

## Влияние дефектов кристаллической структуры на диффузию гелия в кварце

© Т.С. Аргунова<sup>\*,\*\*\*\*</sup>, Л.М. Сорокин<sup>\*</sup>, Б.З. Певзнер<sup>\*\*</sup>, В.С. Балицкий<sup>\*\*\*</sup>, М.А. Ганнибал<sup>\*\*\*\*</sup>,  
J.H. Je<sup>\*\*\*\*\*</sup>, Y. Hwu<sup>\*\*\*\*\*</sup>, W.-L. Tsai<sup>\*\*\*\*\*</sup>

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\*\* Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,  
199155 Санкт-Петербург, Россия

\*\*\* Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

\*\*\*\* Институт геологии Кольского научного центра Российской академии наук,  
184209 Апатиты, Мурманская обл., Россия

\*\*\*\*\* Department of Materials Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology,  
Pohang, Republic of Korea

\*\*\*\*\* Institute of Physics, Academia Sinica, Nankang, Taipei, Taiwan, Republic of China

E-mail: lev.sorokin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 18 февраля 2003 г.)

Исследованы растворимость и диффузия гелия в кристаллическом кварце в зависимости от распределения и плотности дефектов структуры. Методами рентгеновской дифракционной топографии и фазовой радиографии на источнике синхротронного излучения определены типы дефектов в кристаллах и установлено их распределение по секторам роста. На основе измерения количества гелия, экстрагированного из образцов с различным содержанием дефектов, получены оценки эффективных коэффициентов растворимости и диффузии гелия в кварце. Установлено, что эффективный коэффициент диффузии гелия связан с количеством дислокаций.

Работа выполнена при поддержке Швейцарской научной программы „Миграция гелия в подземных геосферах“ N 7SUPJ062127 и гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 03-02-16613.

Т.С. Аргунова выражает благодарность корейскому фонду KISTEP за возможность проведения синхротронных исследований в рамках совместной корейско-российской научной программы.

J.H. Je выражает благодарность National Research Laboratory Program.

Изучение поведения гелия в подземной геосфере дает ключ к пониманию ряда проблем. Объяснение накопления и миграции космогенного гелия способствует развитию методов геохронологии [1]. Высокое содержание гелия в подземных водах позволяет изучать источники его возникновения и, в частности, осуществлять мониторинг окружающей среды, поскольку одним из источников гелия являются места захоронения радиоактивных отходов [2]. Зная скорость миграции радиогенного гелия в породах, можно оценить его накопление в подземных водах и определить концентрацию радиоактивных элементов — источников гелия. Кварц почти всегда присутствует в горных породах, и по этой причине исследование диффузии гелия в кварце является важным моментом в решении указанной проблемы.

Экспериментальное определение коэффициентов диффузии изотопов  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  в кварце было проведено путем измерения количества гелия, который экстрагировался при отжиге из зерен, приготовленных дроблением природного кварца [3]. В результате измерений в интервале температур 150–600°C была построена линейная зависимость логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры (закон Аррениуса) и определены энергии активации. Экстраполяция в область низких

температур дала значения коэффициентов диффузии  $D_{\text{He}}^3 \approx 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$  и  $D_{\text{He}}^4 \approx 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$  при 20°C.

В работе [4] изучены кристаллы природного кварца, возраст которых составлял 1.8 млрд лет. Кристаллы содержали газовые микровключения. Определение изотопного состава гелия в микровключениях показало, что за рассмотренный период времени выравнивания изотопных соотношений между микровключениями, расположенными на расстоянии 1–2 см друг от друга, не произошло. Считая, что выравнивание концентрации происходило путем диффузии атомов гелия, авторы выполнили моделирование диффузионного уравнения и нашли такое значение  $D_{\text{He}}^4$ , при котором расчетные отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  во включениях совпали с измеренными экспериментально:  $D_{\text{He}}^4 = 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Авторы предположили, что каждое микровключение было пересечено рядом микронарушений, расстояние между которыми сравнимо с размерами элементарной ячейки; для попадания в нарушение атому было достаточно сделать „один или несколько скачков“; перемещение атома вдоль нарушения происходило „практически мгновенно“. Однако, сделав допущение о различии скоростей миграции атомов гелия в ненарушенной решетке и вдоль нарушений, авторы не учли его при решении диффузионного уравнения.

Растворяясь в кварце, гелий не имеет сходства в строении внешних электронных оболочек с атомами растворителя, поэтому естественно считать, что его атомы должны диффундировать по междоузлиям. Решетка низкотемпературного  $\alpha$ -кварца является плотноупакованной структурой, которую можно охарактеризовать спиральной последовательностью тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . Один шаг спирали включает шесть тетраэдров. Таким образом, вдоль оси  $Z$  образуются шестигранные винтовые каналы [5]. Ионы примесей в кварце могут относительно свободно передвигаться по шестигранным каналам вдоль оси  $c$  и лишь с большим трудом в направлении, перпендикулярном оси  $c$ . Можно было ожидать, что диффузия атомов гелия вдоль каналов, параллельных оси  $c$ , будет также иметь место. Однако малые значения коэффициентов диффузии атомов  $\text{He}$  [3,4] показывают, что упорядоченная решетка кварца практически непроницаема для гелия. Этот вывод подтверждают результаты, приведенные в работах [6,7]. Поперечный размер шестигранного канала равен  $\sim 0.23$  nm. Диаметр атома гелия по разным данным составляет  $\sim 0.18$ – $0.26$  nm [8–10]. Таким образом, диффузия  $\text{He}$  в упорядоченной решетке кварца сводится к движению атомов по каналам соразмерного диаметра и поэтому сопровождается преодолением высоких энергетических барьеров.

Однако геологические исследования показывают, что радиогенный гелий, зародившийся в горных породах, несмотря на малый коэффициент диффузии, попадает в подземные воды и разносится ими. Поэтому проблема миграции гелия в кварце нуждается в дальнейшем изучении.

В кристаллах ускоренная диффузия примесей осуществляется по дислокациям решетки. Миграция гелия по дислокациям была исследована в рамках нового явления — дислокационно-динамической диффузии [11]. Однако это явление имеет место только в условиях пластической деформации материала в жидкой или газовой среде, атомы которой могут проникать в кристалл по зарождающимся и движущимся дислокациям. Диффузия гелия по дислокациям в стабильном состоянии теоретически исследована в работе [12]; было показано, что при  $T < 300$  K транспорт гелия по винтовым дислокациям может иметь место.

Однако экспериментальные данные, которые свидетельствовали бы об ускоренной миграции гелия по дислокациям в кварце, в настоящее время в литературе отсутствуют. Для того чтобы восполнить этот пробел, мы исследовали растворимость и кинетику десорбции гелия из образцов синтетического кварца с разной плотностью дислокаций.

## 1. Исследование дефектов кристаллической структуры

1.1. Образцы для исследования. Кристаллы синтетического кварца были выращены методом температурного перепада [13]. Кристалл кварца без гелия выращивался в стандартном растворе карбоната натрия на

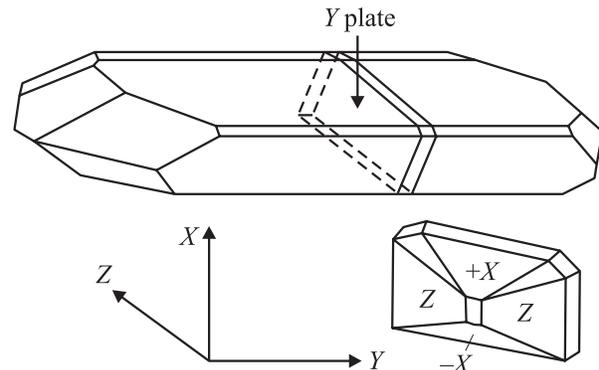
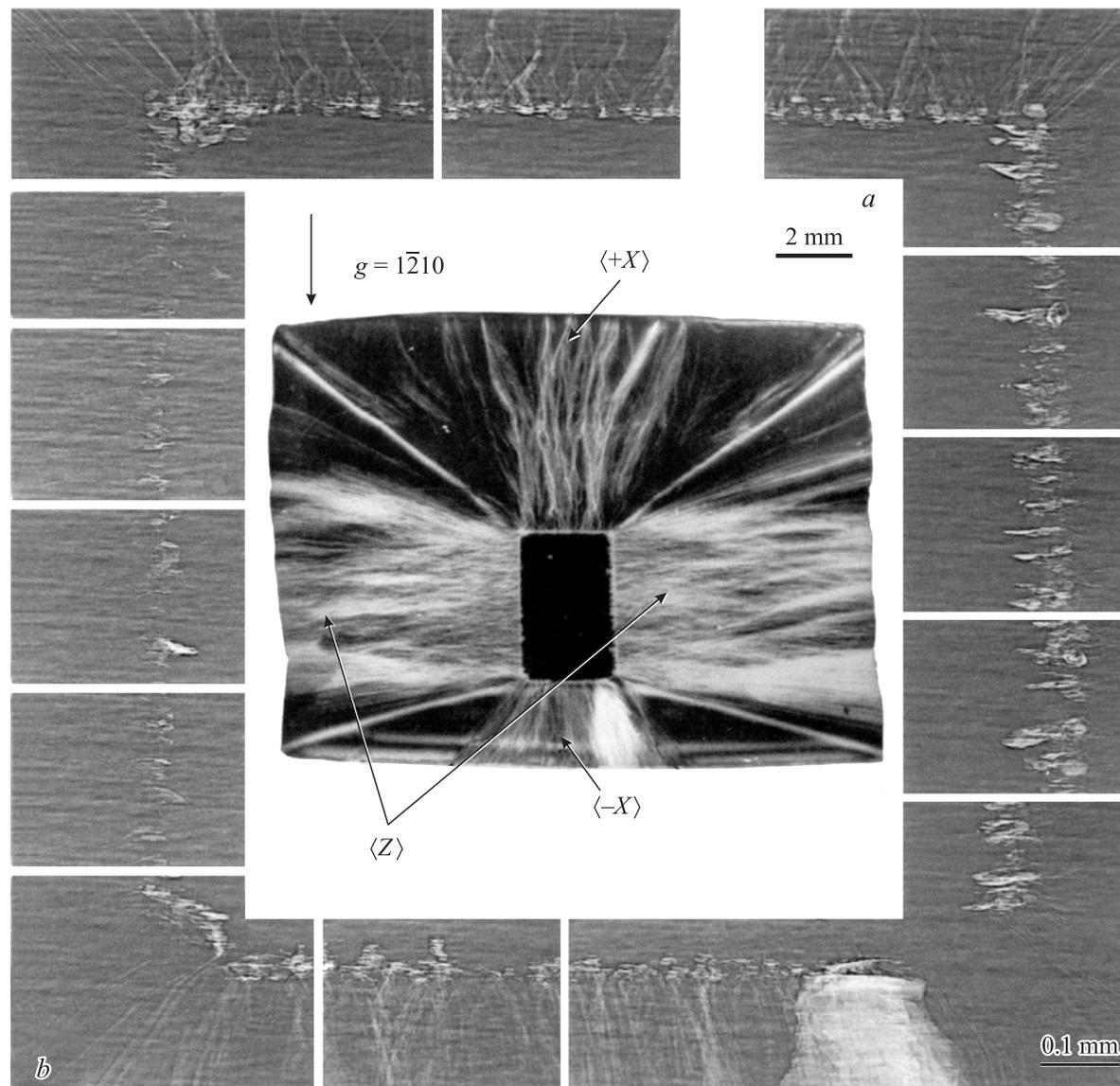


Рис. 1. Схема кристалла кварца, выращенного в атмосфере гелия.

затравке  $XY$ -ориентации. Кристалл, насыщенный гелием, был получен в аналогичном растворе при введении в автоклав гелия. Затравка  $ZX$ -ориентации имела размер 2, 4 и 140 mm по осям  $Z$ ,  $X$  и  $Y$  соответственно. Автоклав, загруженный шихтой, заполнялся стандартным раствором карбоната натрия с составом 7 wt.%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0.5 wt.%  $\text{NaOH}$ . При коэффициенте заполнения 78% автоклав накрывался крышкой и заполнялся гелием через впаянный капилляр, присоединенный к газовому баллону. Когда давление гелия в автоклаве было равно 7 МПа, автоклав герметично закрывался, помещался в вертикальную печь с двухсекционным нагревателем и вводился в заданный температурный режим. Температура в нижней и верхней зонах автоклава была равна 360 и 330°C соответственно. Давление воды в автоклаве составляло 84 МПа. Рост кристалла продолжался 30 суток. Скорость роста базисной грани постепенно увеличивалась от нижнего (0.43 mm/day) к верхнему (0.53 mm/day) торцу кристалла. После охлаждения автоклава до комнатной температуры остаточное давление в нем гелия было порядка 5 МПа. Внешний вид кристалла показан на рис. 1.

Образцы для рентгеновского исследования представляли собой пластины, вырезанные по плоскостям  $\{0001\}$  и  $\{1\bar{1}01\}$ . После шлифовки и полировки толщина пластин была равна 0.35 mm.

1.2. Методика эксперимента. Дефекты структуры исследовались с помощью рентгеновской дифракционной топографии (РДТ) на лабораторном источнике и фазово-чувствительной радиографии на источнике синхронного излучения (СИ). РДТ-исследование было выполнено методом Ланга в геометриях Брэгга и Лауэ с использованием  $\text{CuK}\alpha$ - и  $\text{MoK}\alpha$ -излучений. Расходимость в плоскости рассеяния составляла величину порядка углового разделения спектральных линий  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ . Разрешение в направлении, нормальном к плоскости рассеяния, было порядка нескольких микрометров, если расстояние кристалл–фотопленка составляло 5–10 mm. Фазово-радиографические эксперименты выполнялись с использованием монохроматического излучения на источнике СИ (г. Поханг, Республика Корея). Эффективный размер источника был равен 60  $\mu\text{m}$  в вертикальном направлении и 160  $\mu\text{m}$  в горизонтальном.



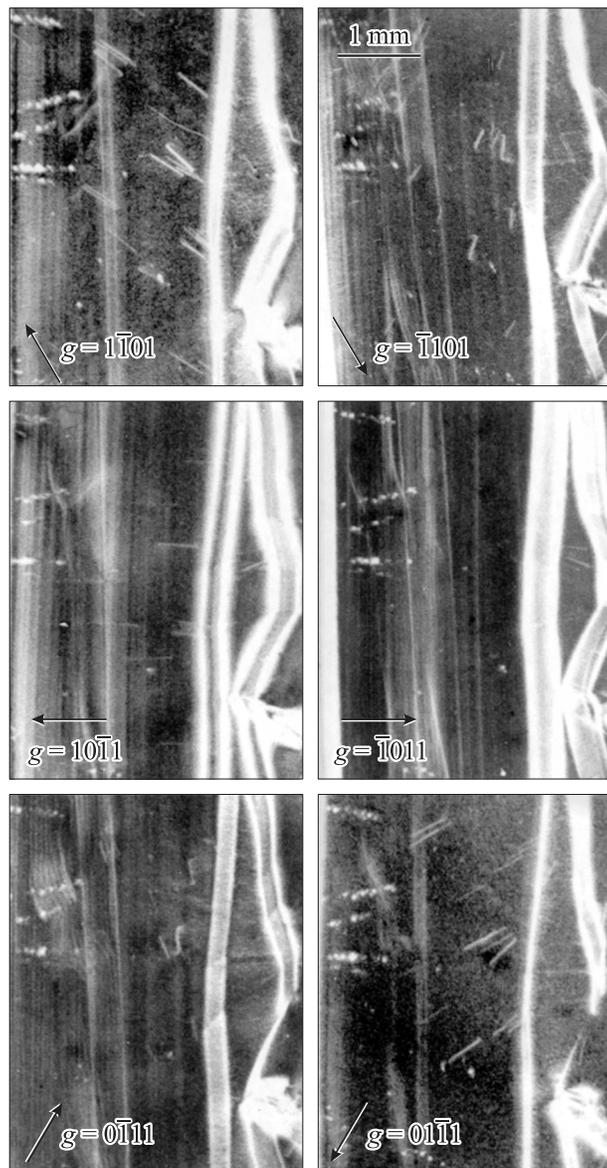
**Рис. 2.** *a)* Типичная топограмма Ланга, полученная в Лауэ-геометрии от пластины, вырезанной параллельно плоскости  $(1\bar{1}00)$  из кристалла кварца, насыщенного гелием в процессе роста. Прямоугольник в центре пластины показывает расположение затравки. Излучение  $\text{MoK}\alpha$ , отражение  $1\bar{2}10$ . *b)* Фазовая радиограмма, составленная из серии изображений границы кристалл–затравка. Поверхность пластины параллельна плоскости  $(1\bar{1}00)$ .

Расстояние источник–образец составляло 30 м. Кристалл-сцинтиллятор  $\text{CdWO}_4$ , установленный за образцом, преобразовывал рентгеновское излучение в световой поток. Расстояние образец–сцинтиллятор изменялось от нескольких сантиметров до 1 м. Изображения регистрировались детектором, содержащим матрицу приборов с зарядовой связью (ПЗС). ПЗС-матрица имела размер  $1392 \times 1040$  пикселей и чувствительность 12 бит. Оптические линзы позволяли изменять размер поля зрения от  $4 \times 4$  до  $0.6 \times 0.4$  мм.

1.3. Экспериментальные результаты. На рис. 2 показаны типичная топограмма (*a*) и фазовая радиограмма (*b*) пластины, вырезанной из кристалла кварца параллельно плоскости  $(1\bar{1}00)$ . Кристалл был

выращен в атмосфере гелия. Из топограммы видно, что затравка представляет собой совершенный кристалл, свободный от дислокаций. Однако от границы с затравкой распространяется большое количество дислокаций. Топограммы, полученные в разных отражениях, показали, что в секторе роста  $\langle Z \rangle$  базисной плоскости  $(0001)$  и секторах роста  $\langle \pm X \rangle$  плоскостей тригональных призм  $\{11\bar{2}0\}$  плотность дислокаций достигала максимальной величины  $10^5 \text{ см}^{-2}$ . Между секторами  $\langle Z \rangle$  и  $\langle +X \rangle$  плотность дислокаций была по меньшей мере на три порядка ниже.

На рис. 3 приведены рентгеновские топограммы пластины, вырезанной из кристалла, выращенного без гелия. Поверхность пластины параллельна плоскости  $(0001)$ .



**Рис. 3.** Топограммы Ланга, показывающие изменение контраста дислокаций при изменении направления дифракционного вектора  $g$ . Поверхность пластины параллельна плоскости (0001). Излучение  $MoK\alpha$ . Контраст противоположен оригиналу.

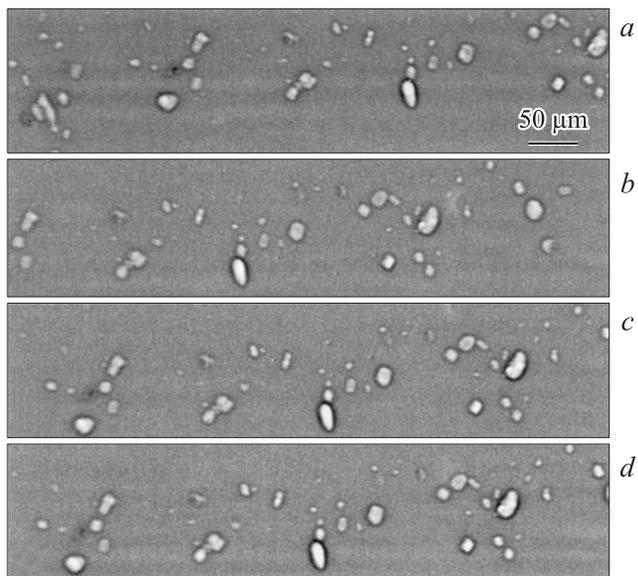
Плотность дислокаций в таких образцах была низкой, и изображения отдельных дислокаций разрешались на топограммах. Это позволило определить векторы Бюргера  $\mathbf{b}$  дислокаций. На рис. 3 показана группа дислокаций, расположенных в секторе малого ромбоэдра ( $r$ ). Изображения получены в шести отражениях от плоскостей ромбоэдров  $\{10\bar{1}1\}$ . Линии дислокаций почти параллельны направлению  $[\bar{1}011]$ . Изображения дислокаций подчиняются следующим закономерностям. Они практически невидимы в отражении  $\bar{1}011$  и хорошо видны в остальных рефлексах. Поскольку контраст дислокаций часто ослаблен уже при условии  $g \cdot \mathbf{b} = 0$ , мож-

но считать их краевыми с вектором Бюргера, равным  $\mathbf{b} = a[1\bar{2}10]$ . Анализ условия полного погасания изображения дислокации  $g \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{l} = 0$  (где  $g$  — дифракционный вектор,  $\mathbf{l}$  — направление линии дислокации) показал, что  $|\cos \angle(g, \mathbf{b} \times \mathbf{l})|$  имеет наибольшую величину для отражения  $10\bar{1}1$  и наименьшую для отражения  $\bar{1}011$ . Это объясняет, почему дислокации имеют максимальный контраст в отражении  $10\bar{1}1$ .

Сравнение топограмм (рис. 2 и 3) показывает, что кристалл, выращенный в атмосфере гелия, имеет более высокую плотность дислокаций, чем кристалл без гелия. Из рис. 2, *a* видно, что дислокации берут начало от границы с затравкой, однако изображения источников дислокаций не разрешаются. На рис. 2, *b* показаны изображения более высокого разрешения, полученные методом фазово-чувствительной радиографии. Граница кристалл–затравка составлена из серии снимков, полученных в процессе пошагового движения образца в падающем пучке. На радиограмме видны включения и каналы травления. Каналы возникли в результате химического травления пластины в растворе плавиковой кислоты (40 vol.%, 20°C, 20 h). Видна отчетливая связь каналов с включениями на границе кристалл–затравка. Направление и плотность каналов травления (рис. 2, *b*) совпадают с направлением и плотностью дислокаций (рис. 2, *a*). В ранних рентгенотопографических исследованиях установлено, что каналы травления в кварце формируются вдоль линий дислокаций, декорированных примесями [14,15]. Таким образом, зарождение дислокаций обусловлено включениями.

Можно предположить, что присутствие He в ростовой камере нарушило физико-химическое равновесие системы. При первичном контакте раствор–затравка имело место глубокое растворение затравки недонасыщенным раствором. В период регенерации повреждений, вызванных растворением, произошло образование включений.

Образцы для десорбции, приготовленные из кристалла с гелием, могли содержать включения. В процессе десорбции образцы подвергались нагреву. Там, где напряжения, обусловленные давлением расширяющейся жидкости, захваченной при образовании включений, превышали предел прочности материала, должны были возникнуть трещины. С целью наблюдения за поведением включений при нагреве был выполнен следующий эксперимент. Кварцевая пластина, вырезанная параллельно плоскости  $(1\bar{1}00)$ , полированная и нетравленная, была помещена в печь и введена в падающий поток синхротронного излучения. Пластина была подвергнута медленному нагреванию на воздухе до 550°C. Изображения включений регистрировались через определенные промежутки времени, в течение каждого из которых температура поднималась на 10 градусов. Поле зрения перемещалось по пластине. Для наблюдения за пространственным расположением включений образец поворачивался вокруг оси, перпендикулярной падающему пучку. Изображения были получены также в процессе остывания образца и после полного остывания его до



**Рис. 4.** Фазово-радиографические изображения, полученные *in situ* в процессе изменения температуры образца. Представлены изображения при температурах 20 (a), 350 (b), 420 (c) и 550°C (d).

комнатной температуры. Были исследованы два образца. Серия типичных изображений представлена на рис. 4. Ни трещин, ни новых включений, которые могли сформироваться в результате частичного залечивания трещин, обнаружено не было.

Распределение дефектов структуры, установленное по топограммам и радиограммам, дало возможность разрезать гелийсодержащий кварц на фрагменты с разным содержанием дислокаций.

## 2. Исследование растворимости и диффузии гелия в кварце

**2.1. Образцы и методика исследования.** Образцы, вырезанные из кристалла без гелия, были насыщены гелием при давлении 3.0–3.25 МПа и температуре 290–355°C в течение 100–3000 h. Образцы имели размеры  $\sim 10 \times 10 \times 10$  и  $\sim 3 \times 3 \times 30$  mm и грани, параллельные плоскостям (0001), (1 $\bar{1}$ 00) и (11 $\bar{2}$ 0). После насыщения образцы помещались в ампулы, откачанные до давления  $\sim 1.333$  Pa. Ампулы с образцами и пустые откачанные ампулы отпайивались. Непосредственно перед анализом импрегнированные образцы снова разрезались таким образом, чтобы получился один центральный фрагмент, не имеющий контакта с гелием при насыщении, а остальные фрагменты при насыщении имели разную величину поверхности контакта с гелием.

Кристалл, выращенный в среде, содержащей гелий, был разрезан перпендикулярно оси Z на слои толщиной 3–4 mm. Слои в свою очередь разрезались на фрагменты, соответствующие различным секторам роста.

Количественный анализ гелия в образцах и изучение кинетики его десорбции проводились методом масс-спектрометрии [16]. Были использованы различные режимы нагревания: ступенчатый, изотермический и плавление. Для этого к системе напуска и очистки масс-спектрометра были присоединены тигли, откачиваемые до остаточного давления  $1.333 \cdot 10^{-4}$  Pa и снабженные кассетами для размещения образцов. Образцы поочередно сбрасывались в тигли, где происходило накопление гелия при заданных временах и температурах. Температура плавления образцов составляла 1750°C. Экстрагированный гелий поступал в систему напуска и очистки масс-спектрометра.

Концентрация гелия измерялась на статическом масс-спектрометре МИ-1201 методом высоты пика. Для калибровки масс-спектрометра перед анализом каждой пробы измерялся эталон. Чувствительность масс-спектрометра по  $^4\text{He}$  была равна  $5 \cdot 10^{-5}$  A/Torr, суммарная погрешность измерений составляла 10%. Количество гелия, измеренное после каждых 5–6 опытов с образцами, было  $\sim 10^{-9}$  cm<sup>3</sup>. Измерения проводились при температуре 0°C и давлении 0.1 МПа.

**2.2. Содержание гелия.** При исследовании экстракции гелия из образцов, вырезанных из кристалла без гелия и насыщенных гелием, получены следующие результаты. Содержание гелия в исходном кристалле было менее  $0.5 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>3</sup>/g. Количество гелия в ампуле за период хранения в ней образцов (1–3 месяца) составило  $(0.3–0.6) \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g. При плавлении  $^4\text{He}$  выделился в количестве  $(0.76–1.58) \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g. Таким образом, коэффициент растворимости Оствальда для гелия в кварце равен  $S_{\text{Os}} = (0.6–1.2) \cdot 10^{-7}$  cm<sup>3</sup>/g · atm, что примерно на четыре порядка меньше, чем в кристобалите и тридимите [17]. Поскольку плотность дислокаций в образцах была низкой ( $< 10^2$  cm<sup>-2</sup>) и кристалл не содержал включений, можно сделать вывод, что полученная величина характеризует растворимость гелия в упорядоченной решетке кварца. Количество гелия, растворенного в образцах, не зависело от их ориентации, площади контакта с гелием при насыщении и времени насыщения.

**2.3. Кинетика десорбции гелия.** Кинетика десорбции исследована путем нагревания образцов, вырезанных из кристалла, насыщенного гелием в процессе роста, и содержащих разное количество дислокаций. Образцы быстро нагревались и затем выдерживались в изотермическом режиме при температурах 300, 350 и 400°C от 15 до 30 h. После этого образцы подвергались плавлению. Кривые зависимости количества экстрагированного гелия от времени показали, что вначале имеет место ускорение десорбции: количество гелия увеличивается с повышением температуры практически линейно, а затем выходит на насыщение. Для тех образцов, плотность дислокаций в которых была максимальной, количество гелия, десорбированного путем нагревания, было очень близко к полному содержанию гелия, экстрагированного при плавлении. Напротив, десорбция из

Условия эксперимента и типичные значения эффективных коэффициентов диффузии

$T, ^\circ\text{C}$	$Q_\infty, 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$	$d, \text{ cm}$	$\rho, \text{ cm}^{-1}$	$h, \text{ cm}$	$K, 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$D_{\text{eff}}, 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
250	0.167	0.62	10	0.1	2.66	2.6
275	0.121	0.63	10	0.1	2.1	2

Примечание.  $T$  — температура нагревания образцов,  $Q_\infty$  — полное содержание гелия, экстрагированное при плавлении,  $d$  — длина ребра фрагмента кубической формы,  $\rho$  — плотность дислокаций в образцах,  $h = 1/\rho$  — длина диффузионного пути в бездефектной решетке.

образцов, вырезанных из малодислокационных частей кристалла, была затруднена: только незначительную часть растворенного гелия можно было извлечь путем нагревания за указанный период времени. Остальной гелий (в значительно большем количестве) освобождался при плавлении.

Обозначим общее количество растворенного в образцах гелия через  $Q_\infty$ , а количество гелия, десорбированного нагреванием за время  $t$ , через  $Q_t$ . В работе [17] получено выражение, описывающее диффузию гелия из частиц с общей площадью  $S$  и объемом  $V$  при условии, что коэффициент диффузии  $D$  зависит от времени  $t$ ,

$$\frac{1}{D} \frac{d}{dt} \left( \frac{Q_t}{Q_\infty} \right)^2 = \frac{4S^2}{\pi V^2}.$$

Таким образом, коэффициент диффузии  $D$  можно определить из наклона линейных участков зависимости  $Q_t/Q_\infty$  от  $\sqrt{t}$ . Наши данные показывают, что величина  $Q_t/Q_\infty$  зависит от плотности дислокаций в образцах. Поэтому величину наклона зависимости  $Q_t/Q_\infty$  от  $\sqrt{t}$  можно рассматривать как характеристику эффективного коэффициента диффузии, описывающего диффузию гелия по дислокационным трубкам.

Сравнение образцов с разной плотностью дислокаций справедливо, если образцы не сильно отличаются по размеру, не содержат внутренних трещин и потери через трещиновато-мозаичный слой на их поверхности примерно одинаковы. При проведении экспериментов все вышеперечисленные условия были выполнены. Как следует из *in situ* эксперимента (рис. 4), десорбция гелия из включений могла происходить только диффузионным путем.

На рис. 5 показаны зависимости  $Q_t/Q_\infty$  от  $\sqrt{t}$ , построенные на основе экспериментальных данных. Видно, что наклон линейных участков кривых 1 и 2 относительно оси  $\sqrt{t}$  намного больше, чем наклон кривой 3. Кривые 1 и 2 описывают десорбцию гелия из образцов, вырезанных из секторов роста  $\langle Z \rangle$ , плотность дислокаций в которых  $\rho \sim 10^5 \text{ cm}^{-2}$ . Кривая 3 измерена в процессе экстракции гелия из тех частей кристалла, которые находились между секторами  $\langle Z \rangle$  и  $\langle +X \rangle$ . Плотность дислокаций в таких образцах  $\rho < 10^2 \text{ cm}^{-2}$ . Можно сделать вывод, что из образцов с высокой плотностью дислокаций гелий диффундирует быстрее и имеет более низкую энергию активации диффузии.

Расчет коэффициента диффузии гелия в кварце проведен на основе данных, полученных для кристалла,

выращенного в стандартном гидротермальном растворе и насыщенного гелием при повышенной температуре и давлении. Образцы для экстракции имели кубическую форму и характерные размеры, приведенные в таблице. Задача о потоке гелия из образца кубической формы решена при нулевых граничных условиях и равномерном распределении концентрации гелия по объему образца. Решение получено для коэффициента  $K = \frac{D_{\text{eff}}}{h^2}$ , где  $D_{\text{eff}}$  — эффективный коэффициент диффузии,  $h$  — длина диффузионного пути. Мы рассчитали зависимость потока экстрагированного гелия от времени  $Q(t, K)$  и путем варьирования значений коэффициента  $K$  добились наилучшего совпадения расчетных зависимостей с экспериментальными (см. таблицу).

Рассчитанные значения  $D_{\text{eff}}$  по порядку величины близки к данным работы [3]. Однако увеличение плотности дислокаций до  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  должно привести к существенному сокращению бездефектных участков и изменению механизма диффузии: миграция гелия по трубкам дислокаций будет преобладать над диффузией по междоузлиям. Анализ контраста изображений дислокаций показал, что большинство дислокаций в исследованных кристаллах относилось к краевым. Краевая дислокация всегда создает область всестороннего расширения решетки кристалла. В ядре дислокации верхние горизонтальные ряды атомов смещаются вверх сильнее, чем нижние; таким образом, шестигранные винтовые каналы, расположение которых совпадает с ядрами дислокаций, претерпевают искажения (рис. 6). Это приводит

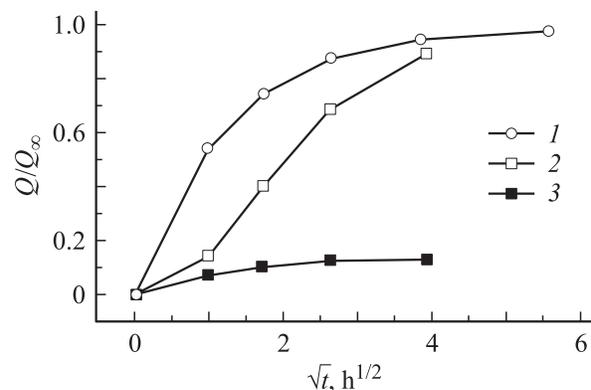
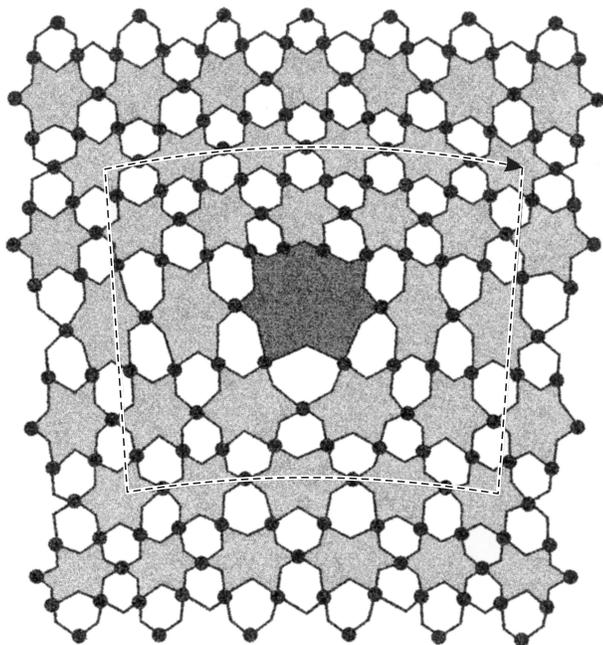


Рис. 5. Зависимости  $Q_t/Q_\infty$  от  $\sqrt{t}$ , измеренные при экстракции гелия из образцов с разной плотностью дислокаций  $\rho$  при температурах 350 (1, 3) и 400°C (2).  $\rho \sim 10^5$  (1, 2) и  $< 10^2 \text{ cm}^{-2}$  (3).



**Рис. 6.** Модель краевой дислокации  $\mathbf{l} = [0001]$  и  $\mathbf{b} = a[1\bar{2}10]$  в проекции на плоскость  $(0001)$ . Затененные области соответствуют шестиугольным каналам вдоль оси  $Z$ , темная область в центре рисунка — шестиугольный канал, совпадающий с ядром краевой дислокации. Показаны только атомы Si. Штриховой линией обозначен контур Бюргерса.

к увеличению размеров междоузлий. Хорошо известно, что энергия активации диффузии инертных атомов типа гелия в кварце включает упругую энергию, необходимую для увеличения междоузлий до размеров, достаточных для того, чтобы „пропустить“ атом примеси. Увеличение междоузлий, обусловленное присутствием дислокаций, приводит к уменьшению энергии перемещения примеси по дислокационным трубкам. Поскольку диффузия описывается законом Аррениуса  $D \sim \exp(-W/kT)$ , где  $W$  — энергия активации миграции,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура, уменьшение величины  $W$  выражается в существенном увеличении коэффициента диффузии. Дислокации краевого типа являются стоками для вакансий, что в свою очередь должно усиливать миграцию атомов гелия.

Таким образом, в настоящей работе получены следующие основные результаты.

Образцы синтетического кварца были выращены в стандартном гидротермальном растворе и в таком же растворе, но при введении в автоклав гелия. Кристаллы содержали различное количество дислокаций и включений, плотность и расположение которых установлены с помощью рентгеновских исследований. Методом масс-спектрометрии показано, что из образцов, вырезанных из сильнодислокационных частей кристалла, насыщенного гелием в процессе роста, гелий десорбировался быстрее и имел более низкую энергию активации диффузии, чем в случае образцов с существенно меньшей плотностью дислокаций. Коэффициент диффузии гелия,

рассчитанный из данных по десорбции для образцов с плотностью дислокаций  $10^2 \text{ см}^{-2}$ , по порядку величины близок к литературным данным. Существенное возрастание коэффициента диффузии, наблюдавшееся для образцов с плотностью дислокаций  $10^5 \text{ см}^{-2}$ , объяснено увеличением размеров междоузлий, обусловленным присутствием дислокаций краевого типа, и уменьшением энергии перемещения примеси по дислокационным трубкам. Получено значение коэффициента растворимости Оствальда гелия в реальной решетке кварца.

Авторы благодарят И.Н. Толстихина за возможность участия в работах по Швейцарской научной программе и консультации, С.В. Тараканова за помощь при обработке диффузионных данных.

## Список литературы

- [1] B.A. Mamyrin, G.S. Anyfrieve, U.L. Kamensky, I.N. Tolstihin. *Geochem. Int.* **7**, 498 (1970).
- [2] I.N. Tolstihin, B.E. Lehmann, H.H. Loosli, A. Gautschi. *Geochem. Cosmochim. Acta* **60**, 1497 (1996).
- [3] T.W. Trull, M.D. Kurz, W.J. Jenkins. *Earth Planetary Sci. Lett.* **103**, 241 (1991).
- [4] И.Н. Толстихин, Э.М. Прасолов, Л.В. Хабарин, И.Я. Азбель. *Геохимия радиоактивных и радиогенных изотопов*. Наука, Л. (1974). С. 79–90.
- [5] E. Gorlich. *Ceram. Int.* **8**, 3 (1982).
- [6] Е.В. Калашников, Б.З. Певзнер. *ФТТ* **44**, 283 (2002).
- [7] Г.Г. Бойко, Г.В. Бережной. *ФХС* **29**, 65 (2003).
- [8] J.F. Shackelfold. *J. Non-Cryst. Sol.* **49**, 299 (1982).
- [9] R.H. Doremus. *Glass Science*. John Wiley, N.Y. (1973). P. 133.
- [10] Л. Паулинг. *Природа химической связи*. Гостехиздат. М.–Л. (1947). 440 с.
- [11] О.В. Клавин. *ФТТ* **35**, 513 (1993).
- [12] О.В. Клявин, П.П. Лиходелов, А.Н. Орлов. *ФТТ* **28**, 156 (1986).
- [13] *Синтез минералов*. ВНИИСИМС, Александров (2000). Т. 1. 662 с.
- [14] A.R. Lang, V.F. Miuscov. *J. Appl. Phys.* **38**, 2477 (1967).
- [15] F. Iwasaki. *J. Cryst. Growth* **39**, 291 (1977).
- [16] U.L. Kamensky, I.N. Tolstikhin, V.R. Vetrin. *Geochem. Cosmochim. Acta* **54**, 3115 (1990).
- [17] R.M. Barker, D.E.W. Vaughan. *Trans. Farad. Soc.* **63**, 2275 (1967).