

УДК 539.216; 539.26

© 1991

## О ДИСКРЕТНОМ МЕХАНИЗМЕ АМОРФИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ РАДИОАКТИВНЫЕ ПРИМЕСИ

М. Я. Гамарник, А. Б. Брик

Проведены экспериментальные исследования рентгеноструктурных характеристик образцов циркона с различной степенью аморфизации, вызванной наличием в них радиоактивных (уран) примесей. Изученные образцы представляли собой ряд от совершенных кристаллических до почти полностью рентгеноаморфных образцов. Показано, что последние можно представить как аморфную матрицу, в которую вкраплены небольшие ненарушенные кристаллические области. С ростом количества рентгеноаморфной фазы (вплоть до 96 %), несмотря на уменьшение размеров кристаллических областей, сохраняется достаточно высокая степень совершенства структуры отдельных кристаллитов.

Исходя из модельных соображений получено выражение, связывающее количество кристаллической фазы в образце с размером кристаллитов при дискретном механизме аморфизации. Получено количественное соответствие расчетов и эксперимента.

Изучение механизма накопления дефектов и аморфизации кристаллов под действием радиоактивных облучений представляет не только научный, но и практический интерес. Кроме внешнего облучения имеют место ситуации, когда облучение объекта происходит изнутри под действием находящихся в нем радиоактивных элементов. При этом по мере накопления дефектов кристалл существенно меняет свои физико-химические свойства и в конечном счете может полностью перейти в рентгеноаморфное состояние.

Изучение процессов аморфизации структуры под действием внутреннего облучения удобно проводить на природных кристаллах, содержащих радиоактивные примеси. Типичным представителем таких кристаллов, склонных к переходу в рентгеноаморфное состояние под действием внутреннего облучения, является циркон  $ZrSiO_4$  (пространственная группа  $D_{4h}^{19} - I4_1/amd$ ). Среди образцов природного циркона, имеющих правильную внешнюю огранку, встречаются как кристаллы с высокой степенью совершенства внутренней структуры, так и полностью рентгеноаморфные (или, как их называют, — метамиктные) образцы. Изучению рентгеноаморфных образцов циркона, имеющих кристаллическую огранку, посвящено значительное количество работ (см., например, [1-3]). Считают, что указанные образцы вначале образовывались в кристаллической фазе, а затем перешли в рентгеноаморфное состояние [2]. Установлено, что в процессе рассматриваемой аморфизации важную роль играют слабость химической связи, склонность к изоморфным замещениям и наличие примесных (уран) радиоактивных элементов [1]. Вместе с тем описание механизма аморфизации таких объектов в литературе отсутствует.

В настоящей работе экспериментально изучены образцы цирконов с различной степенью дефектности структуры и сделаны выводы о механизме их аморфизации.

Рентгенографические исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-3М с  $\text{CoK}_\alpha$ -излучением. Положения и профили рефлексов и их интегральные интенсивности определены в режиме сканирования. Содержание кристаллической фазы в исследованных образцах определено методом внутреннего стандарта, в качестве которого использована каменная соль, добавленная в исследованные образцы в количестве 10 % по весу.

Определение размера кристаллитов с учетом вклада микроискажений структуры в уширение рефлексов выполнены при помощи рефлексов 101 200, 112, 301, 103 и 512. Для определения физического профиля рефлексов инструментальное уширение учитывали методом аппроксимации [4].

Параметры решетки высокодисперсных образцов определяли по положению максимумов рефлексов 101, 200 и 112. Поправки в брэгговские углы на аберрации гониометра введены по положению рефлекса 200 каменной соли (внутреннего стандарта).

Для определения параметров решетки крупнокристаллического образца, по отношению к которому определены изменения параметров решетки высокодисперсных образцов, применен прецизионный автокорректирующий метод [5]. При этом в качестве аналитических использовались дальние рефлексы 701  $K_\alpha$  и 444  $K_\alpha$ , а в качестве корректирующего — рефлекс 101  $K_\beta$  при сравнительно небольшом брэгговском угле  $\vartheta \approx 10.5^\circ$ .

Экспериментально исследовано семь образцов природных цирконов с различной степенью рентгеноаморфности, которая обусловлена разным количеством в них радиоактивных примесей и их разным возрастом. Определены количество кристаллической фазы  $K$ , размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей  $\Delta$ , параметры элементарной ячейки  $a$  и  $c$ , а также межплоскостное расстояние  $d_{101}$ , которое поддается наиболее точным измерениям. Результаты измерений представлены в таблице.

Рентгеноструктурные параметры исследованных образцов

№ образца	$K$ , %	$\Delta$ , Å	$a$ , Å	$c$ , Å	$d_{101}$ , Å
1	$4 \pm 1$	$145 \pm 15$	$6.72 \pm 0.03$	$6.02 \pm 0.02$	$4.482 \pm 4 \cdot 10^{-3}$
2	$6 \pm 1$	$178 \pm 17$	$6.68 \pm 0.03$	$6.03 \pm 0.02$	$4.476 \pm 4 \cdot 10^{-3}$
3	$9 \pm 2$	$298 \pm 30$	$6.623 \pm 0.015$	$6.05 \pm 0.02$	$4.467 \pm 2 \cdot 10^{-3}$
4	$32 \pm 4$	$1100 \pm 150$	$6.605 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$5.993 \pm 1.5 \cdot 10^{-3}$	$4.440 \pm 1.5 \cdot 10^{-3}$
5	$53 \pm 6$	$\approx 2000$	$6.605 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$5.948 \pm 1.5 \cdot 10^{-3}$	$4.435 \pm 1 \cdot 10^{-3}$
6	$57 \pm 6$	$\approx 2000$	$6.606 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$5.989 \pm 1.5 \cdot 10^{-3}$	$4.438 \pm 1 \cdot 10^{-3}$
7	100	$\geq 2000$	$6.6046 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$5.9807 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$4.43320 \pm 5 \cdot 10^{-5}$

Нами исследовалось также влияние разного рода микроискажений на ширину и интенсивность рефлексов. Известно [6], что микроискажения, связанные с выходом атомов из своих правильных геометрических позиций, ведут к уменьшению интегральных интенсивностей рефлексов (определяемых фактором Дебая—Валлера), увеличивающемуся при увеличении брэгговского угла  $\vartheta$ . Однако для исследованных нами цирконов отношения интегральных интенсивностей рефлексов  $J_{101}/J_{512}$  и  $J_{101}/J_{112}$  в пределах погрешностей совпадают, что говорит о малости указанных микроискажений.

Микроискажения, вызванные неоднородностью образца и микродеформациями, приводят, как известно [6], к уширению рефлексов пропорциональному  $\text{tg } \vartheta$ . Однако для наших образцов мы обнаружили зависимость полуширины рефлексов от угла  $\vartheta$ , близкую к  $\cos \vartheta^{-1}$ . Это свидетельствует о малой роли искажений, связанных с неоднородностью образца и о доминирующем вкладе в уширение рефлексов фактора, связанного с размером областей когерентного рассеяния (кристаллитов).

Согласно данным таблицы, по мере уменьшения концентрации кристаллической фазы в исследованных образцах имеют место уменьшение размера кристаллитов и увеличение параметров элементарной ячейки. Это увеличение может быть объяснено (исходя из [7]) уменьшением объемных сил электростатического взаимодействия при уменьшении размера кристаллитов. Отметим, что представленное в таблице увеличение параметров элементарной ячейки при уменьшении  $\Lambda$  превосходит по величине изменения, вызываемые наличием в ней разного рода точечных дефектов и примесей.

Важной особенностью полученных результатов является то, что по мере увеличения количества рентгеноаморфной фазы (вплоть до 96 %)

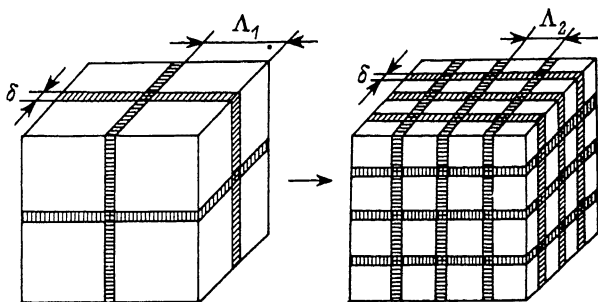


Рис. 1. Схема, поясняющая механизм аморфизации образцов.

Показан последовательный процесс уменьшения размера кристаллитов за счет расщепления их аморфными прослойками с толщиной  $\delta$ .  $\Lambda_1$  и  $\Lambda_2$  — размеры кристаллитов при разной степени аморфизации.

оставшаяся кристаллическая фаза имеет достаточно правильную решетку. Таким образом, аморфизация кристалла имеет не плавный, а дискретный характер, т. е. одни области кристалла переходят в рентгеноаморфное состояние, а другие сохраняют достаточно высокую кристалличность.

Исходя из этих данных, механизм аморфизации циркона поясним с помощью модели, представленной на рис. 1. Будем считать, что при распаде примесных радиоактивных элементов происходит расщепление образца аморфными прослойками с толщиной  $\delta$ . Эти прослойки связаны с треками, образующимися при распаде ядер урана под действием  $\alpha$  частиц и ядер отдачи. Треки ориентированы в кристалле хаотическим образом, однако при достаточно высокой плотности треков будем считать, что для небольших областей кристалла хаотически ориентированные треки можно заменить регулярными аморфными прослойками. Далее будем считать, что с увеличением количества распавшихся радиоактивных ядер увеличение объема рентгеноаморфной фазы происходит за счет дополнительного расщепления каждого из кристаллитов новыми аморфными прослойками с той же толщиной  $\delta$  (рис. 1). При этом по мере последовательных расщеплений кристаллических областей рентгеноаморфными прослойками мы рано или поздно получим  $\delta \gg \Lambda$ , т. е. кристалл перейдет в рентгеноаморфное состояние. В связи с рассмотренным механизмом аморфизации отметим также, что согласно работе [8], в двухфазных системах возможно явление сегрегации аморфных областей в прослойки.

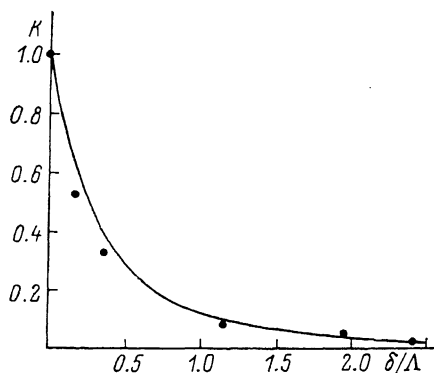
В описанной выше модели процесс аморфизации носит не плавный, а дискретный характер. Соответственно имеет место не равномерное накопление дефектности за счет выхода атомов из узлов решетки, а проявление локальных аморфных областей, статистически распределенных по объему образца. При этом оставшиеся кристаллические области имеют (в соответствии с экспериментом) достаточно совершенную структуру. Образец сохраняет свою внешнюю гранку, а его прогрев должен приводить к рекристаллизации аморфных областей (что соответствует опыту [1]),

поскольку в нем имеются одинаковым образом ориентированные кристаллические области, играющие роль зародышей кристаллизации.

Объем элементарного блока, трансляцией которого можно получить весь кристалл, в рассмотренной модели (рис. 1) равен  $V_1 = (\Lambda + \delta)^3$ , а объем кристаллита  $V_2 = \Lambda^3$ . Таким образом, доля кристаллической фазы от общего объема образца при рассмотренном нами механизме аморфизации будет определяться выражением

$$K = V_2/V_1 = (1 + \delta/\Lambda)^{-3}. \quad (1)$$

Зависимость (1) представлена на рис. 2 сплошной линией. Если положить  $\delta = 350 \text{ \AA}$ , то формула (1) удовлетворительно описывает (рис. 2)



найденные на опыте соотношения  $K$  и  $\Lambda$  для исследованных нами образцов. Это указывает, что рассмотренная модель правильно отражает реальные процессы аморфизации исследованных кристаллов.

Эффективность описанного механизма определяется величиной  $\delta$ ,

Рис. 2. Зависимость количества кристаллической фазы от размера кристаллитов при  $\delta = 350 \text{ \AA}$ .

Сплошная линия — расчет, точки — эксперимент.

которую можно назвать параметром дискретной аморфизации (ПДА). Согласно (1), при  $\delta/\Lambda > 1$  количество кристаллической фазы  $K \approx (\Lambda/\delta)^3$ , поэтому даже небольшие изменения ПДА (при фиксированных размерах областей когерентного рассеяния  $\Lambda$ ) ведут к резкому изменению степени аморфизации кристалла. Величина ПДА зависит от прочности химической связи, наличия в структуре кристалла разного рода дефектов и т. д. Если для некоторого кристалла параметр  $\delta$  мал, то эффективность аморфизации такого кристалла при прочих равных условиях (например, при равных количествах радиоактивных примесей) будет резко падать. Малым значением ПДА можно объяснить то, что многие природные кристаллы, содержащие большое количество радиоактивных примесей, никогда не переходят в аморфизованное состояние [1].

В заключение отметим, что рассмотренные нами объекты представляют собой интересную для различных исследований гетерогенную систему с широким набором параметров отдельных кристаллитов. Полученные в работе результаты могут быть использованы для детального изучения процессов, которые происходят в кристаллической решетке при радиоактивном распаде примесей, а также для изучения радиационной стойкости различных материалов.

Авторы благодарны А. Н. Пономаренко за предоставление образцов для исследований.

#### Список литературы

- [1] Макеев А. Ф. Радиационно-химические превращения цирконов. Л., 1981. 64 с.
- [2] Лицова И. М. Природа метамиктных цирконов. М., 1972. 158 с.
- [3] Краснобаев А. А., Вотяков С. Л., Крохалев В. Я. Спектроскопия цирконов. М., 1988. 150 с.
- [4] Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М., 1970. 368 с.
- [5] Гамарник М. Я. // Докл. АН УССР, 1982. № 1. С. 7—10.
- [6] Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М., 1967. 336 с.
- [7] Гамарник М. Я. // ФТТ. 1988. Т. 30. В. 5. С. 1399—1404.
- [8] Корженевский А. Л., Лисаченко Д. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. В. 6. С. 1769—1774.

Институт геохимии и физики минералов  
АН УССР  
г. Киев

Поступило в Редакцию  
26 июля 1990 г.  
В окончательной редакции  
19 ноября 1990 г.