

УДК 541.16

**ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ЦИРКОНА ПО ДАННЫМ РЕНГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**© 2010 Ю.В. Шапова<sup>1</sup>, С.Л. Вотяков<sup>1</sup>, М.В. Кузнецов<sup>2\*</sup>, А.Л. Ивановский<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварницкого УрО РАН, Екатеринбург<sup>2</sup>Институт 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 спектроскопия.

**ВВЕДЕНИЕ**

В последнее время радиационное разупорядочение (так называемая радиационная метамиктизация) структуры циркона ( $ZrSiO_4$ ) при  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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;  $\alpha$ -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 пространственно 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  $\alpha$ -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  $\text{SiO}_4$  и эффективной поглощенной дозой [3, 4]. Оценки дают для образца Z1 величину  $D < 0,5 \cdot 10^{18}$   $\alpha$ -распадов/г, для образцов Z2 и Z3 —  $D \sim (1-2) \cdot 10^{18}$   $\alpha$ -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 ( $\leq 100$  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  $\Delta V^{**}$ ; рамановский сдвиг  $\nu$  и ширина пика  $\Delta\nu$  антисимметричных валентных колебаний тетраэдра  $\text{SiO}_4$  (по данным рамановской спектроскопии\*\*\*); оценочные значения эффективных доз  $D$   $\alpha$ -облучения*

Образец	Постоянная решетки		$\Delta V$ , %	Параметры Рамановских спектров		$D$ , $\alpha$ -частиц/г
	$a$ , Å	$c$ , Å		$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$	
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 микронзонде 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 исследовались порошковые пробы, впрессованные в подложку из металлического индия.

РФЭС исследования 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 спектр РФЭС 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  $O1s$  линии 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  $Si2p$  линии. Напротив, энергия и ширина  $Zr3d$  пика оказываются практически нечувствительными к разупорядочению образцов.

Известно, что энергия  $O1s$  уровня в оксидах зависит от заряда кислорода и степени ковалентности связи кислорода с катионами ближайшего окружения [5]. В этой связи детально анализировали форму и положение  $O1s$  линии при изменении степени разупорядочения образцов. Из рис. 2 видно, что  $O1s$  полоса 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 Войгта).

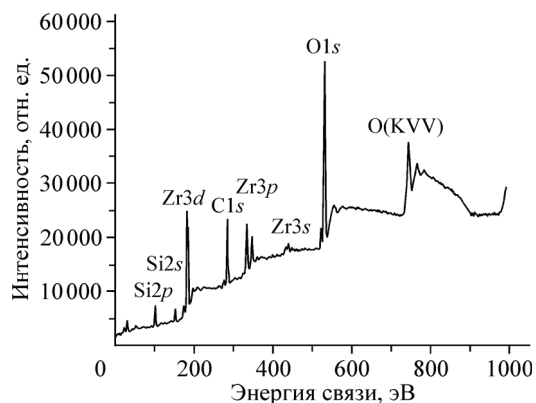
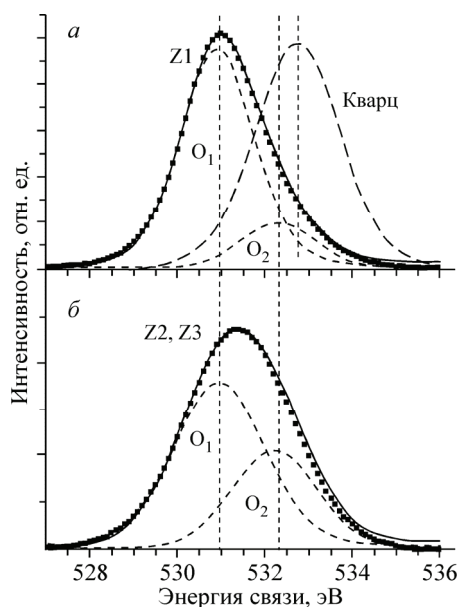


Рис. 1 (слева). Обзорный РФЭС спектр циркона

Рис. 2 (справа).  $O1s$  спектры высококристаллического (Z1) и радиационно-разупорядоченных образцов (Z2, Z3) циркона и их разложение на индивидуальные компоненты  $O_1$  и  $O_2$  формы Войгта. Приведен также  $O1s$  спектр 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 <sub>4</sub>	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 <sub>2</sub>	532,7 / 2,0	103,2 / 2,0	—
Z3	531,4 / 2,8	101,6 / 2,4	182,4 / 1,9	ZrO <sub>2</sub>	530,0 / 1,4	—	181,9 / 1,4

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

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

Для решения вопроса о природе атомов O<sub>2</sub> 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  $SiO_3^{2-}$  и  $SiO_2^0$ ). На рис. 3

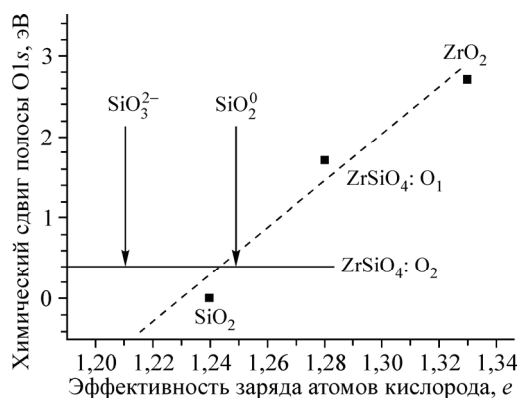


Рис. 3. Сопоставление химического сдвига O<sub>1s</sub> уровней в цирконе, кварце и бадделеите по данным РФЭС (для кварца и бадделеита — согласно [ 8 ]) с эффективными зарядами кислородных атомов по данным квантово-химических расчетов [ 6 ]. Химический сдвиг O<sub>1s</sub> в кварце принят равным нулю.

Сплошная линия — химический сдвиг O<sub>2</sub>1s в цирконе; стрелки — вычисленные значения эффективных зарядов атомов кислорода вблизи вакансионных дефектов в цирконе [ 7 ]

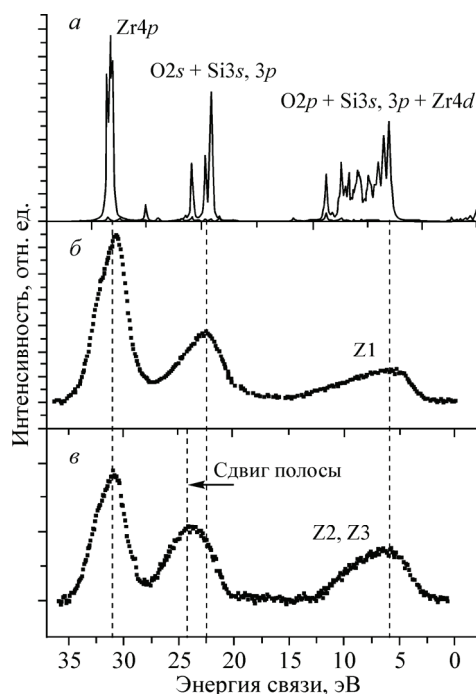


Рис. 4. Расчетный [ 6 ] (а) и экспериментальные (б, в) РФЭС спектры валентной полосы высококристаллического (а, б) и радиационно-разупорядоченного (в) циркона

приведено сопоставление экспериментальных значений химического сдвига  $O1s$  уровней 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  $O21s$  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  $O21s$  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  $O2s$  полосы.

Основное отличие спектров валентных состояний радиационно-разупорядоченных образцов (Z2 и Z3) состоит в сдвиге  $O2s$  полосы вглубь валентной зоны на величину  $\sim 2$  эВ. Этот экспериментальный результат хорошо соответствует расчетным данным, предсказывающим увеличение ширины  $O2s, 2p$  полос 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 спектрах РФЭС 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 разупорядочения 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 в рамках междисциплинарной интеграционной программе 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 высоко-активных 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.