

548.162 : 539.16.04 : 531.1

**РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ АГРЕГАТИЗАЦИЯ  
ДЕФЕКТОВ ФРЕНКЕЛЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ****В. Л. Винецкий, Ю. Х. Калнинь, Е. А. Котомин,  
А. А. Овчинников**(Латвийский университет, Рига; Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова АН СССР, Москва)

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	1
2. Аналитические теории . . . . .	4
3. Моделирование накопления дефектов на ЭВМ . . . . .	20
4. Анализ кинетики накопления . . . . .	27
5. Заключение . . . . .	31
Примечания к тексту . . . . .	31
Список литературы . . . . .	31

**1. Введение.** Облучение радиацией твердых тел любой природы (металлов, полупроводников и изоляторов) приводит к созданию пар дефектов Френкеля — вакансий и междоузельных атомов ( $v$ ,  $i$ ), обычно пространственно хорошо коррелированных [1, 2]. В большинстве ионных кристаллов основными дефектами Френкеля являются *Ф- и Н-центры* (анионная вакансия, захватившая электрон и междоузельный атом галоида, образующий квазимолекулу  $X_2^-$  с одним из ближайших анионов,  $X^-$ ).

При умеренных энергиях первичный акт взаимодействия частиц с кристаллом прост — это упругое парное соударение, приводящее к смещению атомов (ионов) из узлов в междоузлие [3, 4]. Условием образования дефекта, согласно законам сохранения энергии и импульса, является передача регулярному атому (иону) кристаллической решетки энергии, превышающей некоторое пороговое значение [5] (порядка 10 эВ). Однако основная доля энергии частиц и фотонов при взаимодействии с твердым телом расходуется не на упругое смещение атомов, а на возбуждение электронной подсистемы твердых тел. В последние десятилетия было установлено [1–5], что во многих широкощелевых диэлектриках основной механизм радиационного дефектообразования является не *надпороговым*, как в металлах, а *подпороговым*, обусловленным распадом электронных возбуждений на дефекты. (В случае полупроводников эффективность этого механизма менее изучена [5].)

Функция взаимного пространственного распределения разноименных дефектов Френкеля существенно зависит не только от того, какой из двух механизмов имеет место, но также и от того, в результате какого типа облучения создаются электронные возбуждения, например рентгеновского или фотонами [4].

При создании  $v, i$ -пары междоузельный атом имеет начальную кинетическую энергию, за счет которой он смещается от своей вакансии, например, вследствие цепочки фокусированных столкновений. Например, в  $\alpha$ -Fe длина пробега краудина с энергией 50 эВ составляет более  $20d$  ( $d$  — межатомное расстояние) [6]. Стабильность сседающихся в результате этого *первичного процесса* термализации пар дефектов зависит от их исходного распределения. В простой и наглядной модели черной сферы аннигиляция пар (с восстановлением совершенной решетки) происходит практически мгновенно, если расстояние в паре меньше некоторого критического  $R_0$ , величина которого определяется типом химической связи данного твердого тела, а также тем, заряжены или нет компоненты пар относительно узлов регулярной решетки [4, 6–8]. Существует несколько механизмов стабилизации неустойчивых пар дефектов Френкеля [8]. В металлах радиус зоны неустойчивости  $R_0$  обычно составляет несколько постоянных решетки, в ионных кристаллах он меньше<sup>(1)</sup>. Имеются полупроводники с рыхлой структурой и очень большой областью неустойчивости [7] (например,  $\text{In}_2\text{Te}_3$ ).

При температурах, когда междоузельные атомы становятся подвижными (типично  $\geq 20$ –30 К в металлах и диэлектриках), они совершают термоактивированные перескоки и в ходе такого диффузионного блуждания могут приблизиться к своей вакансии до  $r < R_0$  и аннигилировать с ней или удалиться (с последующим захватом примесью или агрегатом), что приводит к *накоплению* дефектов.

В полупроводниках и диэлектрических, в частности щелочно-галогидных, кристаллах имеет место дополнительный механизм рекомбинации — *туннельная перезарядка*, экспоненциально зависящая от взаимного расстояния  $r$  в паре [9–12]. При туннельной перезарядке первичных пар F-, H-центров образуются  $i^-$  в краудинной конфигурации, способные смещаться даже при 4,2 К на несколько постоянных решетки, что препятствует их рекомбинации с  $v^+$  [4, 12]. Туннельная перезарядка нетермализованной пары на первичной стадии их создания содействует быстрой аннигиляции из-за кулоновского притяжения [12].

Как экспериментальные данные, так и теоретические исследования последних лет свидетельствуют о *статистическом эффекте радиационно-стимулированной агрегатизации* одноименных дефектов (вакансий или междоузельных атомов) даже при низких температурах ( $\leq 30$  К), когда создаваемые дефекты неподвижны и кинетика их накопления ограничена лишь аннигиляцией близких нестабильных дефектов или их туннельной перезарядкой (см. п. 3.3).

В ходе облучения хаотическое распределение пар дефектов по объему сменяется более упорядоченным, представляющим собой *рыхлые скопления* (агрегаты) невзаимодействующих дефектов одного типа (рис. 1). Это проявляется экспериментально в существенном отклонении концентрации парных (димерных) центров от величины, соответствующей пуассоновскому (хаотическому) распределению [13], при больших же дозах облучения при низких температурах скопления дефектов видны в электронный микроскоп [14]. Вследствие создания агрегатов концентрация дефектов может в несколько раз превышать концентрацию при их хаотическом пространственном распределении. Концентрация же накопленных дефектов определяет, в свою очередь, радиационную стойкость материала, что представляет очевидный интерес для радиационного материаловедения.

Качественно процесс радиационно-стимулированной (или генерационно-рекомбинационной) агрегатизации иллюстрируется рис. 2. Случайное создание радиацией двух (или более) близких дефектов одного типа дает своеобразный «зародыш» скоплений, которые являются *более стабильными*, чем изолированные дефекты, по отношению к появлению в этом же месте дефектов другого типа. Для того чтобы уничтожить пару дефектов одного типа, нужно дождаться соответствующей флуктуации — попадания в данную область двух дефектов другого типа. Другими словами, в ходе облучения однотипным дефектам «выгоднее» образовывать агрегаты, так как в них вероятность выживания больше, чем при их хаотическом распределении, а эффективный объем рекомбинации (в расчете на один дефект) в агрегате из многих дефектов с перекрывающимися сферами рекомбинации много меньше, чем для изолированного дефекта [15–17] (эффект *статистической экранировки* [18–20]).

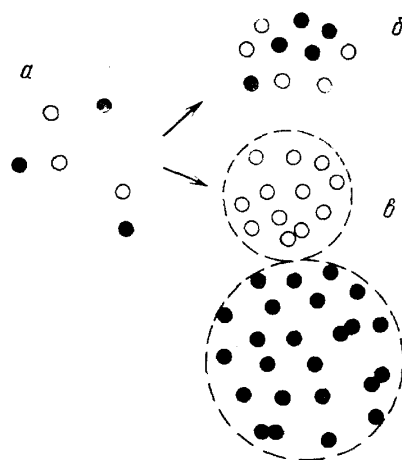


Рис. 1. Пространственное распределение дефектов Френкеля при малых дозах радиации (а) и больших дозах [9]: при хаотическом распределении дефектов (б) и динамической агрегатизации однотипных дефектов (в) (схематически). В последнем случае видны несколько димерных дефектов. ○ и ● обозначают вакансии и междоузельные атомы

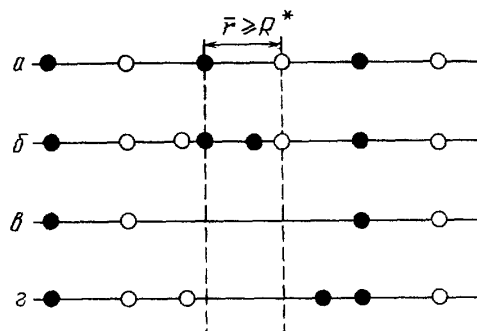


Рис. 2. Качественная модель процесса агрегатизации [11]. а— Хаотическое распределение дефектов ( $\bar{r}$  — средний радиус рекомбинации). б— Создание новой пары дефектов. в— После ее рекомбинации. г— Зарождение скопления

Недавно были опубликованы обзоры [21–23], посвященные общему анализу явления *самоорганизации* в самых различных физических, химических и биологических задачах. Возможность эффективного пространственного разделения (*сегрегации*) разнотипных дефектов  $i$ ,  $v$  (вплоть до образования отдельно двух областей, состоящих из дефектов различного типа [17]) в этом контексте принципиально важна, так как является одним из примеров самоорганизации дефектной структуры даже в отсутствие динамического взаимодействия между локализованными (неподвижными) разнотипными дефектами. Это не противоречит принципам термодинамики, поскольку система далека от равновесия из-за непрерывного потока энергии за счет источника облучения, создающего дефекты.

Напомним, что в данном обзоре, говоря о диффузии дефектов, мы имеем в виду только обычную термоактивированную диффузию, не об-

суждая вопрос о радиационно-стимулированной диффузии при низких температурах, наблюдаемой в полупроводниках под облучением [24, 25].

Имея в виду громадное изобилие материала по радиационной физике твердых тел самой различной природы, мы ставим своей целью рассмотрение общей *феноменологической* теории, не ограниченной предположениями о конкретной химической природе материала. Подчеркнем, что исследуемая нами радиационно-стимулированная и преимущественно *низкотемпературная* агрегатизация одноименных нейтральных дефектов принципиально отличается от термодинамически равновесной необратимой коагуляции вакансий (пор) при высоких температурах [26], приводящей иногда к созданию фрактальных структур [27]. В рамках нашей модели размер статической зоны неустойчивости  $R_0$  вокруг каждой вакансии не зависит от присутствия других вакансий вблизи, что корректно, вообще говоря, лишь для нейтральных дефектов и может не выполняться для заряженных, но агрегатизация последних маловероятна из-за кулановского отталкивания. Рассматриваемая модель справедлива вплоть до концентраций дефектов, составляющих  $\leq 10\%$  регулярных узлов решетки, что заведомо выполняется, например, в диэлектрических кристаллах [4, 5]. (При больших концентрациях мы приходим к проблеме, рассмотренной в неупорядоченных полупроводниках [28]).

Итак, целью данной работы является детальный анализ результатов многочисленных исследований одного из частных случаев самоорганизации — радиационно-стимулированной агрегатизации дефектов в твердых телах, полученных самыми различными методами — как аналитическими (п. 2) расчетами, так и моделированием на ЭВМ (п. 3). Исследуется, как агрегатизация зависит от размерности пространства, подвижности дефектов, степени корреляции в генетических парах, механизма рекомбинации (аннигиляция или туннельная перезарядка) и т. д. В заключение обсуждается описание экспериментальных кинетик накопления дефектов (п. 4).

**2. Аналитические теории.** При изучении процессов накопления точечных дефектов необходимо различать непрерывную (континуальную) и дискретную модели. В первой модели собственный объем дефекта не учитывается и число дефектов одного типа в любой точке пространства не ограничивается. В дискретной же модели в одной ячейке может находиться не более одного дефекта (вакансии или междоузлия). Результаты моделирования с использованием одной или другой модели приводят к существенно различным результатам, как это будет видно из дальнейшего. Теоретические результаты для двух моделей отличаются в такой же мере.

Для оценки результатов аналитических расчетов, использующих весьма различные (часто неявные) предположения, и сравнения их с результатами моделирования на ЭВМ необходимо ввести некоторый характерный параметр кинетики накопления дефектов. Им является безразмерная величина  $u_0 = c_0 v_0$ , где  $c_0 = c(t \rightarrow \infty)$  — стационарная концентрация накопленных дефектов (при насыщении) одного вида;  $v_0$  — объем сферы спонтанной рекомбинации ( $v_0 = (4/3)\pi R_0^3$ ,  $R_0$  — радиус аннигиляции дефектов разного типа). Вероятность рекомбинации междоузлия  $i$  в сфере спонтанной рекомбинации вокруг вакансии в дальнейшем примем одинаковой в пределах сферы и равной нулю вне ее). Для непрерывной модели из размерных соображений ясно, что величина  $u_0$ , если она существует, является *универсальной* постоянной задачи, не зависящей от величины  $v_0$ . К нахождению  $u_0$  и сводилось большинство теоретических построений. В табл. I собраны различные оценки этой величины, которые подробнее будут обсуждаться ниже, в разделах 2.2, 2.3.

Задача кинетики накопления является очень сложной вследствие ее многочастичного характера; кластеры однотипных дефектов, возникающие вначале из-за статистических флуктуаций, ведут себя по отношению к рекомбинации иначе, чем отдельные дефекты. Так, например, если рекомбинация изолированной вакансии с отдельным междоузлем приводит к уменьшению эффективного объема рекомбинации на величину объема спонтанной рекомбинации вакансии, то рекомбинация междоузлия на кластере, состоящем из вакансий с перекрывающимися объемами рекомбинации (в дальнейшем при рассмотрении накопления важную

Т а б л и ц а I. Различные оценки безразмерной концентрации дефектов  $u_0 = c_0 v_0$  при насыщении (без учета корреляции в генетических парах) в случае неподвижных дефектов для 1d-, 2d- и 3d-случаев

$u_0$	Примечание	Литература
0,5 0,59 $\ln 2 \approx 0,69$ $\geq 1$	Суперпозиционное приближение Кирквуда, 1d-моделирование Пренебрежение корреляцией однотипных дефектов Моделирование с учетом туннельной рекомбинации (перезарядки)	[30, 31, 32, 33] [30] [11, 12, 29]
0,46—3,6 1,36, 1,08	1d-моделирование при числе узлов от 2 до 700 Аналитическая теория (в континуальном приближении) для 1d- и 3d-случаев без использования приближения Кирквуда	[17, 34, 35] [36, 37, 38]
0,33—2,77	Вероятностные оценки для 2—100 узлов в сфере рекомбинации	[18, 19, 20]
3,4, 3,2 4,2, 2,07, 1,04	Аналогично для 1d- и 3d-случаев Моделирование при континуальном приближении для 1d, 2d и 3d	[39, 40] [41]
1,36	2d-моделирование для 400 узлов в сфере рекомбинации	[42]
$\infty$	Модель позволяет неограниченную локальную плотность дефектов	[43]

роль играют именно такие кластеры, а не просто скопления вакансий с неперекрывающимися сферами рекомбинации), может приводить к совсем незначительному изменению эффективного объема рекомбинации.

**2.1. Вероятностные модели.** При изучении процессов накопления дефектов Френкеля используется три типа простых моделей: урновая, континуальная и дискретная. В простейшей, урновой модели, предложенной в [18], рассматривается накопление комплементарных частиц в ящиках (урнах) определенной вместимости, имеющих стенки, непроницаемые для диффузии частиц между ящиками. В континуальной модели рассматривается непрерывная среда; собственный объем дефекта при этом не учитывается, и число дефектов одного типа в любой точке пространства не ограничивается. В модели дискретной среды в одной ячейке может находиться не более одного дефекта ( $v$  или  $i$ ).

*Урновая модель* представляет собой систему из  $N$  урн, в которые случайным образом поочередно бросают белые (А) и черные (В) шары, причем в любой момент времени суммарные числа брошенных шаров  $n_A$  и  $n_B$  равны между собой (с точностью до одного шара). В отсутствие аннигиляции цвет шара не имеет значения и распределение шаров по урнам описывается обычным для случайных событий биномиальным законом

$$W_k(v) = C_v^k P^k (1 - P)^{v-k}, \quad (2.1)$$

где  $W_k(v)$  — вероятность заполнения произвольно выбранной урны  $k$  шарами после  $v$  бросаний,  $v = n_A + n_B$  означает также общее число брошенных шаров,  $C_v^k$  — биномиальные коэффициенты,  $P = 1/N$  — вероятность попадания шара в произвольную урну. При  $P \rightarrow 0$  и конечном  $s \equiv vP$  распределение (2.1) переходит в формулу Пуассона:

$$W_k(v) = s^k \exp(-s) (k!)^{-1}, \quad (2.2)$$

а для  $k$ , достаточно близких к  $s$ , — в распределение Гаусса:

$$W_k(v) = (2\pi s)^{-1/2} \exp[-(k-s)^2 (2s)^{-1}]. \quad (2.3)$$

Введем теперь процесс рекомбинации: попадание белого и черного шаров в одну урну приводит к их аннигиляции. При  $N=1$  количество шаров в урне детерминировано и равно при очередном вбрасывании 0 или 1. При  $N>1$  ситуация принципиально изменяется из-за случайного характера попадания А и В в урны. При включении рекомбинации распределения (2.1) — (2.3) уже не имеют места; вероятность нахождения  $m$  шаров выбранного цвета в произвольной урне после  $2v$  вбрасываний ( $v$  шаров А и  $v$  шаров В) равна

$$W_m(2v) = \sum_{k=0}^{v-m} C_v^k P^k (1-P)^{v-k} C_v^{k+m} P^{k+m} (1-P)^{v-k-m}. \quad (2.4)$$

Можно также рассмотреть случай, когда вместимость каждой урны ограничена некоторым числом  $M$ . При этом пары вбрасываний, при которых происходит попадание хотя бы одного из двух шаров в предельно заполненную шарами того же цвета урну, не реализуемы и не учитываются при подсчете числа  $v$ . При малых значениях  $P$ , больших  $M$  и  $v \rightarrow \infty$ , (2.4) приближенно сводится к

$$W_m = \exp(-2s) \lim_{v \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^{v-m} s^{2k+m} [k! (k+m)!]^{-1} = \exp(-2s) I_m(2s),$$

где  $I_m$  — функция Бесселя мнимого аргумента. Асимптотическое представление  $I_m$  приводит при  $v \gg N, M$  к вероятности  $W_m$ , не зависящей от  $m$ :  $W_m \sim 1/2(\pi s)^{1/2}$ . При этом средние  $\bar{m} \approx (M+1)/2$ ,  $\bar{m}^2 \approx M(M+1)/3$ ,

$$\delta_m = \frac{(\bar{m}^2)^{1/2}}{\bar{m}} \approx 1,16. \quad (2.5)$$

Таким образом, случайное распределение частиц по урнам в генерационно-рекомбинационном процессе приводит к кардинально отличному от пуассоновского *равновероятному* распределению «боксонов» (совокупности заданного числа одноцветных частиц) по урнам и к макроскопической величине флуктуаций числа частиц в урне (2.5).

Эти характерные особенности проявляются и в процессах генерации-рекомбинации дефектов Френкеля в реальных кристаллах. Однако в отличие от урновой модели, в кристалле имеет место статистическое экранирование рекомбинирующих частиц в координатном пространстве, приводящее к сложному пространственному распределению вакансий  $v$  и междоузельных атомов  $i$ . Это распределение зависит от закона, по которому вероятность рекомбинации изменяется с расстоянием  $r$  между комплементарными частицами. Обычно такую зависимость аппроксимируют ступенчатым распределением  $W(r) = 1$  ( $r \leq R_0$ ),  $W(r) = 0$  ( $r > R_0$ ). Величину  $R_0$  называют радиусом рекомбинации.

Первые попытки отыскания замкнутого уравнения для  $c(t)$  не включали анализа парных корреляций дефектов хотя бы на уровне парных плотностей и представляются, по крайней мере, неоднозначными. Впер-

вые такой подход, основанный на простых вероятностных соображениях, был использован в [43] (см. также [33]). Поскольку здесь не рассматриваются явно соотношения для двухчастичных (и более высоких) плотностей частиц, трудно корректно оценить эффект перекрывания запрещенных объемов нескольких близких дефектов, что приводит к необходимости вводить некоторые априорные предположения. Характерным примером является работа [43], где неявное предположение о хаотичности распределения дефектов по объему (наряду с его частичным учетом) привело к физически неверному результату — *отсутствию* эффекта насыщения концентрации при больших дозах (см. табл. I).

В работе [39], предполагая существование стационарной концентрации накопленных дефектов в одномерной модели и принимая распределение дефектов А и В отдельно в виде периодически расположенных кластеров (групп) одинакового размера, из простых вероятностных соображений получено, что среднее число дефектов в кластере

$$\bar{K} = 4e^{R_0/\bar{r}} - 1, \quad (2.6)$$

где  $\bar{r}$  — среднее расстояние между частицами в кластере (пара А — В мгновенно рекомбинирует, если расстояние  $r$  между А и В  $r \leq R_0$ ). В рассматриваемой модели получено  $R_0/\bar{r} = 3,43$ ,  $\bar{K} \approx 143$ . Результаты этой работы можно записать, используя параметр  $a_0$ . Так, нетрудно заметить, что

$$u_0 = \frac{R_0 L / \bar{r}}{L + (ac + cb)}, \quad (2.7)$$

где  $L = \bar{K}\bar{r}$ ,  $ac = [2\bar{r}(\bar{r} + R_0)]^{1/2}$ ,  $cb = R_0 - (\bar{r}/2)$ . Из (2.7) имеем ( $\bar{K} \gg 1$ )

$$u_0 = \frac{R_0}{\bar{r}} = 3,43. \quad (2.8)$$

В работе [40] рассмотрен дискретный случай. Тогда, в отличие от (2.6),

$$\bar{K}_L = 4 \left( 1 - \frac{c_0}{v} \right)^{-vR_0} - 1, \quad (2.9)$$

где  $v$  — концентрация ловушек (узлов локализации). Проведенный расчет зависимости  $c_0$  от  $\lg(2R_0v)$  совпадает с данными моделирования на ЭВМ, расхождение заметно лишь в области малых значений  $\lg(2R_0v)$ , когда имеется всего два узла решетки в сфере рекомбинации.

В дискретной модели с радиусом рекомбинации  $R_0$  любой узел кристалла окружен сферой радиуса  $R_0/2$ , внутри которой находятся дефекты только одного типа либо их нет совсем. Можно назвать такую область кристалла интервалом однородности и характеризовать каждый узел кристалла числом  $k$  одноименных дефектов, содержащихся внутри его интервала однородности;  $n_k$  — число таких узлов,  $M$  — число узлов в интервале однородности. В стационарном состоянии средняя по объему кристалла концентрация дефектов равна

$$\frac{kn_k}{M} = \left( \frac{\partial P_k}{\partial t} \right)_d \tau_k, \quad (2.10)$$

где  $(\partial P_k / \partial t)_d$  — скорость генерации дефектов,  $\tau_k$  — время жизни дефекта относительно рекомбинации. В [35] в качестве приближения было принято, что  $\tau_k$  определяется концентрацией дефектов только в интервале однородности (зоне рекомбинации). При этом удастся получить рекуррентные соотношения между  $n_k$ , приводящие к

$$n_k = n_0 \prod_{s=1}^k \left( 1 + \frac{1-s}{M} \right), \quad (2.11)$$

а вместе с условием постоянства числа узлов

$$N = n_0 + 2 \sum_{k=1}^M n_k$$

и к стационарным значениям концентраций и

$$c_0 = N_v = N_i = N (1 + 2q_M)^{-1}, \quad q_M = \sum_{k=1}^M \sum_{s=1}^k [1 + (1-s)M^{-1}]. \quad (2.12)$$

При достаточно малых значениях  $M$  вычисленные значения параметра  $u_0$  хорошо согласуются с результатами машинных экспериментов. При больших  $M$  соотношения (2.11) приводят к быстрому росту  $u_0(M)$ , что качественно соответствует эксперименту. Однако вычисленное по (2.12)  $c_0$  растет с ростом  $M$  *быстрее*, чем при машинных расчетах, что объясняется упомянутым приближением для определения  $\tau_k$ .

Подчеркнем важную качественную особенность рассмотренного генерационно-рекомбинационного процесса. Время жизни вакансии, в силу конкуренции по захвату попавшего в некоторый узел  $\alpha$  с другими вакансиями, также попавшими в сферу рекомбинации  $i$ , зависит от концентрации вакансий  $N_v(\alpha)$  в сфере с центром в узле  $\alpha$ . Но величина  $N_v(\alpha)$  аналогичным образом зависит от  $N_v(\alpha')$  для узлов  $\alpha'$  этой сферы;  $N_v(\alpha')$  зависит от  $N_v(\alpha'')$  для узлов  $\alpha''$  из сферы рекомбинации с центром в  $\alpha'$  и т. д. Таким образом, возникает эффективное взаимодействие между неподвижными точечными дефектами, обусловленное генерационно-рекомбинационным процессом, приводящее к «очистке» объема кристалла от единичных дефектов и малых кластеров и собиранию их в крупные кластеры.

Если обе компоненты дефекта Френкеля подвижны и никаких других реакций, помимо аннигиляции, не происходит, тенденция к генерационно-рекомбинационной кластеризации сохраняется, но эффект кластеризации выражен менее ярко. Однако в реальных системах обычно эффективны лишь реакции захвата подвижных  $v$  и  $i$  различными стоками и друг другом; образующиеся же при этом комплексы (например, дивакансии, тетравакансии, вакансии+примесный атом) теряют подвижность. Возможность эффективного накопления кластеров одноименных частиц в таких системах определяется соотношениями между сечениями захвата одноименных частиц и рекомбинации разноименных. Существует ряд причин, приводящих к систематическому различию сечений захвата  $v$  и  $i$  разными дефектами (*преференс*), что обуславливает их эффективное разделение, относительно слабую рекомбинацию и, как следствие, низкую радиационную стойкость облучаемых материалов. Эффект статистического экранирования проявляется и в этом случае. Однако и в отсутствие преференса имеет место кластеризация одноименных дефектов, полностью обусловленная статистическим экранированием. Последнее утверждение хорошо подтверждается результатами машинного моделирования (см. п. 3).

**2.2. Многоточечные плотности.** Основа строгой теории кинетики накопления дефектов Френкеля в кристаллах была заложена К. Деттманом [30]. Он показал, что в отсутствие диффузии кривая накопления  $c(t)$  определяется бесконечной суммой корреляционных функций  $\rho_{n,0}$ ,  $n=2 \dots \infty$ , описывающих пространственные корреляции *однотипных* дефектов всех порядков.

Уравнение накопления может быть написано в виде

$$\frac{dc}{dt} = p(1 - 2\beta'), \quad (2.13)$$

$$\beta' = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n!} \int \theta(\mathbf{r}_1) \dots \theta(\mathbf{r}_n) \rho_{n,0}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n; t) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n, \quad (2.14)$$



где  $p$  — скорость создания стабильных пар дефектов, а величина  $\beta'$  — это доля объема, перекрытого сферами рекомбинации, т. е. отношение эффективного объема рекомбинации ко всему объему кристалла. Задача построения кинетического уравнения накопления для  $c(t)$  была бы решена, если бы удалось получить в явном виде  $\beta'$ , включающую в себя фактически всю информацию об агрегатизации, — это и означало бы решение многочастичной задачи при накоплении. Практически же приходится ограничиваться теми или иными приближениями. Так, в простейшем случае, пренебрегая корреляцией между однотипными дефектами (т. е. полагая  $\rho_{n,0} \approx \rho_{1,0}^n$ ), было получено [30]

$$\beta' = 1 - e^{-u_0}. \quad (2.15)$$

Соответствующая концентрация насыщения дефектов  $u_0 = \ln 2 \approx 0,69$ . При  $u_0 \ll 1$  из (2.15) следует  $\beta' = u_0 = 0,5$ , т. е. сферы рекомбинации практически не перекрываются даже при насыщении.

Недавно [32] была предложена более последовательная теория накопления дефектов Френкеля с учетом пространственных корреляций разнотипных и однотипных дефектов. Обрыв бесконечной цепочки зацепляющихся кинетических уравнений для *многоточечных плотностей* числа частиц в суперпозиционном приближении Кирквуда (СП)

$$\rho_{2,1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1) \approx \rho_{1,1}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) \rho_{1,1}(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1) \rho_{2,0}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) c^{-3}, \quad (2.16)$$

широко используемом в исследовании кинетики реакций, приводит к простому уравнению для макроскопической концентрации [31, 32]:

$$c = c_0 [1 - \exp(-2pv_0t)], \quad c_0 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{v_0} - \frac{1}{v_d} \right) \quad (2.17)$$

и двум зацепленным уравнениям для *парных корреляционных функций* — однотипных  $X$  и разнотипных  $Y$  дефектов [32]:

$$\frac{\partial X}{\partial t'} = -\frac{2X}{c} \frac{\partial c}{\partial t'} + \frac{1}{v_0 c} - \left( 2c + \frac{1}{v_p} \right) \frac{X}{c} (g * Y), \quad (2.18a)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t'} = -\frac{2Y}{c} \frac{\partial c}{\partial t'} + \frac{1}{2v_0 c^2} (2c + f(r)) - \left( 2c + \frac{1}{v_d} \right) \frac{Y}{c} (g * X), \quad (2.18b)$$

здесь  $t' = 2pv_0t$  — безразмерное время, используется обозначение пространственной свертки

$$(A * B)_r = \int A(r') B(r - r') dr' = \frac{2\pi}{r} \int_0^r dr' r' A(r') \int_{|r-r'|}^{r+r'} d\rho \rho B(\rho) \quad (2.19)$$

и полагается, что дефекты создаются равномерно в интервале расстояний  $R_0 \leq r \leq R_d$ ,  $v_d = (4/3)\pi R_d^3$  и мгновенно рекомбинируют, создаваясь при  $r < R_0$ . Парные функции в (2.18) нормированы согласно принципу ослабления корреляции с расстоянием:  $X(r \rightarrow \infty) = 1$ ,  $Y(r \rightarrow \infty) = 1$ .

Из (2.17) следует, что безразмерная концентрация при насыщении (при некоррелированном создании дефектов,  $R_d \rightarrow \infty$ ) не превышает  $u_0 = 1/2$ . Это означает, что СП дает грубый результат — хуже, чем просто пренебрежение корреляцией однотипных дефектов ( $u_0 = \ln 2$ ). Учет же корреляции в генетических парах приводит к тому, что чем сильнее корреляция ( $R_d \rightarrow R_0$ ), тем меньше концентрация при насыщении  $c_0$  [30, 32]. Существенно, что кинетика накопления (2.17) при мгновенной рекомбинации зависит от дозы облучения  $d = pt$  (числа созданных дефектов), но не его интенсивности (мощности дозы).

На рис. 3 приведен результат расчета для двух предельных случаев — отсутствия корреляции (а) и сильной корреляции в генетических парах (б). Видно, что при приближении к насыщению доля близких

однотипных дефектов ( $A-A$ ,  $B-B$ ) значительно превышает пуассоновское значение ( $X=1$ ), что подтверждает их агрегатизацию. Характерный размер агрегатов ( $X(\bar{R}) \gg 1$ ) и расстояние между ними  $\approx 2R_0$ , что согласуется с моделированием на ЭВМ в *трехмерном* случае (§ 3) и означает, что мы имеем дело с микроскопической сегрегацией дефектов, так как размер скоплений мал по сравнению с размерами системы.

В случае же сильной начальной корреляции при низких концентрациях парная корреляционная функция разнотипных дефектов имеет резкий пик при  $R_0 \leq r \leq R_d$ , который «сопровождается» провалом при

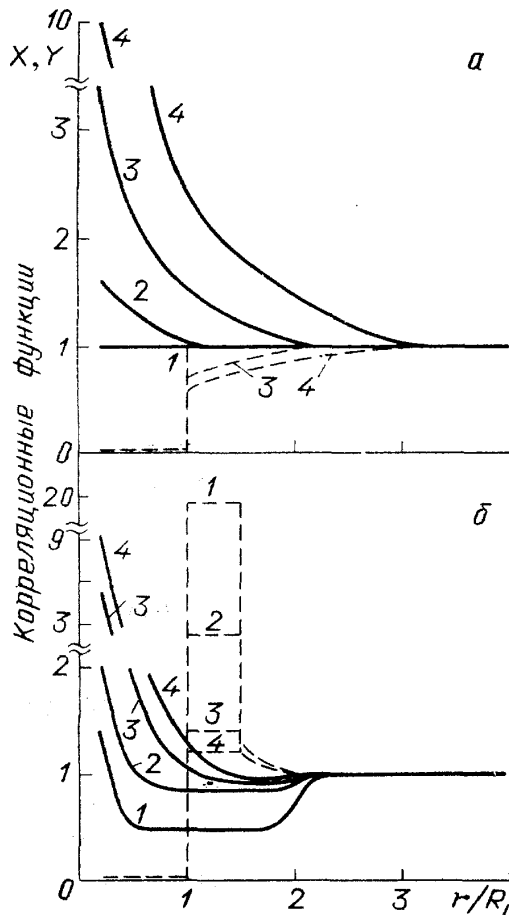


Рис. 3. Дозовая зависимость парных корреляционных функций при накоплении неподвижных дефектов в трехмерном пространстве [32]. Сплошные и штриховые линии означают функции для однотипных и разнотипных дефектов. а и б — Некоррелированная и сильно коррелированная ( $R_d \times \times R_0^{-1} = 1,5$ ) генерации дефектов.  $c/c_0$ : 1 — 0,05, 2 — 0,5, 3 — 0,9

соотношением  $\rho_{2,0} = c^2(1 + v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|))$ , где  $v(r \rightarrow \infty) = 0$ . Применение аппроксимации (2.20) приводит к тому, что получаемый результат является оценкой *снизу*, но лучшей, чем СП, поскольку здесь явно учитывается пространственная корреляция однотипных дефектов. Использование (2.18) приводит к системе трех зацепленных уравнений для безразмерной макроскопической концентрации  $u(t)$  и парных корреляционных функций однотипных  $X$  и разнотипных  $Y$  дефектов. Приведем только первое из них:

$$\frac{\partial u}{\partial t'} = e^{-u} \left( 1 + \frac{u^2}{2} v \right) - \frac{1}{2}, \quad u(0) = 0, \quad t' = 2pv_0 t, \quad (2.21)$$

тех же  $r$  в корреляционной функции однотипных дефектов. Это еще раз подчеркивает *взаимную связь* пространственного распределения однотипных и разнотипных реагентов в бимолекулярных процессах, отмеченную в [32, 44]. Образование агрегатов при сильной начальной корреляции замедленно и происходит в основном вблизи насыщения концентрации (см. рис. 3, б).

Анализ СП (2.16) показал [36, 45], что оно неприменимо в области малых взаимных расстояний, когда  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|$  и  $|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_1| \leq R_0$ , что приводит к обрыву бесконечного ряда корреляционных функций  $\rho_{n,0}$ ,  $n=2, \dots, \infty$  и ограничению первым членом, не зависящим от пространственной корреляции дефектов.

Пренебрегая начальной корреляцией в генетических парах в случае мгновенной аннигиляции разнотипных дефектов, создаваемых на расстоянии  $r \leq R_0$ , и в континуальном приближении удалось преодолеть отмеченные недостатки СП и просуммировать бесконечный ряд (2.13). Основным использованным приближением было представление многоточечной плотности в виде

$$\rho_{n,0} \approx c^n \left( 1 + \sum_{i < k} v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|) \right), \quad (2.20)$$

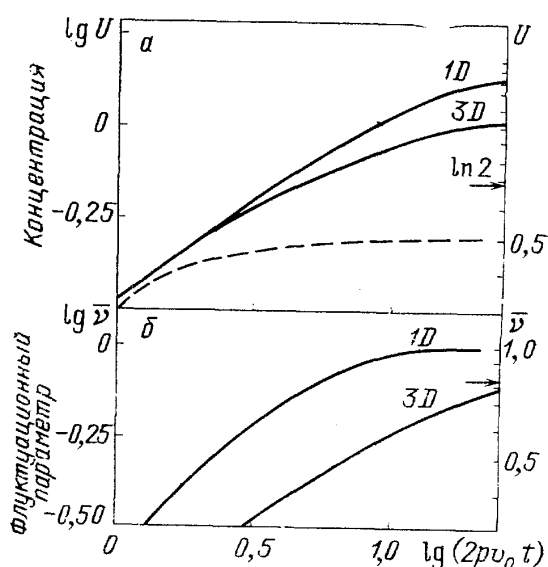
где  $v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|)$  связано с парной плотностью однотипных дефектов  $\rho_{2,0}(r)$  и макроскопической концентрацией  $c$

где параметр

$$\bar{v} = \frac{1}{v_0} \int S(r) v(r) dr$$

есть доля общего объема двух сфер радиуса  $R_0$ , центры которых разделены расстоянием  $r$ . В отличие от предыдущих подходов, здесь уравнение для концентрации не замкнуто и требует вычисления корреляционной функции однотипных  $v(r, t)$ . Оно определяется решением довольно громоздкой системы уравнений [36, 37].

Рис. 4. *а* — Расчет кинетики накопления в трехмерном случае (без использования суперпозиционного приближения) [36, 37]; пунктирная кривая — результат СП. *б* — Величина флуктуационного параметра, характеризующего отклонение спектра флуктуаций плотности дефектов от пуассоновского



Решение этих уравнений на ЭВМ дает концентрацию насыщения  $u_0 = 1,36$  и  $1,08$  для  $d=1$  и  $3$  соответственно (рис. 4, *а*), что в первом случае примерно вдвое превышает упоминавшееся значение в отсутствие агрегатизации ( $u_0 \approx 0,69$ ). Виден также существенно больший эффект в *одномерном* случае; возможно, однако, также, что аналитическая оценка существенно занижена (см. табл. I и п. 3).

Из рис. 4, *б* видно, что в ходе накопления формируется существенно *непуассоновский спектр* флуктуации плотности реагентов, характеризуемый параметром  $\bar{v}$  и означающий *агрегатизацию*. Показано [36], что

$$\overline{N^2} - \bar{N}^2 = u + u^2 \bar{v}, \quad (2.22)$$

где  $N$  — число дефектов  $A$  ( $B$ ) в сфере  $v_0$ ,  $\bar{N} = u$ . (Для пуассоновского спектра флуктуации  $\bar{v} \equiv 0$ .)

Динамика агрегатизации представлена на рис. 5. В ходе облучения исходное хаотическое распределение претерпевает существенное изменение: доля близких однотипных дефектов при продолжительном облучении примерно *втрое* превышает пуассоновское значение, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [13] для димерных  $F_2$  центров в KCl, создаваемых при длительном рентгеновском облучении при 4 К.

Существенным результатом является также то, что кривая накопления  $s(t)$  в области больших доз не описывается простой формулой (2.17), часто используемой при интерпретации экспериментальных данных (например, [16]), несмотря на то, что процесс накопления иммити-

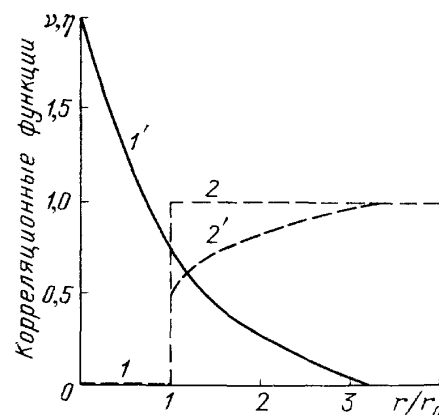


Рис. 5. Парные корреляционные функции однотипных ( $v=X-1$ ) и разнотипных ( $Y$ ) дефектов [36]. Кривые 1, 2 —  $t=0$ ; 1', 2' —  $t \rightarrow \infty$  ( $r/R_0$  обозначено через  $r/r_0$ )

руется *единственным* механизмом рекомбинации. Поэтому следует осторожно относиться к широко распространенному мнению (например, [46, 47]), что удачная аппроксимация  $c(t)$  несколькими экспонентами (стадиями) однозначно сопоставляется нескольким *различными* механизмам накопления.

При включении диффузии дефектов картина накопления существенно усложняется. При этом ясно, что эффект агрегатизации должен ослабляться. Рассмотрение этого процесса было проведено несколькими методами. Простые приближенные ответы были получены при использовании СП [48–54]. В этой теории коэффициент скорости рекомбинации и стационарная концентрация  $c_0$  определяются самосогласованным образом. Проверка основных уравнений накопления моделированием двумерной модели на ЭВМ проведена в [49, 54]. Результаты показали, что для малых значений безразмерного параметра  $2pv_0/Dc_0$  (т. е. больших коэффициентов диффузии) ( $v_0 = \pi R_0^2$ ) хорошо выполняется следующее соотношение, определяющее  $c_0$ :

$$p = \frac{2\pi x K_1(x)}{K_0(x)}, \quad (2.23)$$

где  $x = (2pv_0/\pi Dc_0)^{1/2}$ ,  $K_0$ ,  $K_1$  — модифицированные функции Бесселя нулевого и первого порядка. При  $d=3$  имеем

$$p = 4\pi DR_0 [1 + (3s)^{1/2}] c_0^2, \quad (2.24)$$

где

$$s = \frac{4}{3} \pi R_0^3 c_0.$$

Наиболее сложной является задача одновременного учета агрегатизации и диффузии (см. п. 2.4). В этом случае удастся написать лишь упрощенное уравнение [45, 48]:

$$\frac{dc}{dt} = p \exp(-2cv_0) - K(\infty)c^2, \quad (2.25)$$

где константа диффузионно-контролируемой рекомбинации

$$K(\infty) = 4\pi DR_0 [1 + (3s)^{1/2}]. \quad (2.26)$$

**2.3. Длинноволновое приближение.** Последовательное рассмотрение задачи агрегатизации *диффундирующих* разноименных дефектов (с учетом их взаимодействия) возможно провести *методами теории поля* [57–59], с учетом того, что в задаче имеется малый газовый параметр,  $cv_0 \ll 1$ . Изложению результатов этого метода мы предположим рассмотрение системы в *длинноволновом* приближении, которое является более наглядным и позволяет образно получить практически точные ответы для степени агрегатизации дефектов. К тому же, оказалось, что теоретико-полевые методы и длинноволновое приближение при малой плотности дефектов дают совпадающие результаты. В указанном приближении плотность частиц (сорт А или В) может быть описана флуктуирующей функцией  $c(r, t)$ . Эта величина определяется строго, если разбить весь объем на микроскопические подобъемы, содержащие достаточно большое число частиц. В равновесии, в отсутствие реакции, плотность вероятности найти систему в данном  $c(r)$  (мало отличающемся от ее среднего значения  $\bar{c}$  задается гауссовым функционалом

$$P[c(r)] \propto \exp \left[ -\frac{\int (c(r) - \bar{c})^2 dr}{2\bar{c}} \right]. \quad (2.27)$$

При наличии диффузии  $c(\mathbf{r}, t)$  подчиняется уравнению диффузии

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\Delta c(\mathbf{r}, t) + i_0(\mathbf{r}, t), \quad (2.28)$$

где  $i_0(\mathbf{r}, t)$  — случайная гауссова функция с коррелятором

$$\langle i_0(\mathbf{r}, t) i_0(\mathbf{r}', t') \rangle = \bar{c}(t) D \delta(t - t') \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.29)$$

Из (2.28) при  $t \rightarrow \infty$  следует (2.27).

После этого замечания рассмотрим систему уравнений, управляющих рождением и гибелью частиц А и В (для начала нейтральных), обладающих равными коэффициентами диффузии  $D_A = D_B = D$  [56]. Она имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dc_A(r, t)}{dt} &= D\Delta c_A(r, t) - Kc_A(r, t)c_B(r, t) + i_A(r, t), \\ \frac{dc_B(r, t)}{dt} &= D\Delta c_B(r, t) - Kc_A(r, t)c_B(r, t) + i_B(r, t). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Здесь  $K$  — бимолекулярная константа рекомбинации (она может быть, в частности, и диффузионной, т. е. равной  $8\pi DR_0$  ( $R_0$  — радиус рекомбинации частиц),  $i_A(r, t)$  и  $i_B(r, t)$  — плотности рождения частиц А и В внешним источником. Они обладают пуассоновскими статистическими свойствами

$$\langle i_A(r, t) \rangle = \langle i_B(r, t) \rangle = i_0, \quad (2.31)$$

$$\langle (i_A(r, t) - i_0)(i_B(r', t') - i_0) \rangle = 0, \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} \langle (i_A(r, t) - i_0)(i_A(r', t') - i_0) \rangle = \\ = \langle (i_B(r, t) - i_0)(i_B(r', t') - i_0) \rangle = i_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \end{aligned} \quad (2.33)$$

$i_A(r, t)$  и  $i_B(r, t)$  содержат также член с «внутренней» стохастичностью  $i_0(r, t)$  (2.28) и коррелятором (2.29). Однако в длинноволновом приближении и при малом газовом параметре он всегда оказывается несущественным.

Для разности  $c_A(r, t) - c_B(r, t) \equiv z(r, t)$  справедливо уравнение

$$\frac{\partial z(r, t)}{\partial t} = D\Delta z(r, t) + \delta i(r, t), \quad \delta i = i_A - i_B. \quad (2.34)$$

Фурье-компоненты  $z(r, t) \rightarrow z_k(t)$  являются случайными функциями с коррелятором

$$g(k, k', t) = \langle z_k(t) z_{k'}(t') \rangle = \frac{2i_0 \delta(k + k')}{Dk^2} \exp[-Dk^2(t - t')]. \quad (2.35)$$

При малых  $k$   $g$  становится большим, что и означает разделение частиц А и В на больших масштабах. В трехмерном случае ( $d=3$ ) это можно проиллюстрировать следующим образом.

Для полностью перемешанных частиц в достаточно большом объеме квадрат флуктуации числа частиц  $\delta N = N - \bar{N}$  подчиняется обычному соотношению

$$\frac{\overline{\delta N^2}}{\bar{N}^2} \sim \frac{1}{\bar{N}}.$$

Если же коррелятор числа частиц выглядит, как (2.35), имеем более сильный уровень флуктуаций:

$$\frac{\overline{(\delta N)^2}}{\bar{N}^2} \sim \frac{1}{\bar{N}^{1/3}}. \quad (2.36)$$

В двумерном случае аналогичное соотношение имеет вид

$$\frac{\delta \bar{N}^2}{\bar{N}^2} \sim \frac{1}{\ln \bar{N}}, \quad (2.37)$$

в одномерном случае

$$\frac{\delta \bar{N}^2}{\bar{N}^2} \sim 1. \quad (2.38)$$

(2.37) и (2.38) фактически означают, что в одномерном и двумерном случаях фактически имеется уже *макроскопическое* расслоение системы на области, состоящие только из частиц А и только В. Это подтверждается также тем, что интеграл по спектру пространственных флуктуаций расходится в этих случаях на малых  $k$ . Для обнаружения агрегации частиц в численных экспериментах в трехмерном случае нужно рассматривать *отклонения* от пуассоновского распределения в больших объемах.

Интересно рассмотреть теперь в том же приближении вопрос о кинетике рекомбинации частиц А и В *после* выключения источника ( $i_A = i_B = 0$ ). Известно, что начальные флуктуации в распределении реагирующих частиц в пространстве и, в частности, термодинамические флуктуации приводят к особенностям в долговременной кинетике приближения их средних концентраций к равновесным значениям. Так, в случае необратимой реакции  $A + B \rightarrow 0$ ,  $c_A(t) \sim t^{-3/4}$  [44, 59], где концентрации частиц А и В в среднем равны. Эта асимптотика определяется первоначальными флуктуациями первоначального пуассоновского распределения частиц. Если реакция обратима, то приближение к равновесным значениям происходит по *степенной* асимптотике  $t^{-3/2}$  [60], что резко отличается от экспоненциального по времени закона, предсказываемого формальной кинетикой. Общим результатом работ [59, 60] было утверждение о том, что долговременные зависимости определяются процессом *диффузионного* выравнивания флуктуаций первоначального распределения реагирующих частиц.

При выключении источника антикорреляция частиц А и В (2.35) очень высока, что приведет к *более медленной* их рекомбинации при больших  $t$ .

Фактически концентрация на поздней стадии равна среднему значению модуля  $z(r, t)$ :

$$c_A = c_E = \frac{1}{2} \langle |z(r, t)| \rangle. \quad (2.39)$$

Вычисление  $\langle |z(r, t)| \rangle$  со спектром начальных флуктуаций (2.23) (при  $t = t' = 0$ ) проводится аналогично [55] и дает результат:

$$c_A = \frac{1}{2} \langle |z(r, t)| \rangle = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{i_0}{(2\pi)^3 D} \int \frac{d^3 k}{k^2} \exp(-2Dk^2 t) \right]^{1/2}. \quad (2.40)$$

Для трехмерного случая имеем

$$c_A \sim i_0^{1/2} D^{-3/4} t^{-1/4}. \quad (2.41)$$

Для частиц, погибающих в соответствии с (2.41),  $\delta \bar{c}/\bar{c} \approx R_0 c^{1/3}$ , где  $R_0$  — радиус рекомбинации частиц. Она легко может наблюдаться экспериментально. Для двумерного случая интеграл (2.40) обрезается на  $k \sim S^{-1/2}$ , где  $S$  — площадь поверхности, и полное исчезновение частиц фактически происходит за время  $\sim S/D$ . Следует отметить, что в случае мгновенной генерации частиц справедливы более быстрые асимптотические зависимости [44, 59, 60].

Более интересен случай *разноименно заряженных* частиц. Длинно-волновые флуктуации  $z(r, t)$  подавляются кулоновским полем частиц.

В исходной системе (2.30) появляется при этом силовой член с потенциалом  $\phi$ , удовлетворяющим уравнению Пуассона [61]:

$$\Delta\phi = \frac{4\pi e}{\epsilon} (c_A(r) - c_B(r)). \quad (2.42)$$

Поведение заряженных частиц существенно меняется при переходе от трехмерной к двумерной задаче. Приведем результаты в пространстве трех измерений. Спектр стационарных флуктуаций имеет вид

$$\langle z_k(t) z_{k'}(t') \rangle = \frac{2i_0 \delta(k+k')}{D(k^2 + a_D^{-2})} \exp[-D(k^2 + a_D^{-2})], \quad (2.43)$$

где  $a_D = (8\pi c_A e^2 / T)^{-1/2}$  — дебаевский радиус системы в стационарном режиме. Легко получить спектр флуктуаций потенциалов и полей. Так, среднее по модулю поле в образце равно

$$|\bar{E}| \approx e \left( \frac{T}{e^2} \right)^{1/8} \left( \frac{l}{D} \right)^{3/8}$$

и при больших потоках или малых коэффициентах диффузии может достигать значительной величины. Это явление экспериментально наблюдалось в радиационно облученных диэлектриках [62].

Так как флуктуации  $z(r, t)$  при малых  $k$  не обладают особенностью, долговременная асимптотика гибели частиц при выключении источника не имеет существенных отличий от законов формальной кинетики.

Интересны особенности в двумерном случае, который возникает, например, при налетании потока частиц на плоскость. При этом электрические поля не являются слишком дальнodelствующими и длинноволновые флуктуации экранируются лишь частично.

Спектр флуктуаций  $z$  имеет вид

$$\langle z_k(t) z_{k'}(0) \rangle = \frac{2i_0 \delta(k+k')}{D(k^2 + |k|q)} \exp[-D(k^2 + |k|q)t], \quad (2.44)$$

где  $q = 2\pi\sigma_0 e^2 / T$  (аналог обратного радиуса Дебая в двумерии),  $\sigma_0$  — двумерная плотность частиц. В связи с (2.44) отметим интересное свойство временного спектра флуктуаций заряда в точке на плоскости

$$\eta_\omega = \int \langle Q(t) Q(0) \rangle \exp(i\omega t) dt = 2i_0 \int \frac{d^2 k}{D^2(k^2 + q|k|^2 + \omega^2)}. \quad (2.45)$$

При малых  $\omega$  и  $q=0$   $\eta_\omega \sim 1/\omega$ , т. е. имеется особенность типа фликкер-шума.

Наконец, приведем без доказательства закон убывания плотности частиц при выключении источника [56]:  $c_A \sim t^{-1/3}$ .

**2.4. Теоретико-полевые методы.** *Теоретико-полевые методы* основаны на точной формулировке многочастичной задачи реагирующих частиц. Здесь мы дадим изложение этих методов применительно к системе дефектов в твердом теле двух сортов  $A$  и  $B$ . Концентрации (в среднем) обоих видов частиц, как и прежде, будем считать одинаковыми,  $c_A(t) = c_B(t)$ . Обозначим через  $w_a(\mathbf{y}-\mathbf{x})$  вероятность того, что электрон (дефект типа  $A$ ), находящийся в точке  $\mathbf{x}$ , и дырка (дефект типа  $B$ ) в  $\mathbf{y}$  рекомбинируют в единицу времени. Обратный процесс, вызванный тепловой активацией и фото- или радиационной генерацией пар описывается вероятностью  $w_b(\mathbf{x}-\mathbf{y})$  того, что в единицу времени в окрестности точек  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{y}$ , соответственно, образуются дефекты  $A$  и  $B$ . Это могут быть нейтральные или заряженные дефекты или электроны и дырки. Таким образом, в отличие от предыдущего параграфа, мы можем считать, что пары рождаются *коррелированно* с функцией распределения  $f(r) = w_b(\mathbf{x}-\mathbf{y})$ . Потенциальное взаимодействие для простоты учи-

тывать не будем, а все концентрации считаем малыми, т. е. существует *малый газовый параметр*

$$c_{A(B)} r_{a,b}^d \ll 1, \quad (2.46)$$

где  $r_{a,b}$  — характерные длины функций  $w_{a,b}(x)$ .

Состояние рассматриваемой многочастичной системы, включающей  $m$  электронов (образующих конфигурацию  $X^m = \{x_1; \dots; x_m\}$ , и  $m$  дырок);  $Y^m = \{y_1; \dots; y_m\}$  будем характеризовать функцией распределения  $U^m(X^m, Y^m)$ . Эволюция  $U^m(X^m, Y^m)$  описывается соответствующими диффузионно-балансными уравнениями, которые, согласно [60, 63, 64], могут быть переписаны в виде, аналогичном уравнению Шрёдингера:

$$\frac{\partial}{\partial t} |F(t)\rangle = H |F(t)\rangle; \quad (2.47)$$

здесь «волновая» функция  $|F(t)\rangle$  определяется через полевые операторы соотношением

$$|F(t)\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \int \frac{dx_1 \dots dx_m}{m!} \int \frac{dy_1 \dots dy_m}{m!} U_m(X^m, Y^m) |X^m, Y^m\rangle, \quad (2.48)$$

$$|X^m, Y^m\rangle = \psi_e^+(x_1) \dots \psi_e^+(x_m) \psi_h^+(y_1) \dots \psi_h^+(y_m) |0\rangle.$$

Нашей задачей является вычисление *корреляционной функции*, характеризующей пространственное распределение нескомпенсированных зарядов (плотностей числа частиц)

$$\langle \Delta c(0) \Delta c(x) \rangle = \langle (c_e(0) - c_h(0)) (c_e(x) - c_h(x)) \rangle, \quad (2.49)$$

которая выражается через оператор плотности числа частиц

$$c_e(x) = \psi_e^+(x) \psi_e(x) \quad (2.50)$$

и парные плотности

$$\langle \Delta c(0) \Delta c(x) \rangle = 2(X - Y) \quad (2.51)$$

однотипных и разнотипных дефектов. «Гамильтониан» (2.47) в  $k$ -пространстве имеет вид

$$H = H_0 + H_{int}, \quad (2.52)$$

где  $H_0$  соответствует свободной диффузии:

$$H_0 = -D_e \sum k^2 \alpha_k^+ \alpha_k - D_h \sum k^2 \beta_k^+ \beta_k, \quad (2.53)$$

а  $H_{int}$  включает члены с реакцией:

$$H_{int} = \sum w_b(k) \alpha_k^+ \beta_{-k}^+ + \sum w_a(k) \alpha_k \beta_{-k} - V w_b(0) - \\ - V^{-1} \sum w_a(k - k_1) \alpha_k^+ \alpha_{k_1} \beta_{k_2}^+ \beta_{k_3} \Delta(k + k_2 - k_1 - k_3); \quad (2.54)$$

здесь  $\Delta(k)$  — символ Кронекера;  $\Delta(k) = \delta_{k_1,0}, \dots, \delta_{k_d,0}$ . Усредняя оператор полного числа частиц, получаем выражение концентрации через конденсатные операторы [60]  $\alpha_0, \beta_0$  ( $\alpha_0 = \beta_0$ ):

$$c = V^{-1/2} \langle \alpha_0 \rangle. \quad (2.55)$$

Записывая, далее, в представлении Гейзенберга уравнения движения для конденсатных операторов и проводя их замену  $c$ -числами согласно [57, 61]

$$\alpha_0^+, \beta_0^+ \rightarrow V^{1/2}, \quad \alpha_0, \beta_0 \rightarrow c V^{1/2}, \quad (2.56)$$



получаем уравнение для концентрации

$$\frac{dc(t)}{dt} = w_b(0) - w_a(0)c^2(t) - V^{-1} \sum' w_a(\mathbf{k}) \langle \alpha_{\mathbf{k}} \beta_{-\mathbf{k}} \rangle, \quad (2.57)$$

где штрих у знака суммы означает, что индекс суммирования не принимает нулевого значения. Выделение конденсатных операторов проводится также в гамильтониане и рассчитываемом корреляторе.

Наконец, переходим в *представление взаимодействия* и стандартным способом вводим S-матрицу [61, 62], так что волновая функция дается равенством

$$|F(t)\rangle = S(t; -\infty) |F(t=-\infty)\rangle, \quad (2.58)$$

где  $|F(t=-\infty)\rangle$  соответствует случайно распределенным частицам концентрации  $c$ , а взаимодействие считаем включающимся адиабатически.

Выражение интересующей нас корреляционной функции принимает вид

$$\begin{aligned} \langle \Delta c(0) \Delta c(\mathbf{x}) \rangle &= 2c\delta(\mathbf{x}) - 2V^{-1} \sum' \cos(\mathbf{k}\mathbf{x}) \langle \alpha_{\mathbf{k}} \beta_{-\mathbf{k}} \rangle + \\ &+ V^{-1} \sum' \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}) (\langle \alpha_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}} \rangle + \langle \beta_{\mathbf{k}} \beta_{-\mathbf{k}} \rangle). \end{aligned} \quad (2.59)$$

Для вычисления *коррелятора*  $\Gamma_{\mathbf{k}} = \langle \alpha_{\mathbf{k}} \beta_{-\mathbf{k}} \rangle$  в низшем (втором) порядке по концентрации необходимо отсуммировать лестничные диаграммы, содержащие минимальное число входящих конденсатных линий, дающих множитель  $c$ , и вершин с малым взаимодействием  $w_b$ . Они конструируются из следующих членов в гамильтониане:

$$\begin{aligned} H_{\text{int}} &= \sum' w_b(\mathbf{k}) \alpha_{\mathbf{k}}^+ \beta_{-\mathbf{k}}^+ - c^2 \sum' w_a(\mathbf{k}) \alpha_{\mathbf{k}}^+ \beta_{-\mathbf{k}}^+ - \\ &- V^{-1} \sum' w_a(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1) \alpha_{\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}_1} \beta_{\mathbf{k}_2}^+ \beta_{\mathbf{k}_3} \Delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3) - \dots \end{aligned} \quad (2.60)$$

Корреляторы  $\langle \alpha_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}} \rangle$ ,  $\langle \beta_{\mathbf{k}} \beta_{-\mathbf{k}} \rangle$ , как несложно убедиться, пропорциональны  $c^3$  и должны быть отброшены.

Свободная функция Грина (ФГ), как легко видеть из гейзенберговских уравнений движения, определяется формулой

$$G_{\mathbf{k}}^{\alpha}(t) = \exp(-D_{\mathbf{k}} k^2 t) \Theta(t). \quad (2.61)$$

Существенно, что  $G_{\mathbf{k}}(t) \equiv 0$  при  $t < 0$ .

Чтобы избежать расходимостей, возникающих в низкоразмерных системах вследствие сингулярности свободной ФГ  $G_{\mathbf{k}}(\omega)$  при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ ,  $\omega \rightarrow 0$ , будем строить лестничные диаграммы из «одетых» ФГ:

$$G_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\omega) = (D_{\mathbf{k}} k^2 - i\omega - \Sigma_{\mathbf{k}}^{\alpha\alpha}(\omega))^{-1}, \quad (2.62)$$

где массовый оператор  $\Sigma_{\mathbf{k}}(\omega)$  также вычисляется в лестничном приближении. Вследствие того, что он мал по концентрации (см. (2.65)),  $\Sigma_{\mathbf{k}}(\omega)$  в (2.62) может быть заменено на свое значение  $\Sigma_0$  при  $\mathbf{k} = 0$ ,  $\omega = 0$ , когда свободная ФГ (2.61) имеет сингулярность [61].

Обозначим через  $\Gamma_{\mathbf{k}}^{(1)}$  сумму лестничных диаграмм, начинающихся с первого слагаемого в гамильтониане взаимодействия (2.60), а через  $\Gamma_{\mathbf{k}}^{(2)} = \Gamma_{\mathbf{k}} - \Gamma_{\mathbf{k}}^{(1)}$  — начинающихся, соответственно, со второго слагаемого. Для  $\Gamma_{\mathbf{k}}^{(1)}$ ,  $\Gamma_{\mathbf{k}}^{(2)}$  имеем интегральные уравнения

$$\Gamma_{\mathbf{k}}^{(1)} = (Dk^2 + 2|\Sigma_0|)^{-1} (w_b(\mathbf{k}) - V^{-1} \sum' w_a(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1) \Gamma_{\mathbf{k}_1}^{(1)}), \quad (2.63)$$

$$\Gamma_{\mathbf{k}}^{(2)} = -(Dk^2 + 2|\Sigma_0|)^{-1} (c^2 w_a(\mathbf{k}) + V^{-1} \sum' w_a(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1) \Gamma_{\mathbf{k}_1}^{(2)}), \quad (2.64)$$

где через  $D$  обозначаем суммарный коэффициент диффузии  $D = D_e + D_h$ .

Массовый оператор  $\Sigma_0$ , вычисленный в лестничном приближении, как несложно видеть, выражается через  $\Gamma_k^{(2)}$  следующим образом:

$$|\Sigma_0| = c\omega_a(0) + (cV)^{-1} \Sigma' \omega_a(k) \Gamma_k^{(2)}. \quad (2.65)$$

В силу наличия входящей конденсатной линии  $\alpha_0(\beta_0)$ , массовый оператор  $\Sigma_0$  — величина, малая по концентрации.

Соотношения (2.57), (2.63)–(2.65) для стационарного режима образуют замкнутую систему, решением которой определяются концентрация частиц и корреляционная функция плотностей избыточных зарядов (2.59). Эта задача легко решается, если взять вероятности  $w_a(\mathbf{x})$ ,  $w_b(\mathbf{x})$  в  $\delta$ -функциональном виде, соответствующем рождению и аннигиляции пар на фиксированных расстояниях. Рассмотрим случай  $d=3$ , когда

$$w_b(\mathbf{x}) = p(4\pi r_b^2)^{-1} \delta(|\mathbf{x}| - r_b), \quad (2.66)$$

и одномерный,  $d=1$

$$w_b(x) = \frac{1}{2} p (\delta(x - r_b) + \delta(x + r_b)), \quad (2.67)$$

а вероятности рекомбинации  $w_a(\mathbf{x})$  получаются из (2.66), (2.67) заменой всех индексов  $b \rightarrow a$ . (В двумерном случае возникают дополнительные математические сложности, и мы его здесь рассматривать не будем.) Здесь  $p$  — скорость рождения пар,  $k_a$  — константа скорости аннигиляции. Классический закон действующих масс, справедливый для термодинамических систем, т. е. при выполнении условий детального баланса в локальной форме ( $r_a = r_b$  в нашем случае), связывает концентрацию частиц с константами  $p$ ,  $k_b$  простым соотношением

$$c^2 = \frac{p}{k_a} \quad (2.68)$$

(размерность  $k_a$  —  $[c^{-1}m^{-3}]$ ,  $p$  —  $[c^{-1}m^{-3}]$ ). Отметим, что в случае, когда локальное условие детального баланса не выполняется, например при фотогенерации носителей, закон действующих масс (2.68), вообще говоря, содержит существенные поправки (см. (2.76)).

Итак, рассмотрим сначала трехмерный случай. При этом массовый оператор  $\Sigma_0'$  можно положить равным нулю, т. е. строить лестничные диаграммы из свободных ФГ; расходимостей не возникает.

Складывая соотношения (2.63), (2.64) и учитывая (2.57), получаем систему

$$\Gamma_k = (Dk^2)^{-1} \left[ w_b(k) - c^2 w_a(k) - (2\pi)^{-d} \int w_a(k - k_1) \Gamma_{k_1} dk_1 \right], \quad (2.69)$$

$$c^2 w_a(0) = w_b(0) - (2\pi)^{-d} \int w_a(k) \Gamma_k dk, \quad (2.70)$$

через решение которой коррелятор плотностей избыточных зарядов выражается следующим образом:

$$Z(x) = \langle \Delta c(0) \Delta c(x) \rangle = 2c\delta(x) - \pi^{-2} x^{-1} \int \Gamma_k k \sin(kx) dk. \quad (2.71)$$

При вычислении трехмерных интегралов в уравнениях системы и при подстановке (2.70) и (2.69) интегральный член в уравнении для  $\Gamma_k$  выпадает, и мы получаем

$$\Gamma_k = \frac{p}{Dk^2} \left( \frac{\sin kr_b}{kr_b} - \frac{\sin kr_a}{kr_a} \right). \quad (2.72)$$

Окончательно выражение корреляционной функции (2.71) принимает вид

$$\langle \Delta c(0) \Delta c(x) \rangle = 2c\delta(x) + p k_d^{-1} x^{-1} [x + r_a - |x - r_a| - r_a r_b^{-1} (x + r_b - |x - r_b|)], \quad (2.73)$$

где диффузионная константа скорости  $k_d$  в трехмерном случае определяется обычным соотношением:

$$k_d = 4\pi D r_a. \quad (2.74)$$

График соответствующей зависимости приведен на рис. 6 для случая, когда радиус рождения пары превышает радиус аннигиляции. Если  $r_b > r_a$ , то при  $x < r_a$  корреляционная функция состоит из  $\delta$ -функции в нуле и положительной постоянной составляющей  $2pk_d^{-1}[1 - (r_a/r_b)]$ ; при  $r_a < x < r_b$  она по гиперболе убывает до нуля:  $2pk_d^{-1}r_d(x^{-1} - r_b^{-1})$ , и при  $x > r_b$  тождественно равна нулю. Положительная пространственная корреляция плотности нескомпенсированных зарядов описывают явление *стохастической агрегации* однотипных частиц в реагирующей системе. Несложно оценить среднее число нескомпенсированных зарядов в таком кластере:

$$N \sim 1 + \frac{4\pi}{3} p^{1/2} k_d^{-1} r_a (r_b^2 - r_a^2) \left[ k_a^{-1} + k_d^{-1} \left( 1 - \frac{r_a}{r_b} \right) \right]^{-1/2}. \quad (2.75)$$

Величина избыточного заряда пропорциональна корню из малой вероятности рождения пары, однако при малом суммарном коэффициенте диффузии, входящем в виде множителя  $D^{-1/2}$ , и при большом радиусе рождения  $r_b$  ( $N \propto r_b^2$ ) она может быть вовсе не мала.

Согласно этой картине, при радиоактивном облучении диэлектрика в нем должны спонтанно образовываться области, содержащие преимущественно электроны (дырки), что, естественно, будет сопровождаться появлением внутренних электрических полей, тем больших, чем меньше подвижность носителей и чем больше интенсивность облучения. Этот эффект экспериментально наблюдался в [62], причем внутренние поля достигали пробойных значений. Отметим, что для количественного описания этого явления необходимо учесть кулоновское взаимодействие электронов и дырок.

При обратном соотношении радиусов рождения и аннигиляции  $r_b$  и  $r_a$  меняются местами и непрерывная составляющая в корреляторе становится отрицательной, что соответствует «экранировке» частицы одного сорта частицами другого.

Интересно также рассмотреть выражение средней концентрации, получаемое из (2.70), (2.72):

$$c^2 = pk_a^{-1} + pk_d^{-1} \left( 1 - \frac{r_a}{r_b} \right) \Theta(r_b - r_a). \quad (2.76)$$

Первое слагаемое в правой части (2.76) соответствует классическому закону действующих масс (2.68), второе — поправка к нему. Впервые такая поправка была найдена в работе [60] в предельном случае низкой концентрации носителей и малоэффективной аннигиляции по сравнению с диффузией; при этом она была мала по параметру  $k_a/k_d \ll 1$ .

Из (2.76) видно, что в термодинамически равновесной системе в силу условия детального равновесия  $r_a = r_b$  классический закон действующих масс выполняется точно. Если процесс рождения носителей является неравновесным (хотя режим может быть и стационарным), то, вообще говоря,  $r_a \neq r_b$ . Если, более того, электрон — дырочная пара при рождении разлетается на расстояния, превышающие ее радиус аннигиляции

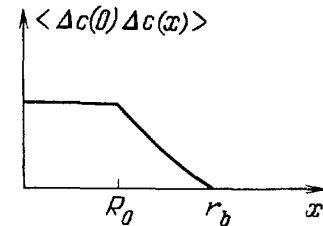


Рис. 6. График корреляционной функции плотности нескомпенсированных зарядов [55] при  $r_b > r_a$ ,  $d=3$ , стационарный режим

(например, при  $\gamma$ -облучении), то поправка к закону действующих масс отлична от нуля, а в случае медленной диффузии и эффективной аннигиляции,  $k_a \ll k_a$  (предел диффузионно-контролируемого процесса), именно она становится определяющей.

Как было показано выше, в этом режиме в пространстве образуются скопления однотипных частиц, рассасывание которых происходит медленно, диффузионным образом. Ясно, что кластеризация однотипных частиц повышает стационарное значение концентрации (знак поправки строго положителен): если сгустки частиц равномерно размещать, процессы аннигиляции станут эффективнее и равновесная концентрация понизится. Таким образом, природа поправки к закону действующих масс лежит в *стационарных флуктуационных эффектах*, проявляющихся при  $r_b > r_a$ . Одномерный случай подробно разобран в [55].

Аналогичные проблемы рассматривались также в [65], с использованием *метода скейлинга*. Авторы констатировали наличие сегрегации дефектов при  $d=1, 2$ , отрицая его при  $d=3$ . По нашему мнению, сегрегация имеет место и в последнем случае, что ясно видно из появления в ходе накопления дефектов непуассоновского спектра флуктуаций их плотности, не нарушающего макроскопической однородности системы (см. также [44]). Видимо, метод скейлинга не чувствителен к такого рода явлениям *микроскопической самоорганизации* [66] с характерным радиусом корреляции атомного масштаба<sup>(2)</sup>.

### 3. Моделирование накопления дефектов на ЭВМ.

**3.1. Квазинепрерывная модель.** Для установления основных закономерностей процесса кинетики накопления сначала была рассмотрена *квазинепрерывная* модель кристалла [17]. Одномерный «кристалл» представлен в виде отрезка

Таблица II. Результаты расчетов для квазинепрерывной одномерной модели [17]

$L$	$l$	$u_0$
40	20	1,46
200	100	1,46
100	20	1,32
200	20	2,5
400	20	3,5
2000	5	5,0
2000	10	5,0

длиной  $L$  ячеек с периодическими граничными условиями (концы отрезка замыкаются).

Моделирование проводилось для различных размеров кристаллов  $L$  и величин области рекомбинации  $l$ . Основные результаты моделирования приведены в табл. II.

Моделирование показывает: 1) кривая зависимости числа накопленных дефектов от общего числа созданных дефектов выходит на насыщение; 2) при  $L=100-400$ ,  $l=5-20$  было достигнуто *полное разделение* «кристалла

на область междоузлий и область скопления вакансий; местоположение областей при дальнейшей генерации дефектов изменяется; 3) сумма длин ям, накопленных вакансией при  $L/l > 2$  значительно превышает длину  $L$  (при  $L=2000$ ,  $l=5$ ,  $u_0=c_0 l \approx 5$ , где  $c_0$  — концентрация *накопленных* дефектов, всего генерировалось около  $10^6$  пар дефектов).

Рассмотрим пп. 1–3 более подробно. Для малых значений  $L/l$  величина  $u_0$  зависит от отношения  $L/l$ , однако во всех случаях наблюдается установление стационарного состояния (насыщения). Отметим, что наличие стационарного значения в ряде работ подвергалось сомнению (например, [43]); поэтому одной из целей моделирования в квазинепрерывной картине была как раз строгая проверка этого результата.

На рис. 7 приведен ряд последовательных картин для  $L=200$  и  $l=20$ . Видно, что в трех из приведенных картин для одномерной модели зафиксировано *полное разделение* «кристалла» на области, содержащие

лишь вакансии и междоузлия (ср. [65]). (Цифра в квадрате обозначает число междоузлий, находящихся в соответствующей ячейке, а число без квадрата обозначает ячейку, в которой находятся вакансии, и показывает число их в данной ячейке.) Со временем такие области однотипных дефектов перемещаются по «кристаллу» и иногда разрушаются на более мелкие. При малых значениях  $L/l$ , как правило, области однотипных дефектов целиком «ползут» по «кристаллу» из-за достраивания на концах областей одноименных дефектов. При больших значениях  $L/l$  также имеются области одноименных дефектов — *кластеры*, однако в этом случае разделения на две области не наблюдалось; очевидно, что, пока  $L/l$  мало, недостаточно места для расположения накопленных дефектов

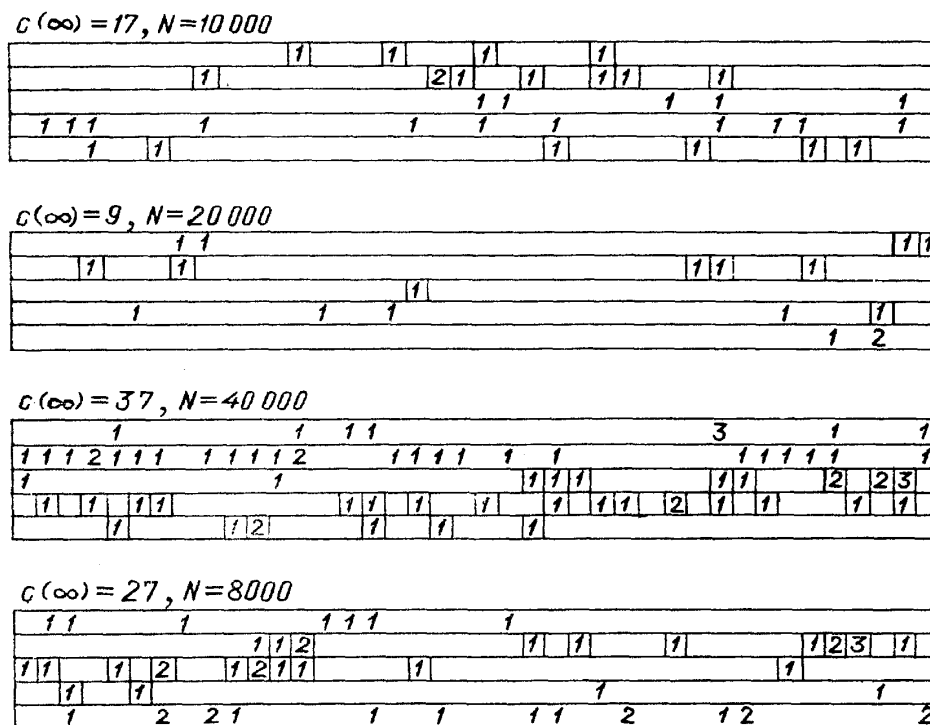


Рис. 7. Последовательность картин накопления и квазинепрерывной 1d-модели,  $c(\infty)$  — число частиц в «кристалле» в области насыщения,  $N$  — число созданных дефектов (доза) [17]

«кристалле» и поэтому они собираются так, чтобы разместилось наибольшее их число. Это будем именно при разделении всего «кристалла» лишь на две области, занятые одноименными дефектами. При  $L/l \geq 200$  уже не обнаруживаем зависимости  $c_0 l$  от  $L/l$ . Напомним, что в [39] на основе простой модели были сделаны оценки среднего числа дефектов в кластере. Было получено  $u_0 = R_0/\bar{r} = 3,43$ , где  $\bar{r}$  — среднеерасстояние между дефектами. Среднее число частиц в группе  $\bar{K} = 120$ . Эти значения коррелируют со значениями  $u_0$  из эксперимента на ЭВМ, где получено  $u_0 \simeq 5$  и среднее число дефектов в кластере, соответственно, около 100. (Эти данные были взяты из картины накопления для  $L = 2000$  и  $l = 5$  при общем числе актов создания  $5 \cdot 10^5$ .)

**3.2. Дискретная модель.** Для моделирования реального эксперимента было проведено моделирование для *дискретной* (но одномерной) модели (подробно она описана в [17, 67]). В отличие от квазинепрерывной модели, «кристалл» делится на  $2N$  ячеек двух сортов: в начальный момент времени ячейки с нечетными номерами заняты атомами, остальные пустые. Вакансия может появиться лишь в ячейке с нечетным номером, а межузельный атом может находиться лишь в ячейке

ке с четным номерам. В каждой ячейке находится не более одного дефекта.

В [17, 67] было установлено существование насыщения концентрации  $c_0$  и зависимости  $u_0$  от числа узлов  $v_p$  решетки в сфере рекомбинации  $v_0$  (табл. III) ( $V=2M$  в теории [18–20]).

В работе [35] определялось значение  $u_0$  при приближении к стационарному состоянию *сверху*. Рассматривались одномерные кристаллы длиной от  $8 \cdot 10^3$  до  $2 \cdot 10^4$  постоянных решетки. (Пространственная корреляция в генетических парах отсутствовала). Предельные значения  $u_0=3,5-3,6$  для 500 и 700 узлов в сфере рекомбинации (табл. 3, третья колонка) близких к величине 3,43, полученному в континуальном при-

Т а б л и ц а III. Зависимость стационарного значения концентрации дефектов  $u_0$  от числа узлов  $v_p$  в сфере рекомбинации (одномерный случай)

$v_p$	[35, 67]	[18–20]
2	0,464	0,333
4	0,636	0,50
10	0,922	0,830
24	1,248	1,323
50	1,625	1,937
100	2,25	2,77
150	$2,3 \pm 0,2$	
200	2,5	
300	3,0	
400	3,2	
500	3,5	
700	3,6	
....	....	
$\infty$	4,42	

ближении приближенным методом [18] и значительно превышает оценку 1,36, следующую из подхода, основанного на многоточечных плотностях [36, 37], который, видимо, недостаточно учитывает специфику одномерных систем.

Для определения существования стабильного стационара рассматривалась модель [35] разрушения кластеров в случае  $v_p=700$ . В начальный момент времени в «кристалл» помещались 10 равномерно распределенных кластеров по 300 вакансий в каждом и в промежутках между ними междоузельные атомы ( $u_0 \approx 10$ ). Затем в «кристалле» создавались пары случайно распределенных дефектов разного типа. Вновь генерируемые дефекты разрушают начально имевшиеся

кластеры и концентрация дефектов *спадает* до стационарного значения. Значения  $u_0$  получены усреднением участка кривой длиной в  $2,5 \cdot 10^4$  актов создания дефектов. Из результата однозначно следует существование *стабильного стационара* в задаче накопления точечных дефектов и в задаче разрушения кластеров.

В результате моделирования накопления [67] была установлена связь между  $c_0$  и отношением числа активных междоузлий к общему числу их в кристалле

$$u_0 = 1 - 2\beta, \quad (3.1)$$

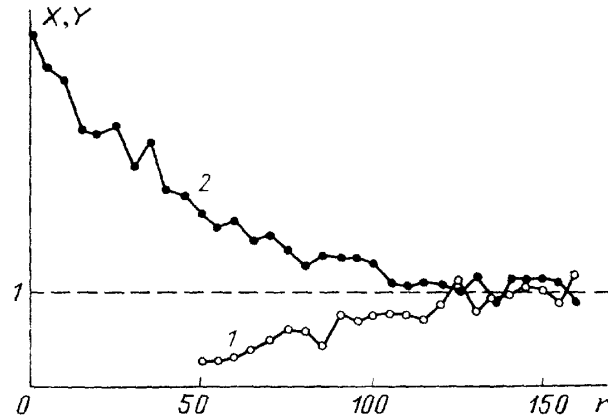
где  $\beta$  — функция  $v_p$ , числа активных к рекомбинации узлов в сфере рекомбинации. (В работе [67] концентрация и объем рекомбинации выражены в единицах объема  $v_0$  элементарной ячейки,  $c_0$  совпадает с долей узлов или междоузельных мест, занятых вакансиями или междоузельными атомами соответственно). Отметим, что в рассматриваемой модели сама ячейка, в которой находится вакансия, считается неактивной по отношению к рекомбинации на ней междоузлия.

Для качественного изучения эффекта кластеризации при накоплении определялись также и *парные корреляционные функции* для одноименных и разноименных дефектов.

На рис. 8 видно, что при малых значениях  $r$  функция распределения однотипных дефектов имеет область обогащения ( $X(r) > 1$ ) для  $r \leq 2R_0$ , что указывает на кластеризацию дефектов. Функция распределения разнотипных дефектов  $Y$  в этой же области имеет значение меньше единицы. (Эти результаты хорошо согласуются с аналитической теорией в континуальном приближении [36, 37].) В результате моделирования

было установлено, что кластеризация *увеличивается* с увеличением числа узлов решетки  $v_p$  в сфере рекомбинации. Так, для  $v_p=4$  эффект кластеризации практически отсутствует:  $X \approx 1$  для всех  $r$ . Отсутствие эффекта кластеризации при малых  $v_p$  указывает на возможность применения в таких случаях обычного суперпозиционного приближения.

Рис. 8. Полученные в машинном эксперименте парные функции распределения разнотипных (1) и однотипных (2) дефектов [17] в дискретной модели с 50 узлами в сфере рекомбинации. Корреляция в генетических парах отсутствует



В работе [34] на основе результатов моделирования накопления точечных дефектов в одномерном кристалле в стадии насыщения было предложено уравнение накопления

$$\frac{dc}{dt} = p \left( 1 - \frac{2\alpha(t)c(t)v_0}{1 - c(t)v^*} \right), \quad (3.2)$$

(в обозначениях работы [67]  $v_0 = v_p v^*$ , где  $v_p$  — число узлов в сфере рекомбинации),  $\alpha(t)$  — коэффициент эффективности рекомбинации;  $\alpha(t=0) = 1$  характеризует эффективность рекомбинации одного дефекта. С увеличением степени перекрытия сферы рекомбинации  $\alpha(t)$  уменьшается. Для  $\alpha(t)$  в [34] предполагалось, что

$$\alpha(t) = 1 - (1 - \alpha(\infty)) \frac{c(t)}{c_0}, \quad (3.3)$$

где  $\alpha(\infty) = \alpha(t \rightarrow \infty)$  — значение в стадии насыщения.

Для проверки гипотез (3.2) и (3.3) на ЭВМ моделировалась кинетика накопления по методике, описанной в [67]. Для каждого из значений  $v_p = 10, 16, 24$  и 50 разыгрывается независимо 200 раз процесс накопления до достижения стационарных значений  $c_0$ . По средним значениям, полученным в такой серии, строились зависимости  $c(N)$ ,  $N = pt$  и  $\alpha(c)$ . На рис. 9 приведены эти зависимости для случая  $v_p = 24$  и  $c_0 = 0,052$ , полученные из (3.2) и (3.3). Видно, что в пределах ошибки эксперимента ( $\approx 5\%$ ) медленно изменяющаяся функция  $\alpha(c)$  может быть хорошо аппроксимирована линейной зависимостью (3.3), что подтверждает пригодность (3.2), (3.3) для описания накопления точечных дефектов в дискретной модели. Аналогичные результаты получаются и при  $v_p = 16$  и 50. Для  $v_p = 16$  и 50 в результате моделирования получены соответственно, значения 1,092 и 1,625 для  $c_0$  и 0,463, 0,478 для  $\beta(\infty) = \alpha(\infty)v_0 c_0$ .

Наконец, для оценки роли пространственных корреляций в генетических парах рожденных дефектов моделировался случай, когда созда-

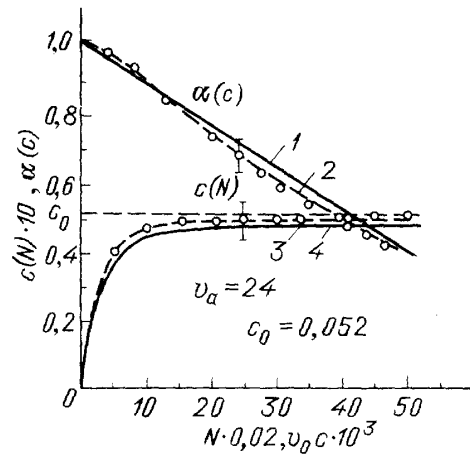


Рис. 9. Теоретические зависимости [17]: 1 —  $\alpha(c)$ , 4 —  $c(N)v_p$ , вычисленные по (3.2), (3.3); соответствующие результаты моделирования: 2 —  $\alpha(c)$ , 3 —  $c(N)v_p$

ваемое междоузлие находится на различных расстояниях  $d$  от края сферы рекомбинации своей вакансии (см. рис. 2 в [35]). В табл. IV приведены также значения для разных  $d$  в случае  $v_p=10$ . Как видно из этих результатов, лишь при  $d/a < 5$  корреляции существенно изменяют  $u_0$ ; при малых  $d$  величина  $u_0$  уменьшается вследствие подавления эффекта кластеризации корреляциями *внутри* создаваемых пар. Своеобразный вид имеют и функции распределения однотипных и разнотипных дефектов. Так, в стационарной функции распределения разнотипных дефектов наблюдается *максимум* на малых расстояниях (в области внутрипарной корреляции). Функция распределения однотипных дефектов в области малых значений принимает меньшие значения, чем в случае отсутствия внутрипарных корреляций. (Это хорошо согласуется и с аналитическими расчетами для непрерывной модели [30, 36] (см. рис. 3).

В работе [42] также промоделировано на ЭВМ накопление точечных дефектов в *двумерном* «кристалле», представляемом квадратной решеткой с постоянной решетки  $d$  и размером  $L \times L$  (в единицах  $d$ ). В узлах решетки в начальном состоянии помещаются  $L \times L$  атомов, а  $L \times L$  межузельных состояний свободны. Область

Таблица IV. Зависимость концентрации дефектов при насыщении от степени корреляции в генетических парах [17]

$d/a$	$u_0$
1	0,75
2	0,81
3	0,85
5	0,89
30	0,92

рекомбинации представляет собой квадрат, содержащий  $l \times l$  узлов. В остальном моделирование аналогично одномерному случаю. На границы кристалла налагаются периодические условия. Определялось число накопленных дефектов одного типа  $N$  и безразмерный параметр  $u_0$  (кратность покрытия кристалла суммой площадей зон неустойчивости накопленных дефектов). Стационарное состояние устанавливается в рассматриваемых случаях, как правило, после  $4 \cdot 10^4$  актов создания пар. Для получения стационарных значений  $u_0$  и  $N$  проводилось усреднением по последним  $5 \cdot 10^4$  актам создания при общем их числе  $10^5$ . Результаты даны в табл. 5, где при-

ведены результаты моделирования для ряда параметров  $L$ ,  $l$ ,  $L/l$ . Во всех случаях наблюдается сильно выраженный эффект агрегатизации однотипных дефектов. На рис. 10 показано пространственное распределение вакансий и межузельных атомов для случая, соответствующего второй строке табл. V ( $10^5$  актов генерации). Стационарное значение  $u_0$  не зависит от  $L$  при  $L/l \geq 10$  (см. табл. V).

Таблица V. Результаты моделирования на ЭВМ накопления в двумерном кристалле длиной  $L$ . Площадь зоны рекомбинации  $l \times l$ , число накопленных дефектов  $N$  [42]

$L \times L$	$L/l$	$l \times l$	$u_0$	$N$
50 × 50	5	10 × 10	0,89 ± 0,02	22,34
100 × 100	10	То же	1,2	120,7
150 × 150	15	» »	1,2	270,0
250 × 250	25	» »	1,2	752,4
100 × 100	10	20 × 20	1,0	25,3
500 × 500	25	20 × 20	1,36	322,3

В двумерном случае значение  $u_0$  *меньше* одномерного при тех же величинах области рекомбинации (так, при  $v_p=400$   $u_0=3,2$  в одномерном случае), однако эффект агрегатизации выражен достаточно сильно.

Величина  $u_0$  характеризует степень агрегатизации лишь в *среднем*, поэтому важно в каждом конкретном случае проанализировать также



пространственное распределение дефектов. Так, низкотемпературное накопление дефектов Френкеля в двумерном и трехмерном случаях моделировалось в [68]. Полученные значения  $u_0$  при  $d=2$  значительно превышают те же в работе [42]. В отличие от [42], авторы [68] использовали в качестве области рекомбинации *круг*. Полученные в [69] значения  $u_0$  ( $=\lambda_n/2$  по обозначению [69]) значительно больше результатов [68]. Отметим, что в [69] предполагалось, что при попадании междоузельного атома в узел, где перекрываются сферы рекомбинации нескольких вакансий, он рекомбинирует с *ближайшей* вакансией.

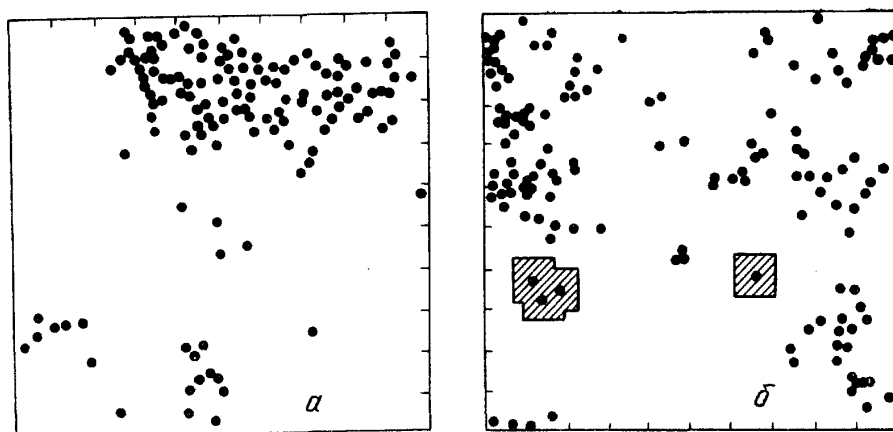


Рис. 10. Распределение вакансий (а) и междоузельных атомов (б) в 2d-машинном эксперименте [35]. Заштрихованы области рекомбинации вокруг одиночной вакансии и скопления из трех вакансий

В трехмерном случае [68] концентрация насыщения *меньше*, чем при  $d=1$  и 2; максимальное значение  $u_0=1,02$  (при  $v_p=266$  узлов в сфере рекомбинации), и его зависимость от  $v_p$  более слабая.

Проводилось также двумерное моделирование накопления дефектов с *асимметричной* областью рекомбинации [42], выбранной в форме прямоугольника с  $v_p=a \times b$ . Рассматривался анизотропный случай, когда большие стороны всех прямоугольников ориентировались параллельно. Для  $v_p=6 \times 16$  и  $L \times L=150 \times 150$  получено стационарное значение  $u_0=1,35$ . Большие длины сторон прямоугольника усиливают эффект агрегатизации в этом направлении. Так, при моделировании с  $v_p=6 \times 16$  наблюдались *вытянутые* кластеры, разделяющие кристалл на полосы (рис. 11).

Моделирование накопления с учетом *диффузии* впервые проводилось для  $d=2$  в работах [49, 70]. Включение диффузии, очевидно, должно приводить к размыванию кластеров — тем эффективнее, чем больше подвижность дефектов.

Недавно на суперкомпьютере выполнено моделирование накопления с учетом диффузии — *A*- и *B*-дефекты мигрируют и рекомбинируют, попадая в соседние узлы решетки [71]. Они подтверждают образование агрегатов при  $d=1$  и 2. При  $d=3$  авторы интерпретировали распределение дефектов в кубической решетке как случайное — в отличие от агрегатизации на фрактальной решетке Серпинского. (Отсутствие агрегатизации в трехмерной кубической решетке также получено методом скейлинга в [65]). Однако парные корреляционные функции авторами [65] не рассчитывались, а в случае  $d=3$  эффект агрегатизации, как известно, относительно слаб [54, 68] и поэтому мог остаться незамеченным.

Наконец, в работе [41] моделировалось накопление неподвижных дефектов при  $d=1, 2$  и 3 в континуальной модели. Нетрудно показать, что в этих случаях  $u_0=4,2, 2,07$  и  $1,04$  соответственно. Это не противоречит результатам моделирования в дискретной модели [35, 42, 67] —

см. табл. 1, а также 1d-картине для континуальной модели (см. табл. III).

Роль корреляций в дву- и трехмерном случаях имеет меньшее значение вследствие того, что вновь появившаяся генетическая пара может перекрываться большим числом способов с имеющейся уже в кристалле другой парой без рекомбинации компонент разных пар.

**3.3. Учет туннельной перезарядки дефектов.** В работах [11, 12] было выполнено моделирование процесса накопления неподвижных дефектов Френкеля, ограниченного *туннельной рекомбинацией* дефектов, наблюдающейся во многих твердых изоляторах. Последняя заключается в спонтанном переносе электрона между разноименными дефектами и, в отличие от ионного процесса аннигиляции близких

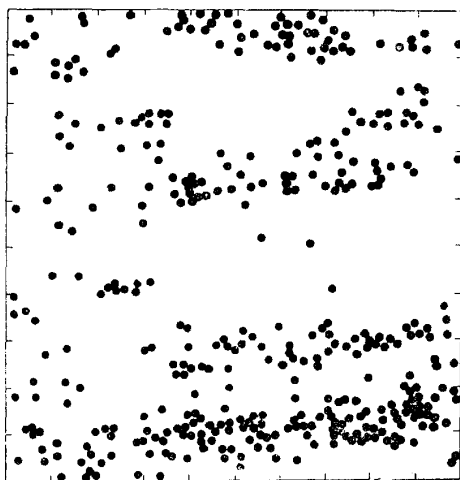


Рис. 11. Пространственное распределение дефектов в 2d-моделировании с прямоугольными областями рекомбинации [42]

пар типа вакансии — атом, характеризуется широким спектром времени рекомбинации. Так, вероятность паре выбранных дефектов, находящихся на взаимном расстоянии  $r$ , прожить  $\tau$  секунд

$$P(\tau) = \exp \left[ -W_0 \tau \exp \left( -\frac{r}{a} \right) \right], \quad (3.4)$$

где  $W_0$ ,  $a$  — постоянные, зависящие от электронной структуры дефектов. Для малых  $r$  время жизни пар минимально:  $\tau \geq W_0^{-1}$  (обычно  $\tau \geq 10^{-5} - 10^{-8}$  с) и экспоненциально растет с расстоянием между  $r$  дефектами.

Моделирование проводилось для трехмерного случая с наложением периодических граничных условий на куб, в котором создаются дефекты. Функция начального распределения генетических дефектов в парах выбиралась в виде

$$f(r) = \frac{e^{-r/r_0}}{4\pi r^2 r_0}, \quad \int f(r) dr = 1. \quad (3.5)$$

Результаты моделирования подтвердили высказанную в [11, 72, 73] гипотезу, что туннельная рекомбинация является основной вторичной реакцией, приводящей к насыщению концентрации дефектов при продолжительном облучении многих изоляторов.

На рис. 12 приведена рассчитанная по результатам моделирования парная корреляционная функция дефектов одного сорта в области насыщения концентрации. Видно, что доля близких дефектов Френкеля (типа парных  $F_2$ -центров) примерно *втрое* превышает значение, ожидаемое при пуассоновском распределении, что хорошо согласуется с аналитической теорией [36, 37] и экспериментом [13].

В отличие от случая аннигиляции, здесь играет существенную роль интенсивность облучения  $p$ , поскольку в силу сравнительно больших

времен жизни пар близких дефектов появление третьего дефекта влияет на их рекомбинацию. Из рис. 12 видно, что чем меньше интенсивность облучения  $P$ , тем ближе расположены дефекты одного типа и лучше выражена кластеризация. (Кривые рис. 12,  $\delta$ ,  $\epsilon$  можно интерпретировать как создание периодически расположенных скоплений однотипных дефектов).

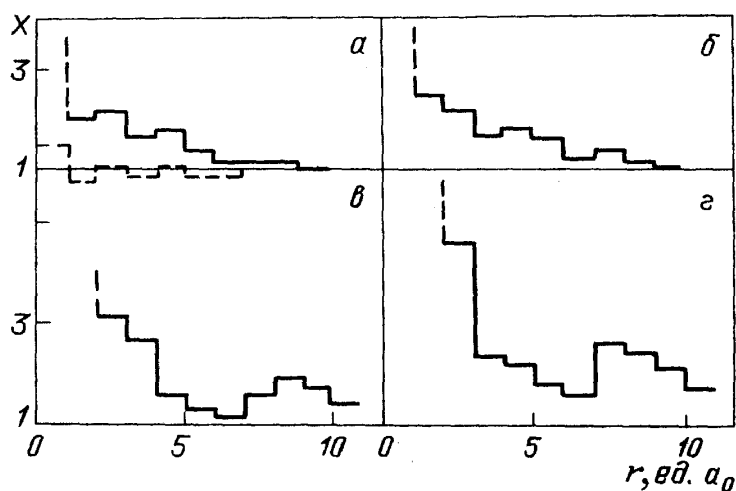


Рис. 12. Парные корреляционные функции распределения однотипных дефектов, полученные при моделировании накопления, ограниченного туннельной перезарядкой [12]. Интенсивность облучения  $P$  ( $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$ )  $= 5 \cdot 10^{20}$  (а),  $6,7 \cdot 10^{19}$  (б),  $1,2 \cdot 10^{18}$  (в) и  $2,2 \cdot 10^{16}$  (г). Пунктир вокруг оси абсцисс на рис. а соответствует отсутствию рекомбинации

Рис. 13 демонстрирует вид полученной плотности вероятности нахождения ближайших соседей одного и равных типов в зависимости от взаимного расстояния. Видно, что меньшая интенсивность облучения приводит к увеличению минимального взаимного расстояния между разноименными дефектами; на меньших расстояниях создаваемые пары эффективно рекомбинируют. Вследствие туннельной рекомбинации дефекты одного сорта оказываются расположенными ближе, а разного сорта — дальше, чем в случае их равновероятного (пуассоновского) распределения по объему (кривые 3 на рис. 13).

Поскольку большие интенсивности облучения приводят к созданию более близких разноименных дефектов (см. рис. 13), можно ожидать, что это должно способствовать достижению и больших концентраций дефектов при насыщении. Кривые и врезка на рис. 14 хорошо иллюстрируют сказанное.

Из рис. 14 также легко заключить, что чем сильнее степень корреляции в генетических парах ( $R_d \rightarrow 0$ ), тем меньше концентрация дефектов при насыщении  $c_0$ . Это хорошо согласуется и с аналитическими теориями [31, 32]. Из рис. 14 (кривые 1, 3) следует, что в области насыщения среднее расстояние между одноименными дефектами  $\bar{r} = 0,554 / c_0^{1/3}$  составляет около 50 Å, тогда как расстояние даже в слабокоррелированных парах ( $R_d/R_e = 10$ ) (см. (3.5)) составляет порядка 25 Å; е. генетические пары полностью не перемешиваются даже в области насыщения, что и приводит к выходу кривых 1, 3 на насыщение при разных концентрациях.

Зависимость низкотемпературной кривой накопления от интенсивности облучения  $P$  является характерным признаком туннельной рекомбинации. Она наблюдалась в самых разнообразных твердых матрицах: щелочно-галогидных кристаллах [14], стеклах [73, 74] и т. д.

**4. Анализ кинетики накопления.** В табл. VI собраны некоторые аналитические выражения, использовавшиеся в литературе при описании

экспериментальной кривой накопления  $c(t)$  или скорости накопления  $dc/dt(t)$ . Экспериментально кинетика накопления дефектов Френкеля в ходе облучения при гелиевых температурах изучалась как в щелочно-галогенидных кристаллах [13, 14], так и во многих металлах [75—77]. Поскольку часто удачная аппроксимация кривой накопления связывается с микромеханизмом дефектообразования (см., например, [47]) и другими физическими заключениями, имеет смысл кратко обсудить область применимости и обоснованность используемых выражений.

$P$ , отн. ед.

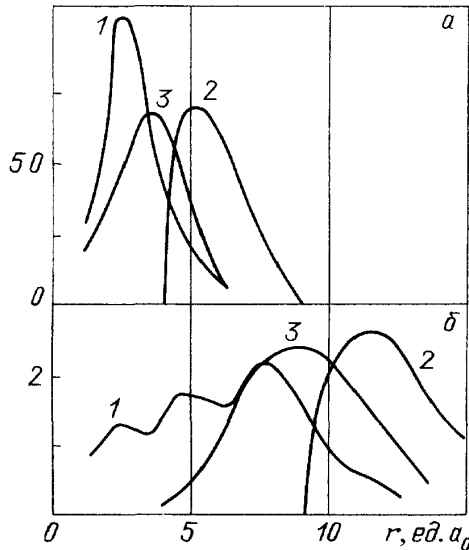


Рис. 13. Плотность вероятности нахождения ближайшего дефекта того же сорта (1) и противоположного сорта (2) на расстоянии  $r$  от данного дефекта в области насыщения концентрации [12]. Кривая 3 — отсутствие рекомбинации. Интенсивность облучения  $p$  ( $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$ ) =  $5 \cdot 10^{20}$  (а) и  $2,2 \cdot 10^{16}$  (б)

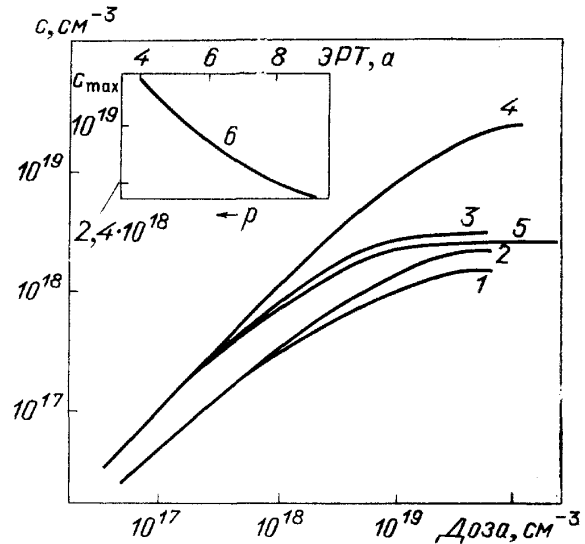


Рис. 14. Кривая накопления дефектов в зависимости от дозы облучения при туннельном механизме рекомбинации [12]. 1 — коррелированные пары ( $R_g = 10 \text{ а}$ ),  $p = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{с}^{-1}$ ,  $W_0 = 10^7 \text{ с}^{-1}$ ; 2 — аналогично 1 с  $p_2 = 10p_1$ ; 3 — для некоррелированного распределения с теми же  $p_1$ ,  $W_0$ , что и для 1; 4 — некоррелированное распределение с  $p = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{с}^{-1}$ ; 5 — аналогично 4 с  $p = 2,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{с}^{-1}$ ; 6 — зависимость концентрации при насыщении от интенсивности облучения  $p$

Уравнение (1) табл. VI является наиболее общим и строгим аналитическим результатом. Оно, однако, не учитывает агрегатизации однотипных дефектов и поэтому применимо при не очень больших дозах облучения (до концентрации дефектов  $\leq 1/2 c_0$ ,  $c_0$  — концентрация при насыщении).

В (1) (см. табл. VI) допускается существование кластеров однотипных дефектов, но при этом фактически принимается, что эти кластеры являются статистическими флуктуациями пуассоновского распределения однотипных дефектов и не отражают реальную картину кластерообразования с существенно непуассоновским спектром флуктуаций. В (1) неявно предполагается, что после каждого акта создания новой пары дефектов вся система дефектов встряхивается для достижения пуассоновского распределения. В случае отсутствия корреляции в генетических парах приходим к уравнению (2).

Уравнение (3) наиболее широко используется при анализе экспериментальных кривых, поскольку его вид интуитивно ясен: скорость накопления определяется долей свободного объема кристалла, не занятого ранее созданными дефектами, без учета перекрывания объемов аннигиляции однотипных дефектов. Ясно, что оно применимо лишь в начальной стадии кинетики при сравнительно малых концентрациях дефектов,

Т а б л и ц а VI. Различные виды аппроксимации кривой накопления  $c(t)$  и скорости накопления  $dc(t)/dt$

Уравнение	Примечание	Литература
1. $\frac{dc}{dt} = p(1 - \gamma)(2e^{-cv_0} - 1) - \frac{p\gamma}{2cv_0} [2cv_0 - 1 + 4e^{-v_0c}(1 - cv_0) - 3e^{-2cv_0}]$	В пренебрежении корреляцией однотипных дефектов, $\gamma = \int_0^{R_0} f(r) dr$	[31]
2. $\frac{dc}{dt} = p(2e^{-cv_0} - 1)$ , $c = pt - \frac{1}{v_0} \ln(2e^{-cv_0t} - 1)$	То же, пренебрегая корреляцией генетических дефектов при создании ( $\gamma = 0$ ), $c_0 = \ln 2/v_0 \approx 0,69/v_0$	[31, 32]
3. $\frac{dc}{dt} = p(1 - 2cv_0) = pe^{-2pv_0t}$ , $c = c_0 [1 - \exp(-2pv_0t)]$	2 члена разложения (2) при $cv_0 \ll 1$ , $c_0 = 1/2v_0$ ; совпадает с результатом суперпозиционного приближения.	[16, 30, 32, 77]
4. $\frac{dc}{dt} = p[1 - 2v_0c + (cv_0)^2] = p(1 - cv_0)^2$	3 члена разложения (2) при $cv_0 \ll 1$	[75—77]
5. $\frac{dc}{dt} = p \left[ 1 - 2cv_0 + (cv_0)^2 - \frac{2}{3}(cv_0)^3 \right]$	4 члена разложения (2) при $cv_0 \ll 1$ . В [31] по ошибке коэффициент при кубическом члене дан—0,01, а не 2/3	[31, 75]
6. а) $c = \frac{1}{v_0} \ln(pv_0t + 1)$ , б) $c = \frac{1}{4v_0} [\ln(4pv_0t - 1) + 1]$ , в) $\frac{dc}{dt} = p(4pv_0t + 1)^{-1}$	При температурах, когда междоузельные атомы подвижны Для температур, когда дефекты неподвижны, и средних доз радиации. Из-за неполного учета корреляции однотипных дефектов $c_0 \rightarrow \infty$ (При комнатной температуре множитель $1/4v_0$ заменяется на $1/v_0$ )	[43, 47] [43, 47]
7. $c = \sum_k A_k (1 - e^{-\beta_k t}) + Dt$	Применялось преимущественно в области комнатных температур	[46]
8. $c = c_0 [1 - \exp(2Kt)]^{1/2}$	Эмпирическое уравнение, где $K$ не обязательно равно $pv_0$	[78]
9. $c = c_0 \left[ 1 - \frac{1}{(bt + 1)^{1/2}} \right]$	Эмпирическое соотношение с параметрами $b$ , $c_0$	[79]
10. $\frac{dc}{dt} = p \left( 1 - \frac{2\alpha cv_p}{1 - cv_0} \right)$	Принимается, что эффективность рекомбинации $\alpha(v) = \text{const} = 0,85$	[33]
11. $\frac{dc}{dt} = p \left\{ 1 - 2 \left[ 1 - \left( 1 - \frac{1 - c_0 v^*}{2c_0 v_0} \right) \frac{c(t)}{c_0} \right] \frac{c(t)v_0}{1 - c(t)v^*} \right\}$	Получено при аппроксимации результатов моделирования на ЭВМ, $\alpha(0) = 1$ , $\alpha(t)_s \leq 1$	[17, 34]

$cv_0 \ll 1$ . Как было сказано (п. 2.2), СП соответствует двум первым членам разложения (2) по степеням  $cv_0$ . Уравнения же (4), (5) соответствуют учету еще двух членов разложения. В работе [31] ошибочно утверждалось, что коэффициент при кубическом члене уравнения (5) равен  $-0,01$ , что затем было воспроизведено во всех экспериментальных работах, использующих эту аппроксимацию. Не всегда осознается, что эти уравнения также предполагают отсутствие агрегатизации дефектов, сами авторы [31] предлагают использовать уравнение (5) вплоть до концентрации насыщения. Поэтому неправомерна экстраполяция скорости накопления дефектов к нулевому значению для получения  $c_0$  из (3)—(5) (ср. [75, 76]). В действительности концентрация насыщения  $c_0$  в несколько раз может превышать предсказанное этими уравнениями значение.

Уравнения (6) предсказывают логарифмический рост концентрации дефектов без ее насыщения. Для получения эффекта насыщения, экспериментально наблюдаемого самими авторами [14], была введена гипотетическая вторичная реакция. Недостатки этой модели обсуждались в разделе 3, заметим лишь, что в начальной стадии зависимости (6) качественно похожи на предыдущие. Они также использовались при интерпретации экспериментальных данных, полученных для щелочно-галлоидных кристаллов [47], и дали  $v_p = 3000$  анионных узлов вокруг вакансии, что явно свидетельствует о туннельном механизме рекомбинации.

Наконец, уравнения (7)—(9) являются теоретически никак не обоснованными аппроксимациями кинетики накопления кривыми с насыщением, качественно похожими на вид (1)—(5).

Аналитическое описание кинетики накопления с учетом эффекта агрегатизации приводит к уравнению (2.9), содержащему флуктуационный параметр  $\nu$ , который, к сожалению, не удастся представить простым аналитическим выражением.

В [33] предложено уравнение (10) (см. табл. VI), которое дает  $u_0 = 0,59$ . Такое явно заниженное значение получается из-за необоснованного предположения о независимости эффективности рекомбинации  $\alpha$  от  $v_p$  и дозы облучения, а также малообоснованного выбора величины  $\alpha = 0,85$ .

Наконец, в [17, 34] получена простая эмпирическая формула (11) (см. табл. VI), хорошо описывающая результаты на ЭВМ (см. п. 2.2). Показано, что эффективность рекомбинации зависит от времени и числа узлов решетки в сферерекомбинации  $v_p$ .

Из сказанного ясно, что основой анализа экспериментальных данных может служить уравнение (11), но и в этом случае необходимо убедиться из сравнения экспериментальной и теоретической кривых накопления в их качественном подобии. Так, нетрудно заметить, что выпуклые зависимости типа рис. 1 в [75] требуют использования более сложных моделей, чем обсуждавшиеся выше, где скорость накопления монотонно падает.

Приближенный анализ (11) для кривой накопления для Cu (рис. 7 в [77]) дает значение  $c_0 v_0 \approx 1,2$ , явно свидетельствующее об эффекте агрегатизации. Этот результат получен на основе оценок  $p$ ,  $v_p$ , полученных в этой же работе, и в предположении отсутствия корреляции в генетических парах. (Ясно, что учет корреляции привел бы к еще большей величине этого параметра.) Экспериментальная кинетика накопления дефектов Френкеля — F-центров в щелочно-галлоидных кристаллах при гелиевых температурах рассматривалась в работах [14, 47] в рамках модели, приводящей к логарифмической зависимости концентрации дефектов от дозы облучения (формула (6) табл. VI). Хотя это соотношение критиковалось нами выше, при малых дозах радиации оно мо-

жет быть представлено полиномом по степеням  $c_0 v_0$ , подобным уравнениям (3) — (5) (см. табл. VI). В то же время существуют веские аргументы в пользу того, что в щелочно-галлоидных кристаллах накопление F-центров ограничено их туннельной рекомбинацией с комплементарными H-центрами (см. п. 3.3). В результате этой рекомбинации появляются ее продукты — пары заряженных  $F^{+}$ -, I-центров, которые влияют на кинетику накопления и усложняют рассматриваемую очень простую модель накопления.

Заметим в заключение, что учет корреляции дефектов в генетических парах, образование пар новых дефектов (например, вследствие туннельного механизма рекомбинации), дислокационных петель и т. п. существенно усложняют теорию кинетики накопления. Существующую информацию о корреляции дефектов в генетических парах и природе их взаимодействия содержат *температурные зависимости* эффективности накопления [38, 80].

**5. Заключение.** Проведенный в данной работе анализ результатов различных теоретических подходов к кинетике накопления дефектов Френкеля в облучаемых радиацией твердых телах, учитывающих многочастичные эффекты, показал, что все теории подтверждают *эффект низкотемпературной радиационно-стимулированной агрегатизации* однотипных нейтральных дефектов и его существенное влияние на пространственное распределение дефектов и их концентрацию при насыщении в области больших доз радиации. Эффект агрегатизации необходимо учитывать при количественном анализе экспериментальных кривых низкотемпературной кинетики накопления дефектов Френкеля в кристаллах самой различной природы — от металлов до широкощелевых изоляторов, он универсален и не зависит от микромеханизма рекомбинации разнотипных дефектов — будь то аннигиляция пар атом — вакансия (в металлах) или их туннельная рекомбинация (перезарядка) (в изоляторах).

Дальнейших теоретических исследований требует кинетика накопления дефектов при температурах, когда они становятся подвижными. Создание под действием радиации упорядоченной структуры из скоплений радиационных дефектов является эффектом, родственным рассматриваемым в теории самоорганизации структур — *синергетике*.

#### ПРИМЕЧАНИЯ К ТЕКСТУ

<sup>1</sup> На основе представлений о неустойчивых парах дефектов Френкеля в [81] развита теория фазовых переходов в суперионное состояние.

<sup>2</sup> Это же замечание относится и к недавним работам [82, 83].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Лущик Ч. Б., Витол И. К., Эланго М. А. // УФН. 1977. Т. 122. С. 233.
2. Itoh N. // Defects in Insulating Crystals / Eds. V. Tuckevich, K. Shvarts. — Riga: Zinatne; Berlin: Springer-Verlag, 1981. — P. 341.
3. Эланго М. А. Элементарные неупругие радиационные процессы. — М.: Наука, 1988.
4. Лущик Ч. Б., Лущик А. Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. — М.: Наука, 1989.
5. Клиггер М. И., Лущик Ч. Б., Машовец Т. В. и др. // УФН. 1985. Т. 147. С. 523.
6. Кирсанов В. В., Суворов А. Л., Трушин Ю. В. Процессы радиационного дефектообразования в металлах. — М.: Энергоатомиздат, 1985.
7. Кошкин В. М., Забродский Ю. Р. // ДАН СССР. 1976. Т. 227. С. 1323.
8. Забродский Ю. Р., Кошкин В. М. // ФТТ. 1976. Т. 18. С. 2857.
9. Kotomin E. A., Doktorov A. B. // Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1982. V. 114. P. 287.
10. Dean P. // Prog. Sol. State Chem. 1973. V. 8. P. 1.
- [11] Tale I. A., Millers D. K., Kotomin E. A. // J. Phys. Ser. C. 1975. V. 8. P. 2366.
12. Котомин Е. А. Автореферат диссертации ... канд. физ.-мат. наук. — Рига, 1975.

13. *Faraday B. F., Compton W. D.*//Phys. Rev. Ser. A. 1965. V. 138. P. 893.
14. *Hobbs L. W., Hughes A. E., Pooley D.*//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1973. V. 332. P. 167.
15. *Lück G., Sizmann R.*//Phys. Stat. Sol. 1964. V. 5. P. 683; 1966. V. 14. P. K61.
16. *Lück G., Sizmann R.*//Nucleonik. 1966. Bd 8. S. 256.
17. *Калнинь Ю. Х., Крикис Ю. Ю.*//Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. наук. 1983. № 1 С. 104.
18. *Винецкий В. Л., Кондрачук А. В.*//Укр. физ. ж. 1982. Т. 27. С. 383.
19. *Винецкий В. Л.*//ФТТ. 1983. Т. 25. С. 1159.
20. *Винецкий В. Л., Киришон О. М.*//Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. наук. 1988. № 1. С. 36.
- [21] *Михайлов А. С., Упоров И. В.*//УФН. 1974. Т. 144. С. 79.
22. *Зельдович Я. Б., Михайлов А. С.*//УФН. 1987. Т. 153. С. 469.  
*Mikhailov A. S.*//Phys. Rep. 1989. V. 157. P. 1520.
23. *Kuzovkov V., Kotomin .*//Rep. Prog. Phys. 1988. V. 51. P. 1479.
24. *Иденбом В. Л.*//ПисьмаЖТФ. 1979. Т. 6. С. 25.
25. *Оксенгендлер Б. Л.*//Письма ЖЭТФ. 1976. Т. 24. С. 303.
26. *Шварц К. К., Экманиц Ю. А.* Диэлектрические материалы: Радиационные процессы и радиационная стойкость.—Рига: Зинатне, 1989.
27. Фракталы в физике/Под ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти.—М.: Мир, 1988.
28. *Хабибуллаев П. К., Оксенгендлер Б. Л., Пахаруков Ю. В.*//Письма ЖТФ. 1986. Т. 12. С. 1320.
29. *Калнинь Ю. Х., Котомин Е. А.*//Вопросы атом. науки и техн. Сер. «Радиационные повреждения», ХФТИ. 1984. Вып. 1(29). С. 18.
30. *Detlman K.*//Phys. Stat. Sol. 1965. V. 10. P. 269.
- [31] *Detlman K., Leibfried G., Shroder K.*//Ibidem. 1967. V. 22. P. 423.
32. *Kotomin E. A., Kuzovkov V.*//Sol. State Commun. 1981. V. 39. P. 351; Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1981. V. 105. P. 789.
33. *Van den Bosch A.*//Rad. Eff. 1971. V. 8. P. 63.
34. *Калнинь Ю. Х.*//Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. наук. 1982. № 5. С. 3.
35. *Калнинь Ю. Х., Винецкий В. Л., Киришон О. М., Крикис Ю. Ю.*//Тезисы Всесоюзного семинара по моделированию радиационных дефектов.—Л.: ФТИ АН СССР, 1986.—С. 46.
36. *Kuzovkov V., Kotomin E.*//J. Phys. Ser. C. 1984. V. 17. P. 2283.
37. *Котомин Е. А., Кузовков В. Н., Тале И. А.*//Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. наук. 1984. № 4. С. 114.
38. *Котомин Е. А.* Автореферат диссертации ... докт. физ.-мат. наук.—Саласпилс, 1988.
39. *Антонов-Романовский В. В.*//ФТТ. 1981. Т. 23. С. 2384; 1983. Т. 25. С. 599; 1985. Т. 27. С. 1116.
40. *Antonov-Romanovskii V. V.*//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1983. V. 121. P. 133.
- [41] *Барановский С. Д., Иваченко Е. Л., Шкловский Б. Я.*//ЖЭТФ. 1987. Т. 92. С. 2234.
42. *Калнинь Ю. Х., Перевалова О., Огриньш М.*//Моделирование на ЭВМ структурных дефектов в кристаллах.—Л.: ФТИ АН СССР, 1988.—С. 145.
43. *Hughes A. E., Pooley D.*//J. Phys. Ser. C. 1971. V. 4. P. 1963.
44. *Kotomin E., Kuzovkov V.*//Chem. Phys. Lett. 1982. V. 87. P. 575; 1985. V. 117. P. 266.
45. *Кузовков В. Н., Котомин Е. А.*//Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. наук. 1983. № 1. С. 43.
46. *Эланго М. А.*//Тр. ИФА ЭстССР. 1974. Т. 43. С. 175.
47. *Mercier E., Guillot G., Nouilhat A.*//Phys. Rev. Ser. B. 1979. V. 20. P. 1578.
48. *Kalnin Yu.*//J. Lumin. 1976. V. 16. P. 311.
49. *Калнинь Ю. Х., Пирогов Ф. В.*//Тезисы 4-го Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов.—Саласпилс, 1978.—С. 59; Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. наук. 1980. № 2. С. 29.
50. *Винецкий В. Л., Ясковец И. И., Кельман И. В.*//Физические процессы в кристаллах с дефектами.—Киев: Наукова думка, 1972—С. 111.
- [51] *Овчинников А. А., Тимашев С. Ф., Белый А. А.* Кинетика диффузионно-контролируемых процессов.—М.: Химия, 1986.
52. *Doktorov A., Kotomin .*//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1982. V. 14. P. 9.
53. *Калнинь Ю. Х.*//Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. наук. 1977. № 5. С. 20.
54. *Пирогов Ф. В.* Автореферат диссертации ... докт. физ.-мат. наук.—Саласпилс, 1981.
55. *Бурлацкий С. Ф., Овчинников А. А., Пронин К. А.*//ЖЭТФ. 1987. Т. 92. С. 625.
56. *Овчинников А. А., Бурлацкий С. Ф.*//Письма ЖЭТФ. 1986. Т. 43. С. 494.
57. *Гутин А. М., Михайлов А. С., Яшин В. В.*//ЖЭТФ. 1987. Т. 92. С. 491.
58. *Соколов И. М.*//Письма ЖЭТФ. 1986. Т. 44. С. 53; ЖЭТФ. 1988. Т. 94. С. 199.
59. *Zeldovich Ya. B., Ovchinnikov A. A.*//Chem. Phys. 1978. V. 28. P. 215.
60. *Зельдович Я. Б.*//Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 677.
60. *Зельдович Я. Б., Овчинников А. Л.*//Письма ЖЭТФ. 1977. Т. 26. С. 588; ЖЭТФ. 1978. Т. 74. С. 1588.



- [61] Лившиц Е. М., Пятаевский Л. П. Физическая кинетика.— М.: Наука, 1979.— С. 135
62. Громов В. В.//ЖФХ. 1981. Т. 55. С. 1377.
63. Doi M.//J. Phys. Ser. A. 1976. V. 9. P. 1465.
64. Mikhailov A. S., Yashin V. V.//J. Stat. Phys. 1985. V. 38. P. 347.
65. Zhang Yi-Cheng//PhysRev. Lett. 1987. V. 59. P. 1726.
- Lindenberg K., West B. J., Kopelman R.//Ibidem. 1988. V. 60. P. 1777.
66. Kuzovkov V., Kotomin E. A.//Rep. Prog. Phys. 1988. V. 51. P. 1479.
67. Калнинь Ю. Х., Крикис Ю. Ю.//[29]. 1981. Вып. 3 (21). С. 21.
68. Пирогов Ф. В., Палагашвили Е. .//Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. наук. 1984. №4. С. 46; 1985. № 2. С. 27
69. Кондрачук А. В., Яцюк С. С.//Укр. физ. ж. 1987. Т. 32. С. 305.
70. Пирогов Ф. В., Экманис Ю. А.//Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. наук. 1981. № 2. С. 7.
- f71] Anacker W., Kopelman R.//Phys.Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 289.
72. Боган Я. Р., Валбис Я. А. и др.//Изв.АН СССР. Сер. физ. 1973. Т. 37. С. 741.
73. Михайлов А. И.//ДАН СССР. 1971. Т. 197. С. 136.
74. Воеводский В. В. Физика и химия элементарных химических процессов.— М.: Химия, 1970.
75. Nakagawa M.//J.Nucl. Mater. 1982. V. 108/109. P. 194; Phys. Rev. 1977. V. 16. P. 5285.
76. Duesing G., Sassin W. et al.//Cryst. Latt. Def. 1969. V. 1. P. 55.
77. Nakagawa M., Mansel W., Boning K.//Phys.Rev. Ser. B. 1979. V. 19. P. 742.
78. Lidiard A. B.//Sol. State Phys. Commun. 1978. V. 8. № 4. P. 70.
79. Hermann F., Pinard P.//J. Phys. Ser. C. 1970. V. 3. P. 1037.
80. Kotomin E., Fabrikant /./Rad. Eff. 1980. V. 46. P. 85.
- 81] Забродский Ю. Р., Решетняк Ю. Б., Кошкин В. М.//ФТТ. 1990. Т. 32. С. 69.
82. West B. J., Kopelman R., Lindenberg K.//J. Stat. Phys. 1989. V. 54. P. 1429.
83. Kanno S.//Prog. Theor. Phys. 1988. V. 79. Pp. 721, 1330.