

# Надатомная структура радиационных дефектов в синтетическом кварце по данным рассеяния нейтронов

© В.М. Лебедев, В.Т. Лебедев, С.П. Орлов, Б.З. Певзнер\*, И.Н. Толстихин\*\*, Gy. Török\*\*\*

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН,  
Гатчина, Ленинградская обл., Россия

\* ОАО „Лаборатория свойств стекла“,  
Санкт-Петербург, Россия

\*\* Институт геологии Кольского НЦ РАН,  
Апатиты, Мурманская обл., Россия

\*\*\* Research Institute for Solid State Physics and Optics,  
Budapest, Hungary

E-mail: lebedev@npi.spb.ru

Методом малоуглового рассеяния нейтронов исследована наноструктура образцов синтетического кварца, облученных быстрыми нейтронами реактора с энергией  $E_n > 0.1 \text{ MeV}$ . Флюенсы составляли от  $10^{17}$  до  $2 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$ . В облученных образцах кварца начиная с флюенса  $10^{17} \text{ n/cm}^2$  по всему его объему наблюдаются точечные, протяженные (дислокационные петли) и объемные дефекты — тепловые пики радиусом до 50 nm. Общая доля образовавшихся дефектных областей, где вещество находится в некристаллическом состоянии, при флюенсе  $2 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$  превышает 10% объема образца. Получены данные об образовании в этом образце кварца метамиктной стеклообразной фазы.

Исследования поддержаны Российско-Швейцарским исследовательским проектом SCOPES 2005–2008 N 78UPJ 048649 „Миграция гелия в кристаллах естественного кварца“ и Государственным контрактом № 02.518.11.76036 „Исследование магнитной и атомной наноструктуры функциональных материалов на установках малоуглового рассеяния нейтронов реактора ВВР-М“.

## 1. Введение

В геологии активно обсуждается вопрос о накоплении и скорости диффузии газов, в том числе гелия, через породы земной коры. Изучение поведения гелия в подземной геосфере дает ключ к пониманию ряда проблем и 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. Зная скорость миграции радиогенного гелия в породах, можно оценить его накопление в подземных водах и определить концентацию радиоактивных элементов — источников гелия [2]. Кварцевые породы — кварциты — почти всегда присутствуют в земной коре. Их содержание в горных породах и гранитах достигает в ряде случаев 20%. По этой причине исследование диффузии гелия в кварце является важным моментом для решения указанной проблемы.

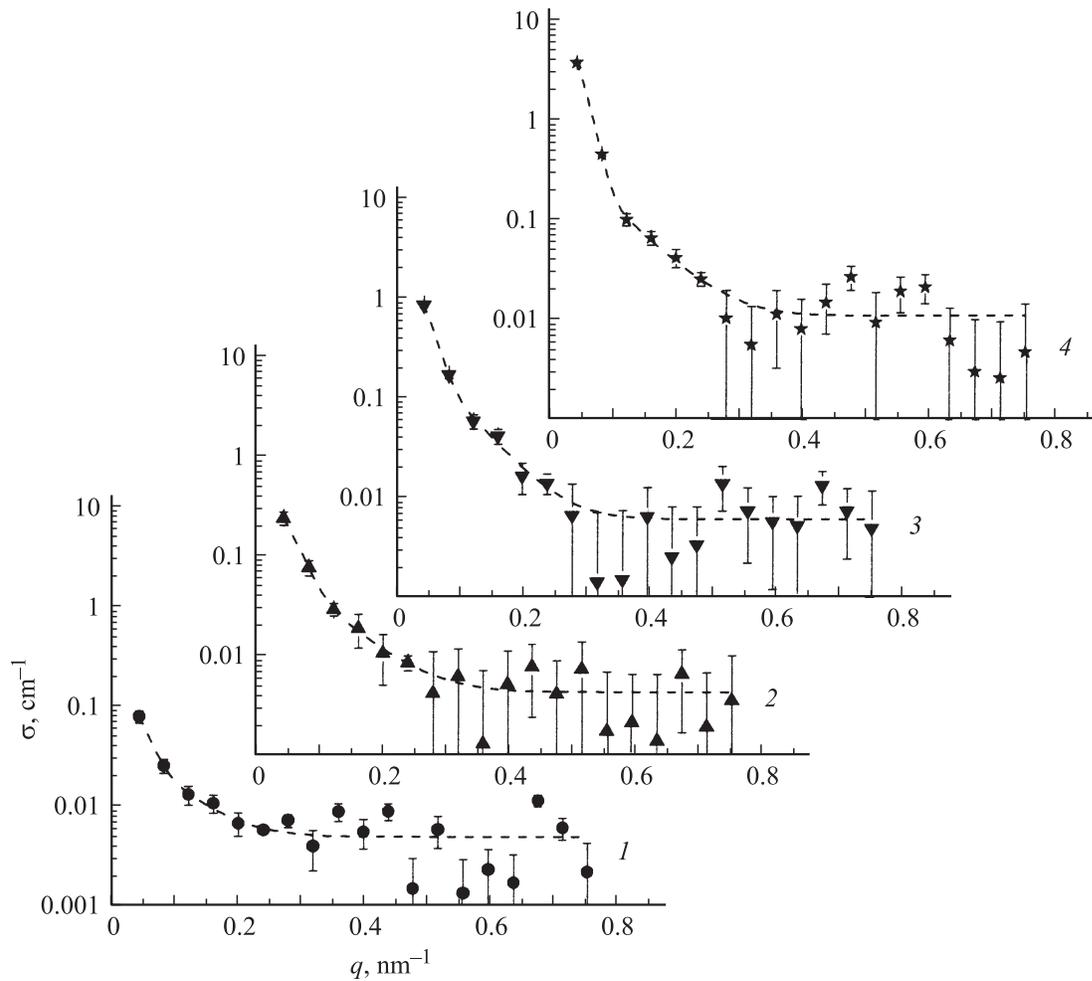
Однако скорость миграции газов сильно зависит от структуры и дефектности горных пород. Например, скорость миграции гелия через естественные кварцевые породы, имеющие разную дефектную структуру, меняется более чем на десять порядков для различных образцов [3].

Калашников и Певзнер рассмотрели теоретически процесс диффузии гелия в кварце [4]. В кристаллическом кварце основной структурной единицей являются тетраэдры  $\text{SiO}_4$ . Они расположены так, что образуют

протяженные каналы сечением 0.24–0.26 nm, причем реальный канал сформирован атомами кислорода, ионные радиусы которых велики (0.12 nm) и практически перекрывают геометрический размер канала. Атом гелия имеет примерно такой же размер, т.е. при движении он должен раздвигать атомы кислорода в этом канале. Авторами показано, что атом гелия в соразмерном канале оказывается сильно связанным и неподвижным, если он находится в невозбужденном состоянии. Атом гелия может начать двигаться только при разрушении канала.

Диффузия газов может идти также по дефектам в кварце. Кроме того, дефекты в кварце, и исходные и образующиеся при радиационных, термических и механических нагрузках, могут быть долговременными ловушками элементов, в том числе радиоактивных (радон и др.). Однако кварцы естественного происхождения заметно отличаются друг от друга по дефектности и свойствам, поэтому исследовать на них диффузию газов практически невозможно, так как результаты будут зависеть от самого образца.

Поэтому для определения скорости миграции гелия через кристаллический кварц в качестве модельного образца лучше всего подходит облученный нейтронами синтетический кварц, имеющий в исходном состоянии небольшое количество дислокаций, поскольку дефектная структура облученного материала может быть изучена с помощью малоуглового рассеяния нейтронов [5–9]. Зная структуру дефектов в кварце, можно затем на этом же образце провести количественные исследования диффузии газов. Из известных видов излучений для



**Рис. 1.** Сечения рассеяния  $\sigma$  для облученных быстрыми нейтронами образцов синтетического кварца с начальной плотностью дислокаций  $\rho = 54 \text{ см}^{-2}$  в зависимости от переданного импульса  $q$  при флюенсах  $7.7 \cdot 10^{17}$  (1),  $1.7 \cdot 10^{18}$  (2),  $5.0 \cdot 10^{18}$  (3) и  $2 \cdot 10^{20} \text{ н/см}^2$  (4). Штриховые линии — аппроксимация данных функцией (1). Радиус инерции радиационных дефектов типа цилиндрических каналов (треков)  $r_g = 1.4\text{--}1.6 \text{ нм}$  не меняется по мере увеличения флюенса нейтронов.

объемной модификации вещества наиболее эффективны нейтроны, поскольку они создают дефекты по всему объему.

## 2. Облучение кварца в реакторе ВВР-М ПИЯФ и структурные исследования

Облучение образцов синтетического кварца с начальной плотностью дислокаций  $\rho = 54 \text{ см}^{-2}$  проведено в реакторе ВВР-М ПИЯФ быстрыми нейтронами ( $E_n > 0.1 \text{ МэВ}$ ) при температуре  $60^\circ\text{C}$  [5–9]. Перед облучением образцы были упакованы в кадмиевую фольгу, которая поглощала низкоэнергетическую часть нейтронного спектра. Флюенс быстрых нейтронов составлял от  $0.2 \cdot 10^{17} \text{ н/см}^2$  до  $2 \cdot 10^{20} \text{ н/см}^2$ , причем при последнем значении флюенса ожидалась аморфизация кристаллических образцов кварца.

Надатомная структура образцов кварца исследовалась на дифрактометре МЕМБРАНА-2 методом малоуглового рассеяния нейтронов (длина волны  $\lambda = 0.3 \text{ нм}$ ,  $\Delta\lambda/\lambda = 0.3$ ) в диапазоне переданных импульсов  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) = 0.03\text{--}0.8 \text{ нм}^{-1}$ , где  $\theta$  — угол рассеяния нейтронов.

Необходимо отметить, что возможности используемой экспериментальной установки не позволяют определять надатомные образования в веществе размером более  $1000 \text{ нм}$ .

Кроме того, часть образцов была исследована методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

## 3. Результаты нейтронных исследований

На рис. 1 представлены характеризующие структуру образцов сечения рассеяния  $\sigma$  в зависимости от переданного нейтронного импульса  $q$ , полученные из экспери-

Параметры радиационных дефектов в облученном синтетическом кварце

Флюэнс нейтронов, $n/cm^2$	Трансмиссия	Глобулярные дефекты (пики смещения)		Объемная доля точечных дефектов $\varphi_P$ , %	Линейные дефекты (цилиндрические каналы радиусом $r$ и длиной $L$ )	
		Радиус дефектов $R_G$ , nm	Объемная доля дефектов $\varphi_G$ , %		Суммарная длина каналов $L_T$ в $1\text{ cm}^3$ , $10^{10}\text{ cm}$	Объемная доля каналов $\varphi_L$ , %
$7.7 \cdot 10^{17}$	0.98	$34 \pm 2$	0.044	1	$6 \pm 3$	0.8
$1.7 \cdot 10^{18}$	0.96	$43 \pm 2$	0.061	2	$10 \pm 2$	1.3
$5.0 \cdot 10^{18}$	0.95	$46 \pm 2$	0.3	3	$13 \pm 2$	1.7
$2.1 \cdot 10^{20}$	0.77	$47 \pm 3$	1.5	6	$27 \pm 3$	3.6

ментальных спектров с учетом вклада прошедшего через образец пучка (трансмиссия) и фона с помощью нормировки данных на интенсивности рассеяния для стандартного образца с известным сечением ( $1\text{ mm H}_2\text{O}$ ) [10]. По

оси абсцисс отложен переданный импульс  $q$  в  $\text{nm}^{-1}$ , по оси ординат — сечение рассеяния  $\sigma$  в  $\text{cm}^{-1}$ .

Количественно данные рассеяния описываются моделью Гинье [11]

$$\sigma(q) = \sigma_P + \frac{\sigma_L \exp\left(-\frac{(qr_g)^2}{2}\right)}{q} + \sigma_G \exp\left(-\frac{(qR_G)^2}{3}\right). \quad (1)$$

Функция (1) включает: 1) постоянное сечение некогерентного рассеяния  $\sigma_P$  от точечных дефектов с радиусами инерции  $1-2\text{ nm}$ . Этот размер соответствует размеру начальной затравки аморфной фазы [7-9]; 2) сечение рассеяния на протяженных дефектах (каналы)  $\sigma_L$  с радиусом инерции  $r_g$ ; 3) сечение рассеяния на крупных объемных дефектах  $\sigma_G$  с радиусом инерции  $R_G$  при  $q \rightarrow 0$ .

Результаты аппроксимации экспериментальных данных функцией (1) представлены на рис. 1 штриховыми линиями.

Сечение рассеяния на крупных дефектах  $\sigma_G$  связано с концентрацией  $N$  и объемной долей дефектов  $\varphi$  соотношением

$$\sigma_G = (\Delta K)^2 \varphi_G V, \quad (2)$$

где  $V = (4\pi/3)(R_G)^3$  — объем дефекта радиусом  $R_G$ ,  $\Delta K$  — контраст плотности в области дефекта относительно плотности кристалла.

Контраст плотности  $\Delta K$  связан с изменением плотности  $\Delta d/d$  кварца из-за радиационных повреждений и плотностью длины когерентного ядерного рассеяния  $K$  соотношением

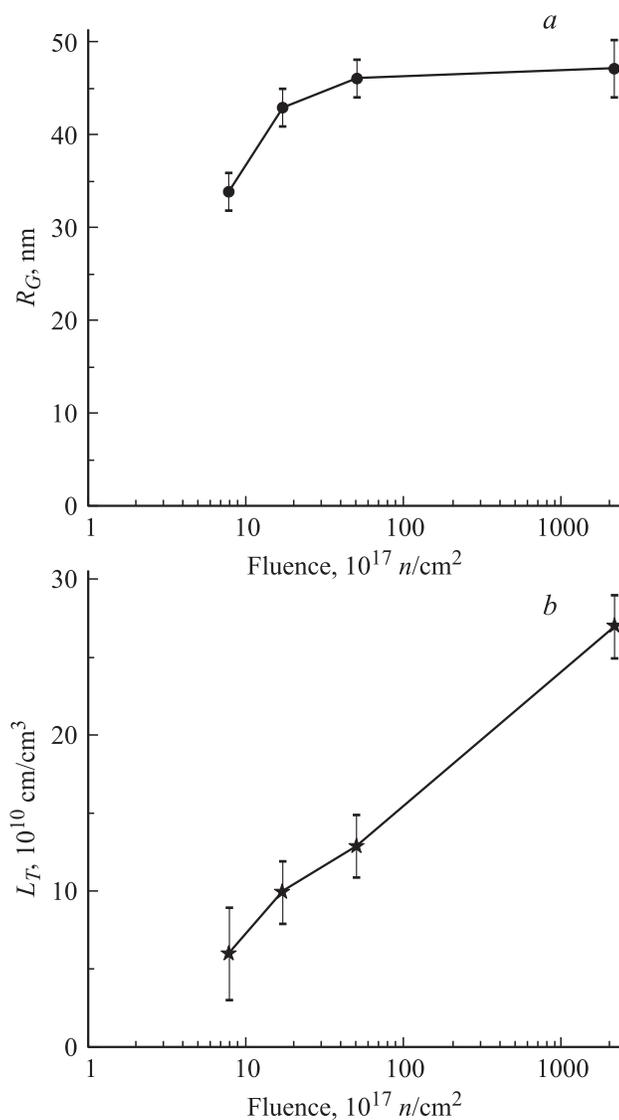
$$\Delta K = (\Delta d/d)K. \quad (3)$$

Для  $\alpha$ -кварца плотностью  $2.65\text{ g/cm}^3$  плотность длины когерентного ядерного рассеяния

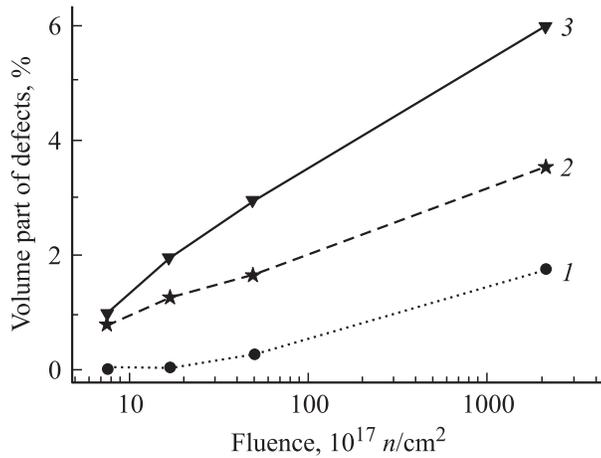
$$K = N_m b_m = 4.19 \cdot 10^{10}\text{ cm}^{-2}, \quad (4)$$

где  $N_m = 2.66 \cdot 10^{22}\text{ cm}^{-3}$  — число молекул  $\text{SiO}_2$  на единицу объема,  $b_m = 1.58 \cdot 10^{-12}\text{ cm}$  — длина когерентного рассеяния молекулы кварца. Из работы по рассеянию рентгеновских лучей известно, что изменение плотности кварца при облучении близкими к нам флюенсами  $\Delta d/d = 0.1$  [12].

Зависимость определенных радиусов крупных дефектов  $R_G$  и их объемных долей  $\varphi_G$  от флюенса быстрых нейтронов, вычисленная из экспериментальных сечений  $\sigma_G$ , представлена в таблице и на рис. 2, а.



**Рис. 2.** Зависимость радиуса объемных дефектов  $R_G$  (а) и суммарной длины каналов  $L_T$  (в  $1\text{ cm}^3$ ) (б) в облученном кварце от флюенса нейтронов. При флюенсе нейтронов менее  $10^{17}\text{ n/cm}^2$  объемных дефектов не наблюдается.



**Рис. 3.** Зависимость объемной доли дефектов в облученном кварце от флюенса нейтронов. 1 — объемные дефекты с  $R_G \sim 50 \text{ nm}$ , 2 — протяженные дефекты (каналы радиусом  $r = 2 \text{ nm}$ ), 3 — точечные дефекты (пары Френкеля) объемом  $1 \text{ nm}^3$ .

Сечение  $\sigma_L$ , введенное в формуле (1) для описания рассеяния на протяженных структурах, расположенных в образце хаотично относительно падающего пучка нейтронов, связано с характеристиками канала (радиус  $r$ , длина  $L$ , объем  $V_L$ ) и числом каналов  $N_L$  в  $1 \text{ cm}^3$  соотношениями

$$\sigma_L = (\Delta K_L)^2 (\pi r^2 L)^2 N_L / L. \quad (5)$$

Средний радиус канала  $r$  для облученных образцов кварца составляет  $2 \text{ nm}$  [6–9]. При этом значении радиуса канала оценена суммарная длина  $L_T = LN_L$  и объемная доля каналов  $\varphi_L = V_L N_L$ . Результаты приведены на рис. 2, *b* и в таблице.

В таблице также приведена оценка объемной доли точечных дефектов в облученном образце  $\varphi_P$ , вычисленная из сечения рассеяния на точечных дефектах  $\sigma_P$  для характерного объема точечного дефекта равного  $\sim 1 \text{ nm}^3$ .

На рис. 3 представлена зависимость объемной доли каждого из наблюдаемых в облученном кварце дефектов (объемные, протяженные и точечные — пары Френкеля) от флюенса быстрых нейтронов.

Видно, что с ростом флюенса нейтронов увеличиваются общая длина протяженных дефектов и объемная доля всех видов дефектов. О значительном увеличении количества рассеивающих центров (дефектов) в образце кварца, облученном флюенсом  $2 \cdot 10^{20} \text{ н/см}^2$ , свидетельствует также уменьшение трансмиссии с  $\sim 0.95$  до  $0.77$  (см. таблицу). При флюенсе нейтронов менее  $10^{17} \text{ н/см}^2$  объемных дефектов не наблюдается.

#### 4. Надатомная структура облученных образцов, насыщение их гелием

Измерения плотности облученных образцов гравиметрическим методом показали, что с увеличением

флюенса нейтронов уменьшается плотность кварца: для образца при флюенсе  $5 \cdot 10^{18} \text{ н/см}^2$  плотность уменьшилась от исходной  $2.650 \text{ g/cm}^3$  на  $0.005 \pm 0.001 \text{ g/cm}^3$ . Плотность образца кварца, облученного флюенсом  $2 \cdot 10^{20} \text{ н/см}^2$ , уменьшилась на  $0.390 \text{ g/cm}^3$  и составила  $2.260 \pm 0.001 \text{ g/cm}^3$ , что может означать, что кварц перешел в особое состояние — метастабильную метамиктную (стеклоподобную) фазу. Эта фаза является промежуточной между различными его состояниями: кристаллическим кварцем с плотностью  $2.65 \text{ g/cm}^3$  и стеклообразным кремнеземом (кварцевым стеклом) с плотностью  $2.20 \text{ g/cm}^3$ , который при облучении флюенсом более  $10^{20} \text{ н/см}^2$  тоже переходит в метамиктное состояние с плотностью  $2.26 \text{ g/cm}^3$ .

Исходя из результатов гравиметрических измерений при облучении нейтронами получены образцы кварца, которые кроме полностью аморфизированных областей — тепловых пиков — содержат значительную долю метамиктной (аморфной стеклообразной) фазы. Переход минералов в метамиктное состояние представляет собой нарушение их кристаллической структуры, выраженное в смещении структурных единиц (атомов, ионов) с их позиций в решетке. При этом возникают вакансии — незаполненные узлы кристаллической решетки — и появляются атомы в междоузлиях. Исчезает правильная пространственная (трехмерная) периодичность структуры; происходит частичное или полное ее разрушение, приводящее в конце концов к аморфизации кристаллического образца [13,14].

В природе подобное метастабильное состояние вещества наблюдается у содержащих  $\alpha$ -радиоактивные изотопы тория и урана минералов, у которых вследствие внутреннего облучения  $\alpha$ -частицами произошло разрушение кристаллической структуры без изменения внешней формы образца [15,16]. Происходит увеличение объема образца и, как следствие, уменьшение его плотности. При высокотемпературном отжиге в большинстве случаев эти минералы возвращаются в кристаллическое состояние.

В наших экспериментах выбитые нейтронами из узлов решетки ионы кремния и кислорода действуют подобно  $\alpha$ -частицам, выбивая другие атомы из узлов решетки. При облучении кристаллического кварца отдельные атомы кислорода и кремния смещаются из узлов решетки в междоузельное пространство. При этом происходит разориентация основных структурных единиц (блоков  $\text{SiO}_4$ ), и в междоузлиях появляются компоненты комплементарной пары нарушенной кремнекислородной связи — немостиковые атомы кислорода [14]. Возникновение подобных структур в кристаллическом образце служит одним из признаков образования в нем метамиктной фазы. Наблюдаемые нами в малоугловом нейтронном рассеянии точечные и протяженные дефекты и есть носители метамиктной фазы в облученном флюенсом  $2 \cdot 10^{20} \text{ н/см}^2$  образце. Образование метамиктной фазы в этом образце кварца подтверждается данными малоуглового рентгеновского рассеяния [9].

В месте остановки движущегося иона из-за высокой температуры образуются области радиусом до 50 nm, где вещество полностью аморфизировано — это пики смещения или тепловые пики, причем эти дефекты не отжигаются при последующем нагреве образцов [8].

Установлено, что в дефектные области, образующиеся в кварце при его облучении быстрыми нейтронами, может проникать гелий, диффундируя по протяженным структурам (каналам). Растворимость гелия в облученном флюенсом  $5 \cdot 10^{18} \text{ n/cm}^2$  образце кварца составила  $98 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$  на грамм вещества кварца при следующих условиях насыщения: температура 30 К, давление He 30 atm, время насыщения 1200 h. В аморфизированном образце, облученном флюенсом быстрых нейтронов  $2 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$ , растворимость сравнима с образцами естественного кварца.

Тем самым подтверждается основная идея эксперимента о возможности образования в облученном быстрыми нейтронами кварце связных аморфизованных областей и каналов (дислокационных петель), способных поглощать и хранить гелий в больших количествах [1–3]. В кристаллическом же кварце диффузия газов отсутствует, так как для этого нет соответствующих каналов [4].

## 5. Заключение

Методом малоуглового рассеяния нейтронов исследована надатомная структура кристаллов искусственного кварца до и после облучения в реакторе ВВР-М быстрыми нейтронами ( $E_n > 0.1 \text{ MeV}$ ) флюенсами до  $2 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$ .

Выбитые нейтронами из узлов кристаллической решетки ионы кислорода и кремния создают в образце объемные, где вещество полностью аморфизировано, точечные и протяженные структуры (дислокационные петли), которые могут сформировать в нем, как было показано в наших предыдущих работах [6–9], связанную сетку каналов.

Образование метастабильной метамиктной фазы в облученных флюенсом  $2 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$  образцах подтверждается прямыми измерениями плотности облученных и необлученных образцов.

Растворимость гелия в облученном флюенсом  $5 \cdot 10^{18} \text{ n/cm}^2$  образце кварца составила  $98 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$  на грамм вещества кварца. В аморфизированном образце, облученном флюенсом быстрых нейтронов  $2 \cdot 10^{20} \text{ n/cm}^2$ , растворимость газов сравнима с растворимостью в естественном кварце.

## Список литературы

- [1] B.A. Mamyrin, G.S. Anufriev, U.L. Kamensky, I.N. Tolstikhin. *Geochem. Int.* **7**, 498 (1970).
- [2] I.N. Tolstikhin, B.E. Lehmann, H.H. Loosli. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1497 (1996).
- [3] B.A. Mamyrin, I.N. Tolstikhin. *Developments in geochemistry*. Elsevier Sci. Publ., Amsterdam (1984). 273 p.

- [4] Е.В. Калашников, Б.З. Певзнер. *ФТТ* **44**, 283 (2002).
- [5] V.M. Lebedev, S.P. Orlov, K.A. Konoplev, I.N. Tolstikhin. *Cryst. Rep.* **49** (Suppl. 1), 89 (2004).
- [6] В.М. Лебедев, В.Т. Лебедев, С.П. Орлов, Б.З. Певзнер, И.Н. Толстихин. *ФТТ* **48**, 637 (2006).
- [7] V.M. Lebedev, V.T. Lebedev, S.P. Orlov, B.Z. Pevzner, I.N. Tolstikhin. *Cryst. Rep.* **51** (Suppl. 1), 16 (2006).
- [8] В.М. Лебедев, В.Т. Лебедев, С.П. Орлов, Б.З. Певзнер, И.Н. Толстихин. *Кристаллография* **52**, 494 (2007).
- [9] В.М. Лебедев, В.Т. Лебедев, С.П. Орлов, В.В. Голубков, Б.З. Певзнер, И.Н. Толстихин. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **12**, 36 (2008).
- [10] P. Linder. *J. Appl. Cryst.* **33**, 807 (2000).
- [11] Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние*. Наука, М. (1986). 279 с.
- [12] D. Grasse, O. Kocar, H. Peisi, S.C. Moss, B. Golding. *Phys. Rev. Lett.* **46**, 261 (1981).
- [13] Ш.А. Вахидов, Э.М. Гасанов, М.И. Самойлович, У. Якулов. *Радиационные эффекты в кварце*. Фан, Ташкент (1975). 184 с.
- [14] А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. *Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO<sub>2</sub>*. Зинатне, Рига (1985). 2145 с.
- [15] И.М. Липова. *Природа метамиктных цирконов*. Атомиздат, М. (1972). 160 с.
- [16] *Минералы. Справочник / Под ред. Ф.В. Чухрова*. Наука, М. (1967). Т. 2. В. 2. 614 с.