

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В МАТРИЦЕ ЦИРКОНА ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2012 г. Д. А. Замятин, А. В. Поротников, Ю. В. Шапова, С. Л. Вотьяков

Синтетический аналог минерала циркона рассматривается в качестве перспективной матрицы для утилизации радиоактивных отходов; при их распаде происходит значительное радиационное повреждение структуры материала вейст-формы (ее метамиктизация) с образованием за счет пробега высокоэнергетических  $\alpha$ -частиц вакансионных точечных дефектов высокой плотности и прямая аморфизация структуры в каскадах атомных смещений за счет пробега тяжелых ядер отдачи. Указанные процессы вызывают снижение основных эксплуатационных характеристик матрицы – ее химической стабильности и механической прочности.

В последние годы общие закономерности радиационного повреждения матрицы циркона достаточно подробно исследованы экспериментально методами рентгенографии, просвечивающей электронной микроскопии, твердотельной спектроскопии, предложена стадийная модель нарушения дальнего порядка; разработаны методики экспериментальных оценок степени радиационного повреждения циркона на основе данных спектроскопии (см., например, [2, 13, 22]).

Известно, что основным типом стабильных радиационных дефектов в силикатах являются пары вакансия+междоузельный атом (дефекты по Френкелю), которые образуются после выбивания атома из положения равновесия  $\alpha$ -частицей (ядром отдачи), смещения его на некоторое расстояние в междоузелье решетки и последующей структурной релаксации атомов кристалла. При миграции междоузельного атома на поверхность кристалла оставшаяся вакансия формирует дефект по Шоттки. В цирконе наиболее распространены моно- и дивакансии атомов O; различия их свойств и термической стабильности обусловлены различными вариантами их локальной (нелокальной) зарядовой компенсации примесными атомами P3Э, Y, вакансиями Zr и др. [1, 5, 6, 10, 15, 17, 27].

Ранее [8, 11, 19, 23, 24, 30, 31] проводилось моделирование дефектов и степени радиационного повреждения циркона методом полуэмпирического атомистического моделирования, методом Монте-Карло, молекулярной динамики, неэмпирическими методами квантовой химии. Тем не менее, структурные повреждения на уровне ближнего порядка изучены недостаточно; модели строения точечных дефектов в литературе практически отсутствуют; противоречива информация об энергии образования дефектов и пороговой энер-

гии смещения атомов  $E_d$ , важнейшей характеристике радиационного повреждения, необходимой для расчета концентрации радиационных дефектов. В этой связи актуально развитие подходов к расчету локальных структурных и энергетических характеристик поврежденной матрицы циркона и построение на этой основе микромоделей ее радиационного разупорядочения. Ранее нами [3, 7] исследована локальная структура и свойства примесных дефектов в цирконе и твердых растворах циркон-коффинит методом полуэмпирического структурного моделирования, реализованным в программе GULP [14]; в настоящей работе указанный метод применен для исследования структуры радиационных дефектов в цирконе.

**Цель работы** – полуэмпирическое атомистическое моделирование радиационных дефектов в цирконе; анализ закономерностей структурной релаксации решетки при образовании вакансий; расчет энергии образования радиационных дефектов; определение значений пороговой энергии смещения атома при радиационном повреждении циркона.

**Методика расчета.** Для расчетов равновесных структур матрицы циркона использована программа GULP, в основе которой лежат представления о кристалле как совокупности точечных ионов, участвующих в дальнедействующих электростатических (кулоновских) и короткодействующих взаимодействиях в форме потенциала Букингема (короткодействующее отталкивание атомов и Ван-дер-Ваальсово притяжение) (табл. 1). Заряды ионов Zr и O приняты равными  $+4e$  и  $-2e$ , соответственно. Для учета эффектов поляризации использована оболочечная модель, в которой ионы O представлены суперпозицией заряженных “остова” и “оболочки”, связанных друг с другом квадратичным потенциалом взаимодействия и способных смещаться на расстояние  $r$  относительно друг друга, создавая локальные дипольные моменты в соответствии с симметрией электростатического поля катионов. Для имитации направленности связей использован трехчастичный угловой деформационный потенциал. Параметры расчетных потенциалов для ионов Si, O согласно работе [9], для Zr – согласно [18]. В процессе расчета суммарная энергия межатомных взаимодействий минимизируется варьированием атомных координат и параметров элементарной ячейки.

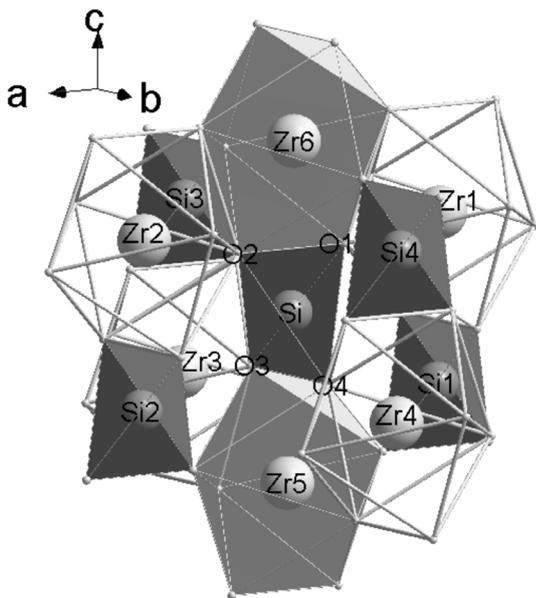
Структуру и свойства дефектов рассчитывали в модели “вложенных сфер” Мотта-Литтлтона [20],

**Таблица 1.** Параметры потенциалов межатомных взаимодействий для Si, Zr и O

Потенциал Букингема	Атом 1	Атом 2	A, эВ	$\rho$ , Å	C, эВ·Å <sup>6</sup>	R <sub>min</sub> , Å	R <sub>max</sub> , Å
$V_{ij}^{kop}(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}) - C_{ij} r_{ij}^{-6}$	Si	O	1283.9073	0.3205	10.6616	0	10
	Zr	O	1453.8	0.35	0.0	0	10
	O	O	22764.0	0.1490	27.89	0	10
Трехчастичный потенциал	Атом 1	Атом 2	Атом 3	k <sub>B</sub> , эВ·рад <sup>-2</sup>	Θ°	R <sub>min</sub> , Å	R <sub>max</sub> , Å
$V_{ijk}^{mpex}(\theta) = \frac{1}{2} k_B (\theta - \theta_0)^2$	Si	O	O	2.09724	109.47	0	1.9 (Si-O) 3.5 (O-O)
Оболочечная модель	Атом 1		k, эВ·Å <sup>-2</sup>	Заряд, e			
	остов	оболочка		остов	оболочка		
$V^{оболоч}(r) = \frac{1}{2} kr^2$	O	O	74.92	0.86902	-2.86902		

Примечание. R<sub>min</sub>, R<sub>max</sub> – радиусы действия потенциала Букингема и трехчастичного потенциала.

в которой кристалл с дефектом условно делится на три области двумя концентрическими сферами так, что дефекты внутри первой сферы равноудалены от ее поверхности; только одна из этих областей – центральная – участвует в процедуре минимизации энергии всех перечисленных взаимодействий; промежуточная область играет роль экранирующего слоя; внешняя область, где влияние дефекта ничтожно, рассматривается как поляризуемый диэлектрический континуум. Радиусы сфер были определены специальными расчетами и составили 10 и 14 Å для одиночных дефектов (что соответствует 630 атомам в центральной сфере и 1150 атомов в промежуточной области); 12 и 16 Å для двойных дефектов (1112 атомов атомов в центральной сфере, 1505 атомов в промежуточной области).



**Рис. 1.** Фрагмент структуры циркония с нумерацией атомов, использованной при взаимной ориентации компонентов парных вакансий.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

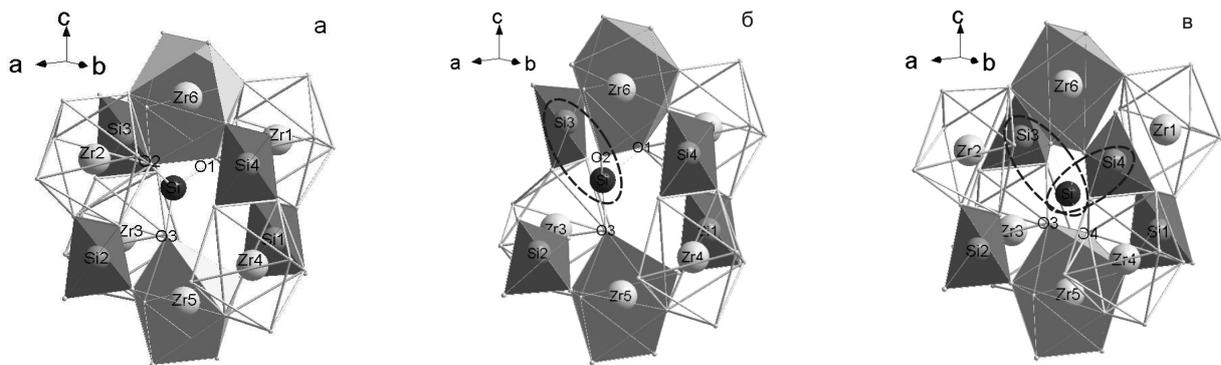
**Атомная структура вакансионных дефектов.** Выполнены расчеты радиационно-стимулированных дефектов в матрице циркония – заряженных вакансий атомов Zr, Si, O ( $V_{Zr}^{\bullet\bullet}, V_{Si}^{\bullet\bullet}, V_O^{\bullet\bullet}$ ), междоузельных атомов  $Zr_i^{\bullet\bullet}, Si_i^{\bullet\bullet}, O_i^{\bullet\bullet}$ , а также парных вакансий (дивакансий) атомов O ( $V_{O_i}^{\bullet\bullet}/V_{O_j}^{\bullet\bullet}$ ) и парных вакансий атомов Zr и O ( $V_{O_i}^{\bullet\bullet}/V_{Zr_j}^{\bullet\bullet}$ ), здесь i, j – номера атомов с различной взаимной ориентацией компонентов дивакансий (рис. 1). Все перечисленные дефекты, обозначенные в соответствии с [16], моделировались в ионном приближении: вакансии Zr и Si имели избыточный отрицательный заряд  $-4e$ , вакансии O – избыточный положительный заряд  $+2e$  по сравнению с бездефектным узлом; заряд междоузельных ионов равен их формальному ионному заряду. Для дефекта  $V_{O_i}^{\bullet\bullet}/V_{O_j}^{\bullet\bullet}$ , локализованного в одном кремнекислородном тетраэдре, рассмотрены два варианта взаимного расположения вакансий атомов O: на общем ребре полиэдров  $SiO_4$  и  $ZrO_8$  в смешанных цепях ( $V_{O1}/V_{O2}$ ) и ребре тетраэдра  $SiO_4$ , не являющимся общим с полиэдром  $ZrO_8$ , ( $V_{O1}/V_{O3}$ ). Для дефекта  $V_{O_i}^{\bullet\bullet}/V_{Zr_j}^{\bullet\bullet}$  рассмотрены шесть вариантов взаимного расположения вакансий атомов O и Zr ( $V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr1}^{\bullet\bullet}, V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr2}^{\bullet\bullet}, V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr3}^{\bullet\bullet}, V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr4}^{\bullet\bullet}, V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr5}^{\bullet\bullet}, V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr6}^{\bullet\bullet}$ ).

Результаты расчета локальной структуры вакансий атомов O представлены в табл. 2. Видно, что во всех случаях введение вакансии атомов O приводит к значительной структурной релаксации, состоящей в смещении ближайшего атома Si по направлению к плоскости трех оставшихся атомов O с образованием практически плоской пирамиды  $SiO_3$  высотой h с межатомными расстояниями Si–O<sub>i</sub> (рис. 2a). Полученный результат близок к известной модели асимметричной релаксации вакансии атомов O в кварце [25], согласно которой при отсутствии электронов на вакансии атом Si смещается в плоскость трех атомов O; при захвате дефектным комплексом одного или двух электронов атом Si релаксирует в обратную сторону. Аналогичные

**Таблица 2.** Параметры регулярной и релаксированной дефектной структуры циркона с вакансиями и дивакансиями атомов

Фрагмент структуры	Параметры структуры						
	Si–O <sub>i</sub> , Å	h*, Å	Si–O <sub>д</sub> ** , Å	Si <sub>1</sub> –Si <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> –Si <sub>4</sub> , Å	Zr <sub>1</sub> –Zr <sub>2</sub> , Zr <sub>3</sub> –Zr <sub>4</sub> , Å	Zr <sub>5</sub> –Zr <sub>6</sub> , Å	S <sub>Si–O</sub> , Å
Фрагмент регулярной структуры	1.633	0.519	–	6.488	6.488	6.184	0
	1.633			6.488	6.488		
	1.633						
$V_{O4}^{\bullet\bullet}$	1.568	–0.171	–	6.385	6.569	6.403	0.014
	1.568			6.467	6.812		
$V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr1}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ ( $V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr2}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ )	1.646	–0.351	1.863 (1)	6.373	–	6.298	0.048
	1.541			6.376	6.794		
	1.590						
$V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr3}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$	1.653	–0.644	–	6.401	6.423	6.258	0.018
	1.653			6.418	–		
	1.537						
$V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr4}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$	1.652	0.641	–	6.398	6.437	6.267	0.018
	1.652			6.419	–		
	1.538						
$V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr5}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$	1.590	0.011	–	6.467	6.570	–	0.030
	1.590			6.669	6.504		
	1.485						
$V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr6}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$	1.570	–0.535	1.685 (1)	6.363	6.179	–	0.038
	1.570			6.587	6.747		
	1.748						
$V_{O1}^{\bullet\bullet}/V_{O2}^{\bullet\bullet}$	1.575	–	1.718 (2)	6.418	6.937	6.407	0.051
	1.575			5.422	6.600		
$V_{O1}^{\bullet\bullet}/V_{O3}^{\bullet\bullet}$	1.530	–	–	5.775	6.824	6.402	0.053
	1.530			5.775	6.824		
$V_{Zr}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$	–	–	–	6.066	6.689	6.209	0.049
				6.066	6.689		

Примечание. \* знак минус перед величиной h означает смещение атома Si за плоскость трех O; \*\* число в скобках – количество атомов O на данном расстоянии от атома Si.

**Рис. 2.** Фрагменты структуры циркона с дефектами  $V_{O4}^{\bullet\bullet}$  (а),  $V_{O4}^{\bullet\bullet}$  (б) и  $V_{O1}^{\bullet\bullet}/V_{O2}^{\bullet\bullet}$  (в).

Овалы демонстрируют сближение атомов Si из дефектного и соседних тетраэдров с образованием мостиковых связей Si<sub>3</sub>–O–Si (б) и Si<sub>3</sub>–O–Si–O–Si<sub>4</sub> (в).

изменения структуры зафиксированы и в расчетной работе по циркону [24].

Для одиночной вакансии атомов O получено, что атом Si смещается дальше плоскости трех кислородов, т.е. высота пирамиды h принимает знак минус (табл. 2). Кроме того, происходит увеличение расстояния Zr–Zr между катионами, разделенными де-

фектной SiO<sub>3</sub>-группировкой на оси c, и изменение расстояний Zr–Zr и Si–Si между катионами соседних цепей вдоль осей a и b (см. табл. 2). Отмеченные особенности возникают из-за недостатка отрицательного заряда и изменения кулоновского поля в области дефекта. С ростом концентрации вакансий следует ожидать увеличения постоянных решетки

вследствие структурной релаксации, что согласуется с экспериментальным фактом радиационного расширения циркона на ранних стадиях его радиационной деструкции [21, 26, 29].

Релаксация структуры приводит также к разбросу длин связей Si–O в окружающих дефект тетраэдрах; этот эффект можно охарактеризовать среднеквадратичным отклонением межатомных расстояний от регулярного значения

$$S_{\text{Si-O}} = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - r_0)^2}{n}}$$

(здесь  $r_0$  и  $x_i$  – регулярное межатомное расстояние Si–O и расстояния Si–O в окружении дефекта, соответственно,  $n$  – количество таких расстояний в ближайшем окружении дефекта) (табл. 2). Для одиночной вакансии нами учитывалось ее влияние на искажения четырех тетраэдров в сфере радиусом 5.5 Å ( $n = 16$ ); для вакансии Zr – шести тетраэдров в сфере радиусом 4.5 Å ( $n = 24$ ).

Релаксация структуры вакансии атомов O изменяется при появлении вакансии атома Zr в полиэдрах ZrO<sub>8</sub>, ближайших к дефектной группировке SiO<sub>3</sub>; при этом релаксация существенно зависит от взаимного расположения дефектов  $V_{\text{Zr}}^{\text{'''}}$  и  $V_{\text{O}}^{\bullet}$ . Локальный избыток отрицательного заряда на дефекте  $V_{\text{Zr}}^{\text{'''}}$  приводит к значительным сдвигам ближайших катионов по направлению к нему. Форма пирамидальной группировки SiO<sub>3</sub> меняется от почти совпадающей с таковой в регулярном тетраэдре (для  $V_{\text{O}_4}/V_{\text{Zr}_4}^{\text{'''}}$ ) до практически плоской (для  $V_{\text{O}_4}/V_{\text{Zr}_3}^{\text{'''}}$ ) или “вывернутой” в обратную сторону (для  $V_{\text{O}_4}/V_{\text{Zr}_3}^{\text{'''}}$ ,  $V_{\text{O}_4}/V_{\text{Zr}_6}^{\text{'''}}$ ). Некоторые конфигурации парного дефекта  $V_{\text{O}_i}/V_{\text{Zr}_j}^{\text{'''}}$  вызывают снижение эффекта расширения элементарной ячейки; очевидно, это происходит за счет частичной компенсации напряжений сжатия и растяжения. Сравнение значений среднеквадратичных отклонений  $S_{\text{Si-O}}$  показывает, что одиночные вакансии атомов O искажают кремнекислородное окружение в меньшей степени ( $S_{\text{Si-O}} = 0.014$  Å), чем парные вакансии ( $S_{\text{Si-O}} = 0.018$ – $0.053$  Å); наибольшие искажения вносят парные вакансии  $V_{\text{O}_4}/V_{\text{Zr}_1}^{\text{'''}}$  и  $V_{\text{O}_4}/V_{\text{Zr}_2}^{\text{'''}}$ , а также дивакансии атомов O. Отметим, что в целом влияние вакансий на разупорядочение кремнекислородной подрешетки циркона значительно сильнее, чем в случае изовалентных замещений в катионной подрешетке в твердых растворах циркон-коффинит [3]; например, для окружения изолированного замещения  $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$  получено  $S_{\text{Si-O}} = 0.007$  Å. Можно предполагать, что в колебательных спектрах урансодержащих природных цирконов вклад вакансионных дефектов в неоднородное уширение колебательных мод SiO<sub>4</sub>-тетраэдров более значителен, чем вклад структурного разупорядочения за счет формирования твердых растворов.

В ряде случаев ( $V_{\text{O}_4}/V_{\text{Zr}_1}^{\text{'''}}$ ,  $V_{\text{O}_4}/V_{\text{Zr}_2}^{\text{'''}}$ ,  $V_{\text{O}_4}/V_{\text{Zr}_6}^{\text{'''}}$ ) релаксация окружения парного дефекта  $V_{\text{O}_i}/V_{\text{Zr}_j}^{\text{'''}}$  со-

провождается смещением пирамидальной группировки SiO<sub>3</sub> как целого, сближением ее с другим тетраэдром и возникновением в ней дополнительной связи Si–O<sub>d</sub> с длиной, несколько превышающей регулярное межатомное расстояние в тетраэдрах (см. табл. 2 и рис. 2); в результате этого координация дефектного атома Si вновь становится близкой к 4, а координация одного из атомов O вблизи вакансии Zr приобретает вид  $\text{Si}-\text{O}_{\text{Zr}}^{\text{Si}}$  вместо  $\text{Si}-\text{O}_{\text{Zr}}^{\text{Zr}}$  в регулярной структуре. В случае  $V_{\text{O}_4}/V_{\text{Zr}_1}^{\text{'''}}$  ( $V_{\text{O}_4}/V_{\text{Zr}_2}^{\text{'''}}$ ) наблюдается сближение дефектного атома Si с атомом Si<sub>3</sub>, а в случае  $V_{\text{O}_1}/V_{\text{O}_2}^{\bullet}$  – с атомом Si<sub>3</sub> и Si<sub>4</sub> (рис. 2). Таким образом, результатом возникновения вакансий атомов O и Zr может быть соединение между собой кремнекислородных тетраэдров, изолированных в регулярной структуре; создание вакансий  $V_{\text{O}_i}/V_{\text{Zr}_j}^{\text{'''}}$  можно считать начальным этапом полимеризации кремнекислородной сетки, характерной для метамиктного циркона.

Структурная релаксация решетки вокруг дивакансий атомов O зависит от взаимного расположения вакансий атомов O – на общем ребре полиэдров SiO<sub>4</sub> и ZrO<sub>8</sub> в смешанных цепях ( $V_{\text{O}_1}/V_{\text{O}_2}^{\bullet}$ ) и на ребре тетраэдра SiO<sub>4</sub>, не являющимся общим с полиэдром ZrO<sub>8</sub>, ( $V_{\text{O}_1}/V_{\text{O}_3}^{\bullet}$ ). В первом случае в результате поворота и деформации дефектных додекаэдров ZrO<sub>7</sub> два соседних тетраэдра (с центральными атомами Si<sub>3</sub> и Si<sub>4</sub>) приближаются к дефектной группировке, и между ними формируются две дополнительные связи Si–O<sub>d</sub> длиной 1.718 Å; координация центрального атома Si приближается к тетраэдрической; при этом возникает мостиковый фрагмент Si<sub>3</sub>–O–Si–O–Si<sub>4</sub> (рис. 2в). Таким образом, дивакансии атомов O также приводят к росту степени полимеризации кремнекислородной сетки в дефектных областях. Можно заключить, что создание мостиковых фрагментов Si–O–Si и полимеризация тетраэдров реализуются не только в процессах прямой аморфизации структуры в каскадах атомных смещений, как это обычно предполагается [13], но и в процессе создания точечных дефектов, то есть на самых ранних этапах радиационной деструкции циркона.

#### Пороговая энергия смещения атомов E<sub>d</sub>

Для определения энергии образования дефектов по Френкелю и по Шоттки, использовались следующие реакции их образования (см., например, [28]):  $\text{ZrSiO}_4 \Leftrightarrow V_{\text{Zr}}^{\text{'''}} + \text{Zr}_i^{\text{'''}}$ ,  $\text{ZrSiO}_4 \Leftrightarrow V_{\text{Si}}^{\text{'''}} + \text{Si}_i^{\text{'''}}$ ,  $\text{ZrSiO}_4 \Leftrightarrow V_{\text{O}_2}^{\bullet} + \text{O}_i^{\bullet}$  и  $\text{ZrSiO}_4 \Leftrightarrow V_{\text{Zr}}^{\text{'''}} + 2V_{\text{O}}^{\bullet} + \text{ZrO}_{2\text{n}}$ ,  $\text{ZrSiO}_4 \Leftrightarrow V_{\text{Si}}^{\text{'''}} + 2V_{\text{O}}^{\bullet} + \text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrSiO}_4 \Leftrightarrow V_{\text{Zr}}^{\text{'''}} + V_{\text{Si}}^{\text{'''}} + 4V_{\text{O}}^{\bullet} + \text{ZrSiO}_4$ , соответственно. Энергия дефекта по Френкелю (вакансия атома Zr + междоузельный атом Zr) рассчитывалась по соотношению  $E_{\text{ZrФр}} = (\Delta E(V_{\text{Zr}}^{\text{'''}}) + \Delta E(\text{Zr}_i^{\text{'''}}))/2$ , а по Шоттки  $E_{\text{Ш}} = (\Delta E(V_{\text{Zr}}^{\text{'''}}) + \Delta E(V_{\text{Si}}^{\text{'''}}) + 4 \Delta E(V_{\text{O}}^{\bullet}) + E_{\text{ZrSiO}_4})/6$ , где  $\Delta E = E_1 - E_0$  – значения разности структурной энер-

гии решетки циркона с дефектом ( $E_i$ ) и без дефекта ( $E_0$ ) в релаксированных состояниях. Поскольку междоузельные атомы могут занимать несколько неэквивалентных позиций в решетке, расчеты энергии  $\Delta E$  междоузельных атомов выполнялись нами для 1000 вариантов их “стартового” размещения в элементарной ячейке; в расчетах использовались значения  $\Delta E$ , полученные для наиболее вероятных “релаксированных” позиций (последние получены с использованием оригинальной программы А.В. Поротникова).

По определению пороговая энергия смещения атомов  $E_d$  соответствует минимальной кинетической энергии, передаваемой атому вещества налетающей частицей для необратимого образования радиационного дефекта Френкеля; эта энергия затрачивается в термодинамически неравновесном быстром (порядка  $10^{-14}$  с) процессе выбивания атома из решетки и смещения его в междоузельное пространство [4]; последующий более медленный процесс (более  $10^{-13}$  с) релаксации структуры приводит к восстановлению термодинамического равновесия и освобождению части затраченной энергии в виде тепла. В связи с этим значения  $E_d$  обычно существенно превышают запасенную кристаллом энергию дефектов по Френкелю. Расчеты энергии  $E_d$  путем атомистического моделирования сталкиваются с рядом методических трудностей и необходимостью применения искусственных приемов для моделирования неравновесного процесса; так, в [30] для оценки  $E_d$  предложено вычисление структурной энергии  $E_i$  для дефектного кристалла без учета структурной релаксации кристалла. Наибольшие трудности при этом связаны с заданием в расчете местоположения выбитого атома; в цитированной работе оно определялось с помощью пробных расчетов релаксации структуры при размещении дефекта внедрения на разных расстояниях и в различных направлениях от вакансии; полученные авторами усредненные величины  $E_d$  заметно отличаются от данных расчета методом молекулярной динамики.

В настоящей работе, по аналогии с [30], рассчитывались значения структурной энергии  $E_i$  без релаксации окружения дефектов, однако, в отличие от [30], местоположение междоузельных атомов принималось фиксированным, не зависящим от первоначального направления движения и соответствующим наиболее вероятному варианту их размещения в решетке; последний находили, как это описано выше, путем серии из 1000 пробных расчетов. В предположении невзаимодействующих вакансии и внедренного атома пороговая энергия смещения, например, атома Zr, рассчитывалась как  $E_d(\text{Zr}) = (\Delta E_{\text{перел}}(V_{\text{Zr}}^{\text{***}}) + \Delta E_{\text{нерел}}(Zr_i^{\text{****}}))/2$ , где  $\Delta E_{\text{нерел}} = E_{\text{нерел}} - E_0$  – разность структурной энергии кристалла с дефектом в неравновесном (нерелаксированном) состоянии ( $E_{\text{нерел}}$ ) и кристалла без дефекта ( $E_0$ ).

В табл. 3 представлены полученные значения  $\Delta E$  разности структурной энергии решетки с дефектом и без него; они позволяют определить энергию связи компонентов парного дефекта  $E_{\text{св}}(V_{O_i}^{\bullet\bullet}/V_{Zr_j}^{\text{***}}) = \Delta E(V_{O_i}^{\bullet\bullet}) + \Delta E(V_{Zr_j}^{\text{***}}) - \Delta E(V_{O_i}^{\bullet\bullet}/V_{Zr_j}^{\text{***}})$ . Установлено, что энергия связи компонентов в парных дефектах зависит от их взаимного расположения; наибольшая энергия связи вакансий атомов Zr и O (5.2 эВ) характерна для  $V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr6}^{\text{***}}$ , наименьшая (3.5 эВ) – для  $V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr5}^{\text{***}}$ .

Энергии образования дефектов Zr, Si и O по Френкелю составляют, соответственно, 11.2, 10.9, 5.5 эВ; по Шоттки (с учетом рассчитанной структурной энергии решетки циркона –239.6 эВ) – 6.3 эВ. Полученные величины типичны для энергий формирования дефектов в оксидах; их значения укладываются в диапазон расчетных величин энергий образования дефектов в цирконе, полученных в работах [8, 11, 19, 23, 24, 31].

С использованием значений  $\Delta E_{\text{нерел}}$  нами выполнена оценка пороговых энергий  $E_d$  смещения атомов в цирконе; результаты приведены в табл. 4 в со-

**Таблица 3.** Значения разности структурной энергии решетки без дефекта и с дефектом без релаксации ближайшего окружения ( $\Delta E_{\text{нерел}}$ ) и при его релаксации ( $\Delta E$ ) и энергия связи ( $E_{\text{св}}$ ) компонентов парных вакансий

Дефект	$\Delta E_{\text{нерел}}$ , эВ	$\Delta E$ , эВ	$E_{\text{св}}$ , эВ
$V_{\text{Zr}}^{\text{***}}$	130.6	84.3	–
$V_{\text{Si}}^{\text{***}}$	165.5	104.7	–
$V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	38.6	22.1	–
$Zr_i^{\text{****}}$	20.8	–62.0	–
$Si_i^{\text{****}}$	–14.3	–82.9	–
$O_i^{\text{****}}$	10.8	–11.1	–
$V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr1}^{\text{***}}$	–	102.2	4.2
$(V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr2}^{\text{***}})$	–	–	–
$V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr3}^{\text{***}}$	–	101.8	4.6
$V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr4}^{\text{***}}$	–	101.9	4.5
$V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr5}^{\text{***}}$	–	102.9	3.5
$V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr6}^{\text{***}}$	–	101.2	5.2
$V_{O1}^{\bullet\bullet}/V_{O2}^{\bullet\bullet}$	–	47.1	–2.9
$V_{O1}^{\bullet\bullet}/V_{O3}^{\bullet\bullet}$	–	46.8	–2.6

**Таблица 4.** Пороговые энергии смещения  $E_d$  атомов в цирконе

Атом	$E_d$ , эВ по данным*				
	I	II	III	IV	V
Zr	75.7	90.4	76	90	60
Si	75.6	20.4	85	98	48
O	24.7	53.4	38	32	23

Примечание. \*I – выполненных в настоящей работе; II – в работе [30]; III – [13]; IV – [11]; V – [23].

поставлении с данными работ [12, 13, 23, 30]. Видно, что наши результаты удовлетворительно согласуются с данными расчетов методами молекулярной динамики и дают разумное соотношение значений  $E_d$  для атомов Zr, Si и O.

**Выводы.** Отработана методика моделирования локальной структуры и энергетических характеристик элементарных и двойных вакансионных дефектов в цирконе. Установлено, что при образовании дефектов положение ионов первой и второй координационных сфер существенно изменяется по сравнению с идеальной решеткой. В случае элементарной вакансии кислорода происходит смещение атома Si дефектного тетраэдра за плоскость трех оставшихся атомов O. В случае двойных вакансий кислорода и циркония релаксация ближайшего окружения зависит от их взаимного расположения и в ряде случаев приводит к образованию мостиковых фрагментов Si–O–Si. Дивакансии кислорода могут приводить к образованию группировок Si–O–Si–O–Si. Таким образом, в процессе образования вакансионных дефектов на ранних стадиях радиационной деструкции циркона может происходить частичная полимеризация его кремнекислородных тетраэдров. На основании предложенного авторами подхода проведены оценки пороговых энергий смещения  $E_d$  для атомов Zr, Si и O в цирконе.

Работа выполнена в рамках федеральной программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” (контракт № 02.740.11.0727), а также программы Президиума РАН 23 (проект № 12-П-5-1020), междисциплинарного проекта УрО РАН № 12-М-235-2063 и при поддержке гранта РФФИ № 11-05-00035.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вотяков С.Л., Иванов И.П., Краснобаев А.А. и др. Спектроскопические и люминесцентные свойства ортосиликата циркония, выращенного гидротермальным методом // Неорг. матер., 1986. Т. 22. С. 281–286.
2. Вотяков С.Л., Щапова Ю.В., Хиллер В.В. Кристаллохимия и физика радиационно-термических эффектов в ряде U-Th-содержащих минералов как основа для их химического микронзондового датирования. Екатеринбург: УрО РАН, 2012. 336 с.
3. Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. и др. Структура и термодинамические свойства твердых растворов циркон – коффинит по данным полуэмпирического атомистического моделирования // Ежегодник-2008. Труды ИГГ УрО РАН, 2009. Вып. 156. С. 303–311.
4. Келли Б. Радиационное повреждение твердых тел. М.: Атомиздат, 1970. 240 с.
5. Краснобаев А.А., Вотяков С.Л., Крохалев В.Я. Спектроскопия цирконов (свойства, геологические приложения). М.: Наука, 1988. 150 с.
6. Солнцев В.П., Щербакова М.Я., Дворников Э.В. Радикалы SiO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SiO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> в структуре ZrSiO<sub>4</sub> по данным ЭПР // ЖСХ, 1974. Т. 15. № 2. С. 217–221.
7. Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Поротников А.В. Локальная структура примесных центров редкоземельных и радиоактивных элементов в цирконе по данным компьютерного моделирования // Ежегодник-2005. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2006. С. 287–296.
8. Akhtar M.J., Waseem S. Atomistic simulation study of zircon // Chem. Phys. 2001. V. 274. P. 109–120.
9. Catlow C.R.A. library: [http://www.ri.ac.uk/DFRL/research\\_pages/resources/Potential\\_database/O/index.html](http://www.ri.ac.uk/DFRL/research_pages/resources/Potential_database/O/index.html)
10. Claridge R.F.C., Lees N.S., Tennant W.C., Walsby C.J. Oxidizing-hole centers in X-irradiated zircon: 10 K EPR studies // J. Phys.: Condens. Matter., 2000. V. 12. P. 1431–1440.
11. Crocombette J.-P. Theoretical study of point defects in crystalline zircon // Phys. Chem. Miner. 1999. V. 27. P. 138–143.
12. Crocombette J.-P., Ghaleb D. Molecular dynamics modeling of irradiation damage in pure and uranium-doped zircon // J. Nucl. Mater., 2001. V. 295. P. 167–178.
13. Ewing R.C., Meldrum A., Wang L. et al. Radiation effects in zircon // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry / eds. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin. 2003. V. 53. P. 387–425.
14. Gale J.D., Rohl A.L. The General Utility Lattice Program // Mol. Simul. 2003. V. 29. P. 291.
15. Kempe U., Grunner T., Nasdala L., Wolf D. Relevance of cathodoluminescence for the interpretation of U-Pb zircon ages, with an example of an application to a study of zircons from the Saxonian Granulite Complex, Germany // Cathodoluminescence in Geosciences. Springer, Berlin-Heidelberg, 2000. P. 415–455.
16. Kroger F.A., Vink H.J. Relations between the concentration of imperfections in crystalline solids // Solid State Physics. 1956. V. 3. P. 307–435.
17. Laruhin M.A., van Es H.J., Bulka G.R. et al. EPR study of radiation-induced defects in the thermoluminescence dating medium zircon (ZrSiO<sub>4</sub>) // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 3813–3831.
18. Lewis G.V., Catlow C.R.A. Potential models for ionic oxides // J. Phys. C: Solid State Phys., 1985. V. 18. P. 1149–1161.
19. Meis C., Gale J.D. Computational study of tetravalent uranium and plutonium lattice diffusion in zircon // Mat. Sci. Eng. B. 1998. V. 57. P. 52–61.
20. Mott N.F., Littleton M.J. Conduction in polar crystals. i. electrolytic conduction in solid salts. // Trans. Faraday Soc. 1938. P.34
21. Murakami T., Chakoumakos B.C., Ewing R.C. et al. Alpha-decay event damage in zircon // Amer. Miner., 1991. V. 76. № 9/10. P. 1510–1532.
22. Nasdala L., Zhang M., Kempe U. et al. Spectroscopic methods applied to zircon // Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry / eds. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin, 2003. V. 53. P. 427–467.
23. Park B., Weber W.J., Corrales L.R. Molecular dynamics simulation study of threshold displacements and defect formation in zircon // Physical Review B. 2001. V. 64. P. 174108–174108.
24. Pruneda J.M., Artacho E. Energetics of intrinsic

- point defects in  $ZrSiO_4$  // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 71. P. 94–113.
25. *Rudra J.K., Fowler W.B.* Oxygen vacancy and the  $E1'$  center in crystalline  $SiO_2$  // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 35. P. 8223–8230.
  26. *Salje E.K.H., Chrosch J., Ewing R.C.* Is “metamictization” of zircon a phase transition? // *Amer. Miner.* 1999. V. 84. P. 1107–1116.
  27. *Tennant W.C., Claridge R.F.C., Walsby C.J., Lees N.S.* Point defects in crystalline zircon (zirconium silicate),  $ZrSiO_4$ : electron paramagnetic resonance studies // *Phys. Chem. Minerals*. 2004. V. 31. P. 203–223.
  28. *Tilley R.J. D.* *Defects in solids*. Inc. Hoboken, New Jersey, USA, 2008. 529 p.
  29. *Weber W.J.* Alpha-decay-induced amorphization in complex silicate structures // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1993. V. 76. P. 1729–1738.
  30. *Williford R.E., Devanathan R., Weber W.J.* Computer simulation of displacement threshold energies for several ceramic materials // *Nucl. Instr. Methods*. 1998. V. 141. P. 98–103.
  31. *Williford R.E., Weber W.J., Devanathan R., Cormack A.N.* Native vacancy migrations in zircon // *J. Nucl. Mater.* 1999. V. 273. P. 164–170.