

Зоны неустойчивости и короткоживущие дефекты в физике кристаллов

В. М. Кошкин

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина
E-mail: koshkin@kpi.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 1 февраля 2002 г.

Представлен обзор различных проявлений роли зон неустойчивости взаимодействующих дефектов и существования равновесных и радиационных неустойчивых пар вакансия—атом в междоузлии в задачах физики твердого тела. Неустойчивые пары определяют особенности диффузии и ряда термических свойств металлов, полупроводников и диэлектриков, включая суперионные кристаллы, а также радиационную стойкость твердых тел.

Подано огляд різних проявлень ролі зон нестійкості дефектів, що взаємодіють, і існування рівноважних і радіаційних нестійких пар вакансія—атом у міжвузловині у задачах фізики твердого тіла. Нестійкі пари визначають особливості дифузії та ряду термічних властивостей металів, напівпровідників і діелектриків, включаючи суперіонні кристали, а також радіаційну стійкість твердих тіл.

PACS: 61.72.Bb, 61.72.Cc, 61.72.Ji, 61.82.Fk

1. Введение

Настоящая работа представляет собой обзор разных аспектов физики кристаллов с точки зрения модели короткоживущих неустойчивых пар (НП) дефектов вакансия—атом в междоузлии, которые определяются наличием зон абсолютной неустойчивости (ЗН) взаимодействующих дефектов и, в свою очередь, определяют многочисленные равновесные и радиационные свойства металлов, диэлектриков и полупроводников.

Равновесные НП проявляются, главным образом, при температурах, достаточно близких к температурам плавления, но могут наблюдаться, вообще говоря, при любых температурах.

Кинетика накопления и залечивания радиационных дефектов — особенно в чистых веществах — определяется ЗН, в частности, при низкотемпературном облучении частицами с небольшой энергией, лишь ненамного превышающей порог Зейтца.

В статье рассмотрено происхождение зон неустойчивости, их роль в термодинамике неустойчивых пар, представляющих собой третий тип равновесных дефектов в кристаллах — в дополнение к дефектам Шоттки и парам Френкеля. Равно-

весные НП определяют тепловые свойства и диффузию в твердых телах. Рассмотрена роль ЗН в накоплении неравновесных (радиационных) дефектов, приведен, в частности, кристаллографический критерий радиационной стойкости и многочисленные экспериментальные данные для материалов с исключительно высоким радиационным ресурсом. Обсуждается техническое применение радиационно стойких металлов, диэлектриков и полупроводников.

2. Взаимодействующие дефекты: зоны абсолютной рекомбинации и абсолютного вытеснения

2.1. Классическая работа Гиббсона, Голанда, Мильграма и Вайнъярда [1], в которой впервые применены методы молекулярной динамики к исследованию радиационных явлений в металлах, обнаружила, в частности, необычное явление. Оказалось, что если междоузельный атом i находится в окрестности вакансии v , то он рекомбинирует с нею безактивационно при любой сколь угодно низкой температуре. В [1] эти области вблизи v были названы зонами спонтанной рекомбинации или зонами неустойчивости i отно-

сительно v . Возможность такой неустойчивости дефектов была предсказана Френкелем еще за двадцать лет до этого, в 1943 г., правда, только единственной фразой в его знаменитой книге [2]. После публикации [1] появилось очень много работ как экспериментальных, так и выполненных с помощью компьютерного моделирования, в которых было подтверждено существование рекомбинационных зон неустойчивости (ЗНР) в металлах, полупроводниках и диэлектриках, которые появляются при облучении частицами высоких энергий. Характерные радиусы ЗН составляют величины от нескольких до десятков ангстрем (см. [3–5]). Причина возникновения зон абсолютной неустойчивости была выяснена в [3,6]. Она состоит в следующем. Периодический потенциал решетки для междоузельного атома имеет амплитуду U_m , которая представляет собой энергию активации миграции i . Низкотемпературные эксперименты показывают, что в большинстве кристаллов самой разнообразной природы значения U_m собственных i составляют величины порядка 10^{-1} – 10^{-2} эВ, например, в меди — это $0,05 \pm 0,02$ эВ, в германии — $0,02 \pm 0,02$ эВ, в КВг и КсI — от $0,03$ – $0,06$ эВ для заряженных i до $0,1$ эВ для нейтральных (см. [3,5]).

Вакансии значительно менее подвижны, энергия активации их перемещений составляет для большинства кристаллов величины > 1 эВ. Пусть теперь i и v взаимодействуют друг с другом, и на периодический потенциал наложен потенциал их взаимодействия. Легко показать, что ближайший к вакансии минимум энергии междоузельного атома находится, вообще говоря, не в ближайшей к v междоузельной позиции, а удален от нее: потенциал взаимодействия «срезает» ближайшие экстремумы до расстояния r_0 от v . В этой области экстремумы отсутствуют, и междоузельный атом (или ион) безактивационно скатывается к вакансии. Это и есть ЗНР.

В случае кулоновского взаимодействия

$$r_0^{es} = (q_i q_v a / U_m)^{1/2}, \quad (1)$$

где q_i и q_v — заряды i и v , a — межатомное расстояние, ϵ — диэлектрическая постоянная, ϵ_0 — множитель порядка единицы, зависящий от выбора периодического потенциала.

Кулоновская ЗН возникает в диэлектриках и полупроводниках, но не в металлах, где электростатическое взаимодействие экранировано и возможно только упругое, с потенциалом $U_{iv} = G V_i V_v / r^3$ [7]. Радиус ЗН в этом случае

$$r_0^{el} = 1/2 (3G V_i V_v a / U_m)^{1/4}, \quad (2)$$

где G — модуль сдвига, V_i , V_v — изменения объема кристалла при введении единичных i или v . Заметим, что междоузельные атомы всегда распирают решетку, а вакансии почти всегда «стягивают» матрицу на себя. Разные знаки смещений вблизи дефектов определяют их притяжение.

Подчеркнем, что если (1) подходит для количественных расчетов, то (2) — только для оценки, когда радиусы упругих ЗН составляют не менее 2–3 межатомных расстояний, впрочем, в большинстве металлов зоны неустойчивости больше.

Расчеты по (1) и (2) хорошо описывают экспериментальные данные о ЗН [3,5]. Конечно, все определяется малыми величинами энергии миграции междоузельных атомов или ионов.

Оценим время жизни иона, находящегося на границе ЗН радиусом r_0^{es} при кулоновском взаимодействии $i-v$ [3,8]. Время, необходимое для возвращения i в свой узел, легко определить по разности кулоновских потенциалов в точке r и начальной позиции r_0^{es} , зная заряды ($q_i = q_v$) и массу M иона, если предположить, что в пределах ЗН ион движется как свободная частица ($W(r)$ — скорость частицы):

$$\int_{r_0}^0 W^2(r) dr = \frac{\sqrt{M}}{2\sqrt{2} q} r_0^{3/2}. \quad (3)$$

Оценки по (3) при $r = 20 \text{ \AA}$ и массе 60 а.е.м. дают 10^{-11} с, что лишь на один–два порядка превышает характерное время колебаний решетки. Расчеты Оксенгендлера [9] с учетом рассеяния движущейся частицы на атомах в пределах ЗН дают практически такую же оценку времени жизни i .

2.2. Взаимодействие любых дефектов приводит к возникновению зон неустойчивости. Обратим внимание на то, что при отталкивании дефектов возникает зона абсолютного вытеснения (ЗНВ), в которой так же, как и в ЗНР, не может локализоваться подвижный дефект [10,11]. Разумеется, выражения (1) и (2) описывают также и ЗНВ вокруг дефектов. Зоны неустойчивости возникают и вблизи дислокаций. Они, конечно, цилиндрической формы.

В случае заряженных дислокаций D и дефектов d

$$r_{Dd}^{es} = 2(2e^2 a / U_m), \quad (4)$$

где e — заряд электрона, а e — линейная плотность заряда на дислокации. В случае упругого взаимодействия D и d получаем несколько более громоздкое выражение [3,12].

Зоны неустойчивости возникают и при взаимодействии дислокаций друг с другом, только вместо энергий миграции i фигурирует высота барьера Пайерлса, которая составляет для пластичных тел, металлов и многих ионных кристаллов величины порядка 0,05–0,1 эВ [3].

Оценки показывают, что зоны неустойчивости вблизи дислокаций могут достигать нескольких десятков ангстрем и поэтому могут быть использованы для количественных расчетов.

Ниже мы проследим роль ЗН в физике кристаллов.

3. Термодинамика неустойчивых пар и их место в ряду других равновесных дефектов

3.1. Несмотря на очень малое время жизни, существует равновесная концентрация пар $v-i$. Если термически возбужденный атом не покинул ЗНР своей вакансии, то он безактивационно возвращается на свое место в пределах времени жизни. Акт рождения НП такой же, как и у пар Френкеля (ПФ), но в отличие от последних, когда родившиеся v и i становятся независимыми, в НП междоузельник рекомбинирует именно с той вакансией, с которой он связан рождением. Неустойчивые пары погибают в той же точке, где они родились. Поэтому в отличие от свободной энергии равновесных ПФ в статистической сумме системы с НП необходимо учесть такую жесткую корреляцию, а именно: число состояний f междоузельника в ЗН [3,8,13]. В нулевом приближении при невысокой температуре (т.е. при малом содержании равновесных дефектов) и небольших ЗНР концентрации дефектов Френкеля и НП независимы и выражаются соответственно как

$$C_{PF} = \exp(-E_{PF}/2kT), \quad (5)$$

$$C_{UP} = f \exp(-E_{UP}/kT), \quad (6)$$

где E_{PF} и E_{UP} — энергии образования ПФ и НП, f — отношение числа узлов к числу междоузельных позиций.

В следующем приближении [3,8] становится очевидно, что ПФ и НП конкурируют, и при больших ЗНР неустойчивые пары преобладают, конечно, если E_{UP} не слишком превышает E_{PF} :

$$C_{PF} = \exp(-E_{PF}/2kT) [1 - f \exp(-E_{UP}/kT)]. \quad (7)$$

Энергия образования равновесных ПФ равна сумме энергий образования независимых i и v . Энергия образования НП — это сумма тех же энергий, но ввиду небольшого расстояния между междоузельными атомами и вакансиями в НП она уменьшена на величину энергии взаимодействия между ними. Как показывают оценки времен жизни НП (3), релаксация решетки успевает произойти раньше, чем состоится рекомбинация, поэтому можно ввести среднюю энергию образования E_{UP} . В случае кулоновского взаимодействия $E_{UP} = E_{PF} - e^2/r_{iv}$ (r_{iv} — среднее расстояние $i-v$ в НП).

Тогда отношение концентраций:

$$\frac{C_{UP}}{C_{PF}} = f \exp\left(\frac{1}{2kT} \frac{2e^2}{r_{iv}} - \frac{E_{PF}}{kT}\right). \quad (8)$$

Оценки показывают, что при достаточно больших ЗНР конкуренцию ПФ и НП выигрывают последние. Именно этот — третий тип дефектов, в дополнение к дефектам Шоттки и Френкеля, оказывается преобладающим типом равновесных дефектов во многих кристаллах при высоких температурах, подразумевая под «высокими» температуры, не очень удаленные от температур плавления соответствующих веществ. Это могут быть температуры порядка тысячи (например, для меди или кремния) или десятка кельвинов (для отвердевших газов). Компьютерная модель для исследования термических возбуждений в металлах, созданная недавно Нордлундом и Авербаком [14], показала, что при предплавильных температурах в меди преобладают именно НП.

3.2. Место, которое занимают НП в ряду других равновесных дефектов решетки (см. [3,4,7]). Самый низкоэнергетичный дефект — это колебания решетки: возбужденный атом совершает малые гармонические колебания вблизи своего узла. При большей амплитуде колебание становится ангармоничным. При очень большой энергии, локализованной вследствие флуктуаций в окрестности данного узла, атом может уйти на расстояние порядка и больше межатомного. Если атом остался в пределах ЗНР и возвращается к оставленной им вакансии, то это возбуждение похоже на колебание вблизи узла, но амплитуда его настолько велика, что описывать движение такого междоузельного атома в терминах ангармонической поправки, конечно, лишено смысла. Если же энергия локального возбуждения превышает порог образования НП, но меньше необходимой, чтобы выйти за пределы ЗНР и образовать ПФ с независимыми i и v , то возникает короткоживу-

щая неустойчивая пара. Таким образом, НП является особым типом дефектов решетки, промежуточным между гармоническим колебанием и ПФ.

Ниже обсудим следствия присутствия неустойчивой пары и данные экспериментов, подтверждающих их определяющую роль во многих равновесных свойствах кристаллов.

4. Равновесные неустойчивые пары и физические свойства кристаллов

4.1. Одно из принципиальных отличий НП от других равновесных дефектов, ПФ или вакансий Шоттки (ВШ), состоит в том, что НП невозможно закалить. В самом деле, в отличие от ПФ и ВШ время жизни НП очень коротко и не зависит от температуры, а междоузельный атом и вакансия данной неустойчивой пары рекомбинируют именно друг с другом. Поэтому в кристаллах, где преобладающим типом дефектов являются НП, быстрая закалка должна оставлять все свойства неизменными. Это было продемонстрировано на примере полупроводников In_2Te_3 и Ga_2Te_3 с рыхлой кристаллической решеткой [3,15], в которых, как показали исследования самых разнообразных физических свойств (см. ниже), именно НП являются основным типом равновесных дефектов. В [15] сделаны тщательные оценки возможности ухода дефектов на стоки и показано, что при имевших место скоростях закалки (не менее 100 К/с) уход на стоки составляет меньше 1% дефектов, если бы они были долгоживущими. В [15] в одинаковых условиях проводили контрольные эксперименты по закалке других полупроводников (Ge, CdTe, ZnSe), в которых преобладающими равновесными дефектами являются вакансии Шоттки. Закалка этих веществ приводила к радикальным изменениям всех измерявшихся параметров в полном соответствии с известными литературными данными.

Крафтмахер [16] обратил внимание на то, что закалка большинства металлов, приводящая, как известно, к замораживанию дефектов, обнаруживает парадоксальный факт: концентрация замороженных дефектов оказывается на несколько порядков меньше, чем равновесная, относящаяся к высокой температуре, от которой закалка производилась. Крафтмахер разработал уникальную модуляционную технику определения концентрации равновесных дефектов при предплавильных температурах и надежно показал, что указанное различие является общим эффектом для металлов. В [16] приводятся также данные о большом

несоответствии теплоемкости и запасенной энтропии при закалке. Тот же эффект.

Представляется, что незакаливаемость дефектов есть прямое следствие того, что значительная часть равновесных дефектов представляет собою НП (см. подробный анализ в [17,18]).

4.2. Как известно, в области температур, где равновесные концентрации любых точечных дефектов (ПФ, ВШ и НП) достаточно велики, становится существенным вклад их образования в теплоемкость [16,19]. Используя модель [3,4,8,13], описывающую сосуществование всех трех типов дефектов, удается интерпретировать этот эффект, имея в виду, что именно при высоких температурах включаются в общую игру НП и ПФ, энергии образования которых больше, чем у вакансий Шоттки, наиболее распространенных в металлах при более низких температурах. Еще один парадокс в термических свойствах металлов, отмеченный в [16,19]. Определения концентрации дефектов из dilatометрических измерений и по теплоемкости именно в равновесных условиях при высокой температуре не согласуются между собой. Крафтмахер в [16] продемонстрировал, что эти различия указывают на присутствие междоузельников. Как мы видели выше, несмотря на короткие времена жизни НП, релаксация решетки вблизи v и i успевает произойти, и поэтому в рентгенографических экспериментах постоянная решетки определяется разностью эффектов от i и v . Модель НП, таким образом, позволяет устранить и этот парадокс в высокотемпературной физике металлов [17,18].

4.3. Наконец, диффузия. Разумеется, НП не могут вносить вклад в перенос массы непосредственно, поскольку умирают в той же точке, где родились. Между тем их участие в диффузионном акте может быть определяющим. Элементарный акт диффузии в случае долгоживущих ВШ, например, состоит в том, что «меченый» атом «дожидается», когда уже образовавшаяся вакансия мигрирует в соседнюю с указанным атомом позицию, и тогда последний с некой вероятностью перескочит в нее. Поэтому энергия активации диффузии по вакансиям складывается из двух составляющих: энергии образования v и энергии ее миграции. Иначе обстоит дело в случае НП: меченый атом «ждет», когда вблизи него, на расстоянии, меньшем ЗН этого атома и вакансии, образуется НП. Тогда в конкуренции с i , принадлежащем этой НП, атом получает шанс перепрыгнуть в вакансию. Этот механизм диффузии, предложенный в 1974 г. [20], исключает миграцию, и поэтому энергия активации диффузии в кристаллах,

где преобладают НП, должна совпадать с энергией их образования и не зависеть от характеристик диффундирующего дефекта. Исследования полупроводников типа In_2Te_3 , где НП — преобладающий тип равновесных дефектов, показали, что энергия активации самодиффузии и гетеродиффузии в них всегда одна и та же [21]. Позднее похожие механизмы диффузии предложены в работах [22,23], авторы которых также были вынуждены предположить неустойчивость ПФ.

Об аномалиях в температурных зависимостях коэффициентов самодиффузии в металлах, также обсуждающихся в блестящем обзоре Крафтмахера [16]. Оказывается, что во многих металлах при высокой температуре энергия активации диффузии резко возрастает без каких-либо фазовых переходов, причем энергия активации диффузии может превосходить энтальпию образования дефектов, определенную из температурного коэффициента теплоемкости, в два и даже в три раза.

Этот удивительный факт также удается непротиворечиво интерпретировать на основе модели НП. Действительно, при увеличении температуры увеличивается концентрация как ВШ, так и НП и, следовательно, растет вероятность встреч, пропорциональная произведению их концентраций. Если встреча состоялась, то междуузельник, принадлежащий НП, может перескочить в ВШ. Коэффициент диффузии в этом случае

$$D \sim \exp [(E_{\text{Sh}} - E_{\text{UP}})/kT], \quad (9)$$

т.е. энергия активации диффузии при высокой температуре является суммой энергий образования ВШ и НП. Совместная обработка данных о температурных зависимостях теплоемкости и коэффициентов диффузии показывает достаточно удовлетворительную согласованность [17,18].

Таким образом, на основе модели неустойчивых пар удается описать много явлений, связанных с равновесной концентрацией дефектов в кристаллах.

5. Неустойчивые дефекты в радиационной физике кристаллов

5.1. Как мы видели, в равновесных свойствах кристаллов проявляют себя все три типа точечных дефектов: вакансии Шоттки, пары Френкеля и неустойчивые пары. Наиболее низкой энергией образования из всех равновесных дефектов обладают ВШ, и приходилось доказывать, что ПФ и НП могут преобладать при выполнении определенных условий. При радиационных нарушениях решетки все наоборот. Первичными дефектами

являются именно ПФ и родственные им по происхождению НП. Действительно, атакующая частица высокой энергии, передавая энергию и импульс атому решетки и выбивая последний из своего узла, с необходимостью создает v и i в равных количествах (см. [24]). Даже если образование дефектов есть вторичный результат распада оптического возбуждения атома (подпороговые эффекты), что осуществляется, главным образом, в ионных и кристаллах, тоже возникает именно пара i и v [25]. Зоны неустойчивости оказываются определяющими в кинетике накопления радиационных дефектов: ЗНР — это сечение рекомбинации радиационных дефектов (РД) [3,5,24]).

Один из основных параметров в радиационной физике кристаллов — порог Зейтца E_S , величина порядка 20–30 эВ. Это энергия первично выбитого атома (ПВА), достаточная для того, чтобы он занял устойчивую позицию в междуузлии. Долгое время считалось, что это позиция в ближней координационной сфере. Обнаружение ЗН привело к необходимости изменить интерпретацию E_S : это энергия ПВА, необходимая для того, чтобы последний вышел за пределы ЗНР, поскольку в противном случае i рекомбинирует с v безактивно [3,24].

Наиболее простое кинетическое уравнение, описывающее процесс накопления точечных дефектов под действием ионизирующего излучения с учетом числа позиций f междуузельников в пределах ЗНР и факта равенства вводимых радиацией концентраций i и v [24], имеет вид

$$dC_d/dt = f[1 - \omega_0 C_d], \quad (10)$$

где ω_0 — объем ЗНР, C_d — число дефектов, вводимых единичной дозой потока дефектообразующих частиц.

Решение (10)

$$C_d = \omega_0^{-1} [1 - \exp(-\omega_0 t)] \quad (11)$$

показывает, что при возрастании ω_0 и темп накопления дефектов, и их предельная концентрация

$$C_{\text{sat}} = 1/\omega_0 \quad (12)$$

убывают. (В уравнениях (10)–(14) концентрации — число частиц в единице объема.)

Так обстоит дело при облучении частицами с малой массой и/или с не очень высокой энергией, тогда ПВА получает энергию, лишь ненамного превышающую E_S . В этом случае образуются только точечные дефекты, и смысл уравнения (10) заключается в том, что скорость накопления дефектов пропорциональна тому объему кристал-

ла, который остается свободным от ЗНР тех вакансий, которые уже накоплены в данный момент. Насыщение наступает, когда ЗНР накопленных v перекрывают весь объем кристалла. (Ниже мы упомянем ситуации, когда НП, инициированные облучением, могут стабилизироваться в значительно более высоких концентрациях.)

5.2. Один из главных способов экспериментального определения объема ЗНР связан именно с обработкой данных с использованием уравнений (10) и (11). Накоплено огромное количество данных о размерах ЗН. Характерные радиусы ЗНР в металлах оказываются нередко порядка десятка и даже полутора десятков атомных размеров [3,5,27,28]. Между тем, как мы видели, ЗНР в металлах определяются исключительно упругими взаимодействиями $v-i$, и столь большие значения размеров ЗН нельзя описать с помощью (2). Их удастся количественно интерпретировать, если учесть не только упругое притяжение $v-i$, но и потенциал упругого отталкивания одноименных дефектов $i-i$ и $v-v$ [10,11]. Учет зон абсолютного вытеснения ЗНВ необходим для объяснения того обстоятельства, что эффективный объем кристалла, свободный для локализации дефектов, генерируемых облучением, должен быть уменьшен на ту долю объема, где дефекты не могут сосуществовать не только в силу рекомбинации, но и вследствие вытеснения. Два междоузельника, например, выталкивают друг друга из ЗНВ в ЗНР вакансий, притяжение которых приводит к взаимному уничтожению обоих партнеров: v и i . А вытолкнувший своего собрата междоузельник остается жить, пока другой не вытолкнет его.

Обобщение линейного уравнения Томпсона (10) с учетом отталкивания одноименных дефектов дает концентрацию насыщения

$$C_{\text{sat}} = 1/(\omega_0 + \omega_1), \quad (13)$$

где ω_1 — объем ЗНВ междоузельников.

Поскольку i вносит обычно значительно большие упругие напряжения, чем v , вклад взаимодействий $i-i$ превышает прямое действие ЗНР [10]. Томпсон [24] показал, что общий вид зависимостей концентрации накопленных дефектов от дозы облучения остается формально таким же и в случае облучения кристалла тяжелыми частицами высоких энергий (быстрыми нейтронами, протонами, ионами, сильно релятивистскими электронами), которые образуют не только уединенные пары $v-i$, но и каскады атомных соударений с множественным рождением таких пар. Выражения (10)–(13) описывают, вообще говоря, весьма

совершенный кристалл с настолько малым количеством дислокаций, границ зерен и блоков, когда уходом точечных дефектов на эти стоки можно пренебречь. Собственно, это низкотемпературный предел, когда термически стимулированная миграция дефектов (диффузия) не учитывается, но и с ее учетом очевидно, что чем больше ЗНР и ЗНВ, тем меньше концентрация насыщения C_{sat} , характеризующая радиационную стойкость кристаллов. Чем больше ω_0 и ω_1 , учитывающие ЗНР и ЗНВ, тем меньше C_{sat} , тем меньше дефектов решетки, которым удастся выжить после воздействия ионизирующих излучений.

Важнейшая характеристика кристаллов — их радиационная стойкость (РС) — существенно определяется именно размерами ЗНР и ЗНВ.

6. Радиационная стойкость: эксперименты и критерии

Радиационная стойкость материалов исключительно важна в эпоху атомной энергетики и космических полетов. Поэтому необходимо создание таких материалов, которые, подвергаясь действию огромных потоков ионизирующих излучений, сохраняют свои эксплуатационные параметры как функциональные, так и защитные. Возможно ли это принципиально? Нужно только найти способ обеспечить самозалечивание дефектов.

6.1. Как мы видели, РС определяется размерами ЗН. Как изменится РС, если в кристалл до облучения введены вакансии, каждая из которых образует свою ЗНР для i ? Кинетическое уравнение (10) для концентрации радиационных дефектов (РД) принимает вид [29]

$$dC_d/dt = [1 - \omega_0(C_{v0} + C_d)] C_i, \quad (14)$$

где C_{v0} — концентрация дорадиационных вакансий.

Из (14) ясно, что при увеличении C_{v0} значение C_{sat} уменьшается. Это следствие рекомбинации i из радиационно возбужденных пар с заранее имеющимися вакансиями. Физический смысл (14): введенные радиацией i могут рекомбинировать с имеющимися в образце структурными v , что приводит к аннигиляции этих частиц, так что вакансии, введенная облучением, замещает исходную, а их полная концентрация сохраняется такой же, вакансии просто меняются местами.

Есть несколько классов металлических сплавов, в которых содержание вакансий определяется составом сплава. Например, это сплавы

Юм-Розери, концентрация равновесных вакансий C_{v0} в которых определяется соотношением концентраций электронов с заполнением состояний в зонах Бриллюэна в соответствующем сплаве (сплавы в системах Ni–Al, Ni–In, Ni–Sn и др.). В этих сплавах содержание C_{v0} не зависит от температурных воздействий, и поэтому такие сплавы могут послужить основой для РС металлических конструкций: коагуляция дефектов и свеллинг, казалось бы, устраняются, если ЗНР имеющих структурных вакансий покрывают весь объем кристалла — рекомбинационные процессы проходят неизмеримо быстрее, чем диффузионные. Оценки показывают, что достаточно 0,1 % дорадиационных вакансий, чтобы РД вообще не накапливались, их самозалечивание практически полное [29].

Уравнение (14) описывает процессы при пространственно однородном введении точечных РД, каскадные нарушения тяжелыми частицами ослабляют привлекательность этой идеи. Но, кажется, путь перспективен для разработки конструкционных металлов, тем более что ЗНР оказываются существенными и в каскадных нарушениях (см. ниже).

Упомянем здесь исключительно важное обстоятельство, которое относится ко всем явлениям радиационных нарушений в кристаллах. Уравнения (10)–(14) описывают накопление тех i , которые после возбуждения преодолели порог Зейтца, т.е. *вышли* за пределы ЗНР. На самом деле огромная часть ПВА, получивших энергию, меньшую E_S , *остается* в пределах ЗНР и рекомбинирует с оставленными именно ими вакансиями с вероятностью, равной единице, за времена порядка 10^{-10} с. Их доля зависит от энергии ПВА и размеров ЗНР. При любых обстоятельствах, чем больше ЗНР, тем выше РС кристалла как за счет мгновенной рекомбинации, так и за счет более длительных процессов, которые описывают уравнениями типа (10) и (14), например, поведение тех ПВА, которые вышли за пределы ЗНР.

Поведение ПВА, оставшихся в пределах ЗНР, которые рекомбинируют со своими v и возвращают полученную ими энергию кристаллу, изучено в [30] на основе модели НП [3,13]: Инденбом [30] предположил, что энергия, выделяющаяся при рекомбинации i и v , становится источником коротковолновых фононов, стимулирующих отжиг РД.

Можно ли обеспечить РС полупроводников и диэлектриков, свойства которых неизмеримо более чувствительны к действию радиации? В отличие от рассмотренных выше металлов, в которых исходные v неупорядочены, обмен местами разных атомов или ионов в неметаллических соедине-

ниях либо вообще исключен, либо создает дефекты, радикально изменяющие все физические характеристики. Казалось бы, задача отыскать радиационно стойкие полупроводники безнадежна.

6.2. Между тем еще в 1969 г. (первые открытые публикации [13,31–33]) было обнаружено, что полупроводники типа In_2Te_3 обладают поразительно большой РС как по отношению к гамма-облучению, создающему только точечные РД, так и к действию потоков быстрых нейтронов реактора и сильно релятивистских электронов с энергиями до 300 МэВ. В последующие годы это явление было исследовано всесторонне. Было показано, что электропроводность таких полупроводников, ее температурная зависимость, оптическое поглощение в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях, спектры фотопроводимости, времена жизни фотовозбужденных носителей заряда, термоэдс, термостимулированная проводимость и механические свойства практически не претерпевают изменений после воздействия потоков быстрых нейтронов вплоть до дозы 10^{18} см⁻² и потоков электронов с энергией до 300 МэВ и дозой до 10^{17} см⁻². (Указанные потоки — это то, чего удалось достичь в экспериментах, но никак не обозначение доз, которые являются предельными для РС этих полупроводников!) И облучения, и измерения проводили в температурном интервале от 80 до 300 К. Были проведены также измерения непосредственно в канале ядерного реактора. Стабильность всех параметров полупроводников типа In_2Te_3 подтверждена во всех экспериментах: радиационные дефекты не накапливаются или почти не накапливаются в процессе облучения.

«Эффекты отсутствия» требуют особой экспериментальной «гигиены» для их установления. Поэтому во всех экспериментах с указанными кристаллами одновременно с последними при тех же условиях облучались и исследовались другие, классические полупроводники — CdTe, ZnTe, Ge. Полученные данные, находящиеся в прекрасном согласии с литературными источниками, подтвердили, что классические полупроводники не являются радиационно стойкими и деградируют уже при весьма небольших дозах облучения.

Подробный обзор данных об эффекте РС можно найти в [3,4,26].

6.3. В чем причина столь необычной радиационной стойкости полупроводников In_2Te_3 , Ga_2Te_3 , Ga_2Se_3 ? Она определяется кристаллической структурой этих веществ. Все они имеют решетку сфалерита, такую же, как и полупроводники $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, но с принципиально важной

структурной особенностью: в катионной подрешетке соединений $A_2^{III}B_3^{VI}$ одна треть узлов вакантна. Даже не углубляясь в квантовую химию этих соединений (см. [3]), легко увидеть, что при сохранении одинаковой структуры сфалерита число катионов и число анионов в $A^{II}B^{VI}$ и $A^{II}B^V$ совпадает, а в $A_2^{III}B_3^{VI}$ на каждые три аниона приходится только два катиона. Наличие стехиометрических вакансий (СВ) определяется валентными соотношениями и не зависит от температуры. Казалось бы, если есть огромная концентрация вакансий, все сводится к задаче о металлах с врожденными вакансиями, рассмотренной в п. 6.1. Но не станем торопиться с выводами. Действительно, правдоподобно, что выбитые из своих узлов катионы попадают в СВ, организуют химическую связь, а оставленная вакансия радиационного происхождения становится стехиометрической. Это соответствовало бы только разупорядочению СВ и катионов в катионной подрешетке $A_2^{III}B_3^{VI}$. Это, по-видимому, имеет место в экспериментальной действительности, есть косвенные доказательства этого. Но что происходит с анионными РД? Механизм, рассмотренный в п. 6.1, не может быть использован для интерпретации эффекта аномально высокой РС указанных полупроводниковых соединений. Физика этого явления другая (см. ниже).

6.4. Накопление РД и радиационная стойкость при облучении тяжелыми частицами. Конечно, огромная доля рождающихся РД аннигилирует тотчас же после рождения, это подтверждают результаты работы [34], в которой моделировались повреждения решетки при облучении тяжелыми ионами и одновременно по данным о диффузном рассеянии рентгеновского излучения были получены экспериментальные свидетельства об огромной доле НП, которые аннигилируют за время, не зависящее от температуры. Если бы шла речь только о РС $A_2^{III}B_3^{VI}$ по отношению к облучению гамма-квантами или электронами с энергиями порядка нескольких МэВ, когда переданная ПВА энергия лишь ненамного превышает E_S и образуются только точечные РД, высокая РС полностью объясняется большими величинами ЗНР и неустойчивостью ПФ как катионных, так и анионных, которая действительно наблюдается в этих рыхлых кристаллических структурах (см. разд. 4) в силу довольно больших ЗН в этих кристаллах. Но РС по отношению к быстрым тяжелым частицам, нейтронам, в частности, требует совсем иной интерпретации, конечно, использующей именно наличие ЗНР.

Соударение быстрого нейтрона с ядром атома решетки передает атому энергию E , во много раз превышающую E_S . Простейшая оценка по Кинчину–Пизу (см. [24]) показывает, что число образовавшихся при этом дефектов есть E/E_S . Как было показано в классических работах Линдхарда [24], среднее расстояние между образовавшейся v и ПВА i из-за многократного рассеяния на окружающих атомах решетки оказывается небольшим, в кристаллах меди, например, не более 3–5 Å. Эта величина заведомо меньше радиуса ЗНР, и, казалось бы, все РД могли бы рекомбинировать в момент рождения. Если это было бы так, то с радиационной стойкостью материалов и атомной энергетикой никаких проблем не было бы вовсе. На самом деле ситуация иная. Существует явление фокусировки атомных соударений Силсби (см. [24]). Этот эффект — сугубо классический и восходит к формализованным Кориолисом и Зоммерфельдом правилам игры в бильярд. Если выстроить в линию цепочку бильярдных шаров и ударить еще одним шаром строго вдоль линии, то весь ряд сдвинется на одно межшаровое расстояние, а (почти!) всю энергию и импульс получит последний шар в цепочке. Он и улетит далеко — в соответствии с силой удара. Силсби обнаружил то же самое в атомных цепочках: теряя энергию при продвижении, ПВА может инициировать возникновение междуузельника далеко от того места, где он инициировал фокусировку, оставив в этой точке вакансию. Длина свободного пробега такого возбуждения (краудиона) $L [hkl]$ может составлять до десятка межатомных расстояний (h, k, l — индексы Миллера, обозначающие кристаллографическое направление распространения краудиона). Торренс и Чаддертон [35] показали, что фокусировка возможна и вдоль цепочек из разных атомов, если массы последних не слишком отличаются. Томпсон и Нельсон [24] обнаружили, что эффект Силсби существенно усиливается в решетке за счет фокусирующих «атомных линз», составленных из симметричных атомных треугольников и (реже) квадратов, окружающих данное кристаллографическое направление. Эти линзы не позволяют продвигающемуся краудиону отклониться от линии, по которой он следует, возвращая уклонившиеся атомы на правильный путь. Это — так называемая «дополнительная фокусировка», эффективность которой значительно больше, чем у простой: междуузельник может оказаться на дистанции в несколько десятков межатомных расстояний от места, где находится вакансия, связанная с ним рождением. Нет никаких надежд, что столь удаленные друг

от друга дефекты могут оказаться в пределах ЗНР друг друга и рекомбинировать.

Казалось бы, РС — недостижима...

Но природа обеспечила и обратный эффект, предусмотрев возможность несимметричных, дефокусирующих атомных линз [4,3,36]. Такие линзы имеют место в кристаллических структурах, где есть асимметрия локального окружения — не данного атома, а данного кристаллографического направления в решетке. Поэтому ясно, что кристаллографически анизотропные кристаллы являются более радиационно стойкими, чем изотропные, это подтверждается экспериментально [37]. Асимметрия линз оказывается наиболее сильной в кристаллических структурах, даже изотропных макроскопически, но с локальной асимметрией в ближних «координационных цилиндрах» данного кристаллографического направления (именно цилиндров — в отличие от координационных сфер, поскольку речь идет о явлениях продвижения краудионов). В кристаллах с СВ последние создают исключительно сильную асимметрию линз, когда вместо трех одинаковых атомов в данной линзе один из атомов отсутствует. Такая линза — дефокусирующая: в этом месте продвигающийся краудион разрушается и возникает классический междоузельник i . Такие линзы подавляют фокусировку. Это продемонстрировано в работе [36] с помощью очень упрощенной модификации метода молекулярной динамики. Критерий радиационной стойкости исходно бездефектных монокристаллов [9,3,36] —

$$L_{\langle hkl \rangle} = r_{0 \langle hkl \rangle}, \quad (15)$$

где $L_{\langle hkl \rangle}$ — длина свободного пробега краудиона, $r_{0 \langle hkl \rangle}$ — размер ЗНР в i - v взаимодействии в кристаллографическом направлении $\langle hkl \rangle$. При наличии дефокусирующих линз максимальное удаление i и v — расстояние между этими линзами. В кристаллах типа In_2Te_3 в результате наличия СВ дефокусирующие линзы вдоль основного направления фокусировки $\langle 111 \rangle$ находятся на расстоянии, не превышающем двух межатомных. Очевидно, что в $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ даже фокусированные i остаются в пределах ЗНВ оставленных ими вакансий. В таких решетках дефокусирующие линзы имеются на всех направлениях с низкими индексами Миллера, в которых вообще возможна фокусировка. Есть трехкомпонентные полупроводники, например ZnIn_2Te_4 или $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, которые тоже имеют решетку, близкую к сфалериту, но содержание СВ в них меньше ($1/4$ и $1/6$ от всех катионных узлов соответственно). Авто-

ры [38] показали, что РС таких кристаллов тоже существенно выше, чем у классических полупроводников, без СВ.

Класс кристаллов с рыхлой решеткой, конечно, не исчерпывается полупроводниками с СВ. Есть, в частности, огромное количество оксидов, в структуре которых обнаруживаются такие же дефокусирующие линзы. Если расстояния между ними меньше радиуса ЗНР в любом из возможных направлений фокусировки, то РС таких кристаллов также должна быть очень высокой, тем более что в оксидах диэлектрическая проницаемость меньше, чем у ковалентных полупроводников, и это (см. (1)) приводит к увеличению размеров ЗНР. Экспериментальные данные по облучению ряда веществ в реакторе показали, что именно в таких кристаллах (например, Y_2O_3 и In_2O_3) РС действительно очень высока [36]. Критерий (15) позволил предложить классификацию кристаллов по РС: если дефокусирующие линзы имеются на расстояниях порядка не более 3–4 межатомных во всех кристаллографических направлениях (для кубических кристаллов их три), то РС особенно высока; если дефокусировка отсутствует в одном из трех направлений, то РС ниже; если в двух — еще меньше. Кристаллы, в которых фокусировка вообще не подавлена — наименее радиационно стойкие. Такая классификация и «балл РС» введены в [39]. На основе этой классификации можно подбирать вещества для применения в радиационных технологиях.

Итак, радиационная стойкость кристаллов определяется ЗН и НП.

7. Коллективные эффекты с участием неустойчивых пар

7.1. Начнем с явлений в радиационной физике. При очень больших интенсивностях дефектообразующих излучений короткоживущие НП, взаимодействуя друг с другом, могут создавать долгоживущие дефекты. В самом деле, если пространственная плотность НП-возбуждений настолько высока, что ЗНР перекрываются, могут возникнуть ситуации, когда i из одной НП окажется одновременно в ЗНР другой. Тогда этот междоузельный атом может аннигилировать с вакансией из другой НП, а i от последней, так же как и v от первой, окажутся на расстояниях больших, чем ЗНР. В этом случае из двух НП возникает одна долгоживущая ПФ. Но и возникшие ПФ тоже взаимодействуют с другими РД. В результате с ростом концентрации вводимых радиацией в единицу времени неравновесных ПВА (при однородном их распределении, которое осуществляется,

например, в случае интенсивного гамма-облучения) общая концентрация ПФ все-таки уменьшается, а концентрация НП, которые при закалке не сохраняются, конечно, возрастает, достигая почти постоянной величины при исключительно высоких интенсивностях [40]. Довольно неожиданно: при увеличении интенсивности введения радиационных дефектов вероятность накопления устойчивых РД может уменьшаться. Такое поведение наблюдается и в каскадах РД, которые создаются под действием тяжелых частиц, когда локальная концентрация РД в объеме порядка нескольких сотен атомных объемов грандиозна и возникают коллективные явления, некоторые аспекты физики которых, впрочем, согласуются с описанными выше особенностями кинетики накопления РД при их большой, но однородно распределенной концентрации.

Как было показано еще 40 лет назад (см. [24]) и подтверждено современными исследованиями [34], нарушение решетки после удара тяжелой частицы, когда энергия ПВА во много раз превышает E_S , приводит к неоднородному распределению дефектов: в центре каскада преобладают v , а на периферии распределены избыточные i . Если i и v в РД заряжены, то более высокая концентрация v в центре каскада создает избыточный заряд, так что i на периферии оказываются в электростатическом поле, созданном избыточными v в центре, общий заряд Z которого есть разность зарядов v и i внутри сферы любого радиуса с центром в центре каскада. Легко видеть, что ЗНР любого i в таком поле увеличивается, согласно (1), на множитель \sqrt{Z} . Это размер макрзоны неустойчивости [41]. Ясно, что рекомбинация РД в каскадах стимулирована этим распределением дефектов. Общая картина не изменяется, если каскадные нарушения происходят в металлах или в ковалентных полупроводниках, как Ge и Si, тогда суммарное поле упругих напряжений вокруг ядра каскада создает соответствующую макро-ЗНР по аналогии с (2). Ясно, что этот механизм действует тем сильнее, чем больше обычные ЗНР (1) и (2). Заметим, что такое распределение i и v в каскадах, в центральных областях которых расстояния между i и v заведомо меньше, чем ЗНР, не приводит, однако, к полной аннигиляции отчасти именно потому, что количества i и v не равны. Это ограничивает РС даже тех кристаллов, которые удовлетворяют критерию (15). Значительно более сильное ограничение — вероятность формирования в центре каскада аморфных областей и новых кристаллических фаз, имеющих равновесные аналоги или сугубо неравновесных [42,43]. Как показал Бакай [44], даже диаграммы состоя-

ния многокомпонентных сплавов, находящихся под стационарным дефектообразующим облучением, приобретают другие топологические очертания. По-видимому, это эквивалентно введению дополнительной квазитермодинамической степени свободы, соответствующей, например, стационарной концентрации i и v .

Мы обсуждали возможности аннигиляции РД. Но нужно иметь в виду, что действуют и механизмы стабилизации неустойчивых РД. Это упомянутое выше перекрытие ЗНР, образование метастабильных состояний электронов с участием НП, а также образование комплексов компонентов НП с примесями [27,34,40].

Образование метастабильных фаз и аморфизация в центре каскадов, так же как и перечисленные выше явления стабилизации неустойчивых РД, препятствуют РС, так что надежды относительно перспектив радиационной стойкости материалов, даже тех из них, кристаллическая структура которых стимулирует РС, нужно сбалансировать этими факторами. Тем не менее определенные пути в направлении создания и отбора веществ с повышенной РС представляются достаточно определенными.

7.2. Коллективные взаимодействия НП определяют эффекты в суперионных кристаллах. Явление суперионной (СИ) проводимости состоит в том, что в ряде неметаллических кристаллов, представляющих обширный класс веществ, называемых твердыми электролитами или суперионными кристаллами (СИК), происходит фазовый переход, при котором ионная проводимость скачком возрастает на несколько порядков, достигая иногда значений до $1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, при этом энергия активации проводимости резко уменьшается. В фундаментальном обзоре [45] представлены и экспериментальная физика, и теоретические модели СИК. В конечном счете, любая модель ионной проводимости опирается на представления о подвижных междоузельниках, происходящих от ПФ. Теории, основанные на идее взаимодействия ПФ и объясняющие многие эффекты в СИК (в частности, сохранение почти неизменной одной из подрешеток, в то время как в другой происходит разупорядочение), наталкиваются, однако, на существенные противоречия. Действительно, ПФ и их взаимодействия принципиально изотропны. Между тем эксперименты показывают, что дефекты, ответственные за суперионный фазовый переход имеют пространственную ориентацию. Обнаружена, в частности, сильная зависимость температуры фазового перехода ФП от внешнего электрического поля, в ряде СИК име-

ет место не только фазовый переход в суперионное состояние, но еще и в сегнетоэлектрическое состояние. Обнаружены СИ домены (см. [45–49]). В отличие от пар Френкеля НП непременно анизотропны, в ионных кристаллах это выражается в образовании короткоживущих диполей. Обнаруженные домены оказались короткоживущими, а время их жизни составляет 10^{-11} с, что совпадает с оценкой времени жизни НП в ионных кристаллах, приведенной в начале статьи.

Анизотропия возбуждений обнаруживается, в частности, при исследовании ЯМР и рассеяния нейтронов: ионы очень редко удаляются на большие расстояния от своих регулярных позиций в решетке, большинство из них совершают колебания с очень большой амплитудой, но именно вблизи «своего» узла. В работах [50,51] исследовано микроволновое поглощение ряда СИК и показано, «что ионы выпрыгивают и тотчас же возвращаются назад», время жизни этих возбуждений решетки составляет величину порядка $5 \cdot 10^{-11}$ с, что также точно соответствует времени жизни НП.

Забегая немного вперед, укажем, что излагаемая ниже теория СИ состояния, основанная на модели НП, удачно описывает не только времена жизни, но и особенности спектров поглощения СИК в далекой инфракрасной и микроволновой областях [52]. Нужно упомянуть интересную работу [53], где удалось удачно описать диэлектрические особенности СИК, но без учета ЗН не удается описать ряд других явлений.

Вот основная идея теории СИК на основе модели НП [52]. Неустойчивые пары в ионном кристалле — это короткоживущий диполь. Эти диполи рождаются независимо и ориентированы в решетке хаотически. Вероятны флуктуации, когда возникает некоторое локальное преобладание параллельной ориентации короткоживущих диполей. В этой области возникает среднее электрическое поле, стимулирующее образование новых НП с той же ориентацией диполей. Легко видеть, что достаточно преобладания только проекций дипольных моментов НП на некое направление, так что одномерная модель оказывается адекватной. Приближение среднего поля дает следующее выражение для энергии образования индивидуальной НП в коллективном поле всех других НП, представляющих собою динамические (а не статические) диполи:

$$E(x_1, x_2)E_{UP} = (x_1 - x_2)^2. \quad (16)$$

Ясно, что в зависимости от величины второго члена в (16) энергия образования НП может существенно уменьшиться. В (16) — суммарное поле в случае, если бы все диполи образовались и были ориентированы в каждой ячейке решетки; x_1 и x_2 — относительное число проекций динамических диполей, ориентированных в противоположных направлениях; $(x_1 + x_2)$ — общая концентрация НП; $(x_1 - x_2)$ характеризует преобладание одной из двух ориентаций, что и является причиной возникновения суммарного поля всех имеющихся НП диполей и уменьшения энергии образования каждой НП с традиционной ориентацией — вдоль общего поля. Происхождение нелинейного члена в (16) данной НП следующее: величина самосогласованного поля растет при увеличении доли ориентированных НП, но и рождение «правильно» ориентированных НП стимулировано этим коллективно определенным полем. При коллективном взаимодействии традиционная ориентация, как и следовало ожидать, термодинамически более выгодна, даже если пары неустойчивы. $Z = (x_1 - x_2) / (x_1 + x_2)$ — безразмерный параметр ориентационного порядка неустойчивых диполей, характеризующий преобладание параллельной ориентации. Минимизация свободной энергии по общей концентрации НП и по Z дает уравнения для определения равновесных значений НП и Z . Основной параметр совместного решения этих уравнений $2/E_{UP}$ определяет соотношение между энергией НП диполей в самосогласованном поле и энергией их образования без такового. В области $0 < Z < 2$ теория предсказывает два возможных фазовых перехода, один из них — непременно второго рода. Более высокотемпературный переход может не осуществиться в действительности, если раньше наступит плавление кристалла. Общие закономерности фазовых переходов в СИК демонстрируют именно такое поведение (см. [45]). Довольно необычный результат [52]: при низких температурах параметр порядка $Z = 0$ (отсутствуют объекты упорядочения, поскольку их концентрация активируется термически), при повышении температуры концентрация взаимодействующих частиц возрастает, возникает их упорядочение, связанное с преобладанием потенциальной энергии взаимодействия над кинетической ($Z > 0$), но при еще более высокой температуре, когда средняя энергия колебаний решетки становится больше, чем средняя энергия взаимодействия, упорядочение подавляется и снова $Z = 0$. Подобный по физическому смыслу результат получил Фрейман с соавторами [54] при исследовании ориентационных степеней свободы в молекулярных

кристаллах. Теория [52] позволяет получить интерпретацию и фазового перехода супер-ионик—сегнетоэлектрик: такой переход происходит, когда взаимодействие НП в их самосогласованном поле достаточно сильное по сравнению с энергией образования НП (2). При этом НП становятся стабильными упорядоченными диполями. В [52] построена диаграмма состояний систем, в которых осуществляются как переходы диэлектрик—СИК (с возможными двумя или одним РТ), так и переходы СИК—сегнетоэлектрик. Итак, фазовый переход в СИ состояние определяется НП и их взаимодействием.

Но высокая ионная проводимость, наиболее яркое свойство СИК, определяется переносом не только заряда, но и массы, и она не может быть обусловлена НП, поскольку, как мы установили, НП умирают там же, где родились, не успевая мигрировать за свое короткое время жизни.

Носители заряда в СИК — свободные междоузельники, т.е. компоненты пар Френкеля, которые, как мы видели, при малых концентрациях сосуществуют, но статистически конкурируют с НП. При больших концентрациях НП эти короткоживущие диполи в поле изолированных i и v оказываются ориентированными и понижают энергию изолированных междоузельника и вакансии. Это своего рода сольватация, например, как у ионов в воде. Таким образом, рост концентрации НП приводит к уменьшению энергии активации образования, т.е. к росту концентрации ПФ, что является одной из главных отличительных черт СИК [45,52].

Обсудим подвижность междоузельных атомов в СИК. Длина свободного пробега i определяется их аннигиляцией при встречах с v , принадлежащих как ПФ, так и НП. И в том, и другом случае сечение процесса одно и то же — размеры ЗНР (1). Классическая модель Друде с использованием приведенных выше соображений позволила удачно описать не только температурные зависимости проводимости СИК, но и получить абсолютное значение максимально высокой проводимости, обнаруженной в СИК экспериментально, что, по-видимому, близко к теоретическому пределу (порядка $1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Впрочем, модель можно и уточнить, учитывая взаимодействие междоузельников друг с другом с сечением рассеяния, равным размерам ЗНВ.

Итак, модель НП позволяет дать непротиворечивую и количественную интерпретацию многочисленным явлениям в физике кристаллов.

8. Неустойчивые дефекты и материалы для техники

8.1. В разд. 6.1 было показано, что идеология НП позволяет предложить критерий для выбора таких металлических сплавов, которые обладают исключительно высоким радиационным ресурсом — это сплавы со структурными вакансиями. Конечно, нужно иметь в виду, что их пластические параметры намного хуже, они более хрупки по сравнению с конструкционными материалами, используемыми в современных реакторах. Но их преимущество в том, что эксплуатационные параметры должны изменяться существенно меньше, чем у других металлов под действием таких же потоков частиц. Представляется, что применение разработанного Бакаем [44] метода построения диаграмм состояния многокомпонентных систем, находящихся под ионизирующим облучением, к таким сплавам может дать реалистический прогноз для их использования при учете резкого уменьшения генерации устойчивых ПФ. Вполне вероятно, что именно сплавы со структурными вакансиями составят будущее конструкционных материалов ядерных реакторов. Можно надеяться, что учет ЗН, связанных с дислокациями, даст предпосылки для микроскопической теории стоков точечных дефектов.

8.2. В разд. 6.2–6.4 был сформулирован критерий для выбора полупроводников и диэлектриков с большим радиационным ресурсом. Это рыхлые кристаллические структуры с достаточно большими ЗНР и подавленной фокусировкой атомных соударений. Кристаллографический критерий (15) позволяет уже без всяких расчетов осуществлять отбор кристаллических материалов с повышенной РС. С диэлектриками все ясно (Y_2O_3 , In_2O_3 и др.), конечно, с учетом ограничений разд. 7.1.

Показано, что полупроводники типа In_2Te_3 , кристаллическая структура которых, как мы видели, удовлетворяет критерию (15) и исключительно высокая РС которых всесторонне подтверждена экспериментально, могут быть использованы как детекторы столь больших интенсивностей и доз излучений частиц высоких энергий [3], что совершенно исключено при применении классических полупроводников. Можно ли создать радиационно стойкую электронику на основе In_2Te_3 и родственных по структуре полупроводниковых соединений? Оказывается, не так просто. Дело в том, что полупроводники типа In_2Te_3 обладают еще одним необычным свойством: их электронные параметры, в отличие от других полупроводников, практически не зависят от содержания примесей. Это тоже следствие наличия

структурных вакансий. Выяснилось, что примеси локализируются в структурных вакансиях, пребывая в неионизованном, атомарном состоянии [3]. Поэтому влиять на электронные свойства таких полупроводников с помощью легирования невозможно: они остаются собственными при любом легировании. Как же сделать активные элементы электроники (диоды и транзисторы) с высокой РС? В [55] теоретически показано, что гетероструктуры на основе двух собственных полупроводников обладают выраженной нелинейностью вольт-амперной характеристики, а с помощью определенных физико-конструкторских ухищрений можно создать и транзистор. Оценки [55] показывают, что и коэффициент выпрямления, и коэффициент усиления в гетероструктурах на основе собственных полупроводников типа In_2Te_3 уступают всем рабочим элементам такого рода на основе классических полупроводников. Только одно преимущество: приборы на их основе могут устойчиво работать и в ядерном реакторе, и в хранилищах радиоактивных отходов, и в долгих командировках в открытый космос. Радиационно стойкая электроника будет более грубой, но зато и более надежной.

8.3. В предыдущих пунктах этого раздела обсуждались технические возможности нетрадиционных кристаллических материалов, отбираемых только по свойству исключительно высоких РС. Между тем важна и другая техническая задача: отыскать РС кристаллы из тех, что уже зарекомендовали свою практическую значимость. Пусть не с рекордной РС, но достаточно высокой для конкретных применений. В [4] описаны очень эффективные сцинтилляторы на основе ZnSe , изовалентно легированных теллуrom, который замещает Se в анионной подрешетке. Было показано, что центры, ответственные за люминесценцию, представляют собою комплексы: Te в позиции замещения с вакансией цинка в ближней координационной сфере (дублет) и дублет с присоединенным к нему междуузельным ионом Zn (триплет). Экситонная люминесценция в чистом виде неизмеримо слабее свечения на примесных комплексах — в полном соответствии с тем, что показали Броуде, Еременко и Рашба в 50-х годах [57]. Конечно, сегодня удастся определить детально, какие дефекты и комплексы дефектов ответственны за люминесценцию [56], как увеличить равновесное содержание триплетов, наиболее выигрышных в отношении сцинтилляционных параметров [56,58], установить, какие из $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ лучше других сохраняют параметры под ионизирующим облучением в соответствии с

общими построениями модели НП [11]. Так или иначе, идеи 50-х годов сегодня не устарели.

Мне доставляет удовольствие подчеркнуть это в связи с юбилеем профессора В. В. Еременко.

9. Выводы

— В кристаллах существуют неустойчивые пары: вакансия–атом в междоузлии, представляющие собою третий тип равновесных дефектов в твердых телах наряду с дефектами Шоттки и парами Френкеля. Неустойчивые пары определяют особенности теплоемкости и диффузии, аномалии в соотношении концентраций дефектов в равновесии и при закалке, особенно от предплавильных температур. В равновесии НП проявляются, главным образом, в области температур, близких к плавлению.

— Равновесная концентрация НП определяется зонами неустойчивости взаимодействующих дефектов. Зоны неустойчивости имеют место во всех без исключения телах от кристаллов до тугоплавких металлов не только при взаимодействии точечных, но в равной мере и любых других дефектов решетки.

— Зоны неустойчивости определяют поведение кристаллов под действием излучений высоких энергий: чем больше ЗН, тем выше радиационная стойкость материала. Сформулирован кристаллографический критерий РС и ограничения его применимости.

— Обозначены возможности использования следствий моделей ЗН и НП в физике и технике.

Работа выполнена благодаря грантам INTAS и Министерства образования и науки Украины.

Автор искренне благодарен обеим организациям и И. В. Синельник за помощь в оформлении статьи.

1. J. B. Gibson, A. M. Goland, M. Milgram, and G. H. Vineyard, *Phys. Rev.* **120**, 1229 (1960).
2. Я. И. Френкель, *Собрание избранных трудов*, т. 2, Изд-во. АН СССР, Москва–Ленинград (1958).
3. V. M. Koshkin and Yu. N. Dmitriev, in: *Chemistry and Physics of Compounds with Loose Crystal Structure, ser. Chemistry Reviews*, M. E. Vol'pin (ed.), 19/2, Harwood acad. publishers, Switzerland (1994).
4. V. M. Koshkin, *Mol. Phys. Rep.* **23**, 24 (1999).
5. В. Ф. Зеленский, И. М. Неклюдов, Т. П. Черняева, *Радиационные дефекты и набухание металлов*, Наукова Думка, Киев (1988).
6. В. М. Кошкин, Ю. Р. Забродский, *ФТТ* **16**, 3480 (1974).
7. А. М. Косевич, *Основы механики кристаллической решетки*, Наука, Москва (1972).

8. В. М. Кошкин, Б. И. Минков, Л. П. Гальчинецкий, В. Н. Кулик, *ФТТ* **15**, 128 (1973).
9. Б. Л. Оксенгендлер, в кн.: *Физические свойства облученного кремния*, Изд-во ФАН, Ташкент (1987), с. 6.
10. V. M. Koshkin, A. L. Zazunov, V. D. Ryzhikov, L. P. Galchinezki, and N. G. Starzhiskii, *Functional Mater.* **8**, 240 (2001).
11. V. M. Koshkin, I. V. Sinelnik, V. D. Ryzhikov, L. P. Galchinezki, and N. G. Starzhinskii, *Functional Mater.* **8**, 552 (2001).
12. В. М. Кошкин, Ю. Р. Забродский, Н. М. Подорожанская, *Вопросы атомной науки и техники*, вып. 3 (11), 21 (1979).
13. В. М. Кошкин, Ю. Р. Забродский, *ДАН СССР* **227**, 1323 (1976).
14. K. Nordlund and R. S. Averbak, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4201 (1998).
15. Ю. Н. Дмитриев, Л. П. Гальчинецкий, В. Н. Кулик, В. М. Кошкин, *ФТТ* **17**, 3685 (1975).
16. Ya. Kraftmakher, *Phys. Rep.* **299**, 79 (1998).
17. V. M. Koshkin, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 841 (1998).
18. V. M. Koshkin, *Mater. Res. Innov.* **3**, 92 (1999).
19. Ya. Kraftmakher, *Philos. Mag.* **A74**, 811 (1996).
20. В. М. Кошкин, В. М. Эккерман, *ФТТ* **16**, 3728 (1974).
21. В. М. Эккерман, Л. П. Гальчинецкий, В. М. Кошкин, *ФТТ* **16**, 1558 (1974).
22. N. V. Doan and Y. Adda, *Philos. Mag.* **A56**, 269 (1986).
23. M. J. Gillan, *J. Phys.* **C19**, 3517 (1986).
24. М. Томпсон, *Дефекты и радиационные повреждения в металлах*, Мир, Москва (1971).
25. М. А. Эланго, *Элементарные неупругие радиационные процессы*, Наука, Москва (1988); E. V. Savchenko, A. N. Ogurtsov, and O. N. Grigorashenko, *Chem. Phys.* **189**, 415 (1994); *Fiz. Tverd. Tela* **40**, 903 (1998).
26. В. М. Кошкин, Ю. Р. Забродский, в кн.: *Моделирование на ЭВМ дефектов в металлах*, Ю. А. Осипьян (ред.), Наука, Ленинград (1990).
27. Ю. И. Гофман, О. Г. Олейник, *Металлы* **3**, 137 (1997).
28. А. Н. Орлов, Ю. В. Трушин, *Энергии точечных дефектов в металлах*, Энергия, Москва (1983).
29. V. M. Koshkin and Yu. N. Dmitriev, *Mater. Res. Innov.* **1**, 97 (1997).
30. В. Л. Инденбом, *Письма в ЖТФ* **5**, 489 (1979).
31. Л. П. Гальчинецкий, В. М. Кошкин, В. М. Кулаков, В. Н. Кулик, М. И. Руденко, П. И. Рябка, У. А. Улманис, В. И. Шаховцов, В. Л. Шиндич, *ФТТ* **14**, 646 (1972).
32. V. M. Koshkin, V. I. Minkov, L. P. Galchinezki, V. N. Kulik, and U. A. Ulmanis, *Solid State Commun.* **13**, 1 (1973).
33. V. M. Koshkin, L. P. Galchinezki, V. N. Kulik, and U. A. Ulmanis, *Radiat. Eff.* **29**, 1 (1976).
34. P. Partyka, Y. Zhong, K. Nordlund, R. S. Averbak, I. Robinson, and P. Ehrhart, *Phys. Rev.* **B64**, 2352 (2001).
35. I. C. Torrens and L. T. Chadderton, *Phys. Rev.* **159**, 671 (1967).
36. В. М. Кошкин, Ю. Н. Дмитриев, Ю. Р. Забродский, Р. А. Тарнопольская, У. А. Улманис, *ФТП* **18**, 1373 (1984).
37. Yu. N. Dmitriev, V. M. Koshkin, and U. A. Ulmanis, *Phys. Status Solidi* **A106**, K7 (1988).
38. Д. В. Ананьина, В. Л. Бакуменко, Г. Г. Грушка, Л. Н. Курбатов, Л. М. Шаляпина, *Изв. АН СССР, сер. Неорган. материалы* **12**, 2074 (1976).
39. V. M. Koshkin and Yu. N. Dmitriev, *Mater. Res. Soc. Proc.* **327**, 381 (1994).
40. Ю. Р. Забродский, В. М. Кошкин, *ФТТ* **18**, 2857 (1976).
41. Я. Е. Гегузин, Ю. Р. Забродский, В. М. Кошкин, *ФТТ* **21**, 1755 (1979).
42. И. М. Лифшиц, М. И. Каганов, Л. В. Танатаров, *Атомная энергия* **6**, 391 (1959).
43. Б. Б. Гуляев, Н. В. Камышанченко, И. М. Неклюдов, А. М. Паршин, Е. И. Прякин, *Структура и свойства сплавов*, Металлургия, Москва (1993).
44. A. S. Vakai, *Mater. Sci. Forum* **97–99**, 307 (1992).
45. Ю. Я. Гуревич, Ю. И. Харкац, *Суперионная проводимость твердых тел*, сер. *Итоги науки*, Изд-во ВИНТИ АН СССР, Москва (1987).
46. R. J. Cava, F. Reidinger, and V. J. Buensch, *Solid State Commun.* **24**, 411 (1977).
47. С. Ю. Стефанович, Л. А. Иванова, А. В. Астафьев, *Ионная и суперионная проводимость в сегнетоэлектриках*, Наука, Москва (1989).
48. В. И. Валюкенас, А. С. Орлюкас, А. П. Сакалас, *ФТТ* **21**, 2449 (1979).
49. K. Funke, J. Klaus, and R. E. Lechner, *Solid State Commun.* **14**, 1021 (1974).
50. K. Funke and H. J. Schneider, *Solid State Ionics* **13**, 335 (1984).
51. А. А. Волков, Ю. Г. Гончаров, Г. В. Козлов, Г. И. Мирзоянц, А. М. Прохоров, *ДАН СССР* **289**, 846 (1986).
52. Ю. Р. Забродский, Ю. Б. Решетняк, В. М. Кошкин, *УФЖ* **35**, 611 (1990); *ФТТ* **32**, 69 (1990); *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **54**, 1207 (1990); *ДАН УССР* **7**, 57 (1990).
53. В. Е. Зильберварг, Н. А. Труфанов, *ФТТ* **27**, 1537 (1988).
54. Yu. A. Freiman, S. M. Tretyak, A. Jezowski, and R. J. Hemley, *J. Low Temp. Phys.* **113**, 723 (1998).
55. Yu. G. Gurevich, I. N. Volovichev, and V. M. Koshkin, *Microelectron. J.* **29**, 535 (1998); *Phys. Status Solidi* **A174**, 221 (1999).
56. *Кристаллы сцинтилляторов и детекторы ионизирующих излучений на их основе*, В. Д. Рыжиков (ред.), Наукова думка, Киев (1998).
57. В. Л. Броуде, В. В. Еременко, Э. И. Рашба, *ДАН СССР* **114**, 520 (1957).

58. V. M. Koshkin, A. Ya. Dulfan, V. D. Ryzhikov, L. P. Galchinezki, and N. G. Starzhinski, *Functional Mater.* **8**, 709 (2001).

Instability zones and short-living defects in physics of crystals

V. M. Koshkin

This is the review of different manifestations of the role of interacting defects instability zones

and of the existence of equilibrium and radiation unstable pairs vacancy–interstitial atom in solid state physics problems. The unstable pairs determine peculiarities of diffusion and a lot of thermal properties of metals, semiconductors and insulators, including superionic crystals as well as the radiation stability of solids.