

УДК 539.2: 539.107.6

РАДИАЦИОННО-УСКОРЕННАЯ ДИФфуЗИЯ УГЛЕРОДА В КРИСТАЛЛЫ ОЛИВИНОВ

Л. Е. Кузьмин, С. Н. Шилобреева, А. М. Казанцев, В. М. Минаев

Определены коэффициенты радиационно-ускоренной диффузии в кристаллы оливинов из спектров ядерной реакции $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ при циклическом облучении дейтронами с энергией 1,43 МэВ и дозами 100 и 250 мкКл. Значения коэффициентов диффузии при температуре 300 – 370 К составили $1,2 - 1,8 \cdot 10^{-12}$ см²/с.

Возможность включения углерода в кристаллическую решетку природных кристаллов оксидов и силикатов (оливинов) имеет важное значение для понимания ряда геохимических процессов, таких как кристаллизация и дегазация магм, массоперенос и др. В процессе кристаллизации происходит обогащение расплава элементами с низкими значениями коэффициентов растворимости и диффузии в кристаллах. К таким элементам относятся, в частности, тяжелые металлы (Nb, Ta, Th, U), коэффициенты распределения которых составляют 0,02 – 0,03 [1], а также газы и газообразующие элементы (H, He, C, N, S , и др.). Степень включения углерода в природные кристаллы определяется активностью окислительно-восстановительных процессов, протекающих в расплаве в процессе кристаллизации, и влиянием давления и температуры на растворимость углерода в кристаллах. Ранее в работах Фреунда с соавторами [2, 3] сообщалось о возможности растворения углерода в атомарной форме в кристаллах MgO и оливинах $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$ до 0,1% масс. С помощью микроанализа по ядерной реакции $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано, что углерод обладает высокой подвижностью (коэффициент диффузии $D \sim 10^{-10}$ см²/с при температуре $T \simeq 370$ К). Однако исследования, проведенные позднее Матисом с соавторами [4] и Тсонгом с соавторами [5] с помощью тех же методов, а также методами вторичной ионной масс-спектрометрии и Оже-электронной спектроскопии, не подтвердили результаты работ [2, 3] по диффузии углерода в слоях ≤ 2 мкм в диапазоне температур 78 – 723 К. В этих работах [4, 5] также не определен углерод в

оливинах на уровне выше пределов обнаружения $\sim 0,005 - 0,01\%$ масс. Высокочувствительный дейтронно-активационный метод анализа по реакции $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$ показал, что содержание углерода в оливинах из щелочно-базальтовых пород с возрастом ~ 400 млн лет колеблется в пределах от $0,0008$ до $0,01\%$ масс [6, 7]. Одной из причин расхождения результатов определения углерода может являться радиационное воздействие как естественного α -излучения магматических горных пород, так и зондирующих ионных пучков на обогащенные углеродом поверхностные слои кристаллов, которое приводит к ускорению диффузии. Ранее нами была обнаружена аномально высокая диффузия углерода при $T \sim 300\text{ K}$ в поверхностных слоях $\leq 5\text{ мкм}$ кристаллов GaAs и $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ под действием пучков дейтронов с энергией $E = 0,7 - 1,5\text{ МэВ}$ и дозах $10^{15} - 10^{17}\text{ см}^{-2}$ [8, 9]. Радиационное ускорение диффузии происходит либо в процессе облучения и нагрева, либо при нагреве после облучения [10]. Эти процессы наблюдались Фреундом, но не были отмечены Матисом и Тсонгом, что и обусловило различие в результатах их исследований. В [3] доза дейтронов при $E = 1,05\text{ МэВ}$ в *in situ* экспериментах составляла $5 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-2}$, когда наблюдалась значительная вакансионная диффузия углерода в слоях $\leq 2,5\text{ мкм}$. Расчет концентрации вакансий по программе TRIM-90 [11] показал, что для ее достижения при облучении α -частицами достаточно дозы $\sim 10^{14}\text{ см}^{-2}$. Именно такая доза может быть получена кристаллами с возрастом ~ 400 млн лет от распада изотопов урана и тория.

Изучение *in situ* радиационно-ускоренной диффузии на пучках α -частиц затруднено из-за отсутствия подходящей ядерной реакции. Поэтому в настоящей работе мы также применили реакцию $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$ для исследования миграционной способности углерода в оливинах при $T \sim 300 - 370\text{ K}$. При облучении и измерении использовали пучок дейтронов электростатического ускорителя ЭГ-2 (ИЯИ РАН) с энергией $1,43\text{ МэВ}$ размером $1,5 \times 1,5\text{ мм}^2$ соответственно при токе 100 и 10 нА . Для снижения интегральной загрузки спектрометра от рассеянных в образце дейтронов перед детектором устанавливали тонкую пленку алюминизированного майлара толщиной 4 мкм . Она сдвигала энергетический спектр в сторону низких энергий, практически не ухудшая разрешения детектора (25 кэВ) и не искажая высокоэнергетическую часть спектра обратного рассеяния дейтронов. Последняя использовалась для контроля макросостава образца и дозы облучения при анализе. Для идентификации линий и калибровки по энергии использовали мишени Mg и тонкие пленки SiO_2/Si . Обработка спектров и получение профилей концентрации углерода по глубине осуществлялись с помощью интегрированного пакета программ BEAM EXPERT [9], не требующего стандартных образцов

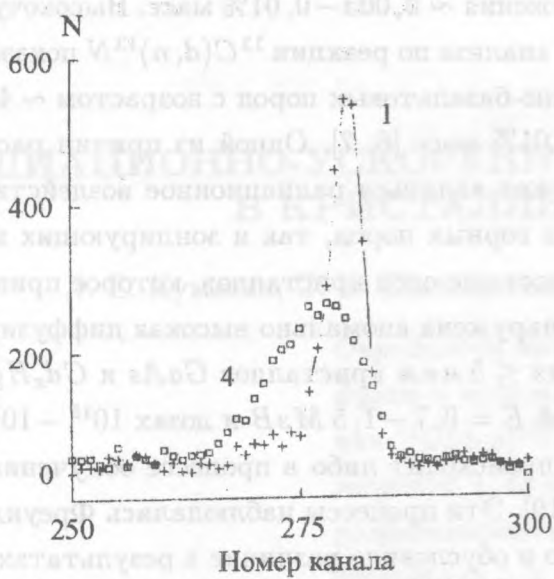


Рис. 1. Энергетические спектры протонов реакции $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ N 1 и 4 (табл. 1). N – число отсчетов на канал.

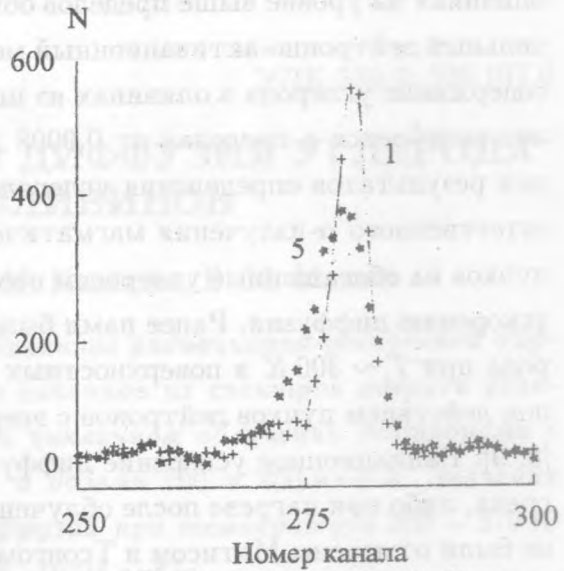


Рис. 2. Энергетические спектры протонов реакции $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ N 1 и 5 (табл. 1). N – число отсчетов на канал.

состава. Измеренные профили концентрации в области глубин 0,3 – 1,5 мкм аппроксимировали гауссианом, из параметров которого определяли коэффициенты диффузии.

Образец оливина диаметром ~ 3 мм, извлеченный из модуля щелочного базальта Шеварын Царам (Монголия), без предварительной обработки поверхности облучали дейтронами циклично дозами по 100 мкКл ($2,8 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$). Между облучениями проводили измерения, снижая ток пучка в 10 раз. Время облучения и измерения составляло ~ 1000 с. После третьего цикла была сделана пауза в течение 30 мин для оценки обратной (против градиента концентрации) диффузии углерода. Максимальная температура образца при облучении не превышала 100°C. В качестве примеров на рис. 1 и 2 приведены спектры протонов реакции $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ до облучения (1) и после третьего облучения (4) и последующей 30-минутной паузы (5). Профили концентрации углерода, полученные из спектров протонов для всех четырех циклов облучения и паузы приведены на рис. 3 и 4. Доза последнего облучения после паузы была увеличена до 250 мкКл. При восстановлении профилей концентрации с помощью BEAM EXPERT фон от сопутствующих реакций (d, p) на изотопах Mg и Si учитывался автоматически. Для проверки справедливости применения закона Фика при расчете коэффициентов диффузии были

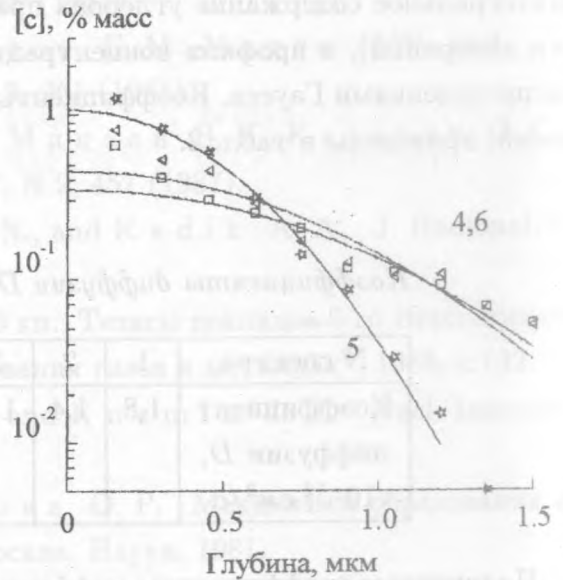
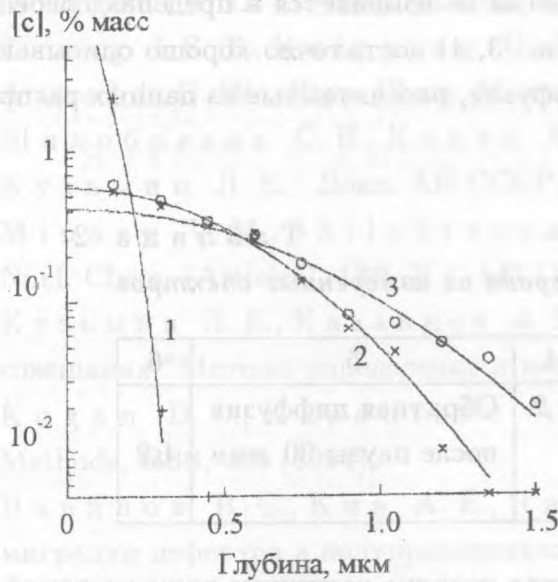


Рис. 3. Профили концентрации углерода, полученные из энергетических спектров протонов реакции $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ (N 1 - 3 в табл.1).

Рис. 4. Профили концентрации углерода, полученные из энергетических спектров протонов реакции $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ (N 4 - 6 в табл.1).

определены интегральные содержания углерода в поверхностном слое 1,5 мкм для всех измеренных спектров. Результаты приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Результаты определения содержания углерода в поверхностном слое кристалла оливина

NN спектра	Доза облучения, мкКл	Суммарная доза облучения, мкКл	Интегральное содержание, мкг/см ²
1	До облучения	0	1,54
2	100	100	1,29
3	100	200	1,26
4	100	300	1,37
5	После паузы 30 мин	300	1,59
6	250	550	1,43

Как видно из табл. 1, наблюдается удовлетворительное согласие с законом Фика (интегральное содержание углерода практически не изменяется в пределах погрешности измерений), а профили концентрации (рис. 3, 4) достаточно хорошо описываются распределениями Гаусса. Коэффициенты диффузии, рассчитанные из данных распределений, приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты диффузии D углерода из измеренных спектров

№ спектра	1	2	3	4	5	6
Коэффициент диффузии D , $10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$	1,8	1,4	1,4	1,2	Обратная диффузия после паузы 30 мин	1,2

Полученные коэффициенты диффузии на два порядка величины ниже значений, измеренных в работе [3]. Такое расхождение может быть обусловлено различием в подготовке поверхности образцов перед экспериментом. В нашем случае, в отличие от [2, 3], поверхность механически и химически не обрабатывалась, количество дефектов было максимальным и соответствовало природным условиям. Поскольку поверхностные дефекты (дислокации, микротрещины и др.) являются стоками для примесных атомов, при радиационном воздействии возможна миграция атомов в противоположных направлениях, что замедляет радиационно-ускоренную диффузию. Это предположение подтверждается обратной диффузией углерода (рис. 2, 4).

Таким образом, экспериментально подтверждена возможность ускорения диффузии углерода в природные кристаллы оливинов из поверхностного слоя при облучении заряженными частицами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект N 98-05-64675.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] А с а в и н А. М. и др. Геохимия, N 8-9, 1161 (1994).
- [2] F r e u n d F. et al. Nucl. Instrum. Methods, **197**, 27 (1982).
- [3] O b e r h e u s e r G., K a t h r e j n H., D e m o r t i e r G., G o n s k a H., and F r e u n d F. Geochim. Cosmochim. Acta, **47**, 1117 (1983).

- [4] Mathez E. A., Blacic J. D., Beery J., Hollander H., and Maggiore C. J. Geophys. Res., **92**, 3500 (1987).
- [5] Tsong I. S. T., Knipping U., Loxton C. M., Magee C. W., and Arnold G. W. Phys. Chem. Minerals, **12**, 261 (1985).
- [6] Шилобреева С. Н., Кадик А. Г., Минаев В. Н., Казаков С. С., Кузьмин Л. Е. Докл. АН СССР, **297**, N 2, 457 (1987).
- [7] Минаев V. M., Shilobreeva S. N., and Kadik A. A. J. Radionalyt. Nucl. Chem. (Articles), **189**, N 1, 147 (1995).
- [8] Кузьмин Л. Е., Казанцев А. М. В кн.: Тезисы докладов 5-го Всесоюзного совещания "Методы определения и исследования газов в металлах", 1988, с.132.
- [9] Kogan D. L., Kazantsev A. M., and Kuzmin L. E. Nucl. Instrum. Methods, **B88**, 495 (1994).
- [10] Вавилов В. С., Кив А. Е., Ниязова О. Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. Москва, Наука, 1981.
- [11] Ziegler J. F., Biersack J. P., and Littmark U. The Stopping and Ranges of Ions in Solids, N.Y., Pergamon Press, 1988.

Институт ядерных исследований РАН

Поступила в редакцию 16 июня 1998 г.