

ЭФФЕКТЫ РАДИАЦИОННОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ В ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЕ ЦИРКОНА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Ю. В. Шапова, С. Л. Вотяков, М. В. Кузнецов, А. Л. Ивановский

В течение последних десятилетий радиационное разупорядочение (радиационная метамиктизация) структуры циркона при альфа-распаде радиоактивных примесей U, Th в природных образцах и Pu в синтетических керамиках, предлагаемых в качестве сред для утилизации радиоактивных отходов, находятся в центре внимания исследователей. Это обусловлено необходимостью как корректного учета степени замкнутости U,Th/Pb подсистемы в геохронологических построениях, так и прогнозирования долговременной стабильности цирконовых вейст-форм с высокоактивными радионуклидами. Общеприняты представления [6, 13], согласно которым радиационная деструкция циркона обусловлена двумя основными процессами: первый – формирование каскадов атомных смещений за счет пробегов дочерних ядер отдачи с энергией порядка 70 кэВ с длиной пробега ~30–40 нм, возникающих в процессах альфа-распада радиоактивных элементов ($^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$, $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ и $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$); второй – образование точечных дефектов по ударному механизму альфа-частицами с энергией порядка 5 МэВ и длиной пробега ~10–20 мкм. Тяжелые ядра отдачи ответственны за формирование локализованных аморфных областей малого диаметра с резко отличной от кристаллического циркона структурой; альфа-частицы – за формирование областей мало взаимодействующих между собой точечных дефектов при сохранении основных особенностей кристаллической структуры, при этом основным типом дефектов являются дефекты по Френкелю (пары вакансия-внедренный атом) или, в случае диффузии внедренных атомов на поверхность кристал-

ла, дефекты по Шоттки – вакансии атомов O (преимущественно), Zr и Si. Можно ожидать, что на начальных этапах радиационного повреждения, когда доля аморфной фракции низка, а также для пространственно неоднородных по содержанию радиоактивных примесей кристаллов циркона (а именно, для областей с низкой концентрацией примесей, граничащих с высокопримесными областями), ключевую роль в радиационной деструкции играют альфа-частицы.

Специфика радиационного разупорядочения альфа-частицами изучалась в недавних работах (например, [10]) методом локальной рамановской спектроскопии; было показано, что роль данного типа структурных повреждений более значительна, чем полагали ранее [6, 13]. Можно ожидать, что ценную информацию о структурном разупорядочении на ранних этапах деструкции циркона могут дать методы исследования, основанные на анализе электронного строения образцов, такие, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Метод РФЭС, основанный на регистрации энергетического спектра электронов, выбиваемых с поверхности образца рентгеновским излучением, позволяет определять энергии связи и химические сдвиги глубоких остовных уровней элементов (определяемые координацией, состоянием химической связи и эффективным зарядом атомов), а также получать спектры валентных состояний, напрямую зависящие от химического связывания элементов в структуре.

Цель работы – изучение методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии эффектов

Таблица 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 SiO_4 (по данным рамановской спектроскопии***); оценочные значения эффективных доз D альфа-облучения

Образец	Постоянные решетки		ΔV , %	Параметры Рамановских спектров		D , α -частиц/г
	a , нм	c , нм		ν , см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}	
Z1 (Мир)	6.6000 (± 0.0005)	5.974 (± 0.001)	0.2%	1009.6	5.4	$< 0.5 \cdot 10^{18}$
Z2 (618)	6.618 (± 0.003)	6.009 (± 0.005)	1.3%	998.9	13.9	$(1-2) \cdot 10^{18}$
Z3 (1251)	6.614 (± 0.004)	6.02 (± 0.01)	1.2%			

Примечания: * – 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 относительно высококристаллического циркона лимбургитов (г. Благодать) с постоянными решетки $a = 6.5952$, $c = 5.972$; *** – 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.

атомного разупорядочения в электронной структуре и химической связи минерала циркона на ранних и средних этапах его радиационной деструкции.

Объекты исследования – природные цирконы, различающиеся степенью структурного совершенства: Z1 – из кимберлитовой трубки Мир (Якутия); Z2 – из гранитоидов Бердяшского массива; Z3 – из гранулитов Соколовского массива (Урал) (табл. 1). Степень структурного разупорядочения и эффективная доза самооблучения образцов оценивалась по данным рентгеновских дифракционных измерений и рамановской спектроскопии сопоставлением полученных результатов с известными соотношениями между постоянными решетки, рамановским сдвигом и шириной пика антисимметричных валентных колебаний SiO_4 (с одной стороны) и эффективной поглощенной дозой (с другой стороны) [11, 12]. Оценки эффективных доз облучения дают для образца Z1 величину менее $0.5 \cdot 10^{18}$ α -распадов/г, для образцов Z2 и Z3 – $(1-2) \cdot 10^{18}$ α -распадов/г, т.е. Z1 – высококристаллический циркон (возможно, содержащий точечные дефекты структуры), а Z2 и Z3 – цирконы низкой/средней степени радиационного повреждения (согласно этим оценкам, доля аморфной фракции в Z2 и Z3 не превышает 10–15%).

Поскольку методом РФЭС анализируется тонкий (порядка 100 нм) поверхностный слой образца [2], 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 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.

Метод исследования. Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали на спектрометре ESCALAB MK-II; для возбуждения использовалась линия $\text{AlK}_{\alpha_1,2}$ ($E = 1486.6$ эВ); калибровка энергий связи проводилась по линии $\text{Au}4f_{7/2}$ (84.0 эВ); погрешность измерения энергии связи составляла 0.1 эВ; спектральное разрешение 0.8–0.9 эВ. Поправка на зарядку образца вводилась по энергии 1s-линии углерода (284.5 эВ).

Результаты. РФЭС остовных уровней O, Si и Zr в цирконе. Типичный РФЭС-спектр циркона приведен на рис. 1. Электроны остовных уровней формируют интенсивные пики: O1s – в области 530–540 эВ; Zr $3p_{3/2,3p_{1/2}}$ – в области 335–355 эВ; Zr $3d_{5/2,3d_{3/2}}$ – в области 170–195 эВ; Si 2s – в области 155–165 эВ; Si $2p_{3/2,2p_{1/2}}$ (неразрешенная структура) – в области 95–110 эВ. Кроме того, на ри-

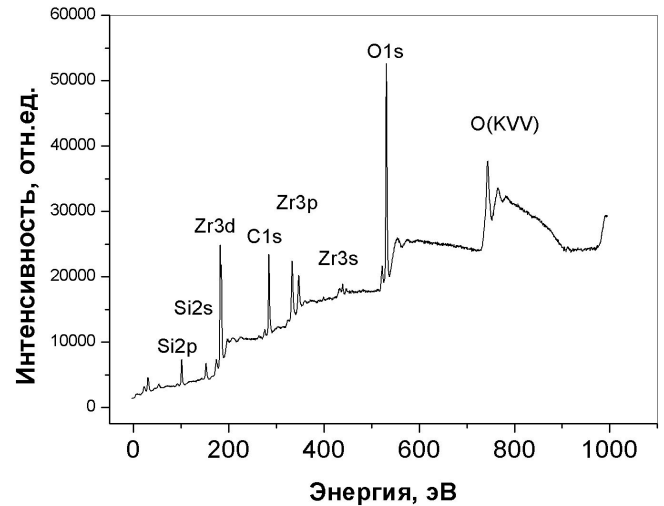


Рис. 1. Типичный рентгенофотоэлектронный спектр циркона.

сунке виден спектр C1s поверхностного углерода (285–290 эВ).

Характеристики остовных уровней исследованных образцов приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что положение максимума O1s линии сдвигается в область высоких энергий на 0.4 эВ, а ее ширина увеличивается на ~0.8 эВ при переходе от высококристаллического образца к образцам средней степени радиационного повреждения. Аналогичный, но менее выраженный эффект (сдвиг на 0.1–0.4 эВ и уширение на ~0.5 эВ) наблюдается и для Si2p линии. Напротив, энергия и ширина линии остовного уровня Zr 3d оказываются практически нечувствительными к разупорядочению образцов.

Известно, что энергия O1s уровня в оксидах весьма чувствительна к состоянию химической связи кислорода и катионов – ионному заряду кислорода, степени ковалентности связи катион-кислород и структуре ближайшего окружения кислородных атомов [2]. В этой связи детально анализировали форму и положение O1s линии при изменении степени разупорядочения образцов (рис. 2). Из рис. 2 видно, что O1s полоса в исследованных образцах циркона не является элементарной и мо-

Таблица 2. Положения максимумов и значения ширины полос остовных уровней кислорода, кремния и циркония в образцах циркона с различной степенью радиационного повреждения, а также в синтетических цирконе ZrSiO_4 , кварце SiO_2 и бадделеите ZrO_2 по данным [9]

Образец	Энергия связи и ширина РФЭС-пика, эВ		
	O 1s	Si 2p	Zr 3d
Z1	530.97 / 2.06	101.5 / 1.8	182.7 / 1.77
Z2	531.4 / 2.85	101.9 / 2.3	182.8 / 1.96
Z3	531.4 / 2.81	101.6 / 2.35	182.4 / 1.9
ZrSiO_4	531.3 / 2.3	101.8 / 2.0	182.95 / 1.8
SiO_2	532.7 / 2.0	103.15 / 2.0	
ZrO_2	530.0 / 1.4		181.9 / 1.4

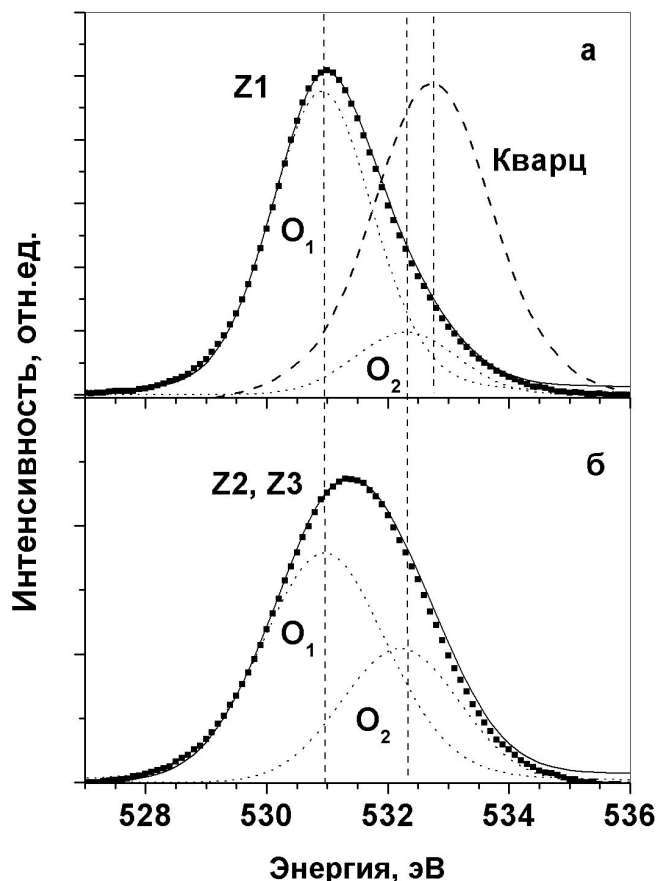


Рис. 2. O1s спектры высококристаллического (Z1) и радиационно-разупорядоченных образцов (Z2, Z3) циркона и их разложение на индивидуальные компоненты O₁ и O₂ формы Вейгта. O1s спектр кварца согласно [9].

жет быть представлена в виде суперпозиции двух компонент, соответствующих двум типам неэквивалентных атомов кислорода O₁ и O₂ с энергиями связи 530.95 и 532.30 эВ (для аппроксимации спектра использовали индивидуальные компоненты в форме Вейгта).

Энергия O₁1s уровня близка к энергии 1s-линии кислорода в синтетическом цирконе, на основании чего данная полоса была приписана нами регулярным атомам трехкоординированного кислорода $\begin{matrix} & \text{Zr} \\ & / \quad \backslash \\ -\text{Si}-\text{O} \\ & \backslash \quad / \\ & \text{Zr} \end{matrix}$ в кристаллической структуре циркона. Уровень O₂1s сдвинут в сторону больших энергий и близок к энергии O1s в кварце. Концентрация атомов O₂ не равна нулю даже в высококристаллическом образце Z1 (O₂/O₁ = 0.2); в радиационно-поврежденных образцах концентрация атомов O₂ существенно увеличивается (O₂/O₁ = 0.6).

Для решения вопроса о природе атомов O₂ нами использованы результаты наших квантовохимических расчетов эффективных зарядов атомов кислорода в идеальном кристаллическом цирконе [3] и в цирконе, содержащем типичные радиационные то-

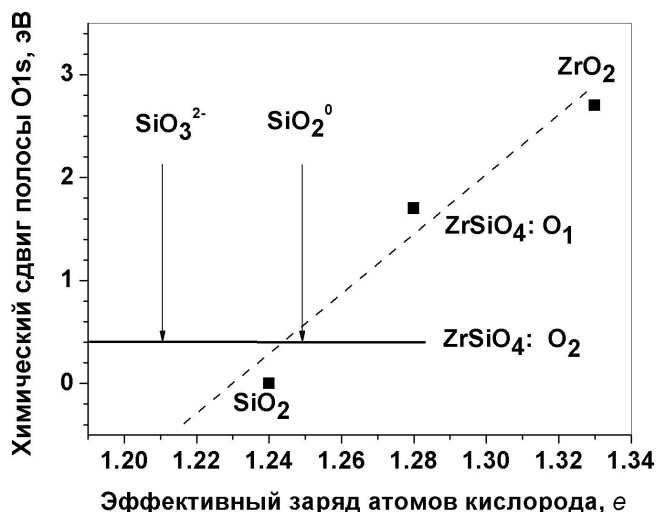


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных значений химического сдвига O1s уровней в цирконе, кварце и бадделеите по данным РФЭС (для кварца и бадделеита – согласно [9]) с эффективными зарядами кислородных атомов, полученными квантовохимическим моделированием указанных соединений согласно [3].

Химический сдвиг O1s в кварце принят равным нулю. Сплошная линия указывает значение химического сдвига O₂1s в цирконе; стрелки – вычисленные значения эффективных зарядов атомов кислорода вблизи вакансионных дефектов в цирконе [5].

чные дефекты [5] – вакансии и дивакансии атомов кислорода (соответственно, группировки SiO₃²⁻ и SiO₂⁰). На рис. 3 приведено сопоставление экспериментальных значений химического сдвига O1s уровней в цирконе, кварце и бадделеите по данным РФЭС (для кварца и бадделеита – по данным [9]) с эффективными зарядами кислородных атомов, полученными квантовохимическим моделированием указанных кристаллических соединений, а также с эффективными зарядами атомов кислорода дефектных группировок SiO₃²⁻ и SiO₂⁰ в цирконе. На основе данных для кристаллических циркона, кварца и бадделеита получена линейная зависимость “эффективный заряд-химический сдвиг”. Атомы кислорода в дефектных областях SiO₃²⁻ и SiO₂⁰ характеризуются более ковалентным химическим связыванием с атомами кремния и более низкими эффективными зарядами, чем атомы кислорода регулярных тетраэдров SiO₄⁴⁺; 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 де-

фектных группировок SiO_3^{2-} и SiO_2^0 ; рост концентрации указанной полосы с ростом степени радиационного повреждения циркона хорошо согласуется с такой интерпретацией.

Отметим, что в работе [5] методом атомистического моделирования нами 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 и формирование связей Si-O-Si , отсутствующих в исходной структуре ортосиликата циркония – циркона. Таким образом, формирование кислородно-вакансионных дефектов можно рассматривать в качестве начальной стадии полимеризации кремнекислородных тетраэдров, проявление которой хорошо известно в структуре цирконов с высокой степенью радиационной деструкции [7, 8]. Таким образом, появление полосы O_21s в образцах низкой/средней степени радиационного повреждения может быть классифицировано как проявление цепочечных фрагментов Si-O-Si на начальной стадии полимеризации кремнекислородной подрешетки циркона.

РФЭС валентной полосы циркона. Непосредственная информация о формировании химической связи в может быть получена путем анализа валентной полосы соединения. На рис. 4 приведены расчетные [3] и экспериментальные РФЭ-спектры валентных состояний циркона с различной степенью атомного разупорядочения.

Сопоставление расчетного и экспериментального спектров высококристаллического (Z1) циркона, с одной стороны, показывает хорошее воспроизведение в расчетах основных особенностей валентной полосы, подтверждая, тем самым, корректность выполненного нами ранее моделирования. С другой стороны, такое сопоставление позволяет интерпретировать природу максимумов в экспериментальных спектрах. Верхняя часть валентной полосы образована $2s$, $2p$ -состояниями атомов кислорода (что типично для большинства оксидов) с примешиванием $3s$, $3p$ -состояний кремния и $4d$ -состояний циркония. Ширина $\text{O}2s$ -подзоны составляет 1.8 эВ, ширина $\text{O}2p$ -подзоны – 6.0 эВ; общая ширина полосы кислородных состояний $\Delta E = 18.1$ эВ. Состояния $\text{Zr}4p$ циркония образуют узкие пики в глубине валентной зоны, их энергия на 6.5 эВ больше энергии максимума $\text{O}2s$ -подзоны.

Основное отличие спектров валентной полосы радиационно-разупорядоченных образцов (Z2 и Z3) состоит в сдвиге $\text{O}2s$ -полосы вглубь валентной зоны на величину ~ 2 эВ. Этот экспериментальный результат хорошо соответствует расчетным данным, предсказывающим увеличение ширины валентной $\text{O}2s$, $2p$ -полосы за счет роста ковалентности химического связывания в дефектных областях циркона [5], а также в высокополимеризо-

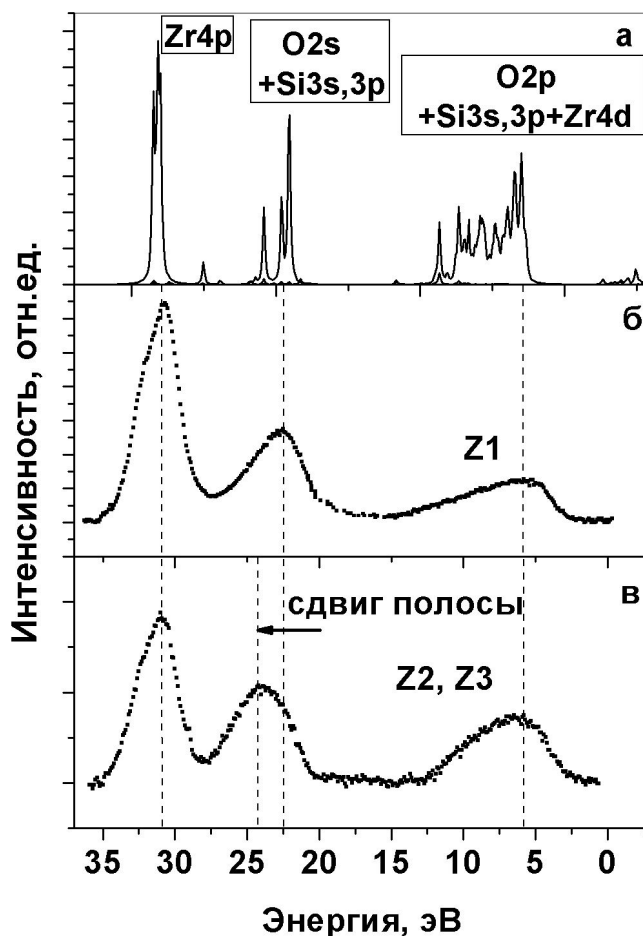


Рис. 4. Расчетный (а) и экспериментальные (б, в) рентгенофотоэлектронные спектры валентной полосы высококристаллического (а, б) и радиационно-разупорядоченного (в) циркона. Расчет согласно [3].

ванной (каркасной) структуре кварца [4]. Отметим, что аналогичная закономерность – уширение энергетических зон кислородных состояний при переходе от структуры с трехкоординированным кислородом к структуре с двухкоординированным (мостиковым) кислородом – наблюдалась нами ранее и в стеклообразных фосфатах [1].

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

Выводы. Обнаружены изменения электронной структуры и характеристик химического связывания в радиационно-поврежденных образцах циркона низкой/средней степени радиационной деструкции. Эффекты атомного разупорядочения наиболее значительно проявляются в РФЭС-спектрах остовных $\text{O}1s$ состояний (а также, в меньшей степени, в спектрах остовных $\text{Si } 2p$ -состояний) и валент-

ной полосы циркона. Результаты квантовохимического моделирования показывают, что изменения спектральных характеристик связаны с формированием кислородно-вакансионных дефектов и увеличением степени ковалентности химической связи в дефектных областях (вблизи кислородных вакансий) поврежденной структуры. С учетом данных атомистического моделирования структурной релаксации кислородных вакансий сделан вывод о том, что указанные изменения электронного строения образцов циркона низкой/средней степени радиационного повреждения связаны с начальным этапом полимеризации его структуры при формировании значительных концентраций кислородно-вакансионных дефектов.

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

Работа выполнена в рамках программ Президиума РАН № 14 "Научные основы рационального природопользования" и № 20 "Создание и совершенствование методов химического анализа", а также в рамках междисциплинарной интеграционной программы 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" при поддержке грантов РФФИ № 07-05-00097а и 09-05-00513а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зацепин А.Ф., Кортон В.С., Щапова Ю.В. Электронная структура стеклообразных фосфатов со сложным строением кислородной подрешетки // ФТТ. 1997. № 8. С. 1366–1372.
2. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Йоханссон Г., Бергмарк Т., Карлссон С., Лтндгрен И., Линдберг Б. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 494 с.
3. Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. Спектроскопические исследования и компьютерное моделирование радиационного разупорядочения и рекристаллизации циркона // Геология Урала и сопредельных территорий. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2007. С. 285–309.
4. Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Ивановский А.Л. Методические аспекты квантовохимического моделирования электронного строения циркона и кварца как продукта его радиационной метамиктизации // Ежегодник-2003. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2004. С. 296–406.
5. Щапова Ю.В., Замятин Д.А., Вотяков С.Л. Моделирование атомной и электронной структуры радиационных повреждений в цирконе // Структура и разнообразие минерального мира: мат-лы междунар. семинара. Сыктывкар: ИГ КомиНЦ РАН, 2008. С. 51–53.
6. Ewing R.C., Meldrum A., Wang L., Weber W.J., Corrales L.R. Radiation effects in zircon // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Eds. J.M.Hanchar, P.W.O.Hoskin. 2003. V. 53. P. 387–425.
7. Farnan I. Si-29 NMR characterization of the crystalline-amorphous transition in $ZrSiO_4$ // Phase Transitions. 1999. V. 69. P. 47–60.
8. Farnan I., Salje E.K.H. The degree and nature of radiation damage in zircon observed by ^{29}Si nuclear magnetic resonance // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. P. 2084–2090.
9. Guittet M.J., Crocombette J.P., Gautier-Soyer M. Bonding and XPS chemical shifts in $ZrSiO_4$ versus SiO_2 and ZrO_2 : Charge transfer and electrostatic effects // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 125117(1-7).
10. Nasdala L., Hanchar J.M., Kronz A., Whitehouse M.J. Long-term stability of alpha particle damage in natural zircon // Chemical Geology. 2005. V. 220. P. 83–103.
11. Palenik C.S., Nasdala L., Ewing R.C. Radiation damage in zircon // American Mineralogist. 2003. V. 88. P. 770–781.
12. Rios S., Salje E.K.H., Zhang M., Ewing R.C. Amorphization in zircon: evidence for direct impact damage // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. P. 2401–2412.
13. Weber W.J. Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics // Nuclear Instr. Meth. in Phys. Res. Sect.B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2000. V. 166–167. P. 98–106.