

АНОМАЛЬНАЯ РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ РЫХЛЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Кошкин В. М., Дмитриев Ю. Н., Заброецкий Ю. Р.,
Тарнопольская Р. А., Улманис У. А.

Одной из основных задач радиационной физики твердого тела является поиск материалов, физические свойства которых устойчивы к действию ионизирующих излучений. Радиационная стойкость (РС) кристаллов может быть обеспечена в том случае, когда элементарные радиационные дефекты (пары Френкеля) мгновенно аннигилируют в момент рождения недиффузионным путем при сколь угодно низкой температуре. В данной работе показано, что существуют такие кристаллические структуры, в которых практически все пары Френкеля оказываются неустойчивыми. Сформирован структурный критерий для полупроводниковых и диэлектрических материалов (для случая ударного рождения дефекта). Необходимым и достаточным условием РС кристалла является выполнение неравенства: размер зоны неустойчивости (ЗН) в данном направлении должен быть больше пробега динамического краудина. Если фокусировка вдоль любого направления в данной кристаллической структуре подавлена, то РС максимальна. Этот критерий выполняется для ряда рыхлых кристаллических структур: In_2Te_3 , Ga_2Te_3 , Ga_2Se_3 , In_2O_3 , Y_2O_3 . Проведен расчет на ЭВМ фокусировки и указаны простые структурные способы оценки длины свободного пробега краудина в рыхлых структурах. Осуществлена экспериментальная проверка критерия методами спектроскопии диффузного отражения и инфракрасной спектроскопии и показана адекватность модели эксперименту.

Введение. В машинном эксперименте [1] и аналитически в [2] впервые было показано, что вблизи вакансии v существует область, названная зоной неустойчивости (ЗН), в пределах которой междуузельный атом i безактивационно (атермически) рекомбинирует с v . В большинстве неметаллических кристаллов, где i и v несут противоположные электрические заряды, размер ЗН составляет $r_0 \approx 10 \div 30 \text{ \AA}$ [3, 4]. Характерное расстояние между вышедшим из узла атомом и образовавшейся при этом вакансией в приближении твердых сфер без учета периодической структуры кристалла [5]

$$x \approx \frac{4a_0E}{\pi^2 a^2 e^2 N_0 (Z_1 Z_2)^{1/2}}, \quad (1)$$

где E — начальная кинетическая энергия атома, N_0 — число атомов в единице объема, Z_1, Z_2 — атомные номера элементов, из которых состоит решетка, a — межатомное расстояние, e — заряд электрона, a_0 — боровский радиус. Если атом не покинул ЗН «своей» вакансии, то он безактивационно рекомбинирует с ней, и устойчивый дефект не возникает. Оценки по (1) показывают: для того чтобы атом покинул ЗН «своей» вакансии, создавая устойчивый дефект ($x > r_0$), он должен получить значительную энергию $E \geq 10 \text{ КэВ}$. При указанных выше характерных размерах ЗН подавляющая часть ϵ остается внутри ЗН, они рекомбинируют со «своими» вакансиями.¹ При этом РС должна была бы быть

¹ Конечно, x в (1) имеет смысл среднего в распределении, при том или ином предположении о характере распределения может быть вычислена доля i , оказывающихся вне пределов ЗН и дающих достаточно стабильные дефекты [3, 6]. Распределение междуузельников по расстояниям вне ЗН подробно проанализировано в [7] и позднее подтверждено в [8]. Попытка переосмысления порога Зейтца, предпринятая в [8], является только переформулировкой представления о зоне неустойчивости $i-v$.

значительно выше той, которая наблюдается экспериментально в подавляющем большинстве неметаллических кристаллов.

Поэтому ясно, что наличие ЗН есть только необходимое, но не достаточное условие РС. Периодичность кристаллической решетки, не учитываемая в приближении (1), обуславливает существование особых механизмов, которые могут разнести междоузельный атом и вакансию на большое расстояние — это цепочки фокусированных соударений и каналирование [5]. При сравнительно небольших энергиях первично выбиваемых атомов (ПВА) основной механизм — фокусировка (образование динамических краудионов).

В настоящее время известно только несколько кристаллов, обладающих аномально высокой РС, это полупроводники In_2Te_3 , Ga_2Te_3 , Ga_2Se_3 [6, 9, 10] и диэлектрик Y_2O_3 [11], радиационный ресурс которых на много порядков выше, чем у других неметаллических материалов.

В [6] показано, что природа эффекта РС полупроводниковых кристаллов типа In_2Te_3 определяется особенностью их кристаллической структуры: наличием структурных стехиометрических вакансий (СВ). На основе качественных рассуждений в [6] показано, что СВ подавляют фокусировку и каналирование, и, таким образом, образовавшийся междоузельный атом не может удалиться от «своей» вакансии на большое расстояние.

В развитие этих качественных соображений в [12] показано, что наличие СВ, определяющее рыхлость кристаллической решетки, разрушает и простую, и дополнительную фокусировку.

Таким образом, поскольку ЗН имеется в большинстве неметаллических кристаллов, решающим для РС материала является отсутствие цепочек фокусированных соударений.

Модулирование фокусировки атомных соударений на ЭВМ. С целью выяснения влияния СВ на фокусировку естественно рассмотреть попарно два типа кристаллических структур CdTe и In_2Te_3 , CaF_2 и Mn_2O_3 .

Решетка типа In_2Te_3 имеет такую же структуру сфалерита, как и CdTe , однако в In_2Te_3 $1/3$ узлов катионной подрешетки вакантна — СВ. Решетка типа Mn_2O_3 имеет решетку флюорита, в которой $1/4$ часть анионной подрешетки составляют СВ. Легко показать, что как простая, так и дополнительная фокусировка в направлении $\langle 110 \rangle$ во всех четырех перечисленных выше структурах отсутствует независимо от параметров потенциала взаимодействия из-за дефокусирующего влияния атомов первой координационной сферы вокруг этого направления (атомы первой координационной сферы образуют треугольные линзы, плоскость которых наклонена под углом 60° к оси фокусировки).

Для выяснения возможности фокусировки в направлении $\langle 111 \rangle$ было проведено прямое машинное моделирование (совместное решение уравнений движения всех участвующих во взаимодействии атомов) во всех четырех структурах. В рассматриваемой задаче машинное моделирование является единственным последовательным методом [13], поскольку все известные аналитические методы расчета фокусировки, например импульсное приближение [8], существенным образом используют предположение о малости отклонения движущегося атома от кристаллографического направления, что не выполняется, как будет показано далее, для кристаллов с СВ типа In_2Te_3 и Mn_2O_3 .

Использованы две модели: нейтральная, когда взаимодействие описывалось потенциалом Борна—Майера, и ионная модель, когда наряду с борн-майеровским учитывалось кулоновское взаимодействие между ионами. Обе модели дали одинаковый результат.

Обычно при моделировании радиационных повреждений в кристаллах рассматривается кристаллит, содержащий много сотен атомов. Интересуясь лишь фактом наличия или отсутствия фокусировки, можно ограничиться рассмотрением только атомов, лежащих на прямой в главных направлениях, и атомов первой координационной сферы вокруг этой прямой (рис. 1), причем подвижными считались только атомы на оси, а атомы, образующие линзы, закреплялись. Это позволило сократить число атомов, включенных в рассмотрение, до нескольких десятков. При выяснении структурных условий дефокусировки наложенное ограничение может только усилить утверждение об отсутствии фоку-

сировки. Энергия ПВА варьировалась в интервале $40 \div 400$ эВ, угол между направлением его импульса и осью — в интервале $0 \div 10$ град.

Для решеток сфалерита CdTe и флюорита CaF₂ наблюдается фокусировка в направлении $\langle 111 \rangle$, что согласуется с данными машинного моделирования [14] для алмазоподобной решетки германия. В то же время в решетках типа In₂Te₃ и Mn₂O₃ во всем исследованном диапазоне углов и энергий образование цепочек фокусированных замещений не наблюдается. Это связано с тем, что фокусирующие треугольные линзы при появлении СВ разрушают и дефокусируют цепочки соударений [см. рис. 1, на котором обозначены фокусирующие и дефокусирующие (разрушенные) линзы].

Для проверки устойчивости вывода о дефокусировке в кристаллах с СВ мы варьировали константы потенциала Борна—Майера $U(r) = A \exp(-r/\rho)$ в широких пределах $A = 1 \cdot 10^3 \div 1 \cdot 10^4$ эВ и $\rho = 0.2 \div 0.6$ Å. Хотя значение энергии фокусировки в случае ее наличия сильно зависит от выбранного потенциала, сам факт наличия или отсутствия фокусировки практически не зависит от по-

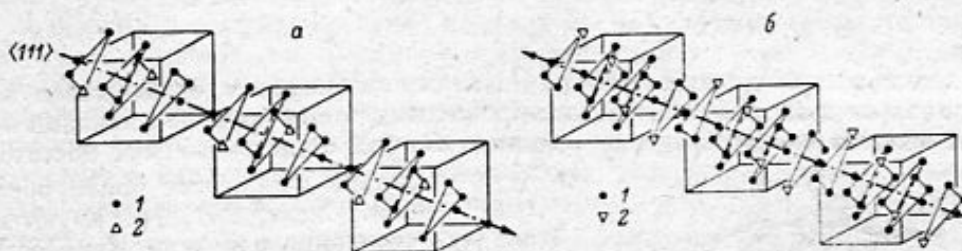


Рис. 1. Фрагменты структур типа In₂Te₃ (а) и Mn₂O₃ (б).

Направление $\langle 111 \rangle$. 1 — положение атомов, 2 — стехиометрические вакансии.

тенциала и полностью определяется кристаллической структурой. В рассмотренной задаче численное моделирование на ЭВМ позволяет сформулировать точное утверждение, не зависящее от констант потенциала взаимодействия: в решетках сфалерита и флюорита осуществляется фокусировка атомных столкновений,² в решетках типа In₂Te₃ и Mn₂O₃ фокусировка отсутствует во всех направлениях. Динамический краудин в этих рыхлых структурах не образуется и характерное расстояние $i-v$ может в этих случаях быть оценено по (1), как в некристаллической («хаотической») модели вещества. Выбитый междоузельный атом практически всегда остается в пределах ЗН, и поэтому точечные дефекты радиационного происхождения должны в основном аннигилировать.

Эксперимент и обсуждение результатов. Аномально высокая РС полупроводников типа In₂Te₃ была продемонстрирована ранее с использованием больших доз различных излучений, в частности до $1 \cdot 10^{19}$ н/см², с проверкой по весьма полному набору параметров: электрических, гальваномангнитных, оптических, фотоэлектрических, термоэлектрических, механических свойств [6, 9, 10, 15]. Поскольку радиационно-стойкими оказались все представители этого структурного семейства (In₂Te₃, Ga₂Te₃, Ga₂Se₃), ясно, что свойство РС определяется общей структурной особенностью — наличием СВ и разрушением фокусировки в полном соответствии с выводами предыдущего раздела.

Для экспериментальной проверки сформулированного общего критерия РС были подвергнуты воздействию различных доз реакторных нейтронов порошки веществ, указанных в таблице. Облучение проводилось в канале реактора ИРТ-2000 при $T_{обл} \approx 300$ К. Порошки находились в откачанных и запаянных кварцевых ампулах, завернутых в кадмиевую фольгу для фильтрации медленных нейтронов.

Исследовали спектры диффузного отражения в области $350 \div 900$ нм. Коэффициент диффузного отражения R_d спектрально аналогичен поглощению в монокристаллических материалах [16], в чем мы убедились на примере LiF, спектр R_d которого, полученный нами, хорошо согласуется по спектральному

² Получение этого строгого результата позволяет в ряде случаев указать кристаллы с нарушенной фокусировкой и без моделирования на ЭВМ, только из рассмотрения геометрии решетки, например, γ -Al₂O₃.

Относительное изменение коэффициента диффузного отражения $\frac{\Delta R}{R_{\lambda^0}} = \frac{R_{\lambda} - R_{\lambda^0}}{R_{\lambda^0}}$ после реакторного облучения ($\lambda = 700$ нм)

Вещество	$R_{\lambda^0}, \%$	$\Delta R/R_{\lambda^0}$	
		$\Phi = 1 \cdot 10^{18}$ н/см ²	$\Phi = 1 \cdot 10^{16}$ н/см ²
In ₂ O ₃	60.8	0.060	0.075
Y ₂ O ₃	69.5	0.110	0.140
CdF ₂	75.0	0.205	0.280
PbF ₂	73.4	0.395	0.705
TiO ₂	76.5	0.150	0.165
MgO	100.0	0.465	0.410
LiF	79.0	0.270	0.465
MoO ₃	59.9	0.265	0.435

положению полос с данными работы [17]. Все остальные исследовавшиеся нами материалы не дают после облучения выраженных новых полос поглощения в видимой области спектра, однако величина R_{λ} большинства из них достаточно

сильно изменяется после облучения. Спектры R_{λ} фиксируют значительные изменения коэффициента поглощения. Кроме того, величина R_{λ} существенно зависит от размеров и формы зерен порошка [16]. Поэтому радиационное воздействие, приводящее, в частности, к рекристаллизации зерен [18], может влиять на величину R_{λ} даже в области прозрачности. Рекристаллизация, как всякий диффузионный процесс, определяется концентрацией дефектов в кристалле. Поэтому изменения R_{λ} должны расти с накоплением радиационных дефектов.

В таблице приведены относительные изменения R_{λ} ряда веществ в области прозрачности при фиксированной длине волны $\lambda = 700$ нм. Те же соотношения между величинами $\Delta R/R_{\lambda^0}$ для этих веществ получаются, естественно, и при других значениях длин волн в области прозрачности.

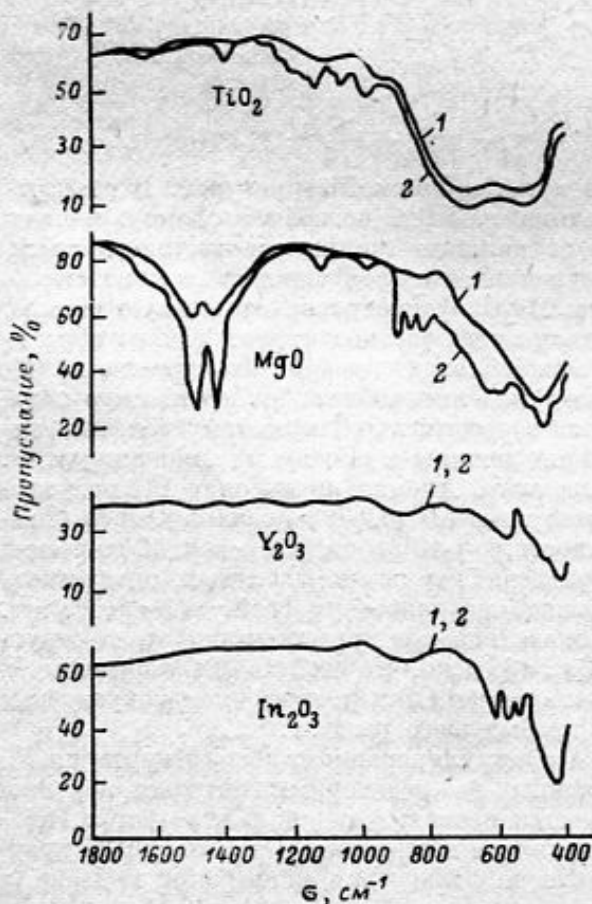


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения веществ.

1 — до облучения, 2 — после облучения реакторными нейтронами, доза $\Phi = 1 \cdot 10^{18}$ н/см².

Из таблицы видно, что наименьшая величина $\Delta R/R_{\lambda^0}$ соответствует соединениям In₂O₃ и Y₂O₃ с решеткой Mn₂O₃ с СВ, величина $\Delta R/R_{\lambda^0}$ для кристаллов CdF₂ и PbF₂ с той же решеткой флюорита значительно больше. Столь же сильные радиационные нарушения в LiF и MgO с решеткой NaCl, где имеется два фокусирующих направления $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, и в структуре MoO₃, где, кроме указанных, имеет место фокусировка еще и в направлении $\langle 110 \rangle$. В промежуточном

положении по РС находится рутил TiO_2 , где имеет место только слабая фокусировка в направлении $\langle 001 \rangle$.

После реакторного облучения также существенно увеличилось инфракрасное поглощение кристаллов без СВ,³ а поглощение кристаллов In_2O_3 и Y_2O_3 с СВ осталось неизменным (рис. 2). Исследование проводилось в диапазоне $1800\text{--}400\text{ см}^{-1}$ методом прессонок исследуемых порошков с КВт. Таким образом, это подтверждается еще одним методом РС рыхлых кристаллических структур. То обстоятельство, что оба кристалла In_2O_3 и Y_2O_3 принадлежат к одному структурному типу, демонстрирует, что их РС определяется общей структурной особенностью — наличием СВ, так же как и РС структурного типа In_2Te_3 .

Заключение. При рассмотрении РС следует учитывать особенности аннигиляции в каскадах, вероятность захвата РД на примесях и дислокациях, изменение валентности, нелинейные эффекты при больших интенсивностях и др.

Однако ЗН и фокусировка, определяющие судьбу каждой пары вакансии — «свой» междоузельник, играют определяющую роль в механизмах РС.

Для безактивационной (атермической) аннигиляции вакансии и «своего» междоузельника, т. е. для особенно высокой РС полупроводниковых и диэлектрических кристаллов, необходимыми и достаточными условиями являются наличие ЗН и подавление фокусировки атомных соударений. Укажем, что и при подпороговых механизмах дефектообразования (например, экситонном [21]) подавление фокусировки в кристаллических структурах может оказаться существенным в повышении РС. И более общее утверждение: необходимым и достаточным условием высокой РС является неравенство $r_0 > l_f$, где l_f — длина свободного пробега динамического краудина. Это достигается в рыхлых кристаллических структурах, где фокусирующие линзы ближайшего окружения для любого плотно упакованного направления разрушены.

Большие технические перспективы РС материалов очевидны [22].

Л и т е р а т у р а

- [1] Виньярд Дж. Динамика радиационного повреждения. — УФН, 1961, т. 74, в. 3, с. 435—459.
- [2] Кошкин В. М., Забродский Ю. Р. Зона неустойчивости вакансии—атом в междоузлии. — ФТТ, 1974, т. 16, в. 11, с. 3480—3483.
- [3] Кошкин В. М., Забродский Ю. Р. Неустойчивые пары — новый тип точечных дефектов в твердых телах. — ДАН СССР, 1976, т. 227, № 6, с. 1323—1326.
- [4] Кошкин В. М., Забродский Ю. Р., Подорожанская Н. М. Зоны неустойчивости взаимодействующих точечных дефектов в периодических структурах. — В кн.: Вопр. атомн. науки и техн. Сер. Физ. радиац. повр. и радиац. матер., 1979, в. 3 (11), с. 21—26.
- [5] Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М., 1971. 367 с.
- [6] Koshkin V. M., Gal'chinetskii L. P., Kulik V. N., Ulmanis U. A. — Rad. Eff., 1976, v. 29, № 1-2, p. 1—6.
- [7] Оксенгендлер Б. Л. Механизм нетермической диффузии атомов в полупроводниках в квантующем магнитном поле. — ДАН УзССР, 1977, № 5, с. 30—33; Теоретические аспекты дефектообразования в твердых телах. — В кн.: Влияние несовершенства структуры на свойства кристаллов. Ташкент, 1979, с. 11—48.
- [8] Винецкий В. Л., Елтинзон И. Р., Холодарь Г. А. О «пороговой» энергии образования дефектов Френкеля быстрыми частицами. — ФТП, 1979, т. 13, в. 5, с. 912—918.
- [9] Гальчинецкий Л. П., Кошкин В. М., Кулаков В. М., Кулик В. Н., Руденко М. И., Рябка П. М., Улманис У. А., Шаховцов В. И., Шиндич В. Л. Эффект радиационной устойчивости полупроводников со стехиометрическими вакансиями. — ФТТ, 1972, т. 14, в. 3, с. 646—648.
- [10] Koshkin V. M., Gal'chinetskii L. P., Kulik V. N., Minkov B. I., Ulmanis U. A. — Sol. St. Commun., 1973, v. 13, p. 1—4.
- [11] Report of American Physical Special Commission. — Rev. Mod. Phys., 1975, v. 47 (Suppl. 3), p. S3—S44.
- [12] Дмитриев Ю. Н., Забродский Ю. Р., Кошкин В. М. Критерий радиационной стойкости неметаллических кристаллов. — Деп. в Черкасском отд. НИИТЭХИМа, 1979, № 3209/79 деп.
- [13] Орлов А. Н., Трушин Ю. В. Энергии точечных дефектов в металлах. М., 1983. 80 с.
- [14] Акилов Ю. З., Ленченко В. М. Каскады смещений атомов в Ge и Si (машинное моделирование). — ФТП, 1974, т. 8, в. 1, с. 30—38.

³ Удастся показать, что полосы поглощения определяются многофононными процессами и интенсивность полос поглощения растет строго пропорционально содержанию вакансий кислорода, так как последние определяют сильный ангармонизм колебаний в кристаллах [19, 20].

- [15] Кошкин В. М., Атрощенко Л. В., Гальчинецкий Л. П., Шаховцов В. И., Руденко М. И. Полупроводниковый кристаллический материал. — А. с., № 293395, 1969. БИ, 1977, № 31.
- [16] Антонов-Романовский В. В. Определение коэффициента поглощения порошкообразных фосфоров. — ЖЭТФ, 1954, т. 26, в. 4, с. 459—472.
- [17] Давиташвили Т. Ш., Соболевская С. В. ЭПР частиц металлического лития в кристаллах LiF. — В кн.: Электронные и ионные процессы в твердых телах. Тбилиси, 1974, № 7, с. 19—28.
- [18] Физические процессы в облученных полупроводниках / Под ред. Л. С. Смирнова. Новосибирск, 1977. 256 с.
- [19] Кошкин В. М., Тиман Б. Л., Гальчинецкий Л. П. Особенности кристаллохимических и тепловых свойств полупроводников со стехиометрическими вакансиями. — УФЖ, 1967, т. 12, № 12; с. 2065—2068.
- [20] Srivastava S. P., Singh R. D. — Chem. Phys. Lett., 1971, v. 10, № 4, p. 387—391.
- [21] Луцкий Ч. Б., Витол И. К., Эланго М. А. Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в ионных кристаллах. — УФН, 1977, т. 122, в. 2, с. 223—251.
- [22] Кошкин В. М., Гальчинецкий Л. П., Кулик В. Н., Гусев Г. К., Улманис У. А. Детекторы ионизирующих излучений на основе радиационно-стойких кристаллических полупроводников типа In_2Te_3 . — Атомная энергия, 1977, т. 42, в. 4, с. 290—294.

Харьковский
политехнический институт
им. В. И. Ленина

Получена 25.07.1983
Принята к печати 16.02.1984