

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. Вотяков

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 α -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 вакансии+междоузельный атом (дефекты по Френкелю), которые образуются после выбивания атома из положения равновесия α -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 О; различия их свойств и термической стабильности обусловлены различными вариантами их локальной (нелокальной) зарядовой компенсации примесными атомами РЗЭ, 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 О приняты равными $+4e$ и $-2e$, соответственно. Для учета эффектов поляризации использована оболочечная модель, в которой ионы О 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, О 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	ρ , Å	C, эВ·Å ⁶	R _{min} , Å	R _{max} , Å
$V_{ij}^{кор}(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}) - C_{ij} r_{ij}^{-6}$	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 _B , эВ·рад ⁻²	Θ°	R _{min} , Å	R _{max} , Å
$V_{ijk}^{трех}(\theta) = \frac{1}{2} k_B (\theta - \theta_0)^2$	Si	O	O	2.09724	109.47	0 0	1.9 (Si-O) 3.5 (O-O)
Оболочечная модель	Атом 1		k, эВ· Å ⁻²	Заряд, e			
	остов	оболочка		остов	оболочка		
$V^{оболоч}(r) = \frac{1}{2} k r^2$	O	O	74.92	0.86902	-2.86902		

Примечание. R_{\min} , R_{\max} – радиусы действия потенциала Букингема и трехчастичного потенциала.

в которой кристалл с дефектом условно делится на три области двумя concentрическими 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).

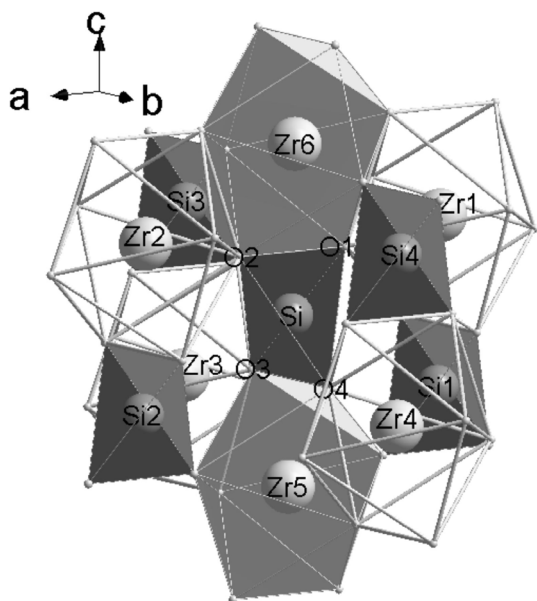


Рис. 1. Фрагмент структуры циркона с нумерацией атомов, использованной при взаимной ориентации компонентов парных вакансий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

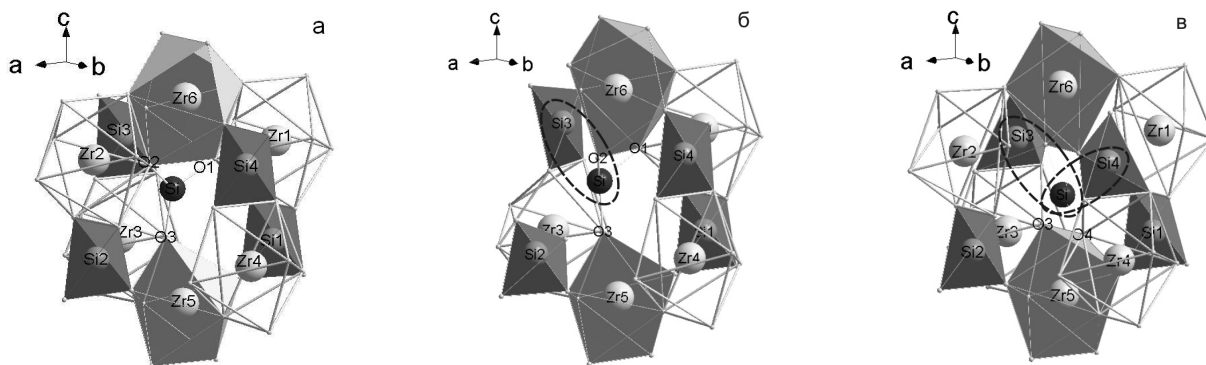
Атомная структура вакансионных дефектов. Выполнены расчеты радиационно-стимулированных дефектов в матрице циркона – заряженных вакансий атомов Zr, Si, O ($V_{Zr}^{\bullet\bullet}$, $V_{Si}^{\bullet\bullet}$, $V_O^{\bullet\bullet}$), междоузельных атомов $Zr_i^{\bullet\bullet}$, $Si_i^{\bullet\bullet}$, $O_i^{\bullet\bullet}$, 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 пиэдров SiO_4 и ZrO_8 в смешанных цепях (V_{O1}/V_{O2}) и ребре тетраэдра SiO_4 , не являющимся общим с пиэдром 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_i (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 _i , Å	h*, Å	Si–O _д **, Å	Si ₁ –Si ₂ , Si ₃ –Si ₄ , Å	Zr ₁ –Zr ₂ , Zr ₃ –Zr ₄ , Å	Zr ₅ –Zr ₆ , Å	S _{Si–O} , 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		
	1.546						
$V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr1}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ ($V_{O4}^{\bullet\bullet}/V_{Zr2}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$)	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 Si₃–O–Si (б) и Si₃–O–Si–O–Si₄ (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 SiO₃-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 ZrO₈, ближайших к дефектной группировке SiO₃; при этом релаксация существенно зависит от взаимного расположения дефектов $V_{\text{Zr}}^{\text{'''}}$ и $V_{\text{O}}^{\text{''}}$. Локальный избыток отрицательного заряда на дефекте $V_{\text{Zr}}^{\text{'''}}$ приводит к значительным сдвигам ближайших катионов по направлению к нему. Форма пирамидальной группировки SiO₃ меняется от почти совпадающей с таковой в регулярном тетраэдре (для $V_{\text{O4}}/V_{\text{Zr4}}^{\text{'''}}$) до практически плоской (для $V_{\text{O4}}/V_{\text{Zr5}}^{\text{'''}}$) или “вывернутой” в обратную сторону (для $V_{\text{O4}}/V_{\text{Zr3}}^{\text{'''}}$, $V_{\text{O4}}/V_{\text{Zr6}}^{\text{'''}}$). Некоторые конфигурации парного дефекта $V_{\text{O1}}/V_{\text{Zr1}}^{\text{'''}}$ 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 $V_{\text{O4}}/V_{\text{Zr1}}^{\text{'''}}$ и $V_{\text{O4}}/V_{\text{Zr2}}^{\text{'''}}$, 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 SiO₄-тетраэдров более значителен, чем вклад структурного разупорядочения за счет формирования твердых растворов.

В ряде случаев ($V_{\text{O4}}/V_{\text{Zr1}}^{\text{'''}}$, $V_{\text{O4}}/V_{\text{Zr2}}^{\text{'''}}$, $V_{\text{O4}}/V_{\text{Zr6}}^{\text{'''}}$) релаксация окружения парного дефекта $V_{\text{O1}}/V_{\text{Zr1}}^{\text{'''}}$ со-

провождается смещением пирамидальной группировки SiO₃ как целого, сближением ее с другим тетраэдром и возникновением в ней дополнительной связи Si–O_d 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 --Si--O--Si--Zr вместо --Si--O--Zr в ре-

гулярной структуре. В случае $V_{\text{O4}}/V_{\text{Zr1}}^{\text{'''}}$ ($V_{\text{O4}}/V_{\text{Zr2}}^{\text{'''}}$) наблюдается сближение дефектного атома Si с атомом Si₃, а в случае $V_{\text{O1}}/V_{\text{O2}}^{\text{''}}$ – с атомом Si₃ и Si₄ (рис. 2). Таким образом, результатом возникновения вакансий атомов O и Zr может быть соединение между собой кремнекислородных тетраэдров, изолированных в регулярной структуре; создание вакансий $V_{\text{O1}}/V_{\text{Zr1}}^{\text{'''}}$ 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 SiO₄ и ZrO₈ в смешанных цепях ($V_{\text{O1}}/V_{\text{O2}}^{\text{''}}$) и на ребре тетраэдра SiO₄, не являющимся общим с полиэдром ZrO₈, ($V_{\text{O1}}/V_{\text{O3}}^{\text{''}}$). В первом случае в результате поворота и деформации дефектных додекаэдров ZrO₇ два соседних тетраэдра (с центральными атомами Si₃ и Si₄) приближаются к дефектной группировке, и между ними формируются две дополнительные связи Si–O_d длиной 1.718 Å; координация центрального атома Si приближается к тетраэдрической; при этом возникает мостиковый фрагмент Si₃–O–Si–O–Si₄ (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_d.

Для определения энергии образования дефектов по Френкелю и по Шоттки, использовались следующие реакции их образования (см., например, [28]): $\text{ZrSiO}_4 \rightleftharpoons V_{\text{Zr}}^{\text{'''}} + \text{Zr}_i^{\text{'''}}$, $\text{ZrSiO}_4 \rightleftharpoons V_{\text{Si}}^{\text{'''}} + \text{Si}_i^{\text{'''}}$, $\text{ZrSiO}_4 \rightleftharpoons V_{\text{O2}}^{\text{''}} + \text{O}_i^{\text{''}}$ и $\text{ZrSiO}_4 \rightleftharpoons V_{\text{Zr}}^{\text{'''}} + 2V_{\text{O}}^{\text{''}} + \text{ZrO}_2$, $\text{ZrSiO}_4 \rightleftharpoons V_{\text{Si}}^{\text{'''}} + 2V_{\text{O}}^{\text{''}} + \text{SiO}_2$, $\text{ZrSiO}_4 \rightleftharpoons V_{\text{Zr}}^{\text{'''}} + V_{\text{Si}}^{\text{'''}} + 4V_{\text{O}}^{\text{''}} + \text{ZrSiO}_4$, 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 $E_{\text{ш}} = (\Delta E(V_{\text{Zr}}^{\text{'''}}) + \Delta E(V_{\text{Si}}^{\text{'''}}) + 4 \Delta E(V_{\text{O}}^{\text{''}}) + E_{\text{ZrSiO}_4})/6$, 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 ΔE междоузельных атомов выполнялись нами для 1000 вариантов их “стартового” размещения в элементарной ячейке; в расчетах использовались значения ΔE , 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 вакансий и внедренного атома пороговая энергия смещения, например, атома Zr, рассчитывалась как $E_d(\text{Zr}) = (\Delta E_{\text{нерел}}(V_{\text{Zr}}) + \Delta E_{\text{нерел}}(Zr_i^{\bullet\bullet\bullet})) / 2$, 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 ΔE разности структурной энергии решетки с дефектом и без него; они позволяют определить энергию связи компонентов парного дефекта $E_{\text{св}}(V_{O_i}/V_{Zr_j}) = \Delta E(V_{O_i}^{\bullet\bullet}) + \Delta E(V_{Zr_j}^{\bullet\bullet\bullet}) - \Delta E(V_{O_i}^{\bullet\bullet}/V_{Zr_j}^{\bullet\bullet\bullet})$. 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 $V_{O4}/V_{Zr6}^{\bullet\bullet}$, наименьшая (3.5 эВ) – для $V_{O4}/V_{Zr5}^{\bullet\bullet}$.

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 (ΔE) и энергия связи ($E_{\text{св}}$) компонентов парных вакансий

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

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 микрозондового 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. Радиалы SiO_2 -, SiO_3 - и SiO_4 - в структуре ZrSiO_4 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/Poten-tial_database/O/index.html
10. Claridge R.F.C., Lees N.S., Tennant W.C., Walsby C.J. Oxigening-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_4) // 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.