в основному повільну (4 мкс) компоненту загасання при збудженні $E_{exc}=7,09$ еВ ($T=300$ К). Для випадку мікрофази $K_2LaCl_5:Ce$ ($c_{Ce}=0,02$ мол.%) відповідна кінетика загасання (Рис. 6, 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+} вказує зменшення пасток для носіїв заряду та більшу досконалість кристалічної структури мікрофази $K_2LaCl_5:Ce$ у порівнянні із об'ємним аналогом.

2.2. Утворення мікрофази $K_2LaI_5:Eu$

У випадку активації кристалів галогідів KX ($X=Cl, Br, I$) іонами Eu^{3+} внаслідок великої різниці між зарядом катіона матриці K^+ та домішки, йони европію входять у матрицю як двовалентні йони. Для

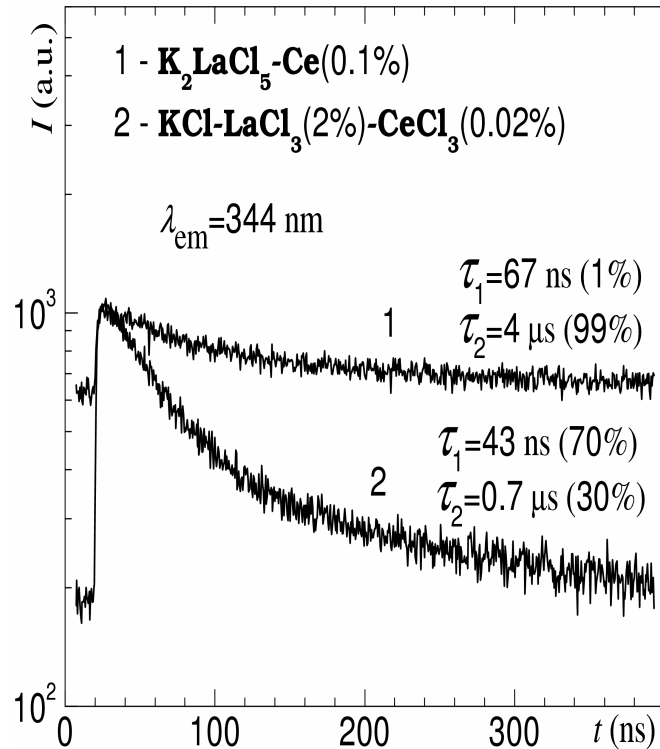


Рис. 6. Кінетика загасання люмінесценції Ce^{3+} в мікрофазі $\text{K}_2\text{LaCl}_5:\text{Ce}$ і об'ємному кристалі, збуджена при $E=7.09$ еВ. $T=300$ К.

двовалентних іонів Eu^{2+} властива широка смуга люмінесценції в області 350 – 500 нм. Саме наявність такої широкої смуги є доказом входження європію як двовалентного катіона. Недавно авторам [7] вдалося досягнути входження європію в матрицю лужно-галогідного кристала як тривалентного катіона. Досягнули вони цього за рахунок використання великої концентрації солей європію (до 10%) у вихідній шихті та багатократного перерощування кристала.

Нами виявлено в спектрах люмінесценції кристалів KI-LaI_3 ($c_{\text{LaI}_3}=0,5$ мол.%) вузькі смуги люмінесценції в околі 600 нм характерні для випромінювання Eu^{3+} (рис.7). Утворення тривалентного європію як домішки може бути пояснене так. Активація KI домішкою LaI_3 приводить до утворення фази K_2LaI_5 . Тоді європій, який присутній в кристалі як неконтрольована домішка ($c_{\text{Eu}}=0,001$ мол.%), входить у фазу K_2LaI_5 у тривалентному стані, заміщаючи іони лантану, з характерним вузькосмуговим випромінюванням. Отже, європій може бути тривалентним в матриці KI тільки увійшовши в мікрофазу K_2LaI_5 . Така поведінка європію є доказом утворення активованої мікрофази $\text{K}_2\text{LaI}_5\text{-Eu}$ в матриці KI.

Результати досліджень опубліковані в [8-10].

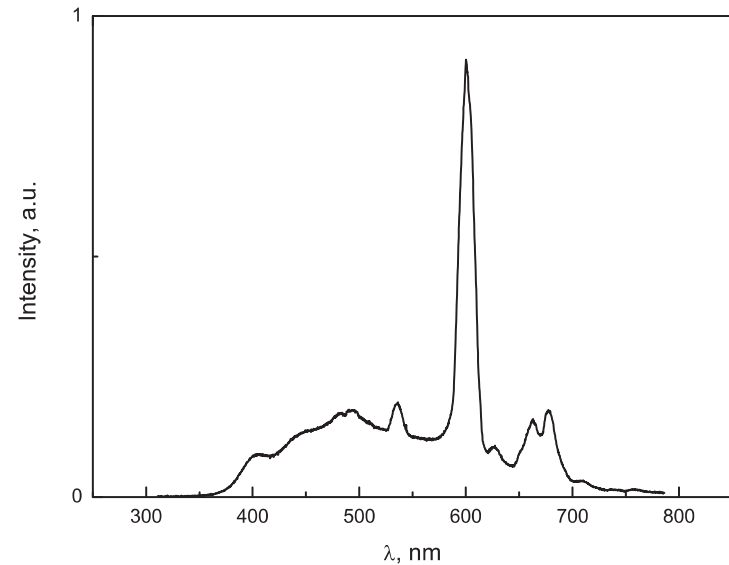


Рис. 7. Спектр випромінювання кристала KI-LaI_3 (0,5 мол.%) зі слідами Eu^{3+} . Довжина збуджуючої хвилі – 280 нм. $T=300$ К.

Висновки

В рамках вищевикладеного запропоновано і реалізовано підхід до дослідження нано- та мікрокристалів, який дозволяє отримати важливу інформацію про структурні особливості та деякі фізичні характеристики цих матеріалів.

Люмінесцентно-кінетичні дослідження систем KCl-LaCl_3 і $\text{KCl-LaCl}_3\text{-CeCl}_3$, KI-LaI_3 показують формування чистої і з домішками Ce^{3+} та Eu^{3+} мікрофази K_2LaX_5 ($\text{X}=\text{Cl, I}$), вкрапленої у матрицю KX ($\text{X}=\text{Cl, I}$). Прозорість матриці KCl до 7.7 еВ забезпечує ефективне збудження люмінесценції Ce^{3+} в мікрофазі $\text{K}_2\text{LaCl}_5\text{:Ce}$ завдяки глибокому проникненню збуджувачого світла. Зменшуючи безвипромінювальні втрати на структурних дефектах поверхні мікрофази K_2LaCl_5 , можна забезпечити кращі сцинтиляційні характеристики для кристала $\text{KCl-LaCl}_3\text{-CeCl}_3$ порівняно з об'ємним кристалом K_2LaCl_5 . Розроблений метод для синтезу мікрофази K_2LaCl_5 в системі $\text{KCl-LaCl}_3\text{-CeCl}_3$ забезпечує можливість виготовлення однорідних оптичних елементів з великими розмірами, які володіють ефективним випромінюванням рідкісно-земельних елементів у мікро- і нанофазах A_2LaX_5 , вкраплених в матриці AX ($\text{A}=\text{Cs, K, Rb}$; $\text{X}=\text{F, Cl, Br, I}$).

Спектрально-люмінесцентні параметри кристалів $\text{KCl-LaCl}_3\text{-CeCl}_3$ підтвердили здатність входження іонів Ce^{3+} у мікрокристали типу K_2LaX_5 ($\text{X}=\text{Cl, Br, I}$). Це, в свою чергу, дозволяє висунути гіпотезу, що кристалічні агрегати 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). Тобто в результаті процесів комплексоутворення відбувається синтез нано-мікрровключень окисних сполук активованих радіоактивними іонами (^{239}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{137}Cs). Такий процес може сприяти концентрації цих радіоактивних елементів в мікро- нановимірностях. В процесі руйнування ЛПВМ виникають сприятливі умови для виходу з поверхонь сколів матеріалу цих активованих іонами ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{137}Cs , включень (пилу) в атмосферу.

Література

1. 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, v.5, №3(31), p.1-23.

2. Волошиновський А. С., Мягкота С. В., Левицький Р. Р., Вдович А. С. Агрегатування домішкових іонів як один з можливих механізмів утворення мікрокристалічних включень в лавоподібних паливо-вмісних матеріалах // Препринт ІФКС НАНУ, 2003, ICMP-03-16U, С.1-65.
3. G. Zimmerer // *Nucl. Instr. And Meth. A*, 1991, v.308, p.178.
4. Itoh T., Ywabuchi, Kateoka M. Study on the size and shape of CsCl microcrystals embedded in alkali-chloride matrices and their correlation with exciton confinement // *Phys. Stat. Sol. B*, 1988, v.145, №2, p.567-577.
5. E.V.D. van Loef, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, K.W. Kramer, H.U. Gudel. Scintillation properties of $\text{K}_2\text{LaX}_5\text{:Ce}$ ($\text{X}=\text{Cl, Br, I}$) // *Nucl. Instrum and Methods in Physics Research*, 2005, A537, p.232-236.
6. A.S. Voloshinovskii et al. // *Ukr. J. Phys. Opt.*, 2002, v.3, p.194.
7. J-G.Kang, J-S Jung, J-P.Hong et al. // *J.Phys.: Condens. Mater*, 2001, v.13, p.2835.
8. Волошиновський А.С., Мягкота С.В., Стриганюк Г.Б., Антоняк О.Т. Люмінесцентна спектроскопія електронних збуджень в нанокристалах, вкраплених у діелектричні матриці // Всеукраїнський з'їзд „Фізика в Україні”, 3-6 жовтня 2005 р., Одеса, Україна. Тези доповідей с. 15-16.
9. A. Voloshinovskii, G. Stryganyuk, G. Zimmerer, P. Rodnyi, O. Antonyak, S. Myagkota, P.Savchyn Luminescent characteristics of pure and Ce doped K_2LaCl_5 phase in KCl host // *Physica status solidi (a)*, 2005, v.202, Issue 9, p.R101-R103.
10. R.R Levitskii, S. Myagkota and A. Voloshinovskii Creation of $\text{K}_2\text{LaX}_5\text{-Ce}^{3+}$ ($\text{X}=\text{Cl,Br,I}$) microcrystals as a model of aggregation processes in lava-like fuel containing materials. // Annual conference in Ukraine. Statistical physics 2005: modern problems and new applications. August 28-30, 2005, Lviv, Ukraine. Book of abstracts. P. 148.