

К ТЕОРИИ РАДИАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛАХ

Ю. В. Трушин

Приведены основные уравнения и их решения, позволяющие построить самосогласованную теорию радиационных процессов в кристаллах. Проведено сравнение теоретических результатов с данными экспериментов по кинетике роста выделений вторичной фазы и радиационному распуханию.

Использование потоков быстрых частиц как элементов технологий (см., например, [1-4]) требует проведения исследований физических процессов, происходящих в материалах под облучением. Большинство закономерностей протекания физических процессов при облучении материалов быстрыми частицами исследовано на чистых кристаллах как полупроводников, так и металлов.

Обобщение имеющихся теоретических работ по изучению физических процессов как в чистых, так и в примесных металлических материалах, проведенное в работах [5, 6], позволило сформулировать общую систему самосогласованных уравнений для трех стадий процессов радиационной повреждаемости, приводящих к изменению макроскопических свойств твердых растворов под облучением (рис. 1).

Динамическая стадия описывается уравнениями для функций распределения движущихся атомов, для скоростей генерации точечных дефектов, а также условиями локального сохранения числа частиц (см., например, [7]). Схематически эти процессы приведены на рис. 1 (уровень I).

Диффузионная стадия радиационного повреждения в твердых растворах с двумя сортами примесей замещения описывается системой семи нелинейных дифференциальных уравнений для пересыщений C точечных дефектов j (r — радиус-вектор, t — время). При определенном наборе упрощающих предположений для одного сорта примесей (a) (например, атомы примеси образуют подвижные комплексы ja только с одним сортом подвижных дефектов — либо с вакансиями $j=v$, либо с межузельными атомами $j=i$) можно записать следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial C_j(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = g - \text{div } \mathbf{J}_q^j(\mathbf{r}, t) - \alpha_{ja} C_j C_a + \chi_{ja} C_{ja} - \mu D_i C_j C_n - D_j C_j k_j^2, \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_a(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = - \text{div } \mathbf{J}_q^a(\mathbf{r}, t) - \alpha_{ja} C_j C_a + \chi_{ja} C_{ja} - D_a C_a k_a^2, \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_{ja}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = - \text{div } \mathbf{J}_q^a(\mathbf{r}, t) + \alpha_{ja} C_j C_a - \chi_{ja} C_{ja} - D_{ja} C_{ja} k_{ja}^2, \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = g - \text{div } \mathbf{J}_q^n(\mathbf{r}, t) - \mu D_i C_j C_n - D_n C_n k_n^2. \quad (4)$$

Здесь j — комплексобразующий дефект, $j=i, v, n=i, v, n \neq j$; g — скорость генерации дефектов; $\mathbf{J}_q^j(\mathbf{r}, t)$ — плотность потока дефектов j на стоки $q/q=D$ — дислокации; $q=L_j$ — дислокационные петли межузельного $j=i$ или вакансионного $j=v$ типов; $q=P$ — выделения вторичной фазы в различных состояниях; $q=V$ — поры; α_{ja}, χ_{ja} — кинетические коэффициенты соответствующих реакций; $\mu=4\pi r_R, r_R$ — радиус зоны спонтанной рекомбинации; D_j — коэффициент диффузии дефектов типа j ; k_j^2 — сумма сил стоков для дефектов типа j .

Соответствующие процессы, описываемые уравнениями (1)–(4), представлены на рис. 1 (уровень II).

Аналитическое решение уравнений (1)–(4) является сложной задачей. Обычно такие уравнения решаются численными методами на ЭВМ. Анализ литературных источников показал, что решение системы уравнений баланса

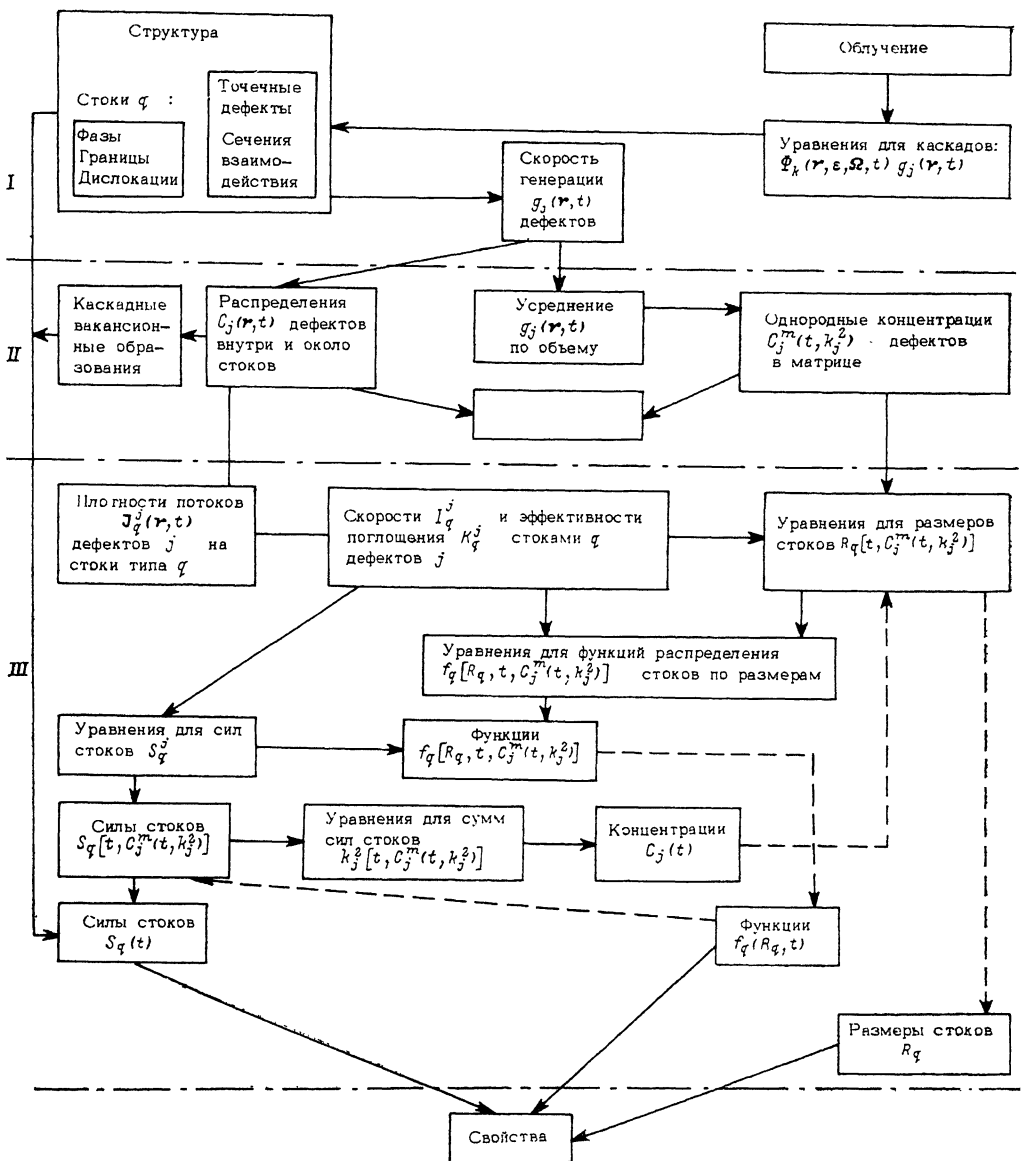


Рис. 1. Схема самосогласованных уравнений для расчетов свойств облученных кристаллов.

(1)–(4) вблизи преципитатов и других стоков для примесных атомов до сих пор не получено. Более полное и всестороннее изучение физических процессов при формировании дефектной структуры материалов требует учета в уравнениях баланса (1)–(4) суперпозиции упругих полей стоков для подвижных точечных дефектов [8, 9].

Стадия эволюции стоков q (рис. 1, уровень III) описывается уравнениями для размеров стоков R_q (для сферических стоков R_q — радиусы) и для функций их распределения $f_q(R_q)$ по размерам

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{4}{3} \frac{\pi R_q^3(t)}{\Omega_q} \right] = \sum_{j^+=1}^{n_{j^+}} J_q^{j^+}(R_q) - \sum_{j^-=1}^{n_{j^-}} J_q^{j^-}(R_q), \quad (5)$$

$$\frac{df_q(R_q)}{dt} = W_q(R_q) - \frac{\partial}{\partial R_q} \left[f_q(R_q, t) \frac{dR_q(t)}{dt} \right], \quad (6)$$

где $J_q^{j^\pm}(R_q)$ — скорость осаждения на сток q дефектов j^\pm ; j^+ — дефект, увеличивающий сток q ; j^- — дефект, уменьшающий сток q ; Ω_q — атомный объем на стоке q ; $W_q(R_q)$ — скорость зарождения стоков q .

Уравнение (5) записано для объемных стоков. Величина скорости осаждения дефектов j на сток q для объемных стоков связана с плотностью потока следующим образом:

$$J_q^j(R_q) = 4\pi R_q^2 |J_q^j(r)|_{r=R_q}, \quad (7)$$

а эффективность осаждения дефектов j на краевой дислокации имеет вид

$$K_D^j(r_*) = r_* \int_0^{2\pi} J_q^j(\vartheta_j) d\vartheta_j, \quad (8)$$

где r_* — радиус ядра дислокации.

Все величины $C_j(r, t)$, $R_q(t)$, $f_q(R_q)$, $J_q^j(R_q)$, $K_D^j(r_*)$ зависят также от суммы сил стоков k_j^2 . Поэтому для корректного описания эволюции твердых растворов под облучением и изменений их свойств необходимо решать приведенные уравнения самосогласованно [5, 6].

Необходимо также определить силы стоков S_q^j , которые входят в выражение для суммы сил стоков,

$$k_j^2 = \sum_{q=1}^{n_j} S_q^j(t, k_j^2). \quad (9)$$

Определение величины S_q^j наиболее эффективно возможно провести, пользуясь методом эффективной среды [10, 11]. При этом однородную концентрацию дефектов j в матрице обозначим $C_j^m(t)$, а величины $J_q^j(R_q)$ и $K_D^j(r_*)$ будем искать по (7)–(9), пользуясь неоднородными решениями для концентраций $C_j(r, t)$ внутри области размера r_q около стоков q для определения плотностей потоков

$$J_q^j(r, t) = -D_j \left\{ \nabla C_j(r, t) + \frac{C_j(r, t)}{kT} \nabla E_q^j(r, t) \right\}. \quad (10)$$

Тогда, исходя из физического смысла полученных слагаемых в уравнениях (1)–(4), можно записать

$$D_j C_j^m(t, k_j^2) S_q^j(t, k_j^2) = \int J_q^j(R_q, t) f_q(R_q, t, k_j^2) dR_q, \quad (11)$$

$$D_j C_j^m(t, k_j^2) S_D^j(t, k_j^2) = \rho_D K_D^j(t, k_j^2). \quad (12)$$

Подставляя $S_q^j(t, k_j^2)$ и $S_D^j(t, k_j^2)$ из (11), (12) в выражение (9), получим

$$k_j^2 = \rho_D \frac{K_D^j(t, k_j^2)}{D_j C_j^m(t, k_j^2)} + [D_j C_j^m(t, k_j^2)]^{-1} \sum_{q=1}^{n_j} \int J_q^j(R_q, t) f_q(R_q, t, k_j^2) dR_q. \quad (13)$$

По существу уравнение (9) или (13) является замыкающим для всей системы уравнений, представленных на рис. 1, и делающим ее самосогласованной, поскольку концентрации $C_j^m(t, k_j^2)$ зависят от k_j^2 .

В качестве примера реализации схемы на рис. 1 приведем результаты, полученные в наших работах из решения отдельных уравнений полной системы.

Развитие к настоящему времени модели и теории каскадов движущихся атомов в чистых металлах обобщаются на случай материала с примесями [7, 12-15]. Проведено теоретическое описание каскадов в кристаллах с тяжелыми и легкими примесями. Получены аналитические выражения для каскадных функций в разбавленных твердых растворах. Результаты для каскадов в случае учета тяжелых примесей и динамических круадионов в сравнении с имевшимися ранее зависимостями приведены на рис. 2. При наличии тяжелой примеси прослежена трансформация распределений вакансий и межузельных атомов по сравнению с чистыми материалами. В случае легких примесей получено выражение для каскадной функции, квадратично зависящее от относительной концентрации примеси. Проведенное сравнение теоретических расчетов с данными ЭВМ эксперимента [16] по локализации каскадов дает удовлетворительное согласие.

При изучении поведения концентраций точечных дефектов под облучением в твердых растворах на стадии формирования сферических когерентных предвыделений [17-20] рассмотрены различные случаи решения системы уравнений (1)-(4). По изотропной теории упругости когерентные предвыделения соз-

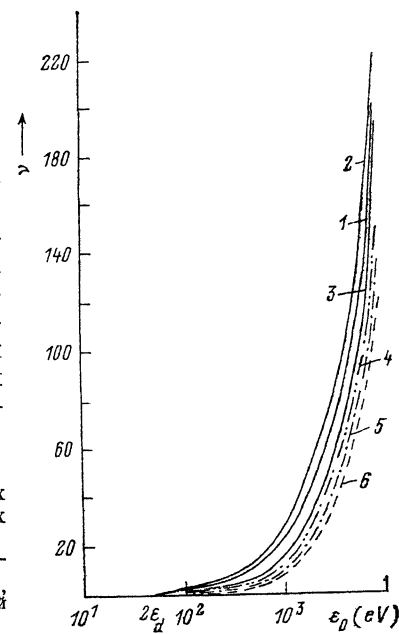


Рис. 2. Зависимость от энергии ϵ_0 первично выбитых атомов каскадных функций для меди, вычисленных с учетом различных факторов.

1 — Кивчин—Пиз, 2 — Снайдер—Нейфельд, 3 — для изотропного материала, 4 — с учетом динамических круадионов, 5 — с учетом тяжелой примеси свинца, 6 — с учетом тяжелой примеси и динамических круадионов.

дают упругие поля напряжений [21]. При этом удается продемонстрировать результаты в аналитической форме. Осуществлены решения уравнений (1)-(4) и получены выражения для стационарных, средних нестационарных концентраций точечных дефектов, а также для некоторых концентрационных профилей.

Вблизи краевых дислокаций и дислокационных петель малого радиуса найдены стационарные концентрационные профили собственных точечных дефектов в распадающихся под облучением твердых растворах на стадии формирования когерентных предвыделений [8, 9].

Рассмотрены также решения системы (1)-(4) для концентраций точечных дефектов, когда выделение вторичной фазы уже обособилось [22-24]. Систему уравнений при этом можно упростить, полагая, что энергия связи $\epsilon_{j_n}^b$ комплексов ja и энергия активации миграции одиночных атомов примеси ϵ_a^m больше энергии активации миграции ϵ_{ja}^m комплексов ja во всем объеме твердого раствора, т. е. $\epsilon_{ja}^b, \epsilon_a^m > \epsilon_{ja}^m$. В зависимости от значений $\epsilon_{j_n}^b, \epsilon_j^m$ и других параметров задачи возможны два предельных случая: а) быстрого истощения твердого раствора за критическое время $t_0 < t_*$ (t_* — период нестационарности концентраций точечных радиационных дефектов), б) медленное истощение твердого раствора за $t_0 > t_*$. В [24] показано, что в обоих случаях решение системы (1)-(4) можно свести к одному линейному дифференциальному уравнению для некоторой функции, зависящей от r и t и выражающейся через искомые концентрации дефектов,

$$\frac{\partial \varphi(r, t)}{\partial t} = D \Delta \varphi(r, t) + a \varphi(r, t) + b f(r, t), \quad (14)$$

где a, b — константы; $f(r, t)$ — известная функция.

Выражение для нестационарного концентрационного профиля комплексов ja при медленном истощении твердого раствора имеет вид

$$C_{ja}(r, t) \approx C_{ja}^0 \left(1 - \frac{\bar{R}_P}{r}\right) \left(1 + \frac{D_{ja} k_{ja}^2}{C_{ja}^0}\right)^{-1} \exp\left(-\frac{t-t_*}{t_c}\right), \quad (15)$$

где \bar{R}_P — средний радиус выделений, C_{ja}^0 — начальная концентрация комплексов ja .

Из (15) видно, что при $R_P \ll L_P$ (L_P — половина среднего расстояния между выделениями) в большей части твердого раствора концентрация комплексов $C_{ja}(r, t)$ слабо зависит от r и спадает со временем, как и в случае однородного распределения подвижных дефектов по объему материала. В случае быстрого истощения профиль распределения комплексов ja имеет вид

$$C_{ja}(r, t) \approx C_a^0 \left(1 - \frac{\bar{R}_P}{r}\right) \exp\left(-\frac{3D_{ja}\bar{R}_P}{L_P^3} t\right). \quad (16)$$

В работах [5, 6, 8, 9, 19] найдены аналитические выражения для скоростей $I_q^j(R_q)$ и эффективностей $K_D^j(r_*)$ поглощения собственных точечных дефектов предвыделениями вторичной фазы, дислокационными петлями малого радиуса и краевыми дислокациями в распадающихся под облучением твердых растворах. В приближении стационарных распределений собственных точечных дефектов около стоков q выражения для $I_q^j(R_q)$ и $K_D^j(r_*)$ можно записать единообразно

$$I_q^j(R_q) = \alpha_q^j R_q D_j (\bar{C}_j^+ + \chi_q^j), \quad (17)$$

$$K_D^j(r_*) = \alpha_D^j D_j (\bar{C}_j^+ + \chi_D^j), \quad (18)$$

где \bar{C}_j^+ — стационарное пересыщение по точечным дефектам j при наличии когерентных предвыделений; α_q^j , α_D^j — константы, зависящие от типа стока; χ_q^j — изменения стационарных концентраций точечных дефектов, связанные с неоднородностью их распределений около стоков q и зависящие от суперпозиции полей упругих напряжений стока и когерентных предвыделений вторичной фазы, а также от скорости генерации дефектов около стоков; величины χ_q^j могут достигать 50–70 % от \bar{C}_j^+ .

При медленном истощении твердого раствора ($t_c > t_*$) и однородном распределении подвижных точечных дефектов по объему материала, когда диссоциация комплексов идет быстрее, чем выход на стоки, получим следующую зависимость для радиуса выделения от времени:

$$R_P(t) = \sqrt[3]{R_P^{*3} + 3\Omega(1+\xi) \frac{C_a^0 \bar{R}_P}{k_{ja}^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{t-t_*}{t_c}\right)\right]}, \quad (19)$$

где R_P^* — радиус выделения в момент $t=t_*$.

В случае пренебрежимо малых начальных размеров выделений R_P^* объем преципитата пропорционален начальной концентрации примеси C_a^0 . Учет неоднородного распределения комплексов ja вблизи сферического выделения позволяет более точно определить зависимость радиуса преципитата $R_P(t)$ от времени на начальной стадии образования выделения ($t_* < t < t_c$), когда $R_P \ll L_P$, что дает

$$R_P(t) \approx \sqrt[3]{R_P^{*2} + 2\Omega(1+\xi) \frac{C_a^0}{k_{ja}^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{t-t_*}{t_c}\right)\right]}, \quad (20)$$

где ξ — стехиометрический коэффициент.

Проведено сравнение результатов численного расчета по (20) зависимости $R_P(t)$ и данных экспериментов [25] по наблюдению кинетики роста выделений при распаде сплава Cu—0.18 ат. % Be (рис. 3). Из рис. 3 видно хорошее согласие разработанной теоретической модели роста выделений вторичной фазы с экспериментом.

В случае быстрого истощения твердого раствора ($t_c < t_*$), используя выражение (16) для распределений комплексов ja , получим:

$$R_P(t) \approx \sqrt{R_{P0}^2 + 2\Omega(1 + \xi) D_{ja} C_a^0 (t - t_c)}, \quad (21)$$

где $R_{P0} = R_P(t_0)$.

Соотношение (21) при комнатных температурах хорошо согласуется с данными по начальной стадии старения сплавов Al с 3.4 и 5.3 ат. % Zn, приведенными в работе [26] (рис. 4).

Процедура расчета одного из свойств материалов — радиационного распухания γ гетерогенного материала изложена в [5, 6, 27, 28]. Учет влияния когерентных предвыделений дает следующее выражение для скорости радиационного распухания:

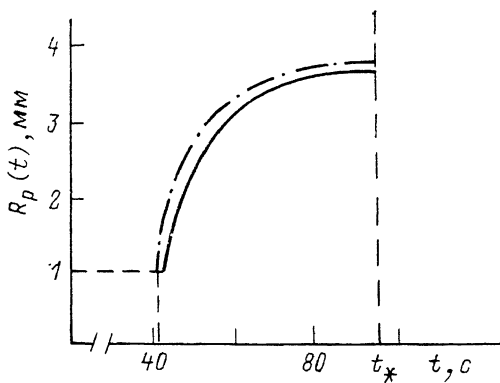
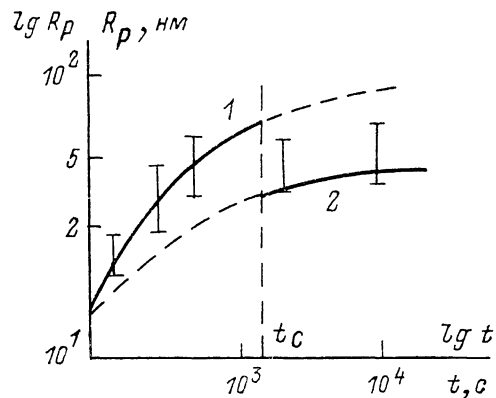


Рис. 3. Зависимость радиуса выделений $R_P(t)$ от времени для неоднородных распределений по объему комплексов атом примеси—межузельный атом в твердом растворе Cu—Be (медленное истощение).

Сплошная линия — расчет: 1 — по (20), 2 — по (19); точки — экспериментальные результаты работы [26].

Рис. 4. Зависимость радиуса выделения $R_P(t)$ от времени для распределений по объему комплексов примесь—вакансия в твердом растворе Al—Zn (быстрое истощение).

Сплошная кривая — расчет по (21), штрихпунктир — данные из работы [26].

$$\dot{\gamma} = (1 - v_P) \Omega \left\{ \bar{R}_P C_P \alpha_P^2 D_v \bar{C}_v^+ \left(1 + \frac{x_P^2}{\bar{C}_v^+} \right) + \frac{v_P}{1 - v_P} g^P \left(1 - \frac{\Delta \Omega_P^P - \Delta \Omega_v}{\Omega} \right) + \right. \\ \left. + \bar{R}_V C_V \left[\alpha_V^2 D_v \bar{C}_v^+ \left(1 + \frac{x_V^2}{\bar{C}_v^+} \right) - \alpha_V^2 D_i \bar{C}_i^+ \left(1 + \frac{x_i^2}{\bar{C}_i^+} \right) \right] \right\}, \quad (22)$$

которое при объемной доле $v_P = 0$ переходит в стандартное выражение для скорости распухания $\dot{\gamma}_0$ материала без предвыделений.

В экспериментах [29, 30], проведенных на специально легированных сплавах, получено, что на стадии выпадения когерентных предвыделений вторичной фазы величина радиационного распухания снижается в 5—10 раз. При исследовании структуры модельного сплава никеля со скандием теми же авторами получено, что в зернах, где происходит интенсивный распад твердого раствора, отсутствуют вакансионные поры (т. е. $C_V = 0$). В качестве рекомбинаторов в [28] рассмотрены мелкие межузельные кластеры, образующиеся в растянутой окрестности сжатых когерентных предвыделений. В результате для сплава никель—скандий по (22) получается $\dot{\gamma}_0 / \dot{\gamma} \approx 5$, что хорошо согласуется с приведенными выше экспериментальными значениями.

Совокупность имеющихся в настоящее время разработок позволяет в принципе приступить к описанию взаимосвязей различных аспектов радиационных воздействий на твердые тела на основе тесного объединения специальных физических экспериментов, аналитических и ЭВМ расчетов. Увязывая вместе разработанные модели и общие принципы построения теории [радиационной повреждаемости со специальными тонкими физическими экспериментами на модельных материалах, уже в ближайшие годы возможно получить методики

комбинированных расчетов изменений свойств облученных модельных материалов с целью построения последовательной физической теории радиационных воздействий на твердые тела для прогнозирования поведения широкого круга материалов под воздействием излучений и для более надежного использования в современной технике радиационных технологий.

Список литературы

- [1] Вопросы радиационной технологии полупроводников / Под ред. Л. С. Смирнова. Новосибирск: Наука, 1980.
- [2] Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными, электронными пучками / Под ред. Дж. М. Поута, Г. Фоти, Д. К. Джекобсона. М.: Машиностроение, 1987. 424 с.
- [3] Ма Б. М. Материалы ядерных энергетических установок. М.: Энергоатомиздат, 1987. 408 с.
- [4] Ионная имплантация и лучевая технология / Под ред. Дж. С. Вильямса, Дж. М. Поута. Киев: Наукова думка, 1988. 360 с.
- [5] Трушин Ю. В., Орлов А. Н. // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 7. С. 1302—1310.
- [6] Трушин Ю. В. // Вопросы теории дефектов в кристаллах. Л.: Наука, 1987. С. 133—144.
- [7] Кирсанов В. В., Суворов А. Л., Трушин Ю. В. Процессы радиационного дефектообразования в металлах. М.: Энергоатомиздат, 1985. 272 с.
- [8] Орлов А. Н., Самсонидзе Г. Г., Трушин Ю. В. // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 7. С. 1311—1318.
- [9] Самсонидзе Г. Г., Трушин Ю. В. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 1. С. 42—52.
- [10] Маргелашвили И. Г., Саралидзе З. К. // ФТТ. 1973. Т. 15. Вып. 9. С. 2665—2668.
- [11] Brailsford A. D., Bullough R. // J. Nucl. Mater. 1978. Vol. 69/70. N 3/4. P. 434—450.
- [12] Orlov A. N., Trushin Yu. V. // Rad. Eff. 1981. Vol. 56. N 3/4. P. 193—198.
- [13] Orlov A. N., Trushin Yu. V. // Rad. Eff. 1981. Vol. 56. N 3/4. P. 199—204.
- [14] Орлов А. Н., Трушин Ю. В. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. Харьков, 1985. № 2(35). С. 14—26.
- [15] Evlampiev I. K., Orlov A. N., Trushin Yu. V. // Proc. Int. Conf. on Radiation Physics of Semiconductors and Related Materials. Tbilisi, 1980. P. 472—475.
- [16] Kirsanov V. V. // Rad. Eff. 1980. Vol. 46. N 1/2. P. 164—174.
- [17] Orlov A. N., Pompe W., Trushin Yu. V. // Proc. Int. Conf. «Energy Pulse Modification of Semiconductors and Related Materials». Dresden: Berlin-Verlag, 1984. P. 635—639.
- [18] Трушин Ю. В., Помпе В. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. Вып. 7. С. 393—397.
- [19] Трушин Ю. В. // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 2. С. 226—231.
- [20] Pompe W., Bobeth M., Trushin Yu. V. // Proc. Int. Conf. «Energy Pulse and Particle Beam Modification of Materials». Berlin: Akademie Verlag, 1988. P. 375—378.
- [21] Теодосиу К. Упругие модели дефектов в кристаллах. М.: Мир, 1985. 352 с.
- [22] Самсонидзе Г. Г., Орлов А. Н., Трушин Ю. В. // ФММ. 1983. Т. 55. № 4. С. 676—684.
- [23] Самсонидзе Г. Г., Орлов А. Н., Трушин Ю. В. // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. Вып. 10. С. 610—613.
- [24] Orlov A. N., Samsonidze G. G., Trushin Yu. V. // Rad. Eff. 1986. Vol. 97. N 1/2. P. 45—66.
- [25] Nakai K., Kinoshita S., Kitajima S., Mitchell T. E. // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 133. N 6. P. 694—697.
- [26] Girifalco L. A., Herman H. A. // Acta Metall. 1965. Vol. 13. N 5. P. 583—590.
- [27] Орлов А. Н., Паршин А. М., Трушин Ю. В. // ЖТФ. 1983. Т. 53. Вып. 12. С. 2367—2372.
- [28] Орлов А. Н., Трушин Ю. В. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 15. С. 1363—1365.
- [29] Зеленский В. Ф., Неклюдов И. М., Матвиенко В. В. и др. // Реакторное материаловедение. М., 1978. Т. 2. С. 21—43.
- [30] Горьнин И. В., Паршин А. М. // Атомная энергия. 1981. Т. 50. № 3. С. 319—324.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
6 декабря 1990 г.

В окончательной редакции
16 мая 1991