

УДК 541.16

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ЦИРКОНА ПО ДАННЫМ РЕНГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ© 2010 Ю.В. Щапова¹, С.Л. Вотяков¹, М.В. Кузнецов^{2*}, А.Л. Ивановский²¹Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварницкого УрО РАН, Екатеринбург²Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Статья поступила 11 августа 2009 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучена электронная структура радиационно-поврежденных образцов минерала циркона $ZrSiO_4$ на ранних и средних этапах его радиационной деструкции. Установлено, что эффекты радиационно-стимулированного атомного разупорядочения наиболее заметно проявляются в спектрах $O1s$ состояний и, в меньшей степени, в спектрах $Si2p$ состояний, а также в валентной полосе циркона. С привлечением результатов модельных расчетов сделан вывод, что наблюдаемые изменения линий РФЭС связаны с формированием кислородно-вакансионных дефектов и увеличением ковалентности межатомных связей вблизи кислородных вакансий. Для образцов циркона низкой/средней степени радиационного повреждения эти изменения отражают начальный этап полимеризации структуры $ZrSiO_4$ за счет образования цепочечных фрагментов $Si-O-Si$.

Ключевые слова: минерал циркон, радиационные дефекты, электронное строение, РФЭС.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время радиационное разупорядочение (так называемая радиационная метамиктизация) структуры циркона ($ZrSiO_4$) при α -распаде радиоактивных примесей U, Th в природных образцах и Pu в синтетических керамиках, предлагаемых в качестве сред для утилизации радиоактивных отходов, привлекает заметное внимание исследователей. Это важно как для корректного учета степени замкнутости U, Th/Pb подсистемы в геохронологических построениях, так и прогнозов долговременной стабильности цирконовых вейст-форм с высокоактивными радионуклидами.

Согласно существующим представлениям [1, 2], радиационная деструкция циркона обусловлена двумя основными процессами: 1) формированием каскадов атомных смещений за счет пробегов дочерних ядер отдачи с энергией порядка 70 кэВ с длиной пробега $\sim 30-40$ нм, возникающих в процессах α -распада радиоактивных элементов ($^{238}U \rightarrow ^{206}Pb$, $^{235}U \rightarrow ^{207}Pb$ и $^{232}Th \rightarrow ^{208}Pb$); и 2) образованием точечных дефектов по ударному механизму α -частицами с энергией порядка 5 МэВ и с длиной пробега $\sim 10-20$ мкм. Тяжелые ядра отдачи ответственны за формирование локализованных аморфных областей малого диаметра с резко отличной от кристаллического циркона структурой; α -частицы — за формирование областей мало взаимодействующих между собой точечных дефектов при сохранении основных особенностей кристаллической структуры $ZrSiO_4$; при этом основным типом дефектов являются дефекты по Френкелю (пары вакансии — внедренный атом) или, в случае диффузии внедренных атомов на поверхность кристалла, дефекты по Шоттки — вакансии атомов O (преимущественно), Zr и Si.

* E-mail: kuznetsov@ihim.uran.ru; ivanovskii@ihim.uran.ru

Можно ожидать, что на начальных этапах радиационного повреждения, когда доля аморфной фракции низка, а также для неоднородных по содержанию радиоактивных примесей природных кристаллов циркона (а именно, для областей с низкой концентрацией примесей, граничащих с высокопримесными областями), ключевую роль в радиационной деструкции играют α -частицы.

Цель настоящей работы — изучение методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) влияния атомного разупорядочения на ранних и средних этапах радиационной деструкции минерала циркона на особенности его электронной структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы образцы природного циркона, различающиеся степенью структурного совершенства: Z1 — макроскопические монокристаллы из кимберлитовой трубки Мир (Якутия); Z2 — микрокристаллы из гранитоидов Бердяшского массива; Z3 — микрокристаллы из гранулитов Соколовского массива (Урал). Их характеристики представлены в табл. 1. Степень структурного разупорядочения и эффективную дозу (D) самооблучения образцов оценивали сопоставлением данных рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии с известными соотношениями между постоянными решетки, рамановским сдвигом и шириной пика антисимметричных валентных колебаний SiO_4 и эффективной поглощенной дозой [3, 4]. Оценки дают для образца Z1 величину $D < 0,5 \cdot 10^{18}$ α -распадов/г, для образцов Z2 и Z3 — $D \sim (1-2) \cdot 10^{18}$ α -распадов/г. Таким образом, образец Z1 является высококристаллическим цирконом (возможно, содержащим точечные дефекты структуры), а образцы Z2 и Z3 — цирконы с низкой/средней степенью радиационного повреждения, для которых, согласно оценкам по соотношению [3], доля аморфной фракции не превышает 10—15 %.

Поскольку метод РФЭС анализирует тонкий (≤ 5 нм) поверхностный слой образцов [5], то особое значение для решения вопроса о правомерности распространения результатов и выводов, полученных для поверхностных слоев на объем кристалла, имеет качество подготовки поверхности. Для образца Z1 анализировали полированную поверхность, которую непосредственно перед измерением обрабатывали алмазным надфилем на воздухе или алмазным скребком

Т а б л и ц а 1

Характеристики степени радиационного повреждения образцов циркона: постоянные решетки a , c (по данным рентгеновской дифракции); и рассчитанное по ним радиационное расширение объема ΔV^{**} ; рамановский сдвиг ν и ширина пика $\Delta\nu$ антисимметричных валентных колебаний тетраэдра SiO_4 (по данным рамановской спектроскопии***); оценочные значения эффективных доз D α -облучения*

Образец	Постоянная решетки		ΔV , %	Параметры Рамановских спектров		D , α -частиц/г
	a , Å	c , Å		ν , см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}	
Z1	6,6000 ($\pm 0,0005$)	5,974 ($\pm 0,001$)	0,2	1009,6	5,4	$< 0,5 \cdot 10^{18}$
Z2	6,618 ($\pm 0,003$)	6,009 ($\pm 0,005$)	1,3	998,9	13,9	$\sim (1-2) \cdot 10^{18}$
Z3	6,614 ($\pm 0,004$)	6,02 ($\pm 0,01$)	1,2			

* Измерения выполнены О.Л. Галаховой на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3; постоянные решетки определены по семи рефлексам ((321), (312), (400), (411), (420), (332), (204)) в области углов $2\theta = 50-70^\circ$;

** Радиационное расширение оценивали относительно высококристаллического циркона лимбургитов (г. Благодать) с постоянными решетки $a = 6,5952$ и $c = 5,972$ Å.

*** Измерения выполнены в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН Э.Г. Вовкотруб на рамановском микрозонде Renishaw inVia Reflex с возбуждением He-Ne лазером (633 нм) и диаметром лазерного пятна 1 мкм.

в вакуумной камере спектрометра (различий в спектрах поверхностей, обработанных этими двумя способами, не обнаружено). Для образцов микрокристаллов Z2 и Z3 исследовали порошковые пробы, впрессованные в подложку из металлического индия.

Исследования РФЭС выполнены на спектрометре ESCALAB МК-II; для возбуждения использовали линию $AlK_{\alpha_{1,2}}$ ($E = 1486,6$ эВ); калибровку энергий связи проводили по линии $Au4f_{7/2}$ (84,0 эВ); погрешность измерения энергии связи составляла 0,1 эВ; спектральное разрешение $\sim 0,8$ —0,9 эВ. Поправку на зарядку образца вводили по энергии $1s$ -линии углерода (284,5 эВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обзорный РФЭ спектр циркона приведен на рис. 1. Электроны остовных уровней формируют интенсивные пики: $O1s$ — в области 530—540 эВ; $Zr3p_{3/2,3p_{1/2}}$ — в области 335—355 эВ; $Zr3d_{5/2,3d_{3/2}}$ — в области 170—195 эВ; $Si2s$ в области 155—165 эВ и $Si2p_{3/2,2p_{1/2}}$ (неразрешенная структура) — в области 95—110 эВ. Кроме того, на этом рисунке виден спектр $C1s$ поверхностного углерода (285—290 эВ).

Характеристики остовных уровней исследованных образцов приведены в табл. 2. Видно, что при переходе от высококристаллического образца (Z1) к образцам средней степени радиационного повреждения (Z2, Z3) положение максимума линии $O1s$ сдвигается в область высоких энергий на $\sim 0,4$ эВ, а ее ширина увеличивается на $\sim 0,8$ эВ. Аналогичный, но менее выраженный эффект (сдвиг на 0,1—0,4 эВ и уширение на $\sim 0,5$ эВ) наблюдается для линии $Si2p$. Напротив, энергия и ширина пика $Zr3d$ оказываются практически нечувствительными к разупорядочению образцов.

Известно, что энергия уровня $O1s$ в оксидах зависит от заряда кислорода и степени ковалентности связи кислорода с катионами ближайшего окружения [5]. В этой связи детально анализировали форму и положение линии $O1s$ при изменении степени разупорядочения образцов. Из рис. 2 видно, что полоса $O1s$ в исследованных образцах циркона может быть представлена в виде суперпозиции двух компонент, соответствующих двум типам неэквивалентных атомов кислорода O_1 и O_2 с энергиями связи 531,0 и 532,3 эВ (для аппроксимации спектра использовали индивидуальные компоненты в форме Фойгта).

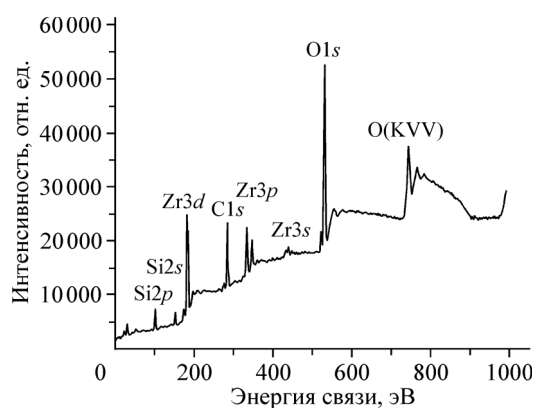
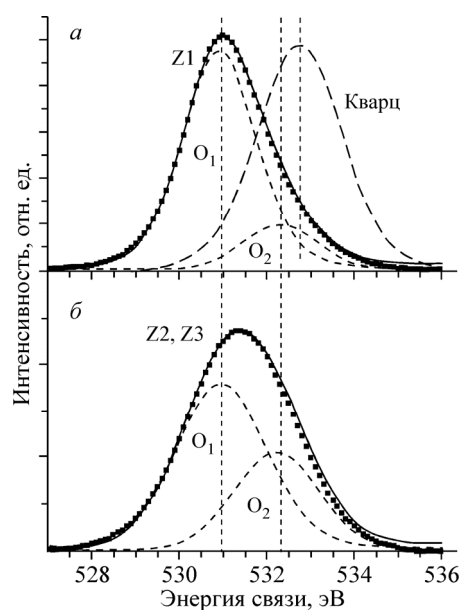


Рис. 1 (слева). Обзорный РФЭ спектр циркона

Рис. 2 (справа). Спектры $O1s$ высококристаллического (Z1) и радиационно-разупорядоченных образцов (Z2, Z3) циркона и их разложение на индивидуальные компоненты O_1 и O_2 формы Фойгта. Приведен также спектр $O1s$ кварца согласно [8]



Положения максимумов и ширины полос основных уровней кислорода, кремния и циркония в образцах циркона с различной степенью радиационного повреждения (Z1—Z3), а также в синтетических цирконе $ZrSiO_4$, кварце SiO_2 и бадделеите ZrO_2 по данным [8]

Образец	Энергия связи / ширина полос, эВ			Образец	Энергия связи / ширина полос, эВ		
	O1s	Si2p	Zr3d		O1s	Si2p	Zr3d
Z1*	530,1 / 2,1	101,5 / 1,8	182,7 / 1,8	ZrSiO ₄	531,3 / 2,3	101,8 / 2,0	183,0 / 1,8
Z2	531,4 / 2,9	101,9 / 2,3	182,8 / 2,0	SiO ₂	532,7 / 2,0	103,2 / 2,0	—
Z3	531,4 / 2,8	101,6 / 2,4	182,4 / 1,9	ZrO ₂	530,0 / 1,4	—	181,9 / 1,4

* Z1—Z3 — образцы циркона с различной степенью радиационного повреждения, см. табл. 1.

Энергия уровня O_{1s} близка к энергии 1s-линии кислорода в синтетическом цирконе и может быть приписана регулярным атомам трехкоординированного кислорода $-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\overset{\text{Zr}}{\underset{\text{Zr}}{\text{O}}}$ в кристаллической структуре $ZrSiO_4$. Уровень O₂1s сдвинут в сторону больших энергий и близок к энергии уровня O1s в кварце. Относительная концентрация атомов O₂ в высококристаллическом образце Z1 составляет O₂/O₁ = 0,2; в радиационно-поврежденных образцах Z2 и Z3 относительная концентрация атомов O₂ существенно увеличивается (O₂/O₁ = 0,6).

Для ответа на вопрос о природе атомов O₂ использованы результаты наших квантово-химических расчетов эффективных зарядов атомов кислорода в идеальном кристаллическом цирконе [6] и в цирконе, содержащем типичные радиационные точечные дефекты [7] — вакансии и дивакансии атомов кислорода (соответственно, группировки SiO₃²⁻ и SiO₂⁰). На рис. 3

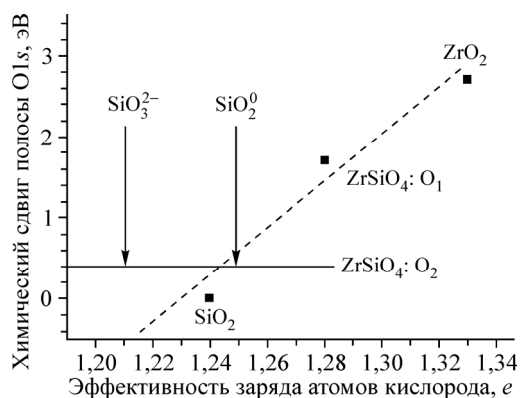


Рис. 3. Сопоставление химического сдвига уровней O1s в цирконе, кварце и бадделеите по данным РФЭС (для кварца и бадделеита — согласно [8]) с эффективными зарядами кислородных атомов по данным квантово-химических расчетов [6]. Химический сдвиг O1s в кварце принят равным нулю.

Сплошная линия — химический сдвиг O₂1s в цирконе; стрелки — вычисленные значения эффективных зарядов атомов кислорода вблизи вакансионных дефектов в цирконе [7]

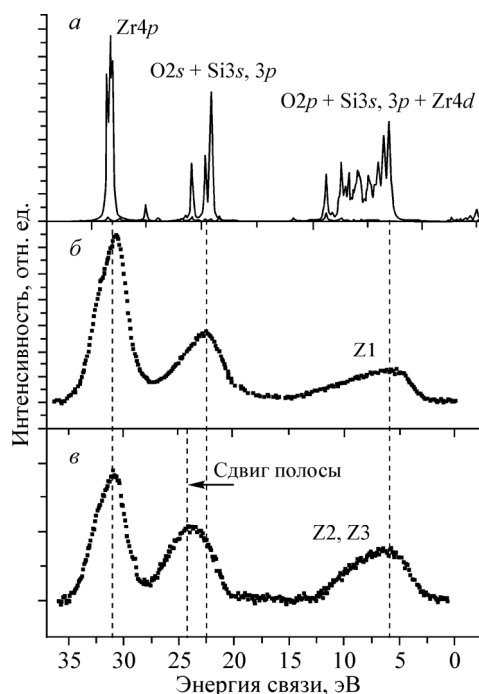


Рис. 4. Расчетный [6] (а) и экспериментальные (б, в) РФЭС спектры валентной полосы высококристаллического (а, б) и радиационно-разупорядоченного (в) циркона

приведено сопоставление экспериментальных значений химического сдвига уровней $O1s$ в цирконе, кварце и бадделеите по данным РФЭС (для кварца и бадделеита — по данным [8]) с рассчитанными в [6, 7] эффективными зарядами кислородных атомов в указанных бездефектных кристаллах, а также в цирконе, содержащем кислородно-вакансионные дефекты. В последнем случае приведены усредненные величины эффективных зарядов атомов кислорода дефектных группировок SiO_3^{2-} и SiO_2^0 . На основе данных для кристаллических циркона, кварца и бадделеита получена линейная зависимость "эффективный заряд—химический сдвиг". Атомы кислорода в дефектных областях SiO_3^{2-} и SiO_2^0 характеризуются более ковалентным типом химического связывания с атомами кремния и более низкими эффективными зарядами, чем атомы кислорода регулярных тетраэдров SiO_4^{4-} ; значения их эффективных зарядов (показаны стрелками на рис. 3) близки по величине к заряду атомов кислорода в кварце. Можно полагать, что при высоких концентрациях вакансионных дефектов атомы кислорода указанного типа могут быть выявлены методом РФЭС в виде отдельной высокоэнергетической компоненты (компоненты с малым химическим сдвигом относительно кварца).

На основании сказанного наблюдаемая методом РФЭС полоса O_21s с энергией 532,30 эВ отнесена нами к атомам кислорода дефектных группировок SiO_3^{2-} и SiO_2^0 ; причем увеличение концентрации указанной полосы с ростом степени радиационного повреждения циркона хорошо согласуется с этой интерпретацией.

Отметим, что в работе [7] выявлена существенная релаксация структуры циркона при образовании точечных дефектов SiO_3^{2-} и SiO_2^0 . В частности, показано, что имеет место сдвиг близлежащих тетраэдров SiO_4 по направлению к дефектным тетраэдрам, что сопровождается формированием связей $Si-O-Si$, отсутствующих в исходной структуре $ZrSiO_4$; формирование кислородно-вакансионных дефектов можно рассматривать в качестве начальной стадии полимеризации кремний-кислородных тетраэдров, которая хорошо известна для цирконов с высокой степенью радиационной деструкции [9, 10]. В результате, появление полосы O_21s в образцах с низкой/средней степенью радиационного повреждения можно отнести за счет образования цепочечных фрагментов $Si-O-Si$ на начальной стадии полимеризации кремний-кислородной подрешетки циркона.

Непосредственная информация об особенностях химической связи в исследуемых образцах может быть получена при анализе их валентной полосы. На рис. 4 приведены расчетные [6] и экспериментальные РФЭС линии валентных состояний циркона с различной степенью атомного разупорядочения. Их сопоставление для высококристаллического циркона (Z1) показывает хорошее воспроизведение в расчетах основных особенностей валентной полосы $ZrSiO_4$, подтверждая корректность расчетов [6, 7], а также позволяет интерпретировать основные полосы экспериментальных спектров. Видно, что верхняя часть валентной полосы образована $2s, 2p$ -состояниями атомов кислорода с примесью $Si3s, 3p$ - и $Zr4d$ -состояний. Ширина $O2s$ - и $O2p$ -полос составляет 1,8 и 6,0 эВ соответственно, общая ширина полосы кислородных состояний $\Delta E = 18,1$ эВ. Состояния $Zr4p$ образуют узкие пики в глубине валентной зоны, их энергия на 6,5 эВ больше энергии максимума полосы $O2s$.

Основное отличие спектров валентных состояний радиационно-разупорядоченных образцов (Z2 и Z3) состоит в сдвиге полосы $O2s$ вглубь валентной зоны на величину ~ 2 эВ. Этот экспериментальный результат хорошо соответствует расчетным данным, предсказывающим увеличение ширины полос $O2s, 2p$ за счет роста ковалентности химического связывания в дефектных областях циркона [7], а также в высокополимеризованной (каркасной) структуре кварца [11]. Отметим, что аналогичная закономерность — уширение энергетических зон кислородных состояний при переходе от структур с трехкоординированным кислородом к структуре с двухкоординированным (мостиковым) кислородом — наблюдалась нами ранее и в стеклообразных фосфатах [12].

Таким образом, изменение электронной структуры и характеристик химического связывания в радиационно-поврежденных образцах может быть обнаружено в РФЭС спектрах валентной полосы циркона по уширению полосы его кислородных состояний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучена электронная структура радиационно-поврежденных образцов минерала циркона с низкой/средней степенью радиационной деструкции. Установлено, что эффекты радиационно-стимулированного атомного упорядочения наиболее заметно проявляются в спектрах остовных $O1s$ -состояний и, в меньшей степени, в спектрах остовных $Si2p$ -состояний, а также в валентной полосе циркона. С привлечением результатов модельных расчетов сделан вывод, что изменения спектральных характеристик связаны с формированием кислородно-вакансионных дефектов и увеличением степени ковалентности химической связи в дефектных областях (вблизи кислородных вакансий) поврежденной структуры $ZrSiO_4$. Для образцов циркона с низкой/средней степенью радиационного повреждения эти изменения отражают начальный этап полимеризации структуры за счет образования цепочечных фрагментов $Si-O-Si$.

Авторы признательны А.А. Краснобаеву за предоставленные образцы цирконов.

Работа поддержана программой Президиума РАН № 14 "Научные основы рационального природопользования" и № 20 "Создание и совершенствование методов химического анализа", а также междисциплинарной интеграционной программой УрО РАН "Состав, структура и физика радиационно-термических эффектов в фосфатных и силикатных минералах и стеклах как основа для геохронологических построений и создания материалов для утилизации высокоактивных долгоживущих радионуклидов" и Российским фондом фундаментальных исследований, проекты № 07-05-00097а и 09-05-00513а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Weber W.J.* // Nuclear Instruments Methods Phys. Res. Sec. B. – 2000. – **166-167**. – P. 98 – 106.
2. *Ewing R.C., Meldrum A., Wang L. et al.* // In: Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry / Eds. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin. – 2003. – **53**. – P. 387 – 425.
3. *Rios S., Salje E.K.H., Zhang M., Ewing R.C.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 2000. – **12**. – P. 2401 – 2412.
4. *Palenik C.S., Nasdala L., Ewing R.C.* // Amer. Mineral. – 2003. – **88**. – P. 770 – 781.
5. *Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др.* Электронная спектроскопия. – М.: Мир, 1971.
6. *Щапова Ю.В., Вотяков С.Л.* // Геология Урала и сопредельных территорий. Сб. науч. тр. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2007. – С. 285 – 309.
7. *Щапова Ю.В., Замятин Д.А., Вотяков С.Л.* // В сб.: Материалы международного семинара "Структура и разнообразие минерального мира". – Сыктывкар, 2008. – С. 51 – 53.
8. *Guittet M.J., Crocombette J.P., Gautier-Soyer M.* // Phys. Rev. – 2001. – **B63**, N 12. – art. 125117.
9. *Farnan I.* // Phase Transit. – 1999. – **69**. – P. 47 – 60.
10. *Farnan I., Salje E.K.H.* // J. Appl. Phys. – 2001. – **89**. – P. 2084 – 2090.
11. *Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Ивановский А.Л.* // Ежегодник ИГТ УрО РАН, 2003. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2004. – С. 296 – 406.
12. *Зацепин А.Ф., Кортвов В.С., Щапова Ю.В.* // ФТТ. – 1997. – **39**. – С. 1366 – 1372.