

05
© 1992 г.

КЛАСТЕРЫ РАДИАЦИОННЫХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ПОДВИЖНОСТЯМИ

Ю. В. Трушин, Ю. В. Угаров

Предложена модель эволюции кластеров радиационных точечных дефектов с различными подвижностями в кристаллах под облучением. В качестве примера рассмотрено применение модели для случая щелочно-галогидных кристаллов. При этом получены расчетные зависимости временного изменения концентраций дефектов и радиусов кластеров дефектов. Также проведено сравнение расчетных результатов с экспериментальными данными.

Введение

В свете дальнейшего развития представлений о механизмах радиационных повреждений, прочности материалов вызывают интерес процессы, происходящие под действием облучения в двухатомных кристаллах. В частности, процесс развития кластеров радиационных дефектов различной подвижности. Существует некоторый экспериментальный материал, относящийся к общей картине образования и изменения природы кластеров радиационных дефектов, например, в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) [1, 2]. Однако отсутствие данных о микрорепараметрах взаимодействия дефектов, а также достаточно полной статистики часто не позволяет выполнить адекватное теоретическое описание соответствующих процессов и провести точные расчеты. Задача усложняется невозможностью во многих случаях получить аналитическое решение.

С другой стороны, существует хорошо разработанный теоретический материал, касающийся кинетики дефектов в одноатомных кристаллах [3–6]. А именно работы по исследованию периода нестационарности концентраций дефектов в облученных кристаллах [6] и разработки модели “эффективных сред” [4, 5]. Также существуют некоторые модели, описывающие кинетику дефектов и рост кластеров в двухатомных кристаллах [1], имеющие, к сожалению, ряд недостатков, таких как игнорирование периода нестационарности концентраций дефектов и динамики роста кластеров радиационных дефектов.

Данная работа посвящена попытке создания модели временного изменения средних концентраций радиационных точечных дефектов в двухатомных кристаллах под облучением и описанию изменения характерного размера и природы среднего кластера. Модель должна охватывать процесс от начала облучения, т. е. учитывать период нестационарности концентраций.

Формулировка модели

Рассмотрим кристаллическую систему с элементарной ячейкой, содержащей n атомов, в которой пары Френкеля образуются преимущественно одним типом атомов. Примем, что дефекты распределены равномерно по объему системы, т. е. подрешетка j является источником дефектов для данной кристаллической системы. При рассмотрении для простоты положим, что 1) дефекты равномерно

распределены по объему кристалла, 2) отсутствует распределение кластеров по размерам.

Таким образом, кинетические процессы, происходящие в системе, можно описать, используя математический аппарат кинетики дефектов в одноатомных кристаллических системах,

$$\frac{dC_j(t)}{dt} = g_j - \sum_i w_i C_j(t), \quad (1)$$

где $C_j(t)$ — средняя концентрация дефектов типа j ; g_j — скорость генерации дефектов типа j ; w_i — взаимодействие типа i , уничтожающее дефекты типа j ; $w_i = f(a_i, D_j, D_k, C_j, C_k)$, $j \neq k$; a_i — геометрический параметр взаимодействия.

Второе слагаемое, $\sum_i w_i C_j(t)$, учитывает исчезновение дефектов типа j в различных реакциях и на различных стоках. Например, рекомбинацию разноименных точечных дефектов, образование комплексов и уход на стоки.

Предполагая существование зародышей кластеров q или же определяя механизм их образования, дополним уравнение (1) уравнением, описывающим изменение характерного размера кластеров R_q . Изменение объема $V_q(t)$ кластера q мы можем записать как разность скорости осаждения I_q^{j+} частиц J^+ , способствующих росту кластера и скорости осаждения I_q^{j-} , частиц J^- , препятствующих росту

$$\frac{1}{\Omega_q^j} \frac{dV_q(t)}{dt} = I_q^{j+} - I_q^{j-}, \quad (2)$$

где Ω_q^j — атомный объем дефекта j в кластере q .

Рассмотрим последовательно основные процессы, происходящие под действием облучения в двухатомной кристаллической среде с радиационными дефектами различной подвижности. Будем считать, что дефекты под облучением образуются преимущественно в одной из подсистем двухкомпонентного кристалла. При этом можно выделить следующие стадии процесса.

I. Зарождение и рост кластеров дефектов с большей подвижностью. Под действием облучения в кристалле с начальными условиями $\{C_j = 0, V_q = 0\}$ происходят генерация и увеличение числа межузлий ($j = i$) и вакансий ($j = v$). Обладая, как правило, высокой подвижностью, межузлия i эффективнее образуют би- и тримежузлия, что ведет к образованию и росту кластеров межузлий q_i (здесь $j^+ = i$). Поскольку подвижность вакансий, как правило, меньше, то поток вакансий на кластеры мал при малых концентрациях $C_v = C_j$ на ранних стадиях процесса, т. е. $I_q^{j+} \gg I_q^{j-}$ (где $j^+ = i, j^- = v$). Это ведет к созданию условий для беспрепятственного роста кластеров q_i . Такие условия сохраняются вплоть до критической точки t_1 , соответствующей условию $I_q^i = I_q^v$. При этом рост кластеров прекращается, достигая максимального значения радиуса $(R_{q_i})_{\max}$.

II. При $t > t_1$ величина I_q^i меньше I_q^v и, следовательно, происходит постепенное разрушение кластеров q_i . При этом, однако, не происходит восстановления решетки, и к концу стадии в объеме кристалла остаются вакансионные кластеры q_v , или микропоры. Процессы, происходящие на второй стадии, качественно не отличаются от процессов первой стадии, за исключением смены знака производной в (2).

III. Во многих двухатомных кристаллах эффективность образования дефектов в различных подрешетках настолько несоизмерима, что дефектами менее эффективных подрешеток (j'), как правило, при рассмотрении подобных ситуаций пренебрегают. Однако вследствие существования вторичных механизмов рождения дефектов в кристалле может образоваться достаточное количество дефектов j' .

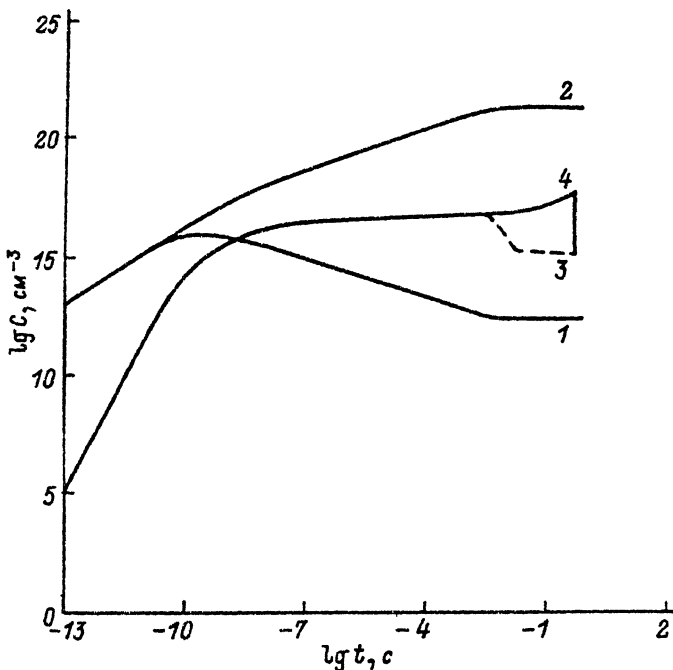


Рис. 1. Зависимость изменений концентраций дефектов, а также их кластеров от времени, $\lg C_j = f(\lg t)$.

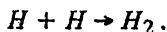
Предполагается, что на ранних стадиях их взаимодействия с первичными дефектами и кластерами весьма несущественны. Однако в данной ситуации можно ожидать снятия напряженности решетки на поздних стадиях процесса за счет взаимодействия дефектов i' с кластерами q_r . Процесс характерен тем, что как только заканчивается освобождение кластерной фазы от дефектов i , происходят быстрое выпадение межузельных атомов i' в объем v -кластеров и образование кластеров q_r . При этом меняются физический смысл и вид I_q^+ в (2). Это связано с тем, что на данной стадии поток дефектов наибольшей подвижности несуществен, так как поток вакансий полностью их компенсирует, поэтому проникновение дефектов i в объем кластера становится невозможным. По достижении кластером q_r стационарного размера процесс стабилизируется.

Расчет кинетики кластеров в ЩГК

Проиллюстрируем изложенную модель на примере аналогичных процессов в ЩГК, например в CsI, исходя из имеющейся экспериментальной информации в работе [2].

Под действием облучения в кристалле CsI (в дальнейшем будем обозначать ион металла M^+ , ион галогена X^- , т. е. кристалл M^+X^-) образуются первичные дефекты — H - и F -центры. В соответствии с принятой моделью имеем следующее.

1. На первой стадии основными диффузантами являются H -центры как наиболее подвижные. Характерной особенностью радиационных процессов в ЩГК является склонность H -центров к так называемому “коллапсу” [8]. Под этим подразумевается реакция образования ди- H -центра.



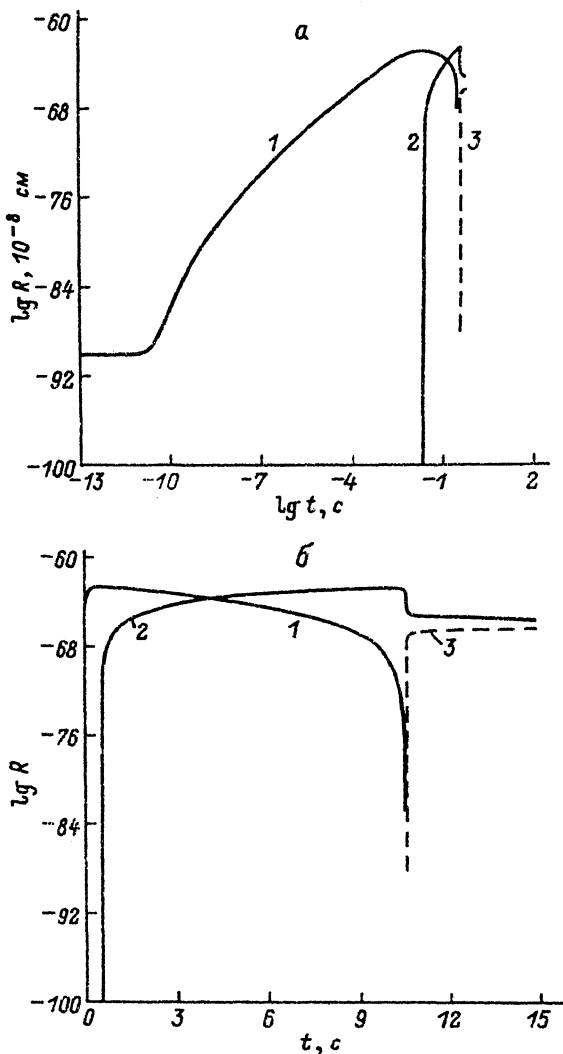
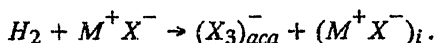


Рис. 2. Зависимость изменения радиуса кластеров.

а) $\lg R_q = f(\lg t)$, б) $\lg R_q = f(t)$;

1 — галогенный, 2 — вакансионный, 3 — металлический.

Существование ди- H -центров в решетке энергетически выгоднее, чем в междуузлии [7]. Таким образом, вытолкнув ближайшую молекулу M^+X^- в междуузельное положение, они занимают ее место, образуя неподвижную структуру $(X_3)_{aca}^-$ (символы aca указывают на то, что структура расположена в анионном, катионном и анионном узлах соответственно), которая может служить центром роста H -кластеров q_H



II. По мере нарастания потока F -центров I_q^F (см. уравнение (2)) рост H -кластеров останавливается и начинается "извлечение" H -центров из кластерной фазы в решетку с образованием на месте H -кластера вакансионного (v)

Т а б л и ц а 1

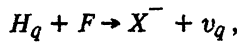
Сравнение контрольных расчетных и экспериментальных значений

Контрольные параметры	Расчет	Эксперимент
R_q , см	$6.2 \cdot 10^{-7}$	$\sim 10^{-6}$
C_q , см ⁻³	$6.1 \cdot 10^{14}$	$\sim 10^{15}$
$V_q C_q$	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$

Т а б л и ц а 2

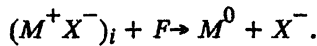
Сравнение контрольных расчетных параметров с экспериментальными при изменении коэффициента диффузии F -центров D_F

Контрольные параметры	Эксперимент	Расчет	
D_F , см ² /с	$\sim 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-11}$
t_I , с	1-2	2.3	0.5
t_{II} , с	~ 10	7.4	10.5
R_q , см	$\sim 10^{-6}$	$7.9 \cdot 10^{-7}$	$6.2 \cdot 10^{-7}$
C_q , см ⁻³	$\sim 1 \cdot 10^{15}$	$9.3 \cdot 10^{14}$	$6.1 \cdot 10^{14}$



где H_q — атом галогена в кластерной фазе, v_q — вакансии в кластерной фазе.

III. Молекулы M^+X^- являются, по всей видимости, единственными носителями дефектов катионной подрешетки. Устремляясь в зону образования v -кластеров, они вступают во взаимодействия с F -центрами на границе кластерной фазы. При этом восстанавливается решетка в месте нахождения F -центра (X^-) и образуется атом металла M^0 . Последний, "проваливаясь" в объем v -кластера, образует металлический кластер (q_M)



В рассматриваемом процессе основными действующими агентами являются первичные дефекты, H - и F -центры, а также вторичные $(X_3)_{aca}^-$ и (M^+X^-) . В соответствии с этим запишем систему уравнений (1) в следующем виде:

$$\frac{dC_H}{dt} = g - \mu D_H C_H C_F - K_H^2 D_H C_H - \alpha_X D_H C_H^2,$$

$$\frac{dC_F}{dt} = g - \mu D_H C_H C_F - K_F^2 D_F C_F - \beta_F D_F C_F C_M,$$

$$\frac{dC_q}{dt} = \alpha_X D_H C_H^2 - \alpha_{dq} D_F C_F C_q,$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \alpha_X D_H C_H^2 - \beta_F D_F C_F C_M,$$

где C_j — концентрация дефектов типа j ($j = H, F, X, M, q$); H — H -центры; F — F -центры; X — комплексы $(X_3)_{aca}^-$; M — межузельные молекулы $(M^+X^-)_i$; q — кластеры; g — скорость генерации дефектов; μ — коэффициент рекомбинации, $\mu = 4\pi r$; r — радиус зоны рекомбинации; D_j — коэффициент диффузии дефектов типа j ; K_j^2 — сумма сил стоков для дефектов типа j , $j = H, F$; $K_j^2 = \alpha_j^i C_q R_q + 1/d^2$; α_q — геометрический параметр стока на кластер q ; R_q — радиус кластера;

α_x — коэффициент взаимодействия двух H -центров; α_{dq} — параметр исчезновения $(X_3)_{aca}^-$ -комплексов; d — параметр стока на поверхность; β_F — коэффициент взаимодействия F -центра с межузельной молекулой $(M^+X^-)_i$.

Система должна быть дополнена уравнением для радиуса кластеров q , согласно (2).

$$\frac{1}{\Omega} \frac{dV_q}{dt} = [\alpha_q^H D_{HC} R_q - \alpha_q^F D_{FC} R_q]^{I,II} + [\gamma_M D_{FC} C_M]^{III}.$$

где обозначения I, II, III указывают на то, что эти члены “работают” в пределах отмеченных стадий.

Приведенная система уравнений была решена с использованием программы, реализующей метод Михельсона для решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка с начальными условиями $\{C_j = 0; V_q \sim 0\}$. В качестве материала был выбран CsI.

Обсуждение

Результаты исследования эволюции галогенных, вакансионных и металлических кластеров в CsI при облучении электронами с энергией 100 кэВ, приведенные в работе [2], демонстрируют наличие рассмотренных выше, в модели, трех стадий. При этих условиях облучения в материале образуются включения галогена, которые последовательно трансформируются в микропоры и далее во включения металла, размеры которых определяются в эксперименте.

Результаты численных расчетов концентраций точечных дефектов и радиусов образующихся кластеров представлены в виде графиков на рис. 1 и 2. Из рис. 1 виден нестационарный характер изменения концентраций дефектов. Сравнение с экспериментальными значениями концентраций кластеров [2] дает превышение расчетного результата примерно в 1.6 раз. На рис. 2 представлены расчетные изменения размеров кластеров со временем, явно различаются три стадии описываемого процесса, однако максимальные размеры формирующихся кластеров в расчетах оказываются меньше экспериментально наблюдаемых примерно в 1.4 раз. Подбор известного лишь приближенно коэффициента диффузии F -центров в CsI осуществлялся в нашей модели путем сравнения времен формирования кластеров размера $R_q \approx R_q^{\text{эксп}}$ с данными эксперимента [2].

При сравнении результатов расчета концентраций C_q и размеров R_q кластеров с экспериментальными значениями [2] на первый взгляд можно заметить довольно значительные расхождения (табл. 1). Действительно, при подборе коэффициента диффузии F -центров (D_F) было замечено, что уравнение (2) проявляет значительную неустойчивость по отношению к изменению этого параметра (табл. 2). Мы полагаем, что при более точном определении D_F на основе достоверных экспериментальных данных следует ожидать и более близкого совпадения расчетных и экспериментальных результатов.

Заключение

Таким образом, сравнение результатов проведенных расчетов с экспериментальными данными для ЦГК позволяет сделать вывод о том, что предложенная модель описания эволюции кластеров точечных дефектов при облучении хорошо передает характерные особенности этого процесса. Проведение более детальных расчетов и совершенствование данной модели позволят в дальнейшем корректнее описывать эволюцию кластеров в двухатомных кристаллах с точечными дефектами различной подвижности.

Список литературы

- [1] *Jain L., Liddiard A. H.* // *Phil. Mag.* 1977. Vol. 35. P. 245—259.
- [2] *Громов Л. А., Колотилин В. В., Штанько В. И.* // *ВАГТ. Сер. ФРПРМ.* 1980. № 3 (14). С. 40—43.
- [3] *Орлов А. Н.* Вопросы теории дефектов в кристаллах. Л.: Наука, 1987, С. 6—24.
- [4] *Трушин Ю. В., Орлов А. Н.* // *ЖТФ.* 1986. Т. 56. Вып. 7. С. 1302—1310.
- [5] *Орлов А. Н., Самсонидзе Г. Г., Трушин Ю. В.* // *ЖТФ.* 1986. Т. 56. С. 1318—1354.
- [6] *Печенкин В. А.* // *ЖТФ.* 1982. Т. 52. Вып. 9. С. 1712—1719.
- [7] *Луцки А. Ч.* // *Электронные возбуждения и дефекты в ионных кристаллах.* Вып. 49. Тарту, 1979. С. 25—44.
- [8] *Catlow C. R. A., Diller K. M., Norgett J. J.* // *J. Phys. C.* 1975. Vol. 8. P. L34—L36.

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

Поступило в Редакцию
10 января 1991 г.

