

01; 05

© 1992 г.

Памяти Алексея Николаевича Орлова посвящается

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ПРИ РАДИАЦИОННО-МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Р.Д. Дохнер, Л.Е. Елигулашвили

На основании результатов математического моделирования на ЭВМ процессов образования и миграции дефектов Френкеля в ионных кристаллах в условиях сопряженного действия радиации и различных полей (электрических и упругих), как статических, так и динамических, делается вывод о возможности резкого повышения электропроводности ионных кристаллов при облучении в таких условиях за счет повышения как подвижности межузельных ионов, так и их концентрации, а также о возможности перехода в суперионное состояние путем приложения механической растягивающей нагрузки.

Как во многих научных областях, А. Н. Орлов был первым в нашей стране в машинном моделировании дефектов, его работа [1] и доклады о математическом моделировании процессов радиационного повреждения в твердых телах инициировали развитие этого направления с 1964 г. в Институте физики АН Грузии.

Первоначальная задача состояла в изучении механизмов радиационной генерации дефектов, как первичных, так и вторичных, их эволюции в результате действия различных факторов и в конечном счете влияния на физические свойства твердых тел. С этой целью были проведены исследования свойств различных дефектов и процессов, протекающих на микроскопическом уровне, методом моделирования на ЭВМ, а именно изучались равновесные атомные конфигурации различных дефектов, в частности вакансионных комплексов, вплоть до зародышей дислокационного петель, взаимодействия дефектов друг с другом и с различными полями, энергии их образования, связи, миграции; изучалась динамика радиационных повреждений и кинетик генерации, рекомбинации, роста различных дефектов. Были применены практически все известные и развиты некоторые оригинальные методы моделирования дефектов и процессов как на атомном уровне, так и в рамках континуальной теории дефектов. Некоторые результаты изложены в работах [2–4], а также в лекции на Второй школе по радиационным и другим дефектам в твердых телах [5].

Совместная работа с А. Н. Орловым стимулировала дальнейшие исследования в этой области, которые позволили интерпретировать ряд экспериментальных результатов, полученных, в частности, в Институте физики АН Грузии. Так, получен немонотонный характер изменения концентрации дефектов с ростом температуры, интенсивности, дозы излучения, в частности, «эффект малых доз», в результате генерации комплексов точечных дефектов, в том числе дислокаций, непосредственно из точечных дефектов. Интерпретирован эффект наведенной

анизотропии прочности ионных кристаллов в результате облучения кристаллов при сопряженном действии радиации и различных полей (электрического, упругого). Изменение ионной проводимости ионных кристаллов в этих условиях является темой настоящей работы.

Проводимость твердых тел определяется концентрацией n носителей тока и их подвижностью μ и описывается известной формулой

$$\sigma = nq\mu, \quad (1)$$

q — величина заряда.

Для ионной проводимости твердых тел в термодинамически равновесном состоянии n и μ зависят от соответствующих энергий активации [6]

$$n \sim \exp(-E_F/kT), \quad (2)$$

$$\mu \sim 1/T \exp(-E_M/kT), \quad (3)$$

где E_F — энергия образования дефекта, приходящаяся на один ион; E_M — энергия активации для перскока носителя заряда из одного равновесного положения в ближайшее соседнее эквивалентное положение.

Таким образом, изучение ионной проводимости твердого тела, в том числе суперионной, сводится к изучению зависимости концентрации носителей тока (ионов) и их подвижности от температуры и прочих параметров при учете различных внешних воздействий и внутренних взаимодействий. Эти исследования носят в основном феноменологический характер, особенно относительно n . Так, в [7] рассматривается термодинамика структурного разупорядочения, обусловленного взаимодействием между дефектами и приводящего к переходу в суперионное состояние. При этом энергия образования n дефектов $E_F(n)$ имеет вид

$$E_F(n) = nE_F - \lambda/2n^2/N, \quad (4)$$

где N — число узлов решетки в единице объема кристалла; λ — феноменологическая константа, характеризующая взаимодействие носителей заряда (в [7] — межузельных ионов и вакансий), причем $\lambda > 0$ соответствует результирующему притяжению; $\lambda < 0$ — отталкиванию.

Тогда в определенной области параметров осуществляется переход в суперионное состояние, сопровождаемый скачкообразным изменением n , при температуре

$$T = \frac{E_F - \lambda/2}{1 + \ln v}, \quad (5)$$

где v — параметр, зависящий от энтропии образования дефектов и отношения числа узлов и межузельных положений в решетке.

В рамках той же модели в [8] рассматривается термодинамика разупорядочения кристалла под действием электрического поля E . При учете влияния поля путем замены E_F на $E_F - kE^2$ получено, что суперионный переход может осуществляться при более низкой температуре

$$T(E) = \frac{E_F - kE_2 - \lambda/2}{1 + \ln v} \quad (6)$$

При этом отмечается, что анализ конкретных взаимодействий, формирующих λ , требует микроскопического рассмотрения. Такое рассмотрение необходимо и при изучении механизма образования дефектов носителей заряда и их перемещения в решетке. Имеется небольшое число работ, в которых исследуется перемещение дефектов в кристалле на микроскопическом уровне. В [9] показано (статистическим методом), что минимальной энергии миграции катионов в AgI соответствует перемещение межузельных катионов вдоль каналов, а в [10] (методом Монте-Карло) получены наиболее вероятные пути перемещения катионов по межузельным положениям в анионной подрешетке α -AgI, а также структурные превращения в некотором интервале температур. Что касается механизма образования дефектов, ответственных за суперионную проводимость, и влияния полей на их генерацию и перемещение в решетке, то таких исследований на микроскопическом уровне нет. В [11] на основании анализа термодинамики суперионного фазового перехода делается вывод о том, что этот переход обусловлен парами Френкеля, устойчивыми и неустойчивыми.

Моделирование на ЭВМ методом молекулярной динамики дает возможность исследовать процессы образования и перемещения дефектов Френкеля (ДФ) в рамках единой модели. Впервые в [12] показано, что при облучении ионного кристалла типа NaCl ДФ образуются путем генерации и распространения краудионов в плотноупакованных рядах одноименных ионов $\langle 110 \rangle$. Мы изучали процессы образования ДФ, их перемещения и рекомбинации при сопряженном действии радиации и электрического или упругого полей. Исследование угловых зависимостей энергии образования E_F подтвердило, что минимум E_F соответствует образованию краудиона в направлении $\langle 10 \rangle$ [13]. При этом динамический краудион стабилизируется в виде статического краудиона, также ориентированного вдоль направления $\langle 110 \rangle$, в котором межузельный ион «размазан» по четырем ближайшим узлам решетки. Такая конфигурация обуславливает соответствующий механизм перемещения краудиона. В [14] рассматривается 11 гипотетических механизмов миграции дефектов в кристаллах и на примере ионных кристаллов исходя из выводов диффузионных теорий, делаются заключения относительно механизмов миграции, реализующихся в кристаллах, содержащих примеси или термодинамически равновесные дефекты. Моделирование на ЭВМ процессов, протекающих на атомном уровне, и визуализация этих процессов, реализованная на ПЭВМ, IBM PC/AT, дали возможность исследовать механизм миграции дефектов в различных условиях [15]. Было показано, что из перечисленных в [14] механизмов наиболее вероятными являются вакансионный, бивакансионный и краудионный. Обнаружены и новые механизмы миграции, в частности бивакансионный. При этом среди дефектов, способных служить носителями тока, наименьшей энергией миграции E_M обладает межузельный ион, мигрирующий по краудионному механизму. Миграция краудионной конфигурации может происходить при различных энергиях, в зависимости от иона, получившего дополнительную энергию (от 0.4 для центрального иона до 0.1 эВ для его второго соседа вдоль оси краудиона). Показано также, что энергия миграции вакансионных дефектов в динамической модели выше, чем в статической (при полной релаксации окружающих ионов в каждой точке пути мигрирующего дефекта). Для межузельного дефекта картина обратная: в динамической модели энергия миграции ниже, чем в статической, что связано с краудионной конфигурацией межузельных дефектов, перемещение которой осуществляется при незначительном перемещении одного из ионов конфигурации, т.е. при меньшей энергии, чем перескок иона в соседнее эквивалентное положение в решетке.

На основе анализа кинетических кривых для последовательных ионов цепочки соударений были определены кинетика самого динамического краудиона и его эффективная масса m^* [16]. Так, для решетки KCl с близкими массами и размерами анионов и катионов получено $m^*=0.35m$, где m — масса иона. При этом различие в эффективных массах динамических краудионов в разных подрешетках сильнее, чем различие в массах соответствующих атомов. Так, в случае $m_2/m_1=5$ получаем $m_2^*=0.9m_2$, а $m_1^*=0.6m_1$, т.е. $m_2^*/m_1^*=3$. Это приводит к понижению E_F и к повышению длины пробега краудиона L в более легкой подрешетке, т.е. к повышению вероятности образования ДФ в более легкой подрешетке и ее структурного разупорядочения. При этом E_M также меньше для более легкой подрешетки.

Одним из факторов, определяющих величины E_F и E_M , является межионное взаимодействие. Так, кулоновское притяжение между анионной и катионной подрешетками дефокусирует цепочки ион-ионных соударений, т.е. приводит к повышению E_F и E_M ионных кристаллах, состоящих из двухвалентных ионов, по сравнению с кристаллами, состоящими из одновалентных ионов (например, MgO и KCl).

Действие электрического поля на процессы образования ДФ и их перемещения анизотропно и зависит от заряда краудиона и направления его перемещения относительно поля. Так, для катионной подрешетки скорость V и длина пробега L краудиона, движущегося в направлении поля, повышаются, а E_F понижается. Для всех других направлений перемещения краудиона относительно поля V и L понижаются, а E_F растет [17]. Эти изменения вызваны не только дрейфом ионов в поле (т.е. понижением потенциального барьера для движения в направлении поля и повышением в противоположном), но и в большей степени изменениями динамических потенциальных барьеров, обусловленными деформациями решетки приложенными полями. Помимо этого, поле увеличивает размер зоны неустойчивости для пары Френкеля, рекомбинация которой происходит при движении мигрирующего иона к вакансии в направлении поля. Таким образом, электрическое поле увеличивает концентрацию ДФ в катионной подрешетке, образующихся при движении катиона в направлении поля, как за счет уменьшения E_F и увеличения V (т.е. скорости генерации), так и за счет уменьшения скорости рекомбинации.

Таким образом, электрическое поле изменяет E_F не только вследствие возникновения индуцированного полем дипольного момента или взаимодействия поля с наведенным током объемным зарядом [8], но непосредственно в элементарном акте генерации ДФ в результате динамического изменения потенциальных барьеров для движения межузельного иона, создаваемых ионами различных подрешеток.

Механическая нагрузка также меняет E_F ДФ и V межузельного иона. Аналогично электрическому полю действие одноосной механической нагрузки анизотропно. Так, миграция межузельного иона, движущегося по краудионному механизму, в направлении оси сжимающей нагрузки уменьшается, в остальных направлениях растет. При этом E_F ДФ в направлении, параллельном оси нагрузки, растет. Растяжение приводит к изменению этих параметров в противоположном направлении, причем изменения E_F и E_M по величине меньше, чем при деформации той же величины $|\epsilon|$. Изменение величин V и L больше для поперечной нагрузки, чем для продольной, а изменение E_F — наоборот; так, при $\epsilon=0.03$ $\Delta E_F/E_F$ составляет -5% при движении межузельного иона в направлении оси нагрузки и -10% в перпендикулярном направлении [13]. Характер изменения E_F и E_M при всесторонней нагрузке такой же, как при поперечной: сжатие приводит к их увеличению, растяжение — уменьшению. В кристаллах с различающимися массами ионов более сильному воздействию подвержены процессы в подрешетке с ионами меньших размеров и масс, т.е. в подрешетке, в которой ДФ легче образуются и перемещаются. Например, напряжение сжатия подавляет

процесс образования ДФ в более легкой подрешетке, растяжение облегчает их. Изменение E_F и E_M , как и в случае электрического поля, вызваны изменениями потенциальных барьеров для движения краудинов при деформациях кристаллической решетки, вызванных приложенными полями. При этом механическое напряжение вызывает симметричное изменение барьеров независимо от знака ионов, в то время как электрическое поле создает смещения подрешеток относительно друг друга, что приводит к несимметричному изменению барьеров [13, 17]. Таким образом, при приложении внешней нагрузки энергия образования ДФ изменяется $E_F^{(\sigma)} = E_F + f(\sigma)$, где $f(\sigma) > 0$ в случае сжатия и $f(\sigma) < 0$ в случае растяжения. Тогда аналогично [8] получим переход в суперионное состояние при

$$T(\sigma) = \frac{E_F - f(\sigma) - \lambda/2}{1 + \ln v}. \quad (7)$$

Как видно, имеют место повышение температуры перехода при сжатии (что наблюдалось в эксперименте, например, в [18]) и понижение при растяжении, что дает возможность перехода в суперионное состояние кристаллов, для которых этот переход в обычных условиях неосуществим. В этих случаях переход в суперионное состояние происходит за счет скачкообразного изменения n , а по характеру перемещения дефектов в таких кристаллах их можно отнести к одномерным суперионным проводникам, согласно классификации [19].

Однако и в тех случаях, когда в диэлектриках не наблюдается структурного разупорядочения, возможно резкое, на несколько порядков, повышение электропроводности за счет описанных выше процессов ускорения миграции межузельных ионов по краудионному механизму в результате действия как статических полей (электрического и упругого, возникающего при приложении одноосного механического напряжения), так и динамических электрических и упругих полей, генерируемых облучением в кристалле, которые стимулируют атермическую низкотемпературную миграцию вакансий и межузельных ионов. В таких диэлектриках, которые обладают малой величиной σ из-за низких значений n и μ (т.е. высоких значений E_F и E_M) для термодинамически равновесных дефектов, вплоть до температур, близких к температуре плавления кристалла, в случае радиационного воздействия возникают ДФ, концентрация которых зависит от интенсивности и дозы облучения, а энергия миграции межузельной компоненты более чем на порядок ниже энергии миграции вакансии. Это различие еще более усиливается при действии различных полей. Таким образом, облучение в напряженном состоянии может повышать σ на несколько порядков величины за счет повышения как n , так и m . Это приводит, в частности, к радиоэлектролизу кристалла, к выделению на его поверхности металла и др.

Список литературы

- [1] Орлов А.Н. // Атомная энергия. 1961. Т. 2 11. С. 84-87.
- [2] Дохнер Р.Д., Орлов А.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1967. Т. 31. № 7. С. 851-853
- [3] Дохнер Р.Д., Орлов А.Н. // Динамика дислокаций. Харьков, 1967. С.74-75.
- [4] Дохнер Р.Д., Орлов А.Н. // ФММ. 1968. Т. 25. № 10. С.972-976.
- [5] Орлов А.Н., Дохнер Р.Д. // Радиационные и другие дефекты в твердых телах. Тбилиси, 1975. Т. 2. С. 3-44.
- [6] Лидьярд А. // Ионная проводимость кристаллов. М.: ИЛ, 1962.
- [7] Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. // ЖЭТФ. 1978. Т. 20. Вып. 11. С. 1121-1123.
- [8] Гуревич Ю.Я. // ФТТ. 1982. Т. 24. Вып. 6. С. 1757-1761.
- [9] Flygare W.N., Huggins R.A. // J.Phys. Chem. Sol. 1973 Vol. 34. N 5. P. 1199-1204.
- [10] Hiwatari Y., Ueda A. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. Vol. 48. N 3. P. 766-772.

- [11] Забродский Ю.Р., Решетняк Ю.Б., Кошкин В.М. // ДАН УССР. Сер. А. Физ.-мат. и техн. науки. 1990. № 7. С. 55–59.
- [12] Torrens I. McC., Chadderton L.T. // Phys. Rev. 1967. Vol. 159. N 3. P. 671–681.
- [13] Дохнер Р.Д. // Моделирование на ЭВМ радиационных дефектов в металлах. Л., 1990. С. 150–165.
- [14] Маннинг Дж. // Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М.: Мир. 1971.
- [15] Дохнер Р.Д. // Моделирование на ЭВМ дефектов и процессов в кристаллах. Л., 1990. С. 202–203.
- [16] Дохнер Р.Д. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 9. С. 56–59.
- [17] Dokhner R.D., Gegechkori T.O. // Cryst. Lattice Defects and Amorphous Materials. 1987. Vol. 13. N 3,4. P. 265–271.
- [18] Баранов А.И., Понятовский Е.Г., Синицын В.В. и др. // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 6. С. 1121–1123.
- [19] Сигарев С.Е., Галиулин Р.В. // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 5. С. 1121–1123.

Институт физики
Тбилиси

Поступило в Редакцию
10 октября 1991 г.