

## Низкотемпературная растворимость гелия в кварце

© А.В. Коромыслов, А.Я. Купряжкин

Уральский федеральный университет,  
620002 Екатеринбург, Россия  
e-mail: a.v.koromyslov@gmail.com

(Поступило в Редакцию 10 мая 2016 г. В окончательной редакции 8 сентября 2016 г.)

Методом термодесорбции гелия из предварительно насыщенных в газовой фазе кристаллов в диапазоне температур  $T = 323\text{--}1123\text{ К}$  и давлений насыщения  $P = 0.6\text{--}31\text{ МПа}$  исследована растворимость гелия в монокристаллах  $\alpha$ ,  $\beta$ -кварца, стеклах оптического кварца и стекле пирекс. Показано, что поведение растворимости гелия в стеклах кварца описывается экспоненциальными зависимостями от обратной температуры. Растворимость гелия в монокристаллах кварца практически не зависит от температуры. Растворимость гелия для всех типов образцов изменяется пропорционально давлению насыщения и достигает значений  $(6.2 \pm 0.3) \cdot 10^{15}\text{ см}^{-3}$  в монокристаллах при  $P = 25.5\text{ МПа}$ ,  $T = 873\text{ К}$  и  $(7.01 \pm 0.04) \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$  в оптическом кварце при  $P = 31\text{ МПа}$  и  $T = 373\text{ К}$ . Показана возможность роста растворимости гелия в монокристаллах кварца за счет увеличения дефектов кристалла при многократном термоциклировании образцов в процессе измерений. Рассмотрены возможные механизмы растворения гелия в кварце, приведено сравнение с данными других авторов.

DOI: 10.21883/JTF.2017.09.44919.1874

### Введение

Интерес к исследованию растворимости гелия в кварце наряду с его диффузией обусловлен совершенствованием методов геохронологии [1], развитием методов гелиевой дефектоскопии кристаллов [2], разработкой методов получения высококонцентрированных растворов изотопов гелия.

Сложность проведения исследования в кварце обусловлена наличием большого числа его фаз в широкой области температур и давлений [3], присутствием воды на поверхности и границах зерен и дислокаций [4], малым значением растворимости гелия в монокристаллах кварца [5]. Основные исследования растворимости, как правило, проведены в стеклообразном кварце методом проницаемости [6], в том числе для малого диапазона температур [7], и методом термодесорбции для порошкообразных высокодефектных фаз кварца [3], обладающих высокой растворимостью гелия. При этом в работе [6] при температуре 550 К зарегистрировано изменение энергии растворения, а в работе [7] показана возможность получения разных значений растворимости гелия в кварце в методах проницаемости и термодесорбции из-за различного вклада дефектов объема и поверхности исследуемых образцов кварца на измеряемые величины. При этом полученные в указанной работе энергии растворения гелия имеют относительно высокие значения.

Наиболее последовательные исследования по взаимодействию гелия с дефектами в области существования  $\alpha$ -фазы в монокристаллах кварца выполнены в работе [5], однако зависимости растворимости гелия от температуры и давления насыщения авторы не изучали. Представляет интерес проведение сравнительных исследований низкотемпературной растворимости гелия в кварцевом стекле и монокристаллах  $\alpha$ ,  $\beta$ -кварца,

выяснение возможностей гелиевой дефектоскопии для исследования данных образцов.

### Методика проведения эксперимента

В экспериментах использовали образцы стекол оптического кварца и пирекса и образцы монокристалла синтетического кварца, вырезанные из различных участков монокристалла пьезокварца. Характерный размер образцов, используемых в эксперименте, не превышал 2 мм.

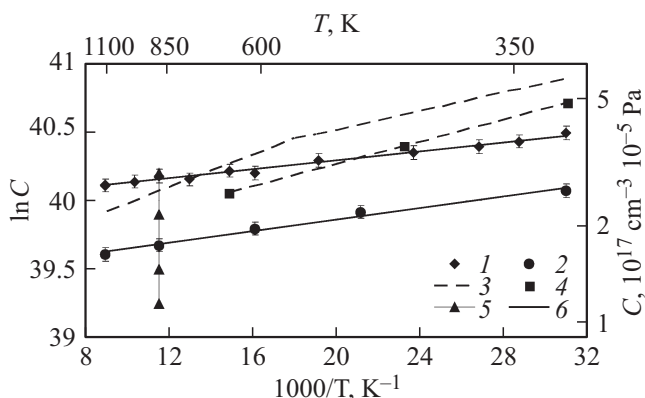
Химический анализ исходных образцов (wt.%) проводили с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ISP MS). Содержание основных примесей (Fe) в образце оптического кварца и монокристаллах не превышало 0.009%, остальных примесей < 0.001%. Содержание основного материала SiO<sub>2</sub> в образце пирекса — 80.5%, основные примеси: В — 4.823%, Na — 6.348%, К — 0.044%, Са — 0.104%, Ti — 0.014%, Fe — 0.024%, Zr — 0.035%. Остальные примеси составляли < 0.001%.

Исследование растворимости гелия в кварце проводили методом термодесорбции газа из предварительно насыщенных в камере насыщения при заданных температуре и давлении гелия образцов, закаленных после насыщения до комнатной температуры и перегруженных в измерительную камеру для дегазации при высокой температуре (1200 К). Использование для дегазации монокристаллов температуры меньшей, чем температура плавления кварца, позволило, с одной стороны, исключить из получаемой растворимости вклад от возможных глубоких „ловушек“, связывающих гелий до температуры плавления [5], с другой — дало возможность использовать исходные кристаллы неоднократно, в более широком интервале температур и давлений.

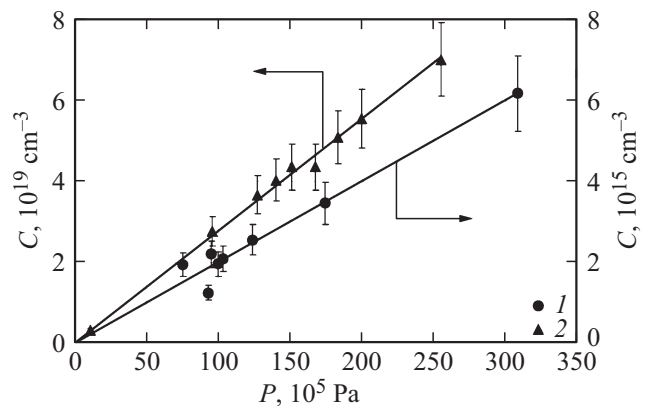
Измерения количества выделенного гелия проводили с помощью модернизированного масс-спектрометра МИ-1201, работающего в квазистатическом (по гелию) режиме откачки с геттерным насосом. Для калибровки масс-спектрометра использовали метод двойного расширения известного количества гелия из калиброванного объема в предварительно измеренный объем измерительной камеры масс-спектрометра с регистрацией давления в калиброванном объеме аналогично [2]. Время насыщения исследуемых образцов подбирали экспериментально после проверки воспроизводимости результатов при временах насыщения, отличающихся не менее чем в 3 раза.

## Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты измерений температурной зависимости растворимости гелия в оптическом кварце (рис. 1, кривые 1) и стекле пирекс (рис. 1, кривые 2) приведены для исследованного диапазона температур  $T = 323\text{--}1123\text{ K}$  и давления насыщения  $P = 1 \cdot 10^5\text{ Pa}$ . Для сравнения также представлены результаты работ [6,8], выполненных при определении растворимости гелия из исследований проницаемости оптического кварца для исследуемого диапазона температур (рис. 1, кривые 3, 4). На рис. 2 представлены результаты измерений растворимости гелия от давлений насыщения для оптического кварца и одного из образцов монокристалла, полученных в настоящей работе. Как следует из сравнения, в отличие от работы [6] поведение растворимости гелия в зависимости от температуры насыщения  $\ln C = f(1/T)$  для каждого из образцов стекол хорошо описывается одной экспонентой (рис. 1, кривые 1, 2). Зависимости растворимости гелия от давления насыщения в стекле оптического кварца и монокристалле кварца (рис. 2,



**Рис. 1.** Растворимость гелия в стеклах кварца,  $P = 1 \cdot 10^5\text{ Pa}$ : 1 — в оптический кварц, 2 — пирекс, 3 — данные работы [6], 4 — данные работы [8], 5 — данные по растворимости гелия в оптическом кварце ( $T = 873\text{ K}$ ) после четырех последовательных циклов насыщения-дегазации (см. текст), 6 — аппроксимации данных настоящей работы.



**Рис. 2.** Зависимость растворимости гелия в кварце от давления насыщения: 1 — монокристалл кварца  $T = 873\text{ K}$ , 2 — оптический кварц  $T = 373\text{ K}$ .

кривые 1, 2) подчиняются закону Генри:

$$C = \Gamma(T)P, \quad (1)$$

где  $\Gamma(T)$  — константа.

Из рассмотрения условий равновесия в системе газ-несовершенный кристалл для зависимости растворимости атомов гелия, находящихся в определенных энергетических позициях кристалла, при заданных температуре  $T$  и малом давлении насыщения  $P$ , нетрудно получить (см., например, [9]):

$$C = C^*LP \exp(-\Delta E/kT), \quad (2)$$

где  $C^*$ ,  $\Delta E$  — концентрация позиций и энергий растворения гелия в данной позиции,  $L$  — константа, слабо зависящая от температуры,  $C^*LP = C_0$  — предэкспоненциальный множитель (2).

Результаты обработки зависимостей (2) для настоящей работы в сравнении с данными других работ [6,8] приведены в таблице. Константы  $\Gamma(T)$  для соотношения (1) в соответствии с экспериментом (рис. 2) составили: для оптического кварца —  $\Gamma(373\text{ K}) = (2.7 \pm 0.1) \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-3}10^{-5}\text{ Pa}^{-1}$ , для монокристалла — кварца  $\Gamma(873\text{ K}) = (2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{13}\text{ cm}^{-3}10^{-5}\text{ Pa}^{-1}$ .

Температурные зависимости растворимости гелия в стеклах оптического кварца (рис. 1, кривая 1) и пирексе (рис. 1, кривая 2) в полулогарифмических координатах практически параллельны и имеют равные в пределах погрешности измерений энергии растворения. Можно предположить, что исследуемые стекла обладают идентичной структурой. Поэтому число свободных позиций для растворения гелия —  $C_i^*$  в пирексе по данным растворимости (2) на 37% меньше, чем в оптическом кварце из-за наличия в нем различных примесей, занявших изначально свободные позиции в процессе изготовления пирекса. Отрицательные значения энергии растворения в стеклах (таблица, строки 1, 2) указывают на то, что характерный размер регистрируемых позиций растворения

Параметры температурной зависимости растворимости гелия в кварце

| №                                 | Обозначения | T, K     | $C_{i0}, \text{cm}^{-3} \cdot 10^{-5} \text{Pa}^{-1}$ | $\Delta E_i, \text{eV}$ |
|-----------------------------------|-------------|----------|---|-------------------------|
| Стекло (обозначения рис. 1)       |             |          |   |                         |
| 1                                 | 1           | 323–1123 | $(2.24 \pm 0.04) \cdot 10^{17}$                       | $-0.015 \pm 0.001$      |
| 2                                 | 2           | 323–1123 | $(1.34 \pm 0.04) \cdot 10^{17}$                       | $-0.018 \pm 0.001$      |
| 3                                 | 3 [6]       | 323–550  | $1.99 \cdot 10^{17}$                                  | -0.03                   |
|                                   | 4 [6]       | 550–1123 | $1.28 \cdot 10^{17}$                                  | -0.05                   |
| 4*                                | 5 [9]       | 323–673  | $(1.36 \pm 0.01) \cdot 10^{17}$                       | $-0.0351 \pm 0.0004$    |
| Монокристалл (обозначения рис. 3) |             |          |   |                         |
| 5                                 | 1, 2        | 573–1123 | $(2.2 \pm 0.3) \cdot 10^{13}$                         | $0.009 \pm 0.008$       |
| 6                                 | 3           | 573–1023 | $(7 \pm 2) \cdot 10^{13}$                             | $0.04 \pm 0.02$         |
| 7                                 | 4           | 523–1123 | $(10 \pm 2) \cdot 10^{13}$                            | $0.03 \pm 0.01$         |
| 8                                 | 5           | 573–1123 | $(1.7 \pm 0.1) \cdot 10^{14}$                         | $0.006 \pm 0.005$       |

Примечание. \* — обработано нами.

сравним или превышает размер атома гелия — 0.25 нм (см., например, [9]). Последний вывод подтверждается также данными по удалению летучих примесей, имеющих изначально в оптическом кварце, в процессе циклов насыщения — дегазация. Так, для исходных (необезгаженных) образцов оптического кварца ( $T = 873 \text{ K}$ , рис. 1, кривая 5) приведены результаты четырех последовательных операций (насыщение, дегазация) по определению растворимости гелия. Первый результат дал самую низкую растворимость (ниже, чем в пирексе). Последующие измерения привели к росту растворимости (рис. 1, кривая 5, указано вертикальной стрелкой) до максимального воспроизводимого значения, что может быть связано с очисткой исследованного образца от летучих примесей и увеличением числа позиций  $C^*$  соответственно для растворимости гелия (2). Сравнение данных настоящей работы (рис. 1, кривые 1, 2) с данными работы [6] (рис. 1, кривые 3, 4) указывает, как и в случае [5,8] (рис. 1, кривая 4), на отсутствие „излома“ на температурной зависимости  $\ln C = f(1/T)$ . Наличие последнего может быть обусловлено присутствием в образце неконтролируемых примесей, в частности воды, или особенностями определения растворимости газов из данных метода проницаемости. Повышенное значение энергии растворения, полученное в работе [7], по-видимому, обусловлено теми же причинами и, кроме того, малым диапазоном температур измерения.

Для исследования растворимости гелия в монокристаллах вырезали три образца из исходного монокристалла кварца (№ 1–3). Экспериментальные данные по растворимости гелия в них, полученные в области существования  $\alpha, \beta$ -фаз кварца 573–1123 K, приведены на рис. 3, кривые 1–3. Граница раздела фаз обозначена вертикальными штрихами. Из данных рисунка следует, что величины растворимости гелия для исходных образцов № 1, 2 совпадают, а для образца № 3 превышают их более чем в 2 раза. Последнее может быть обусловлено растворением гелия в дефектах монокристалла и их неоднородным распределением в исходном образце. Для

проверки этого предположения проводили повторное (после первой серии измерений и связанного с ними термоциклирования) измерение растворимости в образце № 3. Полученная растворимость (рис. 3, кривая 4) во всем диапазоне температур возросла в среднем в 1.4 раза по сравнению с исходным образцом № 3. После второго термоциклирования образца (№ 3) с соответствующими измерениями растворимости в образце удалось добиться стабильного увеличения растворимости (рис. 3, кривая 5) по сравнению с исходным в 3.5 раза. Полученные результаты свидетельствуют о том, что рост растворимости гелия в монокристалле кварца обусловлен появлением дополнительных дефектов, наиболее вероятно дислокаций, образующихся в результате накопления упругих напряжений в кристалле при термоциклировании. Этим же можно объяснить стабилизацию роста растворимости после второй обработки кристалла (рис. 3, кривая 5), связанную с исчерпанием возмож-

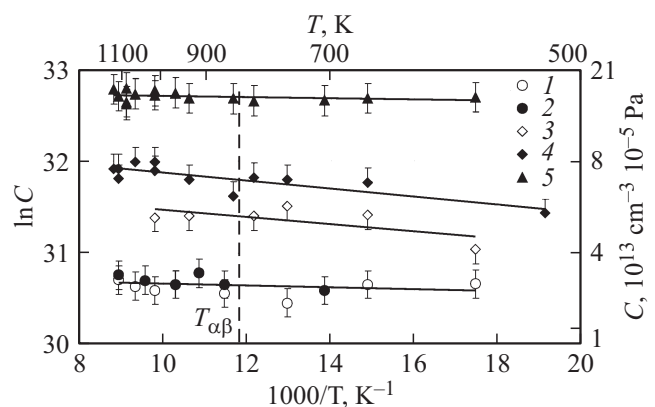


Рис. 3. Растворимость гелия в монокристаллах кварца,  $P = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ : 1–3 — данные растворимости гелия в исходных образцах монокристалла кварца № 1, № 2, № 3; 4 — растворимость гелия в образце № 3 после однократного термоциклирования; 5 — растворимость гелия в образце № 3 после двукратного термоциклирования.

ностей термоциклирования для дальнейшего увеличения числа дислокаций.

Из приведенных данных следует также, что представленные зависимости растворимости гелия для всех исследованных образцов монокристаллов кварца (рис. 3) в пределах погрешности измерений имеют пренебрежимо малые отличия при температуре фазового перехода (рис. 3;  $T_{\alpha,\beta}$  (штрихи)) и могут быть аппроксимированы для каждого из образцов во всем интервале исследованных температур 573–1123 К одной аррениусовской зависимостью. Данные обработки температурных зависимостей растворимости гелия в монокристаллах приведены в таблице. Из данных рис. 3 и таблицы следует, что энергии растворения гелия в монокристаллах кварца очень малы, нулевые или положительные, в сравнении с энергиями растворения в стеклах.

## Заключение

Экспериментальные результаты по увеличению растворимости гелия в монокристаллах  $\alpha$ ,  $\beta$ -кварца, полученные в настоящей работе после термоциклирования исходных монокристаллов, так же как и малые значения энергий растворения гелия, полученных из температурных зависимостей растворимостей гелия в  $\alpha$ ,  $\beta$ -кварце, указывают на возможность дислокационного механизма растворения гелия в монокристаллах  $\alpha$ ,  $\beta$ -кварца.

Данные для энергий растворения гелия в  $\alpha$ ,  $\beta$ -кварце (таблица) указывают на то, что размер позиций растворения гелия в монокристаллах кварца меньше или равен размеру атома гелия, что также не противоречит дислокационному механизму растворимости, как и тот факт, что минимальное значение растворимости гелия, зарегистрированное в настоящей работе, на порядок выше, чем в работе [5], где эксперименты проведены на монокристаллах с плотностью дислокаций ( $\sim 10^2 \text{ cm}^{-2}$ ).

Наибольшее значение растворимости гелия, полученное в настоящей работе для монокристаллов кварца,  $(6.2 \pm 0.3) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  при  $P = 31 \text{ МПа}$ ,  $T = 873 \text{ К}$ . В стеклах оптического кварца растворимость гелия почти на четыре порядка выше и составляет  $(7.01 \pm 0.04) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  при  $P = 25.5 \text{ МПа}$  и  $T = 373 \text{ К}$ .

Вопрос влияния включений в монокристаллах кварца на растворимость гелия требует дополнительных исследований.

## Список литературы

- [1] *Mamyrin B.A., Anufriev G.S., Kamensky U.L.* et al. // *Geochem. Int.* 1970. Vol. 7. P. 498.
- [2] *Жиганов А.Н., Купряжкин А.Я., Мулюков Р.Р.* и др. // *ЖТФ.* 2002. Т. 72. Вып. 11. С. 96–99.
- [3] *Barrer R.M., Vaughan E.W.* // *Trans. Faraday. Soc.* 1967. Vol. 63. P. 2275.
- [4] *Веттегрень В.И., Соболев Г.А., Кирееенкова С.М.* и др. // *ФТТ.* 2014. Т. 56. Вып. 6. С. 1180.

- [5] *Аргунова Т.С., Сорокин Л.М., Певзнер Б.З.* и др. // *ФТТ.* 2003. Т. 45. Вып. 10. С. 1818.
- [6] *Swets D.E., Lee R.W., Frank R.C.* // *J. Chem. Phys.* 1961. Vol. 34. N 1. P. 17.
- [7] *Купряжкин А.Я., Поликарпов Ф.Д., Попов Е.В.* // *ЖФХ.* 1981. Т. 55. № 5. С. 1238.
- [8] *Jones W.M.* // *J. Am. Chem. Ser.* 1953. Vol. 75. P. 3093.
- [9] *Купряжкин А.Я., Куркин А.Ю.* // *ФТТ.* 1993. Т. 35. Вып. 11. С. 3003.