

# ЭФФЕКТЫ САМООРГАНИЗАЦИИ, ВЫЗВАННЫЕ НАКОПЛЕНИЕМ АНТИСТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ ПОД ОБЛУЧЕНИЕМ

В.В.Михайловский, В.И.Сугаков

НЦ "Институт Ядерных Исследований" НАН Украины, пр.Науки 47, Киев, 03680, Украина, тел. (38 044) 265 39 69, e-mail: vvmih@ukrpack.net

В работе представлены результаты теоретического анализа неустойчивостей стационарного однородного распределения точечных дефектов, которые возникают в упорядоченных бинарных сплавах и бинарных полупроводниках под облучением. Теоретически предсказано возникновение временных и пространственных неустойчивостей (т.е. неустойчивостей по отношению к нестационарному решению и по отношению к неоднородному распределению дефектов). Временные неустойчивости возникают в результате накопления и последующего самоподдерживающегося отжига антиструктурных дефектов. Такие неустойчивости приводят к возникновению автоколебаний концентрации дефектов и температуры образца. Пространственные неустойчивости возникают вследствие упругого взаимодействия между точечными дефектами. Эти неустойчивости приводят к пространственным осцилляциям концентрации антиструктурных дефектов (т.е. осцилляциям состава сплава).

## Введение

За последнее время появилось значительное число работ, посвященных изучению открытых, сильно неравновесных систем. Известно, что в таких системах могут возникать различные эффекты самоорганизации, такие как установление автоколебаний, возникновение разнообразных структур, распространение незатухающих импульсов и тому подобное [1]. Одним из примеров таких систем является кристалл под облучением. Действительно, облучение создаёт дефекты в кристалле, в результате чего концентрация этих дефектов может намного превышать равновесные значения. Мы будем рассматривать эффекты самоорганизации, которые возникают вследствие накопления точечных дефектов в бинарных кристаллах, а именно антиструктурных дефектов.

В упорядоченном бинарном сплаве можно выделить две подрешётки, каждая из которых заселена атомами своего сорта. Среди точечных дефектов в такой системе есть антиструктурные дефекты (атомы, занимающие узел подрешётки другого типа). В частности, антиструктурный дефект возникает при рекомбинации межузельного атома одного типа с вакансией в подрешётке другого типа. Антиструктурные дефекты значительно менее подвижны, чем остальные точечные дефекты, поэтому в бинарном кристалле под облучением их может накопиться значительное число. В работе будет показано, что это может привести к возникновению автоколебаний концентраций дефектов и температуры образца, а также к установлению неоднородного распределения дефектов.

Для описания процессов, проходящих в бинарном сплаве под облучением, используется метод скоростей квазихимических реакций. Рассматриваются следующие точечные дефекты: межузельные атомы обоих типов (их концентрации обозначаются как  $I_A$  и  $I_B$ ), вакансии в подрешётках обоих типов ( $V_a$  и  $V_b$ ) и антиструктурные дефекты (их концентрации обозначаются как  $A_b$  и  $B_a$ ). Для изменения концентраций этих дефектов со временем записана система кинетических уравнений. В уравнениях учтены следующие процессы: создание точечных дефектов облучением, отток дефектов на насыщеные стоки

(такие как поверхность, макроскопические поры, дислокации), рекомбинации межузельных атомов с вакансиями (одинаковых и разных типов) и обратные к ним процессы, переход атомов в вакансию в другой подрешетке, замещение атома межузельным атомом другого типа. Уравнение, описывающее изменение концентрации межузельных атомов типа А в случае однородного распределения дефектов выглядит так:

$$\begin{aligned} \frac{dI_A}{dt} = & K_0 [(A_a + A_b) - z (V_a + V_b)]/2 - K_{IA}^S (I_A - n_{IA}) + \\ & + K_{IA}^A I_A V_a + K_{AI}^A A_a - K_{IB}^A I_A V_b + K_{BI}^A A_b - \\ & - K_{IB}^B I_A V_b + K_{IB}^{BA} I_B A_b + K_{IA}^{BA} I_B A_a - K_{IA}^{AB} I_A B_a. \end{aligned}$$

Остальные уравнения записываются подобным образом. Слагаемое с коэффициентом  $K_0$  описывает создание пар Френкеля облучением, значение  $K_0$  определяет интенсивность облучения. Остальные коэффициенты скоростей реакций можно выразить через коэффициенты диффузии и энергии образования дефектов (см., например, [2]).

В работе были найдены стационарные значения концентраций дефектов при различных значениях температуры и интенсивности облучения. Как и следовало ожидать, при малых температурах стационарные значения концентраций дефектов под облучением значительно превышают равновесные значения. При этом концентрация дефектов растёт с уменьшением температуры, а не уменьшается, как это происходит в равновесии. Также показано, что стационарные значения концентрации антиструктурных дефектов на несколько порядков превышает значения концентрации вакансий и межузельных атомов.

## I. Автоколебания

Из-за накопления большого числа антиструктурных дефектов стационарное решение может оказаться неустойчивым. Действительно, пусть в результате флуктуации концентрация антиструктурных дефектов уменьшится. В результате этого высвободится энергия, потраченная на создание этих дефектов, и, как следствие, температура образца повысится. Это, в свою очередь, приведёт к тому, что процессы отжига антиструктурных де-

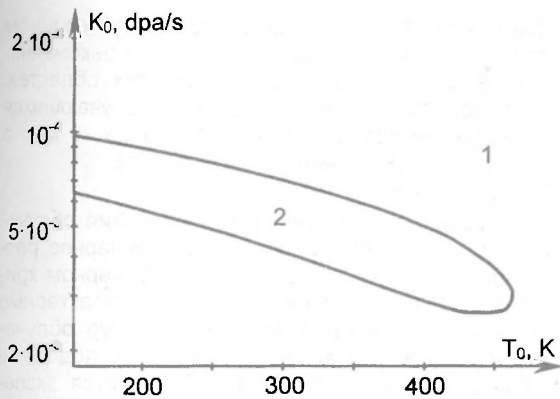


Рис. 1. Область неустойчивости стационарного решения на плоскости интенсивности облучения  $K_0$  и температуры термостата  $T_0$ . В области 1 стационарное решение устойчиво. В области 2 - неустойчиво

фектов ускорятся, а значит, концентрация дефектов уменьшится ещё сильнее. Таким образом, в системе существует положительная обратная связь, и стационарное решение может быть неустойчивым по отношению к возникновению автоколебаний.

Для количественного описания неустойчивости такого типа система кинетических уравнений была дополнена уравнением теплового баланса. В нём были учтены разогрев образца облучением, теплообмен образца с окружающей средой и тепло, выделяющееся при различных реакциях между дефектами.

После этого был проведен линейный анализ устойчивости стационарного решения системы кинетических уравнений и уравнения теплового баланса. Результаты представлены на плоскости интенсивности облучения  $K_0$  и температуры термостата  $T_0$  (см. рис. 1). Кривая делит плоскость на две области. В области 1 стационарное решение устойчиво. В области 2 оно неустойчиво, и в этой области должны развиваться автоколебания. Из качественной картины автоколебаний легко понять предельные случаи на рис. 1. При больших температурах термостата или малых интенсивностях облучения концентрации антиструктурных дефектов слишком мало отличаются от равновесных значений. При малых температурах все термоактивированные процессы происходят слишком медленно, поэтому всё тепло, выделяемое при отжиге дефектов, уходит в термостат. При больших интенсивностях облучения образец слишком сильно разогревается облучением, поэтому кривые загибаются в область меньших температур термостата.

Результаты расчётов показали, что для возникновения автоколебаний лучше подходят кристаллы с большим значением энергии образования антиструктурных дефектов. Таким образом, автоколебания должны возникать преимущественно в бинарных полупроводниках. Были сделаны оценки периода автоколебаний. Сильнее всего на период и на область существования автоколебаний влияет скорость теплообмена образца с термостатом. Характерные значения периода составляют от  $10^2$  до  $10^5$  секунд.

## II. Пространственные осцилляции

Накопление большого числа антиструктурных дефектов в кристалле может привести также к неустойчивости однородного распределения дефектов по отношению к пространственно периодически модулированным флуктуациям (т.е. по отношению к возникновению сверхструктур дефектов). Причина этого эффекта заключается во взаимодействии между дефектами. Действительно, вокруг антиструктурного дефекта, как и вокруг остальных точечных дефектов, создаётся поле упругих смещений атомов. Энергия взаимодействия таких полей описывается известной формулой (см., например, [3]). Это взаимодействие дальнедействующее и имеет сложную угловую зависимость.

Взаимодействие модифицирует диффузию дефектов. Оценки показывают, что наиболее существенным оказывается взаимодействие мобильных межузельных атомов с накопленными антиструктурными дефектами. В частности, если радиус-вектор, соединяющий эти дефекты, направлен вдоль одной из осей кристалла, то эти дефекты притягиваются друг к другу.

При накоплении большого числа антиструктурных дефектов это притяжение может привести к неустойчивости однородного распределения дефектов. Рассмотрим этот процесс качественно. Пусть в результате флуктуации в некой области кристалла концентрация антиструктурных дефектов увеличится. Из-за взаимодействия между дефектами мобильные межузельные атомы будут притягиваться к этой области. Как следствие, в этой области будет проходить больше процессов рекомбинации, чем в случае однородного распределения. А значит, концентрация антиструктурных дефектов будет расти дальше.

Для количественного анализа устойчивости однородного решения система кинетических уравнений была модифицирована на случай неоднородного распределения дефектов. Детально эта процедура описана в [4]. Здесь целесообразно привести только известное слагаемое, описывающее диффузию межузельных атомов при наличии внешнего потенциала:

$$\frac{\partial I_A}{\partial t} = -\text{div} \left[ D_{IA} \left( -\nabla I_A - \nabla \frac{U_{IA}}{k_B T} \right) \right]$$

Аналогично описываются и все остальные процессы. В работе учитывалось только взаимодействие с антиструктурными дефектами. Потенциал записывается как

$$U_{IA}(\mathbf{r}) = \int [U_{IA-A\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')A_\beta(\mathbf{r}') + U_{IA-B\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')B_\alpha(\mathbf{r}')] dV',$$

где  $U_{\alpha\beta}$  - потенциал парного взаимодействия между дефектами типа  $\alpha$  и  $\beta$ . Следует также отметить, что процессы теплопроводности происходят гораздо быстрее, чем процессы диффузии. Поэтому температура считается однородной и в этой части работы.

Затем однородное решение было проверено на устойчивость. Для этого переменные были подставлены в следующем виде:

$$I_A(t) = I_{A0} + \delta I_A \exp(ikr + \lambda t),$$

$I_B, V_a, V_b, A_b,$  и  $B_a$  - аналогично. Здесь  $I_{A0}$  - стационарные значения,  $\delta I_A$  - малые добавки. После

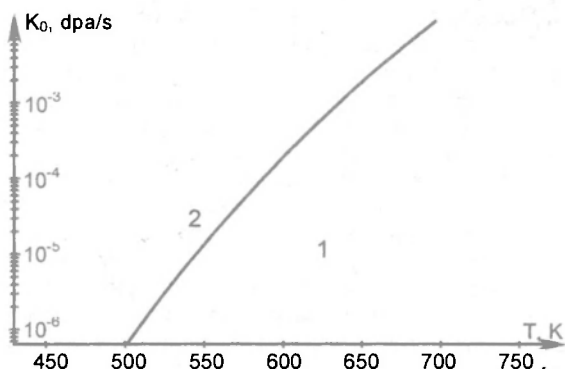


Рис. 2. Область неустойчивости однородного решения на плоскости интенсивности облучения  $K_0$  и температуры образца  $T$ . В области 1 однородное решение устойчиво. В области 2 - неустойчиво

подстановки в уравнение можно определить собственные значения  $\lambda(k)$ . Если действительные части всех  $\lambda(k)$  для всех значений  $k$  отрицательные, то однородное стационарное распределение является устойчивым. Если же у какого-либо значения  $\lambda$  действительная часть положительная, то флуктуации с таким значением  $k$  нарастают со временем, и однородное распределение дефектов не может быть реализовано.

Результаты представлены на рис. 2. Кривая, разделяющая области устойчивости и неустойчивости, почти параллельна линиям постоянной концентрации антиструктурных дефектов. При температурах и интенсивностях облучения, которые соответствуют области 2, в системе должны образоваться пространственные осцилляции концентрации антиструктурных дефектов (т.е. состава сплава).

Расчёты показывают, что образующиеся структуры имеют вид плоскостей, параллельных кристаллическим плоскостям. Следует отметить, что система оказывается неустойчивой только по отношению к флуктуациям с определённым значением периода. При этом она остаётся устойчивой для флуктуаций с малыми  $k$ . Это также имеет простое качественное объяснение: если расстояние между областями с повышенной концентра-

цией антиструктурных дефектов будут слишком велики, то межузельные атомы будут рекомбинировать раньше, чем дойдут до этих областей. Были сделаны оценки периода получающихся структур: он составляет от 100 нм до 10 мкм в зависимости от параметров кристалла.

### Заключение

В работе были определены условия облучения, при которых однородное стационарное распределение точечных дефектов в бинарном кристалле оказывается неустойчивым. Характерные значения интенсивностей и температур облучения совпадают с теми, при которых подобные эффекты самоорганизации наблюдаются экспериментально. Были сделаны оценки периодов возникающих автоколебаний и характерные периоды возникающих пространственных структур. Экспериментальные значения лежат в пределах, предсказываемых теорией. Однако для более детального расчёта необходимо больше информации о значениях параметров, таких как плотность ненасыщаемых стоков и энергия активации диффузии вакансий для конкретного материала.

Следует ещё раз отметить, что стационарное решение оказывается неустойчивым только во время облучения. Так, для наблюдения автоколебаний нужно проводить измерения во время облучения. Однако пространственные структуры можно "заморозить". Действительно, после прекращения облучения система должна вернуться к однородному стационарному распределению. Но в рассматриваемой системе при комнатных температурах время установления стационарного состояния становится очень большим, и осцилляции состава сплава могут существовать довольно долго после прекращения облучения.

### Список литературы

1. Sugakov V.I. Lecturers in Synergetics. - Singapore: World Scientific, 1998. - 207 p.
2. Banerjee S., Urban K. // Physical Status Solidi (a). - 1984. - Vol. 81, № 1. - P. 145-162.
3. Смирнов А.А. Теория диффузии в сплавах внедрения. - К.: Наукова думка, 1982. - 168 с.
4. Михайловский В.В., Расселл К.С., Сугаков В.И. // ФТТ. - 2000. - Т.42. - С.471.

## SELF-ORGANISATION PHENOMENA CAUSED BY ACCUMULATION OF ANTISITE DEFECTS IN CRYSTALS UNDER RADIATION

V.V.Mykhaylovskyy, V.I.Sugakov

SC Institute for Nuclear Research, pr. Nauki, 47, 03680, Kiev, Ukraine, phone: (38 044) 265 39 69, e-mail: vvmih@ukrpack.net

An appearance of instabilities in ordered binary alloys are considered. The instability is connected with antisite defects accumulated, which are the typical point defects in ordered multicomponent compounds. These defects arise at wrong substitution of crystal sites by atoms. Kinetic equations for both types of vacancies, interstitials and antisite defects are written to determine their stationary concentration under irradiation. Various processes, which determine the kinetics and transformations of the defects, were taken into account to this equations. It was shown that the number of antisite defects in crystal under irradiation can significantly exceed their equilibrium concentration. The equation considered is essentially non-linear. Thus strong deviation of the system from equilibrium may cause the appearance of self-organisation processes. We have found that the stationary values of defect densities and the temperature of the sample can be unstable. This instability is connected with the acceleration of antisite defect relaxation due to the heat that is released during this relaxation. It leads to appearance of self-oscillations of defect density and temperature of sample under irradiation. Also we have simulated the field of lattice deformation arisen around antisite defects and how this deformation modifies the spatial distribution of defects in crystals. We have found another instability, which is with respect to periodical defect distribution. Such type of distribution is the superlattice of defect density. Wave vector of the superlattice is directed along crystal axis. Superlattices of both types of antisite defects appear simultaneously. The period of the periodical distribution was estimated as 100 nm - 10  $\mu$ m depending on crystal parameters. Such periodical structures were observed in some experiments in crystals under irradiation.