

УДК 548.4 : 539.37

ВАКАНСИОННЫЕ КЛАСТЕРЫ В ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ КСІ

*А. В. Гектин, И. М. Красовицкая, В. Я. Серебрянный,
Н. В. Ширан*

В работе экспериментально обнаружено образование вакансионных кластеров в пластически деформированных монокристаллах КСІ. Показано, что одним из механизмов образования таких кластеров является распад пересыщенного твердого раствора вакансий, образующихся при аннигиляции дислокационных диполей. Определен предел термической устойчивости кластеров. На основании полученных результатов предлагается модель формирования таких дефектов, основывающаяся на возможности появления вследствие неконсервативного перемещения дислокаций областей с значительным локальным пересыщением кристалла вакансиями.

Известно, что пластическое деформирование кристаллов типа NaCl сопровождается появлением значительного количества точечных дефектов, выявляемых обычно оптическими [1, 2] или флотационными [3] методами. При этом в пересчете на концентрацию вакансий (C) вторая группа методов дает значение C , завышенное на порядок величины по сравнению с оптическими методами. Такое расхождение экспериментальных данных может быть связано с образованием вакансионных кластеров [4] или микротрещин [5] (также дающих вклад в изменение плотности (ρ) кристалла), не рассматривая конкретные механизмы их формирования.

Настоящая работа посвящена изучению структуры и механизмов формирования вакансионных кластеров (ВК) в пластически деформированных монокристаллах типа NaCl.

Для исследования были выбраны номинально чистые монокристаллы КСІ (содержание двухвалентных примесей менее $1 \cdot 10^{-4}$ вес. %). Образцы размерами $6 \times 12 \times 18$ мм деформировались на машине «Инстрон» со скоростью $1 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$ при 20 °С. Измерение ρ проводилось флотационным методом аналогично [6], концентрация вакансий C определялась методом контрольного окрашивания [1, 7]. Для изучения изменения состояния вакансий использовался анализ особенностей термостимулированной люминесценции (ТСЛ) кристаллов. (Как показано в [8], высокотемпературные пики ТСЛ в пластически деформированных кристаллах обуславливаются локализацией носителей заряда не на дислокациях, а на ловушках, имеющих вакансионную природу).

Применительно к образованию вакансионных кластеров можно выделить два основных механизма. Во-первых, это атермическое схлопывание цепочек вакансий, образующихся при скольжении дислокаций со ступеньками, непосредственно в ходе деформирования кристалла. Во-вторых, это распад локально пересыщенного твердого раствора точечных дефектов — вакансий. Однако для объединения одиночных вакансий в скопления необходима не только их избыточная концентрация, но и достаточная подвижность вакансий, которая наступает лишь при повышенных (250—300 °С) температурах. В этом же диапазоне температур происходит аннигиляция дислокационных диполей (являющихся одним из основных элементов структуры [9]), которая сопровождается эмиссией в кристалл

дополнительного числа вакансий [2]. Их количество сравнимо по величине с накопленными непосредственно в ходе деформации вакансиями и они, естественно, должны учитываться при исследовании процесса образования ВК.

Поэтому основное внимание в работе уделено изучению термически стимулированного образования ВК. На рис. 1 представлены изменения C и ρ при изотермическом отжиге ($T_{отж} = 350^\circ\text{C}$) деформированного кристалла. Характер изменения C вначале обусловлен эмиссией в объем образца вакансий при аннигиляции дислокационных диполей вакансионного типа [2]. Параллельно с ростом C увеличивается отношение $(-\Delta\rho/\rho)$, свидетельствуя, что стоками могут являться либо уже имеющиеся, либо вновь образующиеся кластеры. В то же время диффузия вакансий к стокам приводит к постепенному снижению C до равновесного значения.

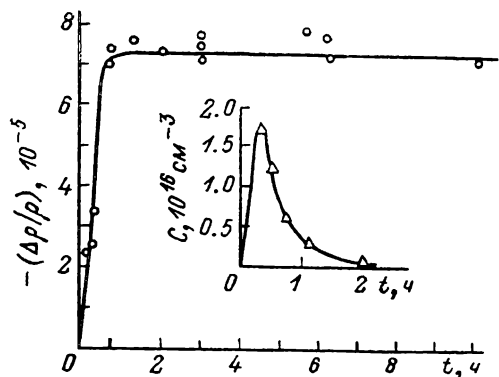


Рис. 1. Изменение $-\Delta\rho/\rho$ в КСл зависимости от продолжительности отжига при 350°C .

Деформация $\epsilon=2.6\%$. На врезке — изменение концентрации вакансий для тех же условий термомеханической обработки.

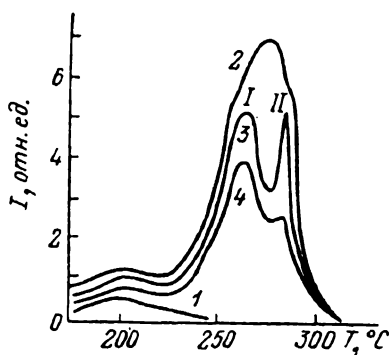


Рис. 2. Кривые термостимулированной люминесценции кристаллов КСл.

1 — исходный кристалл, 2 — деформированный $\epsilon=2.6\%$, 3 — $\epsilon=2.6\%$ отожженный — 350°C 2 часа; 4 — $\epsilon=2.6\%$, отожженный при 400°C 1 час.

При этом $|\Delta\rho/\rho|$ остается неизменным, свидетельствуя о высокой термической устойчивости ВК. Плотность кристаллов восстанавливается до исходного значения лишь после двухчасового отжига при 400°C , превышающей предел термической устойчивости дислокационных диполей на 100° . Из этих данных следует, что, варьируя режим отжига, можно зафиксировать состояние, соответствующее наличию в кристалле вакансионных кластеров в отсутствие избыточной концентрации одиночных вакансий.

Анализ хода кривых ТСЛ деформированных кристаллов позволяет получить дополнительную информацию о природе наведенных деформацией ВК. На рис. 2 показаны кривые ТСЛ исходного КСл и деформированного до $\epsilon=2.6\%$ с последующей термообработкой в различных режимах. Из них следует.

1) Сложный высокотемпературный пик наблюдается сразу же после деформации кристалла.

2) Этот пик сохраняется и после отжига, восстанавливающего равновесную концентрацию вакансий, т. е. он обуславливается именно стабильными вакансионными кластерами. Сам факт наличия люминесценции, являющейся следствием локализации носителей заряда на дефектах-ловушках, позволяет исключить из рассмотрения такие дефекты как микропоры или микротрещины. Следует отметить еще один важный момент: экспериментально установлено, что при температурах, характерных для высокотемпературного деформационного пика ТСЛ, возникшие при облучении центры окраски уже отсутствуют. Это означает, что природа ловушки не связана с элементарными точечными дефектами. Именно исходя из этих результатов можно представить структуру ВК в виде упорядочен-

ной «решетки» близко расположенных вакансий, наследующей решетку матрицы.

3) Расщепление высокотемпературного пика ТСЛ на два элементарных с различной термической устойчивостью свидетельствует о наличии как минимум двух устойчивых при данной T форм кластеров. Сложный характер этого пика в деформированных кристаллах также указывает на возможность существования одновременно кластеров различной структуры.

4) Кинетика «отжига» высокотемпературного пика ТСЛ совпадает с ходом восстановления плотности кристаллов, т. е. в основе обоих проявлений лежат дефекты одного типа. Образование «связанных» состояний для вакансий в ВК определяет их термическую устойчивость при температурах, когда избыточная концентрация вакансий спадает до нуля. Аналогично тому как эволюционируют метастабильные примесные фазы (типа фазы Сузуки), в щелочно-галогидных кристаллах можно предположить путь развития кластера. По мере повышения T часть кластеров будет растворяться (как это наблюдалось в данной работе), хотя, вероятно, что часть ВК, достигших критических размеров, превратится в микропоры.

Рассмотрим физическую модель образования ВК. Ее основным моментом должно быть обоснование причин, приводящих к значительным локальным пересыщениям кристалла вакансиями. Представленные выше экспериментальные данные в большей степени относятся к образованию ВК вследствие диффузионных процессов, связанных с переползанием дислокаций. Поэтому остановимся на этом случае, т. е. рассмотрим распределение вакансий в окрестности дислокации, переползающей с постоянной скоростью V (зависимостью $V(\Gamma)$, определяемой характером движения дислокаций в кристалле в первом приближении, пренебрежем). Переползание краевой дислокации со скоростью V приводит к рождению в единицу времени на единицу длины дислокации I вакансий

$$I = \frac{Vb}{v_a}, \quad (1)$$

где b — вектор Бюргерса, v_a — объем атома. Впервые распределение вакансий вокруг движущейся дислокации без учета упругого взаимодействия дефектов было получено в [10]. Для более точного определения пространственного распределения концентрации вакансий $C(\Gamma, t)$ следует ввести в рассмотрение взаимодействие «дислокация—вакансия», потенциал которого в общем виде есть [11]

$$U = \frac{1}{3\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{Gb\Delta v \sin \theta}{\Gamma} - \frac{1}{4\pi^2} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{Gb^2v}{\Gamma^2}, \quad (2)$$

где G — модуль упругости, ν — коэффициент Пуассона, Δv — разница объемов вакансии и атома, θ — угол между радиус-вектором вакансии и вектором Бюргерса, v — объем вакансии. Вклад второго слагаемого при $\Gamma \gg b$ становится пренебрежимо малым, поэтому в дальнейшем ограничимся учетом только первого члена.

Уравнение диффузии вакансий в системе координат, связанной с дислокацией, равномерно движущейся в положительном направлении оси OX со скоростью V (вектор Бюргерса направлен вдоль оси OY) [12], имеет вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C + DV \left(\frac{C}{kT} \nabla U \right) + \nabla \nabla C, \quad (3)$$

где D — коэффициент диффузии вакансий, T — абсолютная температура. Примем, что вдали от дислокации поддерживается равновесная при данной температуре концентрация вакансий C_0

$$C(\Gamma, t) \Big|_{\Gamma \rightarrow \infty} = C_0. \quad (4a)$$

Линию дислокации, как это обычно делается в континуальной теории, окружим трубкой радиуса $\Gamma_0 \gg b$. Поток вакансий на ее поверхности запишем в виде

$$-\left(D\nabla C + D \frac{C}{kT} \nabla U + VC\right) \mathbf{n}|_{\Gamma=\Gamma_0} = j_v, \quad (46)$$

где \mathbf{n} — вектор внешней нормали к поверхности трубки. Для j_v должно выполняться условие

$$\frac{1}{2\pi\Gamma_0} \int_{S(\Gamma_0)} j_v dS = I.$$

Поскольку дислокация вводится в кристалл при деформировании путем скольжения, естественно считать, что в начальный момент времени концентрация вакансий вокруг нее равна равновесной

$$C(\Gamma, 0)|_{\Gamma > \Gamma_0} = C_0. \quad (5)$$

В дальнейшем ограничимся рассмотрением одномерного варианта уравнения (3). При этом не учитывается отток вакансий в направлении, перпендикулярном плоскости дислокации XOZ , однако поскольку взаимодействие «дислокация — вакансия» наиболее эффективно именно в указанной плоскости XOZ , это допущение представляется не слишком грубым. Тогда уравнение (3) с граничными (4) и начальным (5) условиями примет вид ($x_0 = \Gamma_0$)

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{C}{kT} \frac{\partial U}{\partial x} \right) \right] + V \frac{\partial C}{\partial x}, \\ -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{C}{kT} \frac{\partial U}{\partial x} \right) - VC \Big|_{x=x_0} &= \frac{I}{x_0}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} C(x, t) \Big|_{x \rightarrow \infty} &= C_0, \\ C(x, 0) \Big|_{x > x_0} &= C_0. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Объединяя (2) и (6) и вводя новые переменные $\xi = \frac{xV}{D}$, $\tau = \frac{tV^2}{D}$, получим

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} + \left(1 + \frac{\gamma}{\xi^2}\right) \frac{\partial C}{\partial \xi} - \frac{2\gamma}{\xi^3} C, \quad (8)$$

с граничными условиями

$$\left. \begin{aligned} \left(1 + \frac{\gamma}{\xi^2}\right) C + \frac{\partial C}{\partial \xi} \Big|_{\xi=\xi_0} &= -\frac{bV}{v_a \xi_0 D} = \text{const}, \\ C(\xi, \tau) \Big|_{\xi \rightarrow \infty} &= C_0, \quad C(\xi, 0) \Big|_{\xi > \xi_0} = C_0, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

$$\xi_0 = \frac{x_0 V}{D}, \quad \gamma = -\frac{1}{3\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{Gb\Delta v V}{kTD} < 0.$$

На начальном этапе ($\tau \ll 1$) процесс перераспределения вакансий вблизи дислокаций ($\gamma/\xi^2 \gg 1$) описывается выражением

$$C(\xi, \tau) = C_0 \xi^2 (\xi^3 + 3\gamma\tau)^{-2/3}.$$

Вдали от дислокации, где $\gamma/\xi^2 \ll 1$, $C(\xi) = C_0 (1 + e^{-\xi})$, т. е. концентрация вакансий приближается к равновесной.

На рис. 3 показаны решения уравнения (8), полученные численными методами для различных температур. Наиболее важной особенностью распределения $C(\xi)$ является наличие максимума концентрации вакансий на расстоянии $\xi = \sqrt{|\gamma|}$ от дислокации. Возможность его появления определяется соотношением между эмиссионной способностью дислокации и эффективностью диффузионного отвода вакансий из окрестности дислокации. Характер распределения вакансий сохраняется в достаточно широком диапазоне температур, т. е. рассматриваемое явление носит довольно общий характер.

Величина локального пересыщения кристалла вакансиями из-за перемещения дислокаций весьма велика. C/C_0 может достигать значений $\sim 10^2$

и более. Пересыщенный твердый раствор точечных дефектов неустойчив и при превышении критического значения $C_{кр}$ происходит его распад. В рассматриваемом случае результатом распада является образование ВК и сток на него близлежащих вакансий. Восстановление распределения C происходит за счет перераспределения имеющихся вакансий и рождения движущейся дислокацией новых вакансий. После достижения $C_{кр}$ процесс повторяется. Таким образом, переползающая дислокация оставляет за собой цепочку кластеров. Критические параметры образования устойчивого ВК экспериментально выявить невозможно. Но динамику кластерообразования удобно исследовать методами моделирования на ЭВМ. На рис. 4 показаны результаты моделирования для кристалла КСl в слу-

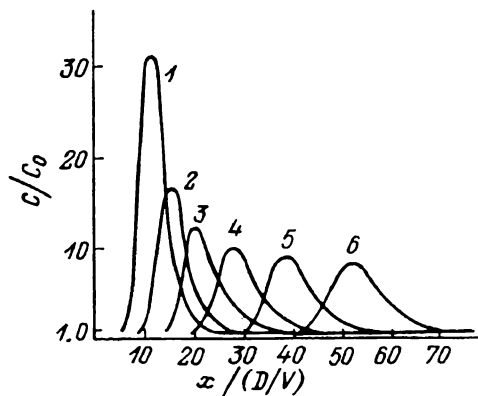


Рис. 3. Распределение вакансий в момент времени $\tau=50$ при различных температурах.

T, K : 1 — 600, 2 — 585, 3 — 570, 4 — 555, 5 — 540, 6 — 525.

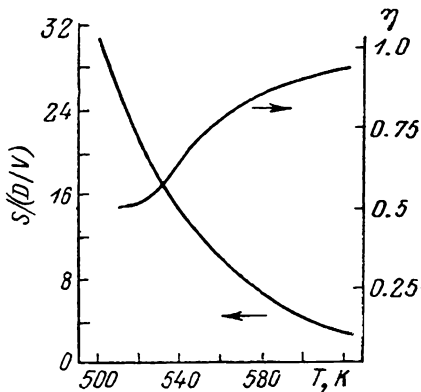


Рис. 4. Зависимость расстояния между кластерами S и доли вакансий, вошедших в кластеры γ , в зависимости от температуры.

чае критического пересыщения $C/C_0=25$. В частности, представлены данные о температурной зависимости среднего расстояния между кластерами S и относительного числа вакансий, входящих в кластеры (γ). Видно, что при характерном размере области «схлопывания» вакансий в ВК $30D/V$ более 90 % вакансий попадает в кластеры. Т. е. реализуется та ситуация, о которой говорилось выше: значение N на порядок величины ниже, чем следует из измерений ρ , учитывающих кроме одиночных вакансий и вакансии, входящие в кластеры. Оценки числа вакансий N в ВК, основывающиеся на том факте, что $Nn=\text{const}$ (n — число кластеров при аннигиляции дислокационного диполя) дают для N величины порядка нескольких десятков или даже сотен вакансий.

Таким образом, предлагаемая модель достаточно полно описывает экспериментальные данные исследования механизма образования вакансионных кластеров в пластически деформированных кристаллах. В то же время структура самих кластеров и критерии их образования и распада остаются полностью не выясненными.

Л и т е р а т у р а

- [1] Тяпунина Н. А., Целебровский А. Н. Кристаллография, 1975, т. 20, № 4, с. 859—860.
- [2] Гектин А. В., Серебрянный В. Я., Ширак Н. В. УФЖ, 1986, т. 31, № 3, с. 412—415.
- [3] Андреев Г. А., Смирнов Б. И. ФТТ, 1968, т. 10, № 6, с. 1693—1698.
- [4] Андреев Г. А. Phys. St. Sol. (a), 1983, vol. 80, N 2, p. K129—K132.
- [5] Андреев Г. А., Смирнов Б. И., Кауфман Х. Й., Лубенец С. В. ФТТ, 1986, т. 28, № 6, с. 1862—1865.
- [6] Андреев Г. А. Монокристаллы и техника. Харьков, ВНИИМ, 1973, № 2 (9), с. 1—24.
- [7] Эланго М. А. Радиационная физика. Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1964, с. 35—45.
- [8] Гектин А. В., Забара А. С., Ширак Н. В. ФТТ, 1985, т. 27, № 11, с. 3267—3269.

- [9] *Самойлова Т. В., Смирнов Б. И., Нарышкина Т. Г.* ФТТ, 1969, т. 11, № 5, с. 1188—1192.
- [10] *Любов Б. Я., Ройтбурд А. Л.* ДАН СССР, 1966, т. 169, № 4, с. 826—828.
- [11] *Фридель Ж.* Дислокации. М.: Мир, 1967. 643 с.
- [12] *Любов Б. Я.* Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. М.: Наука, 1981. 295 с.

НПО «Монокристаллреактив»
Харьков

Поступило в Редакцию
18 марта 1987 г.
В окончательной редакции
27 августа 1987 г.
