

УДК 539.2

ФИЗИКА

В. М. КОШКИН, Ю. Р. ЗАБРОДСКИЙ

НЕУСТОЙЧИВЫЕ ПАРЫ — НОВЫЙ ТИП ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

(Представлено академиком И. М. Лифшицем 28 X 1975)

Известны два типа точечных дефектов в кристаллах: пары Френкеля и вакансии Шоттки. Ниже будет показано, что существует также и третий тип точечных дефектов, ранее не рассматривавшийся. Эти дефекты по происхождению подобны парам Френкеля, однако ряд характеристик существенно отличает их от последних.

1. Обычно при рассмотрении дефектов Френкеля (д. Ф.) радиационного или термического происхождения полагают, что атом, вышедший из своего узла за пределы первой координационной сферы, попадает в потенциальную яму и может рекомбинировать со своей вакансией только в результате термоактивируемого акта, связанного с преодолением барьера. Термодинамика д. Ф. основана на предположении о том, что междоузельный атом i и вакансия v после образования д. Ф. теряют связь друг с другом и становятся статистически независимыми. Это приводит к известному выражению для концентрации д. Ф.

$$c_v = \exp[-E_v/(2kT)],$$

где E_v — равновесная энергия образования д. Ф.

Я. И. Френкель ⁽¹⁾ отмечал возможность «преддиссоциации», предшествующей образованию устойчивой пары, когда i , покинувший свой узел, тут же возвращается на свое место, если r_{iv} — расстояние между v и i — не превышает межатомного расстояния a .

Между тем, как будет показано ниже, при определенных условиях междоузельный атом может сохранять связь с вакансией, возвращаясь к «своей» вакансии с вероятностью, равной единице, с расстояния r_{iv} , существенно превышающего межатомное. В этом случае вблизи каждой вакансии должна существовать определенная зона неустойчивости (з. н.) с радиусом r_0 такая, что если междоузельный атом не вышел за ее пределы, то он безактивационно, атермически возвращается к оставленному им узлу (своей вакансии). Таким образом, если $r_{iv} < r_0$, то пара $i-v$ принципиально неустойчива, и междоузельный атом рекомбинирует именно со своей вакансией.

2. Определим условия возникновения зон неустойчивости в кристаллах. Имея в виду лишь выяснение основных черт явления, рассмотрим одномерный кристалл и представим периодическую часть потенциала междоузельного атома в кристалле в виде $\frac{1}{2}U_m \cos\left(\frac{2\pi}{a}r\right)$, где U_m — энергия мигра-

ции i по междоузлиям. Если связи в кристалле обладают хотя бы небольшой долей ионности, то практически все атомы, вылетающие из своих узлов в результате термического или радиационного воздействия, ионизируются, оставляя вакансию заряженной. Тогда зависимость потенциаль-

ной энергии i от расстояния r_{iv} при кулоновском взаимодействии между v и i имеет вид

$$U_i(r) = -\frac{e^2}{\epsilon r} + \frac{1}{2}U_M \cos\left(\frac{2\pi}{a}r\right) + Q, \quad (1)$$

где ϵ — высокочастотная составляющая диэлектрической проницаемости, e — заряд электрона, Q — не зависящая от r часть энергии i . В известных качественных схемах потенциалов $U_i(r)$ (см., например, ⁽²⁾) без вычислений и даже без комментариев принимается, что первый максимум $U_i(r)$ непременно совпадает с радиусом первой координационной сферы.

Можно показать, что потенциал вида (1) может иметь первый максимум при $r > a$. Действительно, осциллирующая функция (1) имеет первый максимум, отвечающий наименьшему корню производной ($dU_i(r)/dr = 0$), при значении r , определенном с точностью до одного межатомного расстояния

$$r_0 = \sqrt{\frac{e^2 a}{\pi \epsilon U_M}}. \quad (2)$$

Область $a \leq r \leq r_0$ и представляет собою з.н., в пределах которой нет экстремумов потенциала, функция $U_i(r)$ является монотонной, и междоузельный атом безактивационно рекомбинирует с v .

Величина r_0 изменяется, главным образом, в зависимости от величин U_M и может достигать десятка межатомных расстояний.

Следует заметить, что з.н. могут осуществляться, вообще говоря, и при других видах взаимодействия $v-i$, например, при упругом ⁽³⁾. По-видимому, именно такое происхождение имеет з.н., обнаруженная в ⁽⁴⁾ при моделировании на ЭВМ радиационных повреждений в кристалле меди. Однако при прочих равных условиях значение r_0 особенно велико в случае дальнего действующего кулоновского потенциала.

Отметим, что хотя при r_{iv} , несколько большем r_0 , пара оказывается устойчивой и при достаточно низкой температуре такие пары являются долгоживущими, i еще «чувствует» притяжение «своей» вакансии. В этом случае потенциальная яма, в которой находится i , получается асимметричной, величина барьера при перескоке в сторону v меньше, чем в противоположном направлении. Вследствие этого более вероятной является рекомбинация i и v , чем полное разделение пары Френкеля. Этот случай соответствует «тесным» парам ⁽⁵⁾ или «генетическим» парам ⁽⁶⁾.

Выражение (2) для r_0 относится к случаю $T = 0^\circ \text{ К}$. При $T > 0$ значение r_0 растет, так как эффективная высота барьера становится равной $U_M = \frac{1}{2}kT$. Однако температура накладывает и ограничение на значение r_0 сверху. Действительно, i до тех пор «чувствует» v , пока его потенциальная энергия превосходит кинетическую $e^2/(\epsilon r_0) > kT$, откуда $r_0 < e^2/(\epsilon kT)$. При $\epsilon = 8$ и $T = 1000^\circ \text{ К}$ получаем $r_0 \leq 50 \text{ \AA}$.

3. Укажем основные особенности неустойчивых пар (н.п.).

1) В отличие от д.Ф., аннигиляция которых определяется термоактивируемыми диффузионными процессами и случайными встречами междоузельных атомов и вакансий, i и v , принадлежащие н.п., рекомбинируют именно с тем партнером, с которым они связаны рождением, и акт рекомбинации является безактивационным.

2) Если характерное время жизни д.Ф. существенно зависит от температуры и при достаточно низкой температуре может оказаться сколь угодно большим (в этом смысле о д.Ф. можно говорить как об устойчивых дефектах), то продолжительность жизни н.п. τ_n очень мала и от температуры не зависит. Оценка τ_n при кулоновском взаимодействии между i и v дает

$$\tau_n = \left(\frac{\pi \sqrt{m\epsilon}}{2e\sqrt{2}} \right) \bar{r}^{3/2} \sim 10^{-12} - 10^{-10} \text{ сек.}$$

Н. п. как бы «вспыхивают» и «гаснут» в том же месте, где они рождаются. Н.п. можно было бы назвать «мерцающими» парами.

3) Равновесная концентрация н.п., несмотря на очень малые продолжительности жизни, естественно является конечной, как и равновесная концентрация д.Ф. Однако наборы возможных позиций ν и i в кристалле в случае д.Ф. и в случае н.п. существенно различны: для д.Ф. эти состояния независимы, тогда как для н.п. возможные состояния i и ν жестко коррелированы. Это приводит к тому, что статистические суммы для н.п. и д.Ф. существенно различны. Поэтому, если концентрация д.Ф. $c_v = \exp[-E_v/(2kT)]$, то равновесная концентрация н.п., вычисленная в (7), составляет

$$c_n = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{r_0}{a} \right)^3 \exp \left(-\frac{\bar{E}_n}{kT} \right),$$

где $\bar{E}_n(\bar{r}_{iv})$ — средняя энергия образования н.п.

Ввиду перечисленных особенностей представляется логичным рассматривать неустойчивые пары (н.п.) как самостоятельный — третий — тип дефектов в твердых телах.

4. Сопоставим концентрации н.п. и д.Ф. в кристаллах. Очевидно, что $\bar{E}_n$ зависит от среднего расстояния $\bar{r}_{iv}$. Поскольку в равновесии среднее расстояние между i и ν для д.Ф. $\bar{r}_{iv} \sim (N_0 c_v)^{-1/2} \gg r_0$ (N_0 — число узлов в единице объема), то кулоновской энергией взаимодействия между i и ν в таких парах можно пренебречь, в то время как для н.п. она существенна. Полагая при оценках, что релаксация решетки в д.Ф. и в н.п. одинакова, получим соотношение между E_v и $\bar{E}_n$: $\bar{E}_n = E_v - e^2/(\epsilon \bar{r}_{iv})$. Отношение концентраций д.Ф. и н.п. есть

$$\frac{c_n}{c_v} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{r_0}{a} \right)^3 \exp \left\{ \frac{1}{2kT} \left(\frac{2e^2}{\epsilon \bar{r}_{iv}} - E_v \right) \right\}. \quad (3)$$

Из (3) видно, что при $E_v \leq 2e^2/(\epsilon \bar{r}_{iv})$ преобладающим типом дефектов является н.п. Например, для $\bar{r}_{iv} = 2 \text{ \AA}$ и $\epsilon = 8$ получаем $E_v \leq 2 \text{ эв}$, что выполняется для очень многих кристаллов, в которых, следовательно, н.п. — основной тип дефектов. В случае достаточно больших з.н. существенную роль начинает играть предэкспоненциальный множитель, так что, например, даже в случае $E_v = 3 \text{ эв}$ при $r_0 = 6 \text{ \AA}$ и $T = 1000^\circ \text{ К}$ получаем $c_n/c_v \sim 1$. Таким образом, в кристаллах с достаточно малыми энергиями миграции междоузельных атомов н.п. оказывается преобладающим типом равновесных дефектов.

5. При больших величинах з.н. в кристаллах должны иметь место следующие эффекты:

1) Поскольку н.п. рекомбинируют безактивационно, такие дефекты не могут быть зафиксированы закалкой, так как рекомбинация i и ν происходит при сколь угодно низких температурах. Таким образом, точечные дефекты в кристаллах с большими значениями r_0 должны быть незакаливаемыми.

2) Физические параметры кристаллов с достаточно большими з.н. не должны изменяться после воздействия больших потоков ионизирующих излучений (быстрых электронов, гамма-квантов, быстрых нейтронов), так как подавляющая часть образующихся при облучении i и ν рекомбинируют за время $\tau_n \sim 10^{-10} - 10^{-12}$ сек. Такое самозалечивание дефектов должно иметь место и при возникновении одиночных дефектов радиационного происхождения, и при образовании каскадов с очень большим количеством близко расположенных i и ν . Таким образом, в кристаллах с большой величиной з.н. должен иметь место эффект аномально высокой радиационной стойкости.

3) В кристаллах, где основным типом дефектов являются н.п., должен осуществляться особый механизм диффузии. В самом деле, при обычном вакансионном механизме диффузии энергия активации последней опреде-

ляется как количеством равновесных вакансий в кристалле, так и «скоростью» их миграции по кристаллу. Поэтому энергия активации диффузии в этом случае есть сумма энергии образования вакансии и ее энергии миграции. Если диффузия происходит с участием вакансий, принадлежащих н.п., то такие вакансии, как было показано выше, не успевают мигрировать, и поэтому энергия активации диффузии совпадает с энергией образования н.п. и не содержит значения энергии миграции v . Можно показать⁽⁸⁾, что коэффициент диффузии в этом случае

$$D \sim \frac{a^2 L^3}{\tau_n} \exp\left(-\frac{\bar{E}_n}{kT}\right),$$

где $L=r_0/a$. Важно, что в отличие от других механизмов диффузии энергия активации должна быть одинакова для любых диффузантов.

6. При прочих равных условиях величины энергий миграции междоузельного атома U_m минимальны в рыхлых, неплотно упакованных кристаллических структурах. Поэтому именно в таких кристаллах следует в первую очередь искать эффекты, связанные с большой величиной з.н. Исследования различных физических параметров кристаллов In_2Te_3 , Ga_2Te_3 , Ga_2Se_3 , обладающих весьма рыхлой кристаллической структурой, показали, что все три характерные явления, указанные в п. 5, отчетливо в них проявляются. Оптические, электрические, гальваномагнитные и механические их параметры не изменяются после закалки, а также после облучения большими дозами ионизирующих излучений (10^{18} нейтронов/см² с энергией 1 Мэв, 10^{19} электронов/см² с энергией 100 Мэв и др.)⁽⁷⁾. Аномально высокая радиационная стойкость кристаллов позволяет создавать на их основе принципиально новые кристаллические детекторы, работающие в условиях воздействия чрезвычайно больших потоков ионизирующих излучений⁽⁷⁾. Изучение диффузии в In_2Te_3 ⁽⁸⁾ показало, что для различных диффундирующих атомов (In, Cd, Zn, Te) энергии активации диффузии в соответствии с выводами, изложенными в п. 5, 3), совпадают ($E=1,00 \pm 0,03$ эв).

Приведенные данные следует рассматривать как экспериментальное подтверждение наличия неустойчивых пар в кристаллах.

Авторы благодарны Я. Е. Гегузину за многочисленные и ценные обсуждения этой работы.

Поступило
14 X. 1975.

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости, М., «Наука», 1975. ² G. K. Wertheim, Phys. Rev., v. 140, 1272 (1958); W. L. Brown, W. M. Augustynjak, T. R. Wai-te, J. Appl. Phys., v. 30, 1258 (1959). ³ И. М. Лифшиц, Л. В. Танатаров, ФММ, т. 12, 331 (1961). ⁴ Дж. Вайнгард, УФН, т. 74, 435 (1961). ⁵ А. Дамаск, Дж. Динс, Точечные дефекты в металлах, М., «Мир», 1966. ⁶ В. Л. Винецкий, И. И. Ясковец, Укр. физ. журн., т. 17, 934 (1972). ⁷ V. M. Koshkin, L. P. Gal'chinetsky et al., Sol. State Commun., v. 13, 1 (1973). ⁸ В. М. Кошкин, В. М. Эккерман, ФТТ, т. 16, 3728 (1974).