

Перемещение атома гелия через кристалл кварца с дислокациями

© Е.В. Калашников¹, И.Н. Толстикин^{2,3}, Б.З. Певзнер⁴

¹ Ленинградский государственный университет им. А.С. Пушкина, Пушкин, Ленинградская обл., Россия

² Геологический институт Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

³ Институт космических исследований РАН, Москва, Россия

⁴ Лаборатория свойств стекла, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: evkalashnikov@yahoo.com, tolstikhin@yahoo.com, borpev@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 14 декабря 2009 г.)

Рассматривается перемещение атома гелия через кристаллическую структуру кварца, нарушенную дислокациями. Обсуждаются два случая их воздействия на перемещение атома гелия. 1) Дислокации, в частности винтовые, могут быть представлены как сжатые или растянутые спиральные (шести-, четырех-, трехчленные) каналы, состоящие из тетраэдров SiO_4 . В этом случае атом гелия движется внутри дислокации как в кристаллографическом канале с измененными параметрами. 2) Дислокации могут пересекать кристаллографический канал. Это ведет к избытку или недостатку атомов кислорода тетраэдров SiO_4 в непосредственном окружении атома гелия, находящегося в канале. В обоих случаях перемещение атома гелия выглядит как солитон Френкеля–Конторовой. Но во втором случае зависимость энергии активации такого солитона от числа дефектов имеет разрывной характер и обнаруживает „щель подвижности“ атома гелия.

Работа выполнена при поддержке Швейцарского гранта „Helium migration into quartz crystals“ 7SUPJ048649 и гранта РФФИ № 09-08-00-349-А.

1. Введение

Роль дислокаций в явлениях транспорта инородных атомов (в частности, атомов гелия) неоднозначна [1]. С одной стороны, дислокации способствуют захвату атомов гелия с поверхности и их транспорту в глубь кристалла [2]. С другой — энергия внедрения атома гелия в ядро дислокации оказывается больше, чем энергия внедрения в бездислокационную решетку [1], и захваченные атомы стопорят перемещение дислокаций.

В случае краевых дислокаций сопутствующие им поля упругих объемных напряжений могут способствовать переходу инородных атомов в ядро дислокации (или из него) [3] и тем самым служить дополнительным каналом для их транспорта, увеличивая коэффициент диффузии, что и было продемонстрировано в [4]. Для винтовых дислокаций нормальные к ее оси напряжения отсутствуют, и явно стимула для проникновения атома в ядро винтовой дислокации нет. Но в случае с α -Fe отмечается возможность перемещения атома гелия как вдоль [1,5], так и в направлении к ядру дислокации [5] в узкой цилиндрической области с радиусом порядка 1.0 nm вдоль оси винтовой дислокации. В этом отношении взаимодействие атома гелия с винтовыми дислокациями в кристалле кварца представляет тот случай, когда можно в явном виде выявить их влияние на процессы переноса атомов гелия. Это основывается на том, что винтовые дислокации для кварца, как показано в [6,7], являются наиболее естественными и располагаются вдоль определенных кристаллографических направлений. В свою очередь эти направления совпадают с направлениями кристаллографических каналов, сформированных спи-

ралями тетраэдров SiO_4 . Винтовые дислокации, кроме того, для „природных кварцев“ являются ростовыми дислокациями [6–8]. А в кристалле, находящемся долгое время в неизменных условиях, из дислокаций отбираются лишь те, упругая энергия которых минимальна. Эта ситуация соответствует минимальным значениям вектора Бюргерса \mathbf{b} , направленного вдоль соответствующих кристаллографических каналов [6,7]. Такие дислокации могли бы определять транспортные свойства кристаллов кварца, если бы вектор Бюргерса обеспечивал условие [3]

$$b \geq (4/5)^{1/2} \pi a \approx 3a,$$

где a — постоянная решетки. Но для кварца значения вектора Бюргерса невелики $b \leq 2a$ [3]. В таком случае ядра винтовых дислокаций не являются полыми и не способны беспрепятственно пропускать даже атомы гелия. Между тем из экспериментального изучения расположения и конфигурации винтовых дислокаций в кварце [9] следует, что системам легкого скольжения в кварце соответствуют плоскости с низкими индексами и в таких плоскостях лежат винтовые дислокации с минимальными векторами Бюргерса. Эти векторы направлены вдоль образованных спиральным размещением тетраэдров SiO_4 кристаллографических (гексагональных, тетраэдрических и тригональных) каналов. При этом винтовые дислокации либо растягивают канал и увеличивают шаг его спирали в $3/2$ раза, если вектор Бюргерса совпадает с направлением закручивания спирали, либо сжимают в $1/2$ раза в противоположном случае. (В таком случае возможна ситуация, когда ядро дислокации становится полым). Удалось также выяснить [10], что

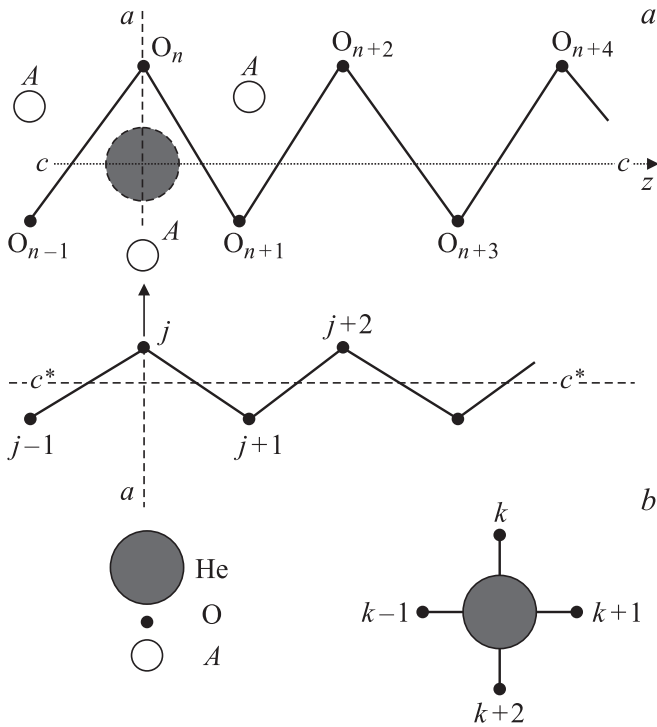


Рис. 1. а) Атом гелия в гексагональном канале, нарушенном дислокациями. $O_n O_{n+1}, O_{n+1} O_{n+2}, \dots, O_{n+5} O_{n+6}$ — ребра тетраэдров SiO_4 , соединяющие центры тяжести атомов кислорода. c^*-c^* -ось смежного гексагонального канала, тело которого развернуто по отношению к каналу вдоль оси $c-c$ на 60° . Каждый из тетраэдров в своем канале развернут к предыдущему тетраэдру на 60° . $a-a$ — ось ромбоэдрического канала с направлениями $\langle \bar{1}120 \rangle$, вдоль которых введены дислокации. A — возможные позиции атомов кислорода тетраэдров смежных каналов при введении в соответствующие ромбоэдрические каналы винтовых дислокаций. Стрелкой указан переход атома кислорода из смежного канала c^*-c^* . б) Позиции атомов кислорода канала $c-c$ перенумерованы с учетом только одного дополнительного атома кислорода, возникшего в окрестности атома гелия в результате введения дислокации в ромбоэдрический канал.

эти дислокации оказываются наиболее устойчивыми, поскольку обладают минимальными векторами Бюргера и соответствуют их минимальной упругой энергии, внося при этом минимальные возмущения в тетраэдрически связанные структурные единицы SiO_4 . Другими словами, винтовые дислокации в кристалле кварца представляют такой же линейный объект, что и сам кристаллографический канал, но с другим масштабом.

Регулярность расположения тетраэдров SiO_4 , формирующих устойчивые сквозные n - (шести-, четырех-, трех-) членные спиральные кристаллографические каналы вдоль различных кристаллографических направлений и винтовые дислокации, меняющие масштаб этих каналов, позволяет свести рассмотрение перемещения атома гелия через кристалл к модели, сходной с моделью Френкеля–Конторовой (ФК) [11,12]. Однако введение дислокаций (например, пересекающих канал, в

котором находится атом) ведет к нарушению исходной регулярности — разупорядочению и/или разрушению канала. Разупорядоченность в модели ФК обсуждалась с разных позиций [13–17]. В частности, разупорядоченная структура в некоторых случаях может быть представлена как локально упорядоченная [13] либо как дополнительная структура в виде петель, отростков и т.д. [17], имеющих регулярность исходной (ненарушенной) структуры, через которую может проходить ФК-солитон. В нашем случае нарушения, производимые дислокациями, пересекающими кристаллографический канал, могут быть сведены к последней ситуации. Периодический потенциал по амплитуде и пространственному распределению сохраняется, а все изменения, связанные с нарушением каналов, будут включаться в потенциал взаимодействия атома гелия с окружением, имеющим ту же регулярность.

Регулярность расположения тетраэдров SiO_4 имеет и другую сторону. Расстояние a_z (рис. 1) сопоставимо с дебройлевской длиной волны, по крайней мере для изотопа атома гелия ^3He . И при температурах не выше дебаевской температуры $\Theta_D = 206.1 \text{ K}$ [18] необходим учет квантовых свойств, сопровождающих взаимодействие атома гелия с окружением. Однако чрезвычайно низкий коэффициент диффузии гелия в кварце наблюдается при комнатных температурах $T \approx 300 \text{ K}$: $D \sim 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ [19,20]. Отсюда ясно, что на перемещение атома гелия по кристаллу при этих условиях (при $T > \Theta_D$) действуют механизмы, превосходящие проявление квантовых. Последними в таком случае можно пренебречь. Кроме того, нас будут интересовать контролируемые нарушения регулярной структуры кристаллического кварца. Поэтому в данной работе воздействие тепловых и квантовых флуктуаций на перемещение атома гелия по кристаллу кварца не рассматривается (но их учет не исключается).

Таким образом, цель настоящей работы состоит в том, чтобы исследовать влияние винтовых дислокаций, их плотности и строения на перемещения атома гелия в кристалле кварца.

2. Модель

Принимая во внимание особенности размещения дислокаций, в частности винтовых дислокаций, в кристалле кварца, можно выделить два наиболее важных момента при воздействии дислокаций на атом гелия.

а) Атом гелия находится непосредственно в ядре дислокации.

б) Атом гелия находится в кристаллографическом канале, ось которого пересекает дислокация (или дислокации).

Рассмотрим вторую ситуацию как наиболее общую. Для определенности пусть атом гелия перемещается в c -канале с направлением $[0001]$ (рис. 1).

Атомы кислорода, формирующие внутреннюю стенку канала, создают периодический потенциал \mathcal{U}_1 , в котором

движется атом гелия,

$$\mathcal{U}_1 = A[1 - \cos(2\pi\Gamma_z/a_z)], \quad (1)$$

где A — амплитуда потенциала, зависящая от соотношения „радиусов“ атома He и канала, a_z — проекция ребра тетраэдра на z -ось, Γ_z — проекция на z -ось вектора смещения атома гелия в канале.

Будем создавать дефект в этом канале в присутствии атома гелия. Для этого воспользуемся винтовыми дислокациями, введенными в ромбоэдрические каналы, в соответствии с [9] (рис. 1, *a*). Такая процедура имеет два преимущества в описании воздействия дефекта на атом гелия.

1) Ось дислокации не меняет расположения проекции вершин тетраэдров на направление оси c — c гексагонального канала и тем самым сохраняет периодическое распределение потенциала \mathcal{U}_1 .

2) Эта дислокация разворачивает тетраэдры и растягивает спираль тетраэдров ромбоэдрического канала так, что атом кислорода O_j из смежного канала c^* — c^* оказывается сдвинутым вдоль оси a — a в позицию A к атому гелия (рис. 1, *a*).

Таким образом, вдоль направления оси c — c регулярность проекций положения атомов кислорода не изменилась, но в плоскости (0001) вблизи атома гелия появился дополнительный атом кислорода.

Перемещение атома гелия рассматриваем как движение классической частицы. Уравнения движения атома гелия в канале в общем виде

$$\begin{cases} m d^2\Gamma/dt^2 = -\partial\mathcal{U}(\Gamma, \xi_n)/\partial\Gamma, \\ M d^2\xi_n/dt^2 = -\partial\mathcal{U}(\Gamma, \xi_n)/\partial\xi_n. \end{cases} \quad (2)$$

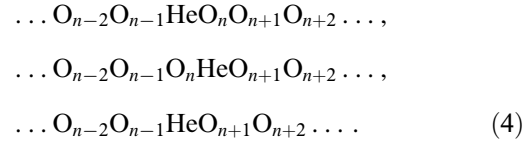
Здесь Γ — вектор смещения, а m — масса атома гелия. Смещения атомов кислорода массой M задаются векторами ξ_n . Индекс n пробегает все значения натурального ряда до N , где N — полное число атомов кислорода в кристалле. Полностью уравнения движения атома He и его окружения приводятся далее после ряда упрощений, связанных с раскрытием потенциала \mathcal{U} .

Представим потенциал \mathcal{U} , в поле которого движется атом гелия, в виде двух слагаемых

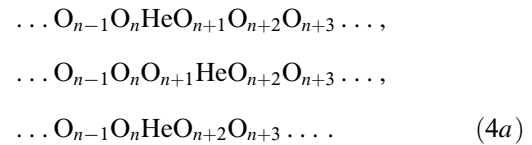
$$\mathcal{U} = \mathcal{U}_1 + \mathcal{U}_2. \quad (3)$$

Здесь потенциальное поле \mathcal{U}_1 вызывает трансляционное перемещение атома гелия по невозмущенному каналу (1). Потенциал \mathcal{U}_2 выражает взаимодействие атома гелия с окружением (рис. 1). Для раскрытия потенциала \mathcal{U}_2 воспользуемся подходом, предложенным в [12] для рассмотрения взаимодействия атома гелия с регулярным расположением тетраэдров SiO₄. Такой подход позволил привести сложное перемещение атома гелия по регулярному каналу к одномерному движению и представить перемещение атома гелия как солитон Френкеля—Конторовой. Чтобы воспользоваться

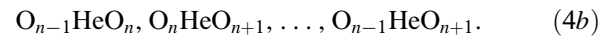
этим подходом для более сложного случая, связанного с появлением дополнительных атомов в окружении атома гелия, кратко напомним его смысл. Пусть атом He оказался в окружении Z ближайших соседних атомов кислорода от Z тетраэдров SiO₄. Это окружение удобно представить в виде Z локальных цепочек, в которых непременно содержится атом He. Тогда, например для $Z = 3$, имеем



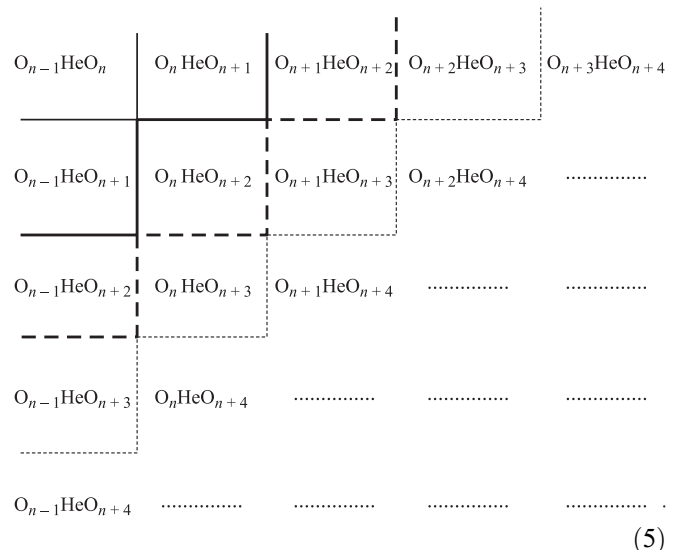
Сила $-\partial\mathcal{U}_1(\Gamma, \xi_n)/\partial\Gamma$ (аналог силы Пайерлса) обеспечивает перемещение атома гелия по каналу так, что элементарный шаг этого перемещения соответствует переходу $n \rightarrow n + 1$ в выражении (4)



Далее для сокращения записи, описывающей взаимодействие атома He в локальной цепочке (4a), ограничимся только учетом ближайших в этой цепочке соседей:



2.1. Нарушение ближнего порядка. Введение дислокаций вдоль ромбоэдрических a -каналов нарушает ближний порядок атома гелия в c -канале. В позициях A (рис. 1) появляются дополнительные атомы кислорода развернутых тетраэдров. В таком случае потенциал \mathcal{U} из (2) зависит от числа p недостающих или дополнительных атомов кислорода тетраэдров в окружении атома гелия. Тогда число локальных цепочек, в которых участвует атом гелия, изменится (рис. 1, *b*). Для удобства учета этих изменений представим возникающие локальные цепочки в виде матрицы, принимая во внимание сокращенную запись (4b):



Соответствие между числом p атомов кислорода в окружении атома гелия, добавленных введением дислокаций, и числом локальных цепочек ξ при исходном $Z = 3$

p	Число цепочек m , вносимых при каждом новом p : $m(p) = p + 2$	Общее число $\xi = \xi(p)$ локальных цепочек, добавленных к Z : $\xi(p) = m(p) + \xi(p - 1)$	p^2
1	3	3	1
2	4	7	4
3	5	12	9
4	6	18	16
5	7	25	25
6	8	33	36
7	9	42	49
8	10	52	64
9	11	63	81
...

Элементы матрицы, выделенные сплошной жирной линией, соответствуют координации $Z = 3$. Дополнительно, четвертому атому кислорода (связанному в тетраэдре) соответствует „ступенька“, содержащая атом O_{n+2} и заключенная между жирными — штриховой и сплошной — линиями (см. матрицу (5)). Такой дополнительный к регулярной структуре атом кислорода будем называть в дальнейшем дефектом. Ввиду того что смещения атома гелия рассматриваются независимо в каждой локальной цепочке (4) и (5), потенциал \mathcal{U}_2 из (3), разложенный по этим цепочкам для (5), записывается в виде приведенной билинейной формы

$$\mathcal{U}_2 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{k=Z} \sum_{\beta} \mathcal{U}_{k-1,k;\beta\beta} (\gamma_{k-1,k} - \varepsilon_{k-1})_{\beta} (\varepsilon_k - \gamma_{k-1,k})_{\beta}, \quad (6)$$

где $\mathcal{U}_{k-1,k;\beta\beta}$ — постоянная взаимодействия атома гелия в соответствующей цепочке с ближайшими атомами кислорода в позициях $k - 1$ и k ; $\beta = x, y, z$. ξ_k — вектор смещения k -го атома кислорода, $\gamma_{k-1,k}$ — вектор смещения атома He, заключенного в k -ю локальную цепочку, указывает направление выхода из нее. Например, $\gamma_{n-1,n}$ соответствует выходу атома He из цепочки $\dots O_{n-2} O_{n-1} \text{He} O_n O_{n+1} O_{n+2} \dots$, а вектору $\gamma_{n,n+1}$ соответствует выход атома из цепочки $\dots O_{n-2} O_{n-1} O_n \text{He} O_{n+1} O_{n+2} \dots$, и т.д. Так что полный вектор смещения Γ атома гелия по каналу

$$\Gamma = \sum_{k=1}^n \gamma_{k,k+1}. \quad (6a)$$

Запись (6) означает, что характеристическая матрица $(\mathcal{U}_2 - \lambda E)$ вся состоит из нулей (здесь λ — собственное значение, E — единичная матрица). Ее ранг равен нулю. Это значит, что все собственные значения λ_j равны между собой ($\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \dots = \lambda$). В результате все элементы $\mathcal{U}_{k-1,k;\beta\beta}$ билинейной формы равны

между собой:

$$\mathcal{U}_{k-1,k;\beta\beta} = \alpha_{\gamma}.$$

\mathcal{U}_2 приобретает следующий вид:

$$\mathcal{U}_2 = \frac{1}{2} \alpha_{\gamma} \sum_{k=1}^{k=N} \sum_{\beta} (\gamma_{k-1,k} - \varepsilon_{k-1})_{\beta} (\varepsilon_k - \gamma_{k-1,k})_{\beta}. \quad (7)$$

Полученная билинейная форма \mathcal{U}_2 характеризуется одной и той же постоянной взаимодействия α_{γ} атома гелия с окружением для всех локальных цепочек. \mathcal{U}_2 из (7) ввиду ее аддитивности удобнее представить в виде двух частей: регулярной $\mathcal{U}_2(Z)$ и возмущающей $\mathcal{U}_2(\xi)$, вызванной введением дислокаций,

$$\mathcal{U}_2 = \mathcal{U}_2(Z) + \mathcal{U}_2(\xi). \quad (8)$$

Число слагаемых в $\mathcal{U}_2(Z)$ равно Z — числу локальных цепочек (ближайшему окружению атома гелия в невозмущенном канале). Число слагаемых в $\mathcal{U}_2(\xi)$ равно ξ — общему числу локальных цепочек, возникших от избыточных атомов кислорода тетраэдров, обращенных к атому гелия (см. таблицу и (5)). При этом оказывается, что число ξ сопоставимо с квадратом числа p избыточных атомов кислорода (см. таблицу), возникших на новых позициях (рис. 1) в окрестности атома гелия. Тогда

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_2(\xi) &\sim \sum_k \sum_{\beta} (\gamma_{k,k-1} - \xi_{k-1})_{\beta} (\xi_k - \gamma_{k,k-1})_{\beta} \\ &\sim \xi \sum_{\beta} (\gamma_{j,j-1} - \xi_{j-1})_{\beta} (\xi_j - \gamma_{j,j-1})_{\beta} \\ &\sim p^2 \sum_{\beta} (\gamma_{j,j-1} - \xi_{j-1})_{\beta} (\xi_j - \gamma_{j,j-1})_{\beta} \\ &\sim \sigma \sum_{\beta} (\gamma_{j,j-1} - \xi_{j-1})_{\beta} (\xi_j - \gamma_{j,j-1})_{\beta}, \end{aligned} \quad (9)$$

т.е. возмущающее поле пропорционально произведению квадрата числа добавленных атомов кислорода тетраэдров или площади σ поверхности дефекта на разность смещений атома гелия и двух ближайших атомов кислорода в любой цепочке, принадлежащей дефекту, безотносительно к месту j или k в самом дефекте. Это позволяет сделать в билинейной форме (9) эквивалентную замену:

$$\begin{aligned} (\gamma_{j,j-1} - \xi_{j-1})_{\beta} (\xi_j - \gamma_{j,j-1})_{\beta} &= (1/3)[(\gamma_{k,k-1} - \xi_{k-1})_{\beta} \\ &\times (\xi_k - \gamma_{k,k-1})_{\beta} + (\gamma_{k+1,k} - \xi_k)_{\beta} (\xi_{k-1} - \gamma_{k+1,k})_{\beta} \\ &+ (\gamma_{k-1,k+1} - \xi_{k+1})_{\beta} (\xi_k - \gamma_{k,k+1})_{\beta}], \end{aligned} \quad (10)$$

где выражение в квадратных скобках соответствует невозмущенному каналу при исходной координации $Z = 3$. В таком случае $\mathcal{U}_2(\xi) = (1/3)p^2 \mathcal{U}_2(Z)$ и

$$\mathcal{U}_2 = \mathcal{U}_2(Z) + (p^2/3) \mathcal{U}_2(Z). \quad (11)$$

Тогда сила \mathbf{F} , действующая на атом гелия со стороны окружения, может быть представлена, согласно (10)

и (11), в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{F} = & -\alpha_\gamma[(\gamma_{n,n-1} - \xi_{n-1}) - (\xi_n - \gamma_{n,n-1}) + (\gamma_{n+1,n} - \xi_n) \\ & - (\xi_{n+1} - \gamma_{n+1,n}) + (\gamma_{n-1,n+1} - \xi_{n+1}) - (\xi_{n-1} - \gamma_{n-1,n+1})] \\ & - p^2 \alpha_\gamma (1/3) [(\gamma_{n,n-1} - \xi_{n-1}) - (\xi_n - \gamma_{n,n-1}) + (\gamma_{n+1,n} - \xi_n) \\ & - (\xi_{n+1} - \gamma_{n+1,n}) + (\gamma_{n-1,n+1} - (\xi_{n+1}) - (\xi_{n-1} - \gamma_{n-1,n+1}))]. \end{aligned} \quad (12)$$

Из соотношений (11), (12) следует, что потенциальная энергия взаимодействия атома He с окружением будет расти с увеличением числа дефектов (избыточных атомов кислорода) в его окружении как p^2 . Можно предположить, что в таком случае вокруг атома гелия будет образовываться аналог полости, площадь которой равна площади квадрата со стороной p . При этом появление дополнительного атома в окружении атома гелия производит „поверхность“ или «полость» с „площадью поверхности“ $\sigma \sim (p)^2$ (9).

С ростом числа полостей с площадью $\sim p^2$ в системе для уменьшения возникающей при этом избыточной энергии может происходить слияние полостей. И силу, пропорциональную p^2 , bp^2 , будет компенсировать сила, пропорциональная произведению двух ближайших полостей ($p_j^2 \times p_{j+1}^2$) $\sim cp^4$. В таком случае в приближении, в котором полости взаимодействуют между собой как дефекты, на атом гелия при разупорядочении будет действовать сила, пропорциональная $bp^2 - cp^4$. Вся же сила, действующая на атом гелия со стороны неоднородной разупорядоченной структуры, число дефектов в которой может непрерывно меняться, равна

$$\mathbf{F} \approx -\alpha_\gamma \mathbf{f} - \alpha_\gamma (bp^2 - cp^4)(1/3) \mathbf{f}, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \text{где } \mathbf{f} = & [(\gamma_{n,n-1} - \xi_{n-1}) - (\xi_n - \gamma_{n,n-1}) + (\gamma_{n+1,n} - \xi_n) \\ & - (\xi_{n+1} - \gamma_{n+1,n}) + (\gamma_{n-1,n+1} - \xi_{n+1}) - (\xi_{n-1} - \gamma_{n-1,n+1})]. \end{aligned}$$

Тогда из (13) следует, что воздействие разупорядоченной структуры на атом He может быть сведено к изменению постоянной взаимодействия атома гелия с окружением: α_γ заменяется на некоторое эффективное взаимодействие с окружением, зависящим от числа дефектов p ,

$$\alpha_\gamma [1 - (bp^2 - cp^4)/3].$$

2.2. Изменение постоянной взаимодействия α_c . Если ограничиться приведенными выше преобразованиями, то получим систему уравнений, в которой при выходе атома гелия из дефекта исчезнет и сам дефект. Такая ситуация вряд ли возможна даже в жидком состоянии за времена порядка 10^{-12} s при временах перехода 10^{-13} s атома гелия из одного положения в другое. Кроме того, разупорядочение решетки приводит и к изменению постоянной взаимодействия между атомами кислорода α_c . Это в свою очередь будет отражаться на трансляционном движении атома гелия, поскольку при этом будет меняться „гибкость“ кислородных связей, характеризующая в среднем модулем сдвига.

Чтобы сохранить дефекты при отсутствии атома He, воспользуемся тем же приемом, что и при рассмотрении внедрения атома He в канал. Только теперь вместо атома гелия выберем избыточный атом кислорода O_e , возникший при введении винтовой дислокации в ромбоэдрический канал (рис. 1). Выполняя операции (4)–(13) в отношении O_e , находим, что в результате масса атома кислорода заменяется на его эффективную массу.

3. Уравнения движения

После выполненных преобразований уравнения движения атома гелия в кристалле, нарушенном дислокациями, приобретают следующий вид:

$$\left\{ \begin{aligned} md^2\Gamma_z/dt^2 &= -\partial\mathcal{U}_1/\partial\Gamma_z - \alpha_\gamma [1 - (bp^2 - cp^4)(1/3)]f_z, \\ md^2\Gamma_j/dt^2 &= -\alpha_\gamma [1 - (bp^2 - cp^4)(1/3)]f_j, \quad j = x, y, \\ Md^2\xi_{e,j}/dt^2 &= \alpha_c [(\xi_{n+1,j} + \xi_{n-1,j} - 2\xi_{e,1j}) \\ &+ (\xi_{n,j} + \xi_{n-1,j} - 2\xi_{e,2j}) + (\xi_{n+1,j} + \xi_{n-1,j} - 2\xi_{e,3j})] \\ &+ (bp^2 - cp^4)[(\xi_{e1,j} - \xi_{n-1,j}) - (\xi_{n,j} - \xi_{e1,j}) \\ &+ (\xi_{e2,j} - \xi_{n,j}) - (\xi_{n+1,j} - \xi_{e2,j}) \\ &+ (\xi_{e3,j} - \xi_{n+1,j}) - (\xi_{n-1,j} - \xi_{e3,j})] \\ &- \alpha_\gamma [1 - (bp^2 - cp^4)(1/3)]f_j, \quad j = x, y, z. \end{aligned} \right. \quad (14)$$

Здесь m — масса гелия, M — масса атома кислорода, f_i из (13), α_γ и α_c — постоянные взаимодействия атома гелия с окружением и взаимодействия атомов кислорода между собой в отсутствие нарушений.

Чтобы решить эту систему зацепляющихся нелинейных дифференциальных уравнений, сделаем два приближения, связанных с переходом атома гелия между соседними положениями. Из самого построения уравнений движения атома гелия через кристалл кварца следует, что а) каждое смещение атома гелия сопровождается смещением окружающих его атомов кислорода; б) атомы окружения возвращаются в исходное состояние после перехода атома гелия в соседнюю позицию. Первое следствие (пункт а) предполагает, что через кристалл может двигаться коллектив, состоящий из атома гелия и сопровождающих его отклонений ближайших атомов кислорода. Возможность непрерывного перехода атома гелия из одной позиции в другую в твердом теле предполагает ограниченность скорости перемещения такого коллектива скоростью звука. Поэтому можно предположить, что существует такое минимальное время τ ($\approx 10^{-13}$ s), за которое отклонения соседних атомов кислорода не успевают сильно измениться. В таком случае первое приближение, аналогичное [11,12], предполагает, что за время τ различия в смещениях от центров тяжести соседних атомов кислорода ξ_n и ξ_{n+1}

несущественны, т. е.

$$\xi_n(t) = \xi_{n+1}(t + \tau).$$

Раскладывая смещения атомов кислорода в ряд Тейлора по τ , вплоть до членов второго порядка включительно, получаем

$$\xi_{n+1,j} + \xi_{n-1,j} - 2\xi_{n,j} = (d^2\xi_{n,j}/dt^2)\tau^2. \quad (15)$$

Второе приближение следует из пункта б и предполагает, что смещения атома кислорода не превосходят смещений атома Не при их взаимодействии, по крайней мере за времена порядка τ . Это приближение эквивалентно сохранению импульса в локальной форме [12]. Оно следует из последнего уравнения системы (14) в результате использования первого приближения и приводит к соотношению, аналогичному (15), но в отношении смещений атома Не:

$$\xi_{n+1,j} + \xi_{n-1,j} - 2\gamma_j \approx (d^2\gamma_j/dt^2)\tau^2. \quad (16)$$

Учет приближений а и б упрощает исходную систему уравнений (14) и сводит ее к виду

$$\begin{cases} m^* d^2\Gamma_z/dt^2 = -\partial\mathcal{U}/\partial\Gamma_z = -\partial\mathcal{U}_1/\partial\Gamma_z, \\ m^* d^2\Gamma_x/dt^2 = 0, \\ m^* d^2\Gamma_y/dt^2 = 0, \\ M^* d^2\xi_{n,y}/dt^2 = 0, \\ M^* d^2\xi_{n,x}/dt^2 = 0, \\ M^* d^2\xi_{n,z}/dt^2 = [\alpha_\gamma\tau^2 + (bp^2 - cp^4)\alpha_\gamma\tau^2(1/3)]d^2\Gamma_z/dt^2, \end{cases} \quad (17)$$

$$\text{где } m^* = m - \alpha_\gamma[1 - (bp^2 - cp^4)/3]\tau^2 \quad (18)$$

— эффективная масса атома гелия и

$$M^* = M - \alpha_c[1 - (bp^2 - cp^4)/3]\tau^2 \quad (19)$$

— эффективная масса атома кислорода из тетраэдра SiO_4 .

При выводе системы уравнений (17) учитывалось (6а). Из последнего уравнения системы (17) получаем, что смещения атома гелия носят дискретный характер и определяются взаимодействием с n -м атомом кислорода из ближайшего окружения атома гелия

$$\Gamma_z = \Gamma_{z,n}. \quad (20)$$

Тогда первое уравнение из системы сводится к виду

$$m^* d^2\Gamma_{z,n}/dt^2 = -\partial\mathcal{U}_1/\partial\Gamma_{z,n}.$$

Учитывая в последнем уравнении форму \mathcal{U}_1 из (1), получим уравнение Френкеля—Конторовой

$$m^* d^2\Gamma_{z,n}/dt^2 = -2\pi A a_z^{-1} \sin(2\pi\Gamma_{z,n}/a_z), \quad (21)$$

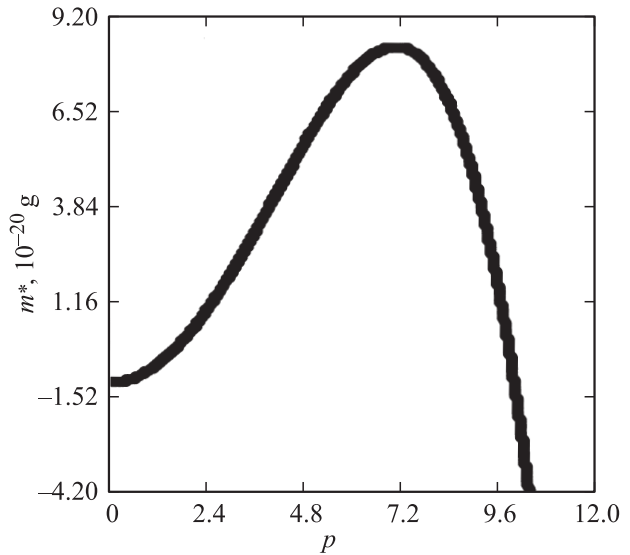


Рис. 2. Зависимость эффективной массы m^* Не-солитона от числа дефектов p .

в котором m^* определено в (18). Перемещение $\Gamma_{z,n}$ атома Не вдоль c - c -оси описывается солитоном Френкеля—Конторовой [11]:

$$\Gamma_{z,n} = (2a_z/\pi) \arctg(C \exp[\pm 2\pi(-A/m^*)^{1/2}t/a_z]), \quad (22)$$

эффективная масса которого (18) определяется числом дефектов (рис. 2) и обеспечивает в соответствии с (22) перемещение атома гелия в виде солитона только при $m^* < 0$. Величину A из (1) и (22) определим как полную энергию упругой деформации, вызванной различием в „радиусах“ атома гелия и канала. При этом будем рассматривать внедрение атома гелия в кристалл (канал) как в упругую изотропную среду. Согласно работе Френкеля [21], эта величина равна

$$A = 8\pi G r (r_{\text{He}} - r)^2, \quad (23)$$

где G — модуль сдвига, r — радиус полости или канала, r_{He} — радиус внедренного атома гелия.

4. Гамильтониан и вычисление активационной энергии

Учитывая проведенные преобразования, связанные с переходом (20), эффективной массой (18), и собирая их вместе, строим гамильтониан атома гелия, перемещающегося по кристаллографическому [0001]-каналу, нарушенному нормальными к нему винтовыми дислокациями, направленными вдоль ромбоэдрических кристаллографических каналов,

$$H = \sum_n \left[\frac{m}{2} \left(\frac{d\Gamma_n}{dt} \right)^2 + \alpha_\gamma \left(1 - \frac{bp^2 - cp^4}{3} \right) (\Gamma_n - \Gamma_{n-1})^2 / 2 + A \left(1 - \cos \frac{2\pi\Gamma_n}{a_n} \right) \right]. \quad (24)$$

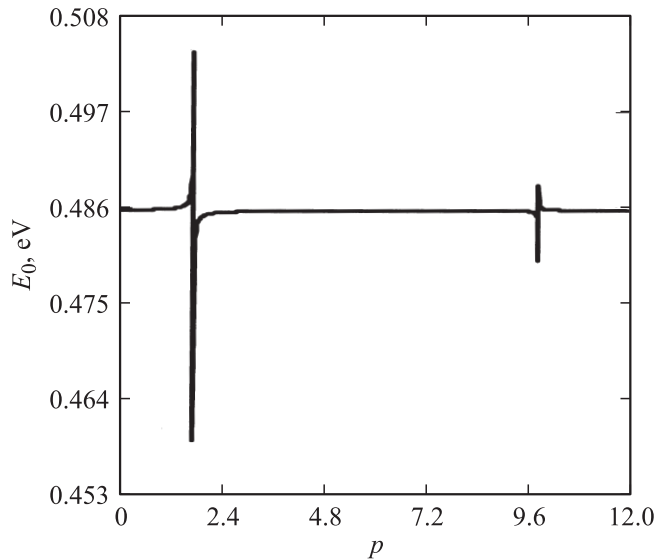


Рис. 3. Зависимость энергии активации солитона от числа дефектов структуры. Энергия активации претерпевает два разрыва: при $p = 1.8$ и 9.6 .

Здесь p — число дефектов. Гамильтониан (24) описывает перемещение атома гелия по виртуальной цепи, состоящей из возможных положений атома He. Взаимодействие между элементами этой цепи регулируется постоянной взаимодействия α_γ атома гелия с ближайшим окружением, состоящим из атомов кислорода [12]. Перемещению атома гелия вдоль такой цепи будет соответствовать только солитон Френкеля–Конторовой.

Суммирование всех членов в (24) при учете (22) позволяет определить полную энергию солитона Френкеля–Конторовой [11,12], свести ее к релятивистской форме

$$E = E_0 / (1 - (v/c)^2)^{1/2}$$

и найти энергию покоя или энергию активации его движения

$$E_0 = 8A \sqrt{1 - \frac{m}{m^*}}. \quad (25)$$

Здесь m^* из (18), A из (23).

Коэффициент b в (24) выражает меру „деформации“ связей атомов кислорода, выстилающих поверхность дефекта, обращенную к атому гелия. В этой работе мы не учитывали эффект „сжатия“ связей между атомами кислорода из-за введения дислокаций. Поэтому коэффициент b выбран равным единице. Коэффициент c выбирался из других соображений. Как отмечалось выше, с увеличением числа дефектов p растет упругая энергия дефекта как bp^2 . При этом эффективная масса движения атома гелия становится положительной (рис. 2), энергия E_0 из (25) терпит разрыв при $p = 1.8$ (рис. 3). Атом гелия прекращает свое поступательное движение и переходит в режим осцилляции на каком-то узле n или дефекте. В таком случае, варьируя значение коэффициента c в члене, характеризующем взаимодействие между

полостями, находим его минимальное значение $c = 0.01$, при котором эффективная масса меняет знак — переходит в область отрицательных значений (рис. 2). E_0 вновь терпит разрыв, но при $p = 9.6$ (рис. 3). Это позволяет атому гелия вновь совершать поступательное движение в виде солитона.

Далее, поскольку каждый дополнительный атом кислорода в позициях A (рис. 1) связан с наличием дислокации, введенной в ромбоэдрический канал, можно рассматривать зависимости эффективной массы атома гелия и его энергии активации от плотности дислокаций. Используя стандартную схему оценки плотности дислокаций [3], получаем для $p = 1.8$ плотность винтовых, ромбоэдрических дислокаций $\rho_d \approx 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, а для $p = 9.6$ $\rho_d \approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

5. Движение атома гелия по ядру дислокации

Винтовая дислокация, введенная в гексагональный канал, меняет шаг спирали тетраэдров на $(3/2)a_z$ или $(1/2)a_z$ в зависимости от того, совпадает или не совпадает направление вектора Бюргерса с направлением оси канала [9]. Дислокация остается таким же линейным объектом, что и сам кристаллографический канал. В таком случае поведение атома гелия в ядре дислокации будет описываться так же, как в канале [12] или при отсутствии дефектов $p = 0$ (24), и соответствующей заменой a_z на $(3/2)a_z$ или на $(1/2)a_z$. Вектор Бюргерса ($b \approx 2(a_z)$) тогда равен $3a_z$. Это означает, что в соответствии с [3] ядро дислокации оказывается полым и способно пропустить атом гелия. При этом радиус ядра дислокации r равен [3]:

$$r = Gb^2/8\pi^2\gamma \approx Gb^2/(8\pi^2 \cdot 0.1Ga_z) \approx 2 \text{ \AA}. \quad (26)$$

Если же направление вектора Бюргерса противоположно направлению c -оси, то $b = 2(a_z/2)$ и $r \approx 0.23 \text{ \AA}$, и ядро такой дислокации не является полым. Последняя ситуация соответствует начальному — „восходящему“ — участку A из (23) ($0 < r < r_{\text{max}} = r_{\text{He}}/3$) и означает, что атому гелия энергетически не выгодно входить в такой узкий канал или ядро дислокации. Это, в частности, касается и ромбоэдрического канала и дислокации вдоль него с направлением, противоположным оси этого канала.

Условие $r_{\text{He}}/3 < r < r_{\text{He}}$ соответствует нисходящей ветви A из (23). В таком случае атому гелия оказывается энергетически выгодно войти в такое узкое ядро дислокации. Тогда движущей силой, вынуждающей перемещаться атом гелия по ядру дислокации, будет сила из (13) с учетом (1)

$$-\partial \mathcal{U}_1 / \partial \Gamma_z - \alpha_\gamma [1 - (bp^2 - cp^4)(1/3)] f_z,$$

в которой постоянная a_z заменена на соответствующую проекцию вектора Бюргерса b_z .

Условие $r > r_{\text{He}}$ соответствует восходящему участку A (23) и указывает на невыгодность вхождения атома гелия в полую дислокацию. Но в этой области значений радиусов включается в соответствии с (9) член $\alpha_{\gamma}(-bp^2)(\Gamma_n - \Gamma_{n-1})^2 \sim \alpha_{\gamma}\sigma(\Gamma_n - \Gamma_{n-1})^2$ из (24), где σ соответствует площади поверхности ядра дислокации. И перемещение по ядру такой дислокации будет контролироваться частотой соударения атома гелия со стенкой ядра дислокации и адсорбцией на стенке.

6. Заключение

В работе предложена модель локальных цепочек. Каждая такая цепочка содержит атом гелия и его ближайшее окружение из атомов кислорода тетраэдров SiO_4 . Это позволяет описать движение атома гелия через регулярную и нарушенную дислокациями кристаллическую структуру кварца. В рамках этой модели удалось свести перемещение атома гелия к одномерному движению вдоль его возможных положений. Эти возможные положения образуют виртуальную цепь, вдоль которой атом гелия может перемещаться как солитон Френкеля–Конторовой. При этом энергия покоя (энергия активации движения) E_0 , так же как и его эффективная масса, зависит от плотности дислокаций, соотношения размеров атома и „радиусов“ кристаллографических каналов или радиусов ядер дислокаций. В случае разупорядоченности, вводимой дислокациями, энергия покоя E_0 имеет разрывной характер в зависимости от плотности дислокаций и обнаруживает „щель подвижности“ атома гелия. При плотностях дислокаций, соответствующих этой „щели“, атом гелия будет локализован на каком-нибудь из дефектов.

Атом гелия может быть захвачен дислокацией, что будет вызвано уменьшением энергии взаимодействия атома гелия в кристалле, если радиус ядра дислокации r будет удовлетворять условию

$$(1/3)r_{\text{He}} < r < r_{\text{He}}.$$

По дислокации атом гелия будет перемещаться как солитон Френкеля–Конторовой (при $p = 0$, (13)). Дислокации, удовлетворяющие приведенному интервалу размеров, будут участвовать в транспорте атомов гелия. В случае $0 < r < r_{\text{max}} = r_{\text{He}}/3$ захват атома гелия дислокациями становится энергетически невыгодным. При $r > r_{\text{He}}$ ядро дислокации оказывается полым и механизм переноса атома гелия по такому каналу будет определяться частотой соударения атома гелия со стенкой и адсорбцией на стенке.

Найденный гамильтониан (24) атома гелия в кристалле кварца, нарушенном дислокациями, представлен в новых переменных и позволяет рассматривать сложное движение как одномерное.

Авторы благодарят О.В. Клявина и А.Е. Романова (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН) за обсуждение работы.

Список литературы

- [1] O.V. Klyavin, N.P. Likhodedov, A.N. Orlov. *Progr. Surf. Sci.* **33**, 259 (1990).
- [2] А.Н. Орлов. *ФТТ* **22**, 3580 (1980).
- [3] Ж. Фридель. *Дислокации*. Мир, М. (1967). 643 с.
- [4] Т.С. Аргунова, Л.М. Сорокин, Б.З. Певзнер, В.С. Балицкий, М.А. Ганнибал, J.H. Je, Y. Hwu, W.-L. Tsai. *ФТТ* **45**, 1818 (2003).
- [5] H.L. Heinisch, F. Gao, J. Kurtz. http://www.ms.ornl.gov/programs/fusionmatls/pdf/june2004/9_RADIATION/HEINIS.PDF.
- [6] A.R. Lang, V.F. Miuskov. *J. Appl. Phys.* **38**, 2477 (1967).
- [7] А.Р. Ланг, В.Ф. Миусков. *Рост кристаллов* / Под ред. А.А. Чернова. Мир, М. (1967). В. 7. Ч. 1. С. 133.
- [8] В.Ф. Миусков. В сб.: *Проблемы кристаллологии* / Под ред. В.А. Смирнова. МГУ, М. (1971). С. 196.
- [9] R.D. Baëta, K.H.G. Ashbe. *Am. Mineralogist* **54**, 1551 (1969).
- [10] R.D. Baëta, K.H.G. Ashbe. *Am. Mineralogist* **54**, 1574 (1969).
- [11] Т.А. Конторова, Я.И. Френкель. *ЖЭТФ* **8**, 89 (1938).
- [12] E. Kalashnikov, I. Tolstikhin, B. Lehmann, B. Pevzner. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 2293 (2003).
- [13] S. Aubry. *J. Physique* **44**, 147 (1983).
- [14] L. Pietronero, W.R. Schneider, S. Strässler. *Phys. Rev. B* **24**, 2187 (1981).
- [15] T. Gszzi. *Phys. Rev. B* **30**, 1811 (1984).
- [16] J.A. Ketoja, I.I. Satija. *Phys. Rev. B* **59**, 9174 (1999).
- [17] R. Burioni, D. Cassi, P. Sodano, A. Trobettoni, A. Vezzani. *Physica D* **216**, 71 (2006).
- [18] E. Simmat, R. Andrae. F14 — Debye temperature. Department of Physics, University of Heidelberg, Germany (2007). 16 p.
- [19] В.А. Мамырин, И.Н. Толстикхин. *Helium isotopes in nature*. Elsevier, Amsterdam (1984). 180 p.
- [20] T.W. Trull, M.D. Kuz, W.J. Jenkins. *Earth. Planetary Sci. Lett.* **103**, 241 (1991).
- [21] Я.И. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей*. Наука, М. (1975). 592 с.