

Надatomная 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} 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 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

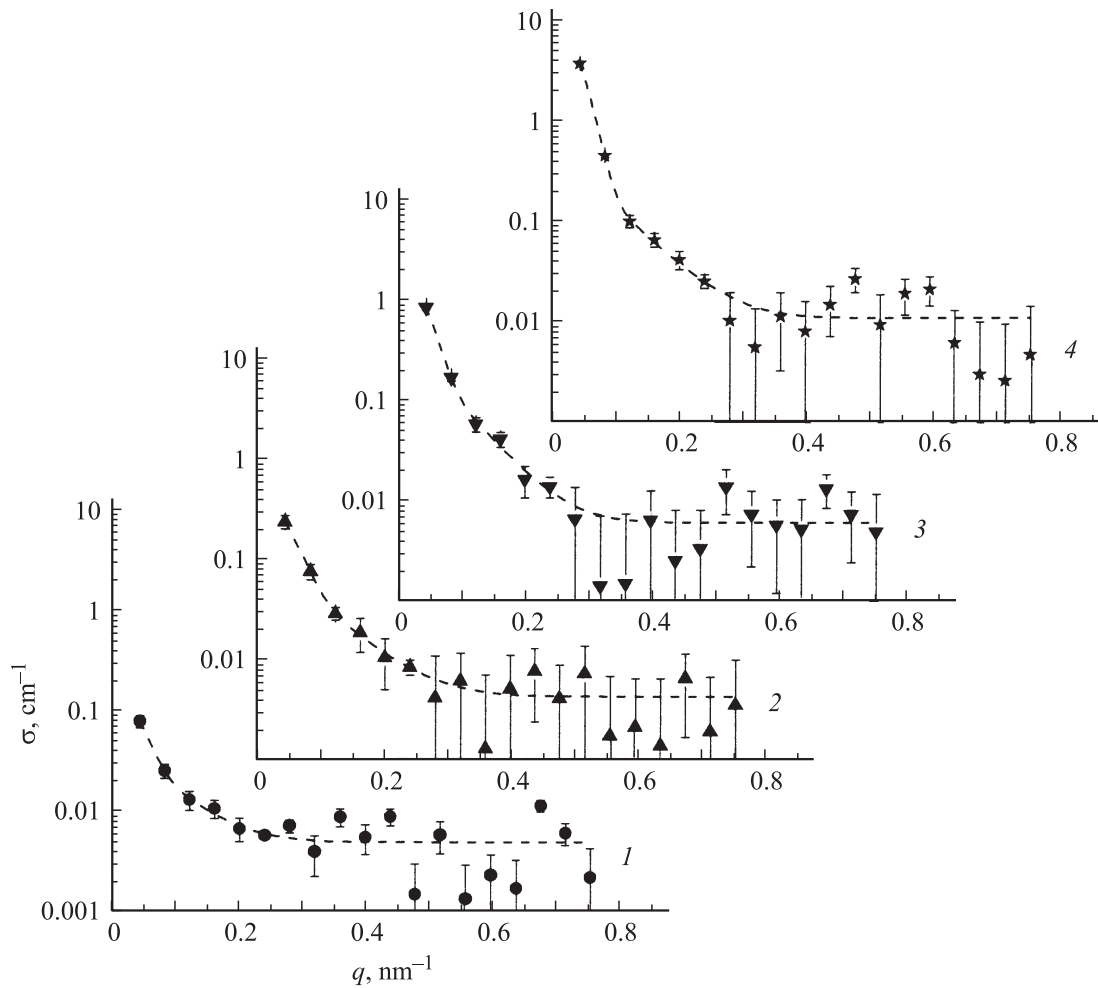


Рис. 1. Сечения рассеяния σ для облученных быстрыми нейтронами образцов синтетического кварца с начальной плотностью дислокаций $\rho = 54 \text{ см}^{-2}$ в зависимости от переданного импульса q при флюенсах $7.7 \cdot 10^{17}$ (1), $1.7 \cdot 10^{18}$ (2), $5.0 \cdot 10^{18}$ (3) и $2 \cdot 10^{20} \text{ н/см}^2$ (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°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.

Надatomная 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 θ — угол рассеяния нейтронов.

Необходимо отметить, что возможности используемой экспериментальной установки не позволяют определять надatomные образования в веществе размером более 1000 нм .

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

3. Результаты нейтронных исследований

На рис. 1 представлены характеризующие структуру образцов сечения рассеяния σ 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 φ_P , %	Линейные дефекты (цилиндрические каналы радиусом r и длиной L)	
		Радиус дефектов R_G , nm	Объемная доля дефектов φ_G , %		Суммарная длина каналов L_T в 1 cm^3 , 10^{10} cm	Объемная доля каналов φ_L , %
$7.7 \cdot 10^{17}$	0.98	34 ± 2	0.044	1	6 ± 3	0.8
$1.7 \cdot 10^{18}$	0.96	43 ± 2	0.061	2	10 ± 2	1.3
$5.0 \cdot 10^{18}$	0.95	46 ± 2	0.3	3	13 ± 2	1.7
$2.1 \cdot 10^{20}$	0.77	47 ± 3	1.5	6	27 ± 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

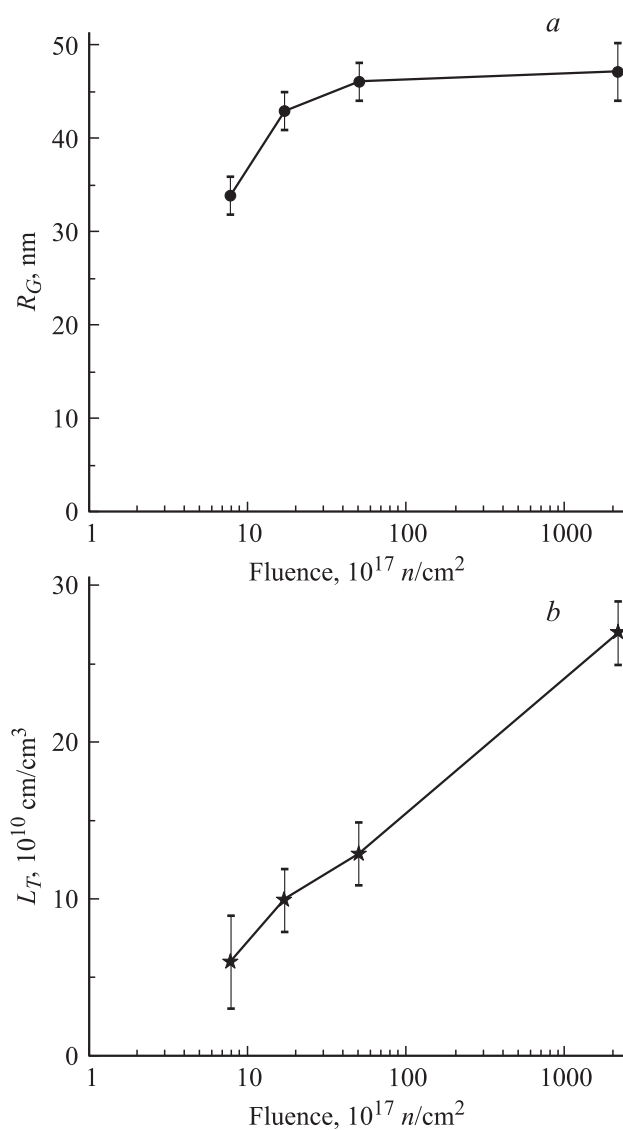


Рис. 2. Зависимость радиуса объемных дефектов R_G (a) и суммарной длины каналов L_T (в 1 cm^3) (b) в облученном кварце от флюенса нейтронов. При флюэнсе нейтронов менее 10^{17} n/cm^2 объемных дефектов не наблюдается.

оси абсцисс отложен переданный импульс q в nm^{-1} , по оси ординат — сечение рассеяния σ в 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 σ_P от точечных дефектов с радиусами инерции $1\text{--}2\text{ nm}$. Этот размер соответствует размеру начальной затравки аморфной фазы [7–9]; 2) сечение рассеяния на протяженных дефектах (каналы) σ_L с радиусом инерции r_g ; 3) сечение рассеяния на крупных объемных дефектах σ_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 σ_G связано с концентрацией N и объемной долей дефектов φ соотношением

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

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

Контраст плотности ΔK 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 α -кварца плотностью 2.65 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 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 φ_G от флюенса быстрых нейтронов, вычисленная из экспериментальных сечений σ_G , представлена в таблице и на рис. 2, a.

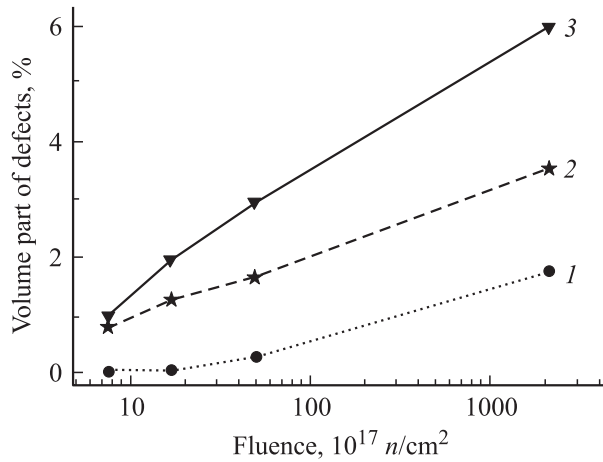


Рис. 3. Зависимость объемной доли дефектов в облученном кварце от флюенса нейтронов. 1 — объемные дефекты с $R_G \sim 50 \text{ nm}$, 2 — протяженные дефекты (каналы радиусом $r = 2 \text{ nm}$), 3 — точечные дефекты (пары Френкеля) объемом 1 nm^3 .

Сечение σ_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 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 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 φ_P , вычисленная из сечения рассеяния на точечных дефектах σ_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 ~ 0.95 до 0.77 (см. таблицу). При флюенсе нейтронов менее 10^{17} 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 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 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 g/cm^3 и стеклообразным кремнеземом (кварцевым стеклом) с плотностью 2.20 g/cm^3 , который при облучении флюенсом более 10^{20} н/см^2 тоже переходит в метамиктное состояние с плотностью 2.26 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 α -радиоактивные изотопы тория и урана минералов, у которых вследствие внутреннего облучения α -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 α -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 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. Яркулов. *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 SiO₂*. 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.