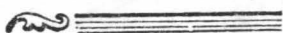


Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА



№ 2 — 1973



УДК 669—405 : 539.16.04

В. Г. ЗУБОВ, Л. П. ОСИПОВА

ОБ ОКРАСКЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КВАРЦА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ В РЕАКТОРЕ

Исследованы спектры поглощения (в области от 350 до 700 *мк*) кристаллического кварца, облученного интегральными потоками быстрых нейтронов от 4×10^{18} до 6×10^{19} *н/см²*. Изменения положения максимумов поглощения и видимой окраски образцов связаны с изменением дозы облучения. Обсуждается модель центра окраски, ответственного за поглощение в максимумах ~ 450 — 550 *мк*.

При облучении природного бесцветного α -кварца потоками быстрых нейтронов меньше 10^{18} *н/см²* кристаллы приобретают дымчатый цвет. В наведенном спектре поглощения облученных образцов наблюдаются максимумы около 165, 215, 450—470 и 620 *мк*. Этот спектр аналогичен спектру поглощения природных кристаллов кварца с дымчатой окраской или кристаллов, окрашенных в дымчатый цвет под воздействием ионизирующей радиации [1—9].

С ростом дозы облучения быстрыми нейтронами дымчатая окраска постепенно отжигается и образцы светлеют. Кристаллический кварц, облученный большими потоками (10^{20} *н/см²*) имеет светло-фиолетовую окраску (или светло-розовую) [1, 10, 11].

В работах, посвященных изучению наведенных спектров поглощения кварца, облученного большими дозами нейтронов 10^{19} — 10^{20} *н/см²*, в основном приводятся сведения об ультрафиолетовых полосах и имеется мало данных о поглощении в видимой области, особенно о связи положения максимумов с величиной дозы облучения [1—9].

В нашем распоряжении имелись толстые образцы (от 12 до 70 *мм*) природного кристаллического кварца, облученного в одинаковых условиях интегральными потоками быстрых нейтронов (0,4; 3; 3,5; 4,5 и 6) $\cdot 10^{19}$ *н/см²* с энергией больше 0,5 *Мэв*, при температуре 200°C.

Наличие больших интенсивно окрашенных образцов позволило проследить за изменением спектра поглощения с ростом дозы облучения в видимой части спектра и в инфракрасной в области 3 *мк* и связать изменения в положении максимумов поглощения и видимой окраски образцов с изменением дозы облучения.

Все образцы кристаллического кварца под воздействием облучения приобрели интенсивную видимую окраску и полностью поглощали коротковолновую часть падающего на них света, начиная \sim с 350 *мк*.

Образец, облученный интегральным потоком быстрых нейтронов $4 \cdot 10^{18}$ н/см², первоначально имел темно-бурую (почти черную) окраску, которая постепенно обесцветилась, и образец стал светло-дымчатым. Мы не обнаружили в спектре этого образца основной полосы поглощения дымчатого кварца (~450—470 мкм) возможно из-за того, что она скрыта крылом сильного ультрафиолетового поглощения. В спектре образца, облученного потоком $4 \cdot 10^{18}$ н/см², наблюдался лишь очень слабый максимум поглощения 620 мкм.

Образцы, облученные потоками 3×10^{19} и $3,5 \times 10^{19}$ н/см², приобрели буро-фиолетовую окраску и также со временем посветлели. Образцы, облученные потоками $4,5 \times 10^{19}$ и 6×10^{19} н/см², окрасились в чистый фиолетовый цвет, который вначале был интенсивным и постепенно ослаб.

Был также изучен спектр поглощения образца плавленного кварца, облученного малым потоком быстрых нейтронов 5×10^{15} н/см². Этот образец приобрел зернистую темно-фиолетовую окраску. В области от 400 до 700 мкм наблюдался один максимум поглощения ~580 мкм.

На рис. 1 приведены спектры поглощения в видимой области кристаллического кварца, облученного большими дозами быстрых нейтронов от 3×10^{19} до 6×10^{19} н/см². Как видим, спектры кристаллического кварца похожи между собой и содержат два максимума, расстояние между которыми уменьшается с ростом дозы за счет заметного смещения коротковолнового максимума в сторону длинных волн и небольшого встречного смещения максимума 620 мкм.

Смещение коротковолнового максимума в сторону длинных волн вместе с ростом дозы облучения можно связать с изменением видимой окраски образцов. В спектре образца, облученного потоком $3 \cdot 10^{19}$ н/см² и имеющего дымчато-фиолетовую окраску, основной максимум поглощения 485 мкм расположен близко к основной полосе поглощения 450—470 мкм спектра дымчатого кварца. С ослаблением дымчатого оттенка и усилением фиолетового тона максимум поглощения постепенно смещается и чисто фиолетовому цвету образца (доза $6 \cdot 10^{19}$ н/см²) соответствует максимум вблизи 525 мкм.

Возможно, что воздействие на кристаллический кварц потоков больше $6 \cdot 10^{19}$ н/см² приведет к дальнейшему изменению видимой окраски образцов и полному слиянию максимумов 525 и 620 мкм в один, аналогичный наблюдаемому в спектре облученного плавленного кварца.

Все исследованные нами образцы кристаллического кварца до облучения давали систему полос инфракрасного поглощения (ИК) в области 3 мк, существование которой объясняют наличием в природном кварце примеси алюминия, щелочных металлов и гидроксильных групп [12, 13]. Соотношение интенсивности полос в области 3 мк, особенно 3380 см⁻¹ (2,96 мк); 3430 см⁻¹ (2,92 мк) и 3480 см⁻¹ (2,88 мк), несколько изменялось от образца к образцу, что свидетельствует о некотором количественном различии примесей. Несмотря на это, спектры ИК-по-

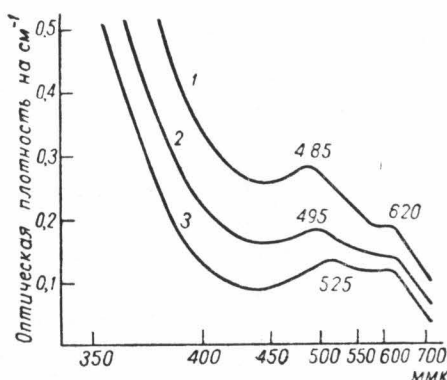


Рис. 1. Спектры поглощения в видимой области. Облученный кристаллический кварц: 1 — доза 3×10^{19} н/см²; 2 — $3,5 \times 10^{19}$ н/см²; 3 — 6×10^{19} н/см²

глощения всех образцов, облученных близкими большими дозами быстрых нейтронов от 3×10^{19} до 6×10^{19} н/см², практически не отличаются между собой [12].

Из рис. 2 видно, что для этих спектров характерно наличие широкой интенсивной полосы 3600 см⁻¹ (2,79 мк), положение которой изменяется с ростом дозы облучения с изменением окраски образцов и

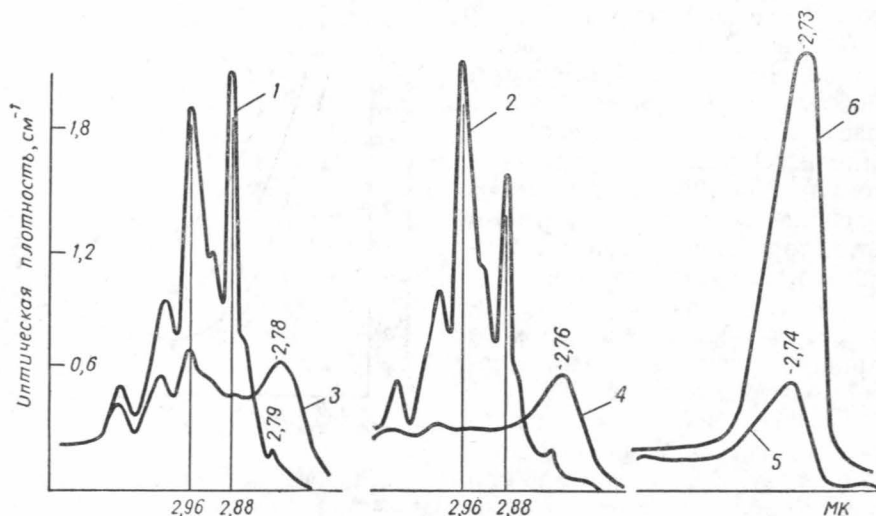


Рис. 2. Спектры инфракрасного поглощения в области 3 мк. Кривые 1 и 2 — необлученный α -кварц. Облученный α -кварц: 3— 4×10^{19} , 4— 3×10^{19} и 5— 6×10^{19} н/см²; 6 — облученный плавленный кварц доза 5×10^{15} н/см²

приближается к положению соответствующей полосы (2,73 мк) в спектре облученного плавленного кварца.

По существующим представлениям [7, 12, 13, 16] видимая окраска и спектр поглощения в области 3 мк связаны с наличием в кварце структурных примесей. Наиболее часто встречающейся примесью в природном кварце является алюминий [7, 8]. Основному максимуму поглощения в спектре дымчатого кварца вблизи 450 мкм соответствует парамагнитный центр окраски, который возникает под воздействием ионизирующей радиации на «дефектном» тетраэдре, в котором ион кремния Si⁴⁺ замещен ионом алюминия Al³⁺. Избыточный заряд чаще всего компенсируется близлежащим ионом натрия или лития.

Полученные нами данные о постепенном переходе дымчатой окраски в фиолетовую вместе с ростом дозы облучения образцов и большое сходство спектров поглощения кристаллического кварца, облученного потоками $(3-6) \times 10^{19}$ н/см², со спектрами облученного плавленного кварца позволяет предположить, что возникновение центров окраски, ответственных за поглощение в видимой области и в области 3 мк, также связано с наличием в образцах структурной примеси алюминия.

Действительно, в наведенном спектре поглощения плавленного кварца независимо от вида воздействующей радиации наблюдаются три основные полосы 175, 215 и 550 мк. Причем максимум поглощения вблизи 550 мк не возникает, если в образцах плавленного кварца отсутствует примесь алюминия [5, 8]. Предполагается [8], что центр окраски, приводящий к поглощению в полосе 550 мк, образован электроном, за-

хваченным вакансией мостикового кислорода по соседству с ионом алюминия, замещающего ион кремния.

Учитывая сказанное о роли примеси алюминия, можно сделать некоторые выводы.

При облучении кварца быстрыми нейтронами до доз 10^{18} — 10^{19} н/см² искажения в образцах еще невелики, кварц приобретает дымчатую окраску. Наведенные спектры поглощения этих образцов не отличаются от спектров природных кристаллов с дымчатой окраской или окрашенных в дымчатый цвет под воздействием ионизирующей радиации [2, 8].

С ростом дозы облучения в образцах кристаллического кварца возникают большие изменения [1, 10, 14—16]. Условия существования «дефектных» тетраэдров, на которых возникают центры окраски, изменяются. Часть из них оказывается внутри аморфных областей, в иных термодинамических условиях, чем в необлученном кварце [17] и это приводит к смещению максимумов поглощения и изменению цвета облученных образцов. С увеличением дозы облучения постепенно все «дефектные» тетраэдры оказываются внутри аморфного кварца и окраска образцов становится чисто фиолетовой. Отсюда становится понятен наблюдаемый нами темно-фиолетовый цвет образца плавленого кварца, облученного малым потоком быстрых нейтронов $5 \cdot 10^{15}$ н/см². В плавленом кварце «алюминиевые центры» окраски с самого начала находились внутри разупорядоченных областей еще до облучения. Поэтому наведенные спектры поглощения плавленого кварца, облученного радиацией любого вида, аналогичны между собой [8].

Изменения спектров ИК-поглощения в области 3 мк при облучении кварца быстрыми нейтронами также может быть объяснено изменением термодинамического состояния кристаллического окружения дефекта, связанного с наличием в образцах алюминия и гидроксильных групп и ответственного за поглощение в необлученном кварце, и обуславливающего существование широкой полосы поглощения 2,74 мк, аналогичной полосе в спектре облученного плавленого кварца.

В ряде работ по изучению спектров поглощения природных аметистов (кварц с фиолетовой окраской [7]) максимум поглощения вблизи 550 мк связывается с наличием в образцах «дефектных» тетраэдров, в которых ион кремния изоморфно замещен ионом железа. Приведенные в работе [7] объяснения, по-видимому, не единственные. Свойства исследованных нами радиационных аметистов во многом похожи на свойства природных аметистов. Их спектры поглощения аналогичны [12, 13]. Кроме того, наши образцы, так же как и большинство природных аметистов, двусосны [18—20]. Все это вместе с полученными данными о постепенном переходе дымчатой окраски в фиолетовую позволяет предположить, что фиолетовая окраска естественных кристаллов может быть связана с наличием в образцах «алюминиевых» центров аналогичных тем, которые обуславливают окраску облученного плавленого кварца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Металлургия ядерной энергетики и действие облучения на материалы. М., 1956.
2. Mitchell E. W., Paige E. G. «Phil. Mag.», 1, 1085, 1956.
3. Nelson C. M., Cranford J. H. «J. Phys. chem. solid.», 13, 296, 1960.
4. O'Brien M. «Proc. Roy. Soc.», 231, 404, 1955.
5. Lell E. «Prog. Ceram. Sci.», 4, 1, 1966.
6. Arnold G. W. «Phys. Rev.», 139, 1965.
7. Самойлович М. И., Цинобер Л. И. «Кристаллография», 14, 755, 1969.

8. Бюргановская Г. В., Варгин В. В. и др. Действие излучения на неорганические стекла. М., 1968.
9. Weeks R. A. «J. Am. Ceram. Soc.», **53**, 176, 1970.
10. Primak W. «J. Am. Ceram. Soc.», **135**, 1951.
11. Зубов В. Г., Осипова Л. П. ДАН СССР, **144**, 763, 1962.
12. Зубов В. Г., Осипова Л. П. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., **11**, № 3, 40, 1971.
13. Brunner G. O., Wondratschek H., Laves F. Naturwissenschaften, **40**, 664, 1959.
14. Witels M., Scherill F. A. «Phys. Rev.», **93**, 1117, 1954.
15. Simon J. Phys. Rev., **103**, 1587, 1956.
16. Primak W., Bohman M. «Prog. Ceram. Sci.», **2**, 103, 1962.
17. Зубов В. Г. Докторская диссертация, МГУ, 1963.
18. Штыркова А. П. «Кристаллография», **14**, 726, 1969.
19. Pancharatnam S. «Proc. Ind. Acad. Sci.», **A40**, No. 5, 1954.
20. Raman C. V., Jayaraman A. «Proc. Ind. Acad. Sci.», **A40**, No. 5, 1954.

Поступила в редакцию
1.10 1971 г.

Кафедра
общей физики для физиков