

На правах рукописи

**АННЕНКОВ ЮРИЙ МИХАЙЛОВИЧ**

**ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ И МАССОПЕРЕНОС В ИОННЫХ СТРУКТУ-  
РАХ ПРИ ИНТЕНСИВНОМ ОБЛУЧЕНИИ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИА-  
ЦИЕЙ**

Специальность 01.04.07.-физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Томск-2002

Работа выполнена в Томском политехническом университете.

Официальные оппоненты:

Э.Д. Алукер - доктор физико-математических наук, профессор.

В.Н. Брудный - доктор физико-математических наук, профессор.

А.И. Непомнящих - доктор физико-математических наук, профессор.

Ведущая организация:

Уральский государственный технический университет.

г. Екатеринбург.

Защита состоится 7 мая 2002 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д.212.269.02 при Томском политехническом университете по адресу: 634034, Томск, пр. Ленина 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ТПУ.

Автореферат разослан 2 апреля 2002 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

д.ф.-м.н.

М.В. Коровкин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Использование интенсивных потоков радиации позволяет решать как фундаментальные проблемы физики твердого тела, так и задачи практического материаловедения, связанные с разработкой новых поколений высококачественных материалов. В связи с этим, в последние десятилетия интенсивно изучается поведение твердых тел в мощных радиационных полях.

В ионных соединениях, по сравнению с металлами, радиационные явления многократно усложнены, так как, наряду с ударным дефектообразованием, развивается широкий класс процессов, связанных с распадом электронных возбуждений (ЭВ). Выявление и исследование различных каналов релаксации ЭВ составляет основное содержание радиационной физики ионных кристаллов.

В семидесятых годах сформировалось новое научное направление: физика мощного радиационного воздействия на ионные структуры, в рамках которого наиболее успешно работают коллективы, возглавляемые отечественными учеными (Алукер, Вайсбурд, Коров, Кружалов, Лисицин, Лушик Ч., Мартынович, Непомнящих, Чернов, Шульгин и др.). Наибольшие успехи достигнуты в изучении распада автолокализующихся экситонов (АЛЭ) на анионные френкелевские пары (АФП) в щелочно-галогенидных кристаллах (ЩГК). Обнаружены новые явления, к которым относятся высокоэнергетическая проводимость, внутризонная люминесценция, хрупкое разрушение ионных диэлектриков.

К началу исследований автора по теме диссертации практически открытыми оставались вопросы распада ЭВ с рождением катионных дефектов в ЩГК и анионных френкелевских пар в MgO. С другой стороны, работы по высокотемпературной радиационно-ускоренной диффузии в ионных структурах находились в эмбриональном состоянии. Указанные задачи перспективно решать с использованием как модельных кристаллов, так и керамики, что взаимно обогащает исследования и увеличивает достоверность результатов.

Специфической особенностью работ автора по данной проблематике является исследование каналов распада ЭВ с образованием дефектов и стимулированием диффузии в ионных структурах различного генезиса (ЩГК, MgO, оксидная

керамика) в широком интервале мощностей излучения. Практическая значимость темы состоит в создании физических основ высокотемпературных радиационных технологий получения высококачественной керамики.

Таким образом, актуальность темы определяется важностью решения научных и практических задач радиационной физики, связанных с изучением распада электронных возбуждений в ионных структурах.

**Цель и задачи диссертационной работы.** Экспериментальное выявление и детальное исследование каналов распада электронных возбуждений, стимулирующих образование дефектов и массоперенос в ионных структурах.

Задачи работы состояли в решении следующих вопросов.

1. Изучение распада автолокализующихся экситонов с рождением катионных френкелевских пар (КФП) в ЩГК.
2. Выяснение роли электронных возбуждений в образовании анионных френкелевских пар в кристаллах MgO технической чистоты.
3. Установление специфики дефектообразования в ионных кристаллах при мощном облучении.
4. Исследование каналов распада ЭВ, стимулирующих высокотемпературный массоперенос в ионных кристаллах и оксидной керамике.
5. Разработка физических основ радиационных технологий ионных структур.

**Научная новизна результатов работы.**

1. Впервые установлено и изучено в широком интервале мощностей излучения явление распада автолокализующихся экситонов на катионные френкелевские пары в ЩГК методами оптической спектроскопии, позитронной диагностики, электрофизических измерений.
2. На основании энергетических расчетов методом молекулярной статистики определены наиболее вероятные модели радиационного образования дефектов катионной подрешетки в ЩГК.

3. Установлены новые эффекты подавления процессов накопления и коагуляции центров окраски при облучении ЩГК плотными импульсными пучками электронов. Предложено теоретическое описание мощностных эффектов радиационного дефектообразования в ионных кристаллах, основанное на концепции перекрывания треков заряженных частиц.
4. В кристаллах MgO технической чистоты обнаружена и объяснена с позиций Оже-ионизации анионов подпороговая генерация  $F^+$ -центров при низкотемпературном облучении протонами с энергией (5-9) МэВ и воздействии плотными пучками электронов подпороговых энергий при  $T=300$  К.
5. Обнаружено явление радиационной гомогенизации гетерогенных ионных структур (оксидная керамика) при высокотемпературном (500-2000) К облучении мощными электронными пучками, что открывает новую перспективу управления свойствами керамических материалов.
6. Разработаны физические основы высокотемпературных радиационных технологий оксидной керамики различного функционального назначения.

### **Научно-практическая значимость полученных результатов**

Комплексное, многоплановое изучение процессов генерации и накопления дефектов катионной подрешетки щелочно-галогидных кристаллов внесло ощутимый вклад в решение принципиальных вопросов радиационной физики ионных кристаллических соединений. Предложенная автором трековая концепция описания мощностных эффектов применима для анализа широкого класса радиационных явлений в различных твердых диэлектриках.

Исследования радиационного дефектообразования в кристаллах MgO при высоких плотностях ионизации и интенсивностях излучения позволяют разработать практические рекомендации по проектированию оксидных материалов для мощной радиационной техники. Основная практическая ценность полученных автором результатов состоит в создании научных основ радиационно-термических технологий синтеза, спекания и модифицирования корундоциркониевой и высокотемпературной сверхпроводящей керамики (ВТСП-

керамика). Предложены схемы радиационных технологий, обеспечивающих радикальное улучшение свойств керамических структур. Получена ВТСП-керамика с рекордными значениями критического тока ( $2 \cdot 10^4 \text{ А/см}^2$ ). Изготовлена высокопрочная корундо-циркониевая (КЦ) керамика с механическими свойствами на уровне характеристик лучших сортов твердых сплавов. По износостойкости и рабочей температуре модифицированная КЦ-керамика предпочтительна по сравнению с другими типами высокопрочных материалов. Испытания, проведенные в ЗАО "Сибкабель", показали, что рабочий ресурс волок, изготовленных из радиационно-модифицированной КЦ-керамики, превышает работоспособность твердосплавных изделий в 2-3 раза.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. В щелочно-галогидных кристаллах осуществляется распад автолокализующихся экситонов с рождением катионных дефектов ( $V_F, V_2$ -центры, дивакансии). Процесс ускоряется с ростом температуры и мощности дозы. При оптимальных условиях облучения ( $T \sim 350 \text{ К}$ ,  $W \sim 10^5 \text{ Гр/с}$ ) дефектообразование в анионной и катионной подрешетках имеют близкие эффективности.

В регулярной решетке генерация КФП адекватно описывается модифицированным механизмом Пули-Витола. В дефектных кристаллах с наибольшей вероятностью реализуется диссоциативно-ударный распад АЛЭ у дефектов и механизм димеризации Н-центров в области ядер дислокаций.

2. Щелочно-галогидные кристаллы, подвергнутые высокотемпературному облучению плотным электронным пучком, характеризуются гомогенным пространственным распределением стабильных радиационных дефектов. Такое состояние кристалла формируется при высокой скорости перекрывания треков, что подавляет сепарацию центров окраски.

3. В кристаллах  $\text{MgO}$  технической чистоты при облучении протонами с энергией (5-9) МэВ и воздействии плотными пучками электронов подпороговых энергий имеет место распад ЭВ с рождением  $F^+$ -центров. Данный канал диссипации энергии излучения связан с Оже-ионизацией ионов кислорода и определяется действием примесного ионизационного механизма.

4. Основу теоретического описания мощностных эффектов дефектообразования и массопереноса в ионных кристаллах составляет концепция перекрывания треков заряженных частиц. Характер зависимостей радиационных процессов от интенсивности облучения определяется соотношением между временами релаксации дефектов и перекрывания треков.

5. Наблюдаемая высокая эффективность радиационно-термических технологий производства керамических материалов количественно описывается поверхностно-рекомбинационным механизмом, согласно которому безызлучательная аннигиляция электронных возбуждений происходит преимущественно на межфазных и межзеренных границах.

**Достоверность полученных результатов.** Степень достоверности полученных автором результатов определяется: в экспериментальных исследованиях – использованием современных калиброванных методик, оценкой величины ошибок измерений, сопоставлением с экспериментами других авторов; в теоретических проработках – созданием моделей, опирающихся на общепринятые квантово-механические и классические представления в области физики твердого тела, применением апробированных вычислительных алгоритмов, сопоставлением расчетов с экспериментом. Автор защищает механизмы и природу, обнаруженных лично и в соавторстве, новых явлений радиационного дефектообразования и массопереноса в ионных структурах.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на следующих конференциях, симпозиумах и семинарах: Международной конференции по радиационным дефектам в диэлектриках (Япония, 1993), Международным конференциям по радиационной физике и химии неорганических материалов (Томск, 1996, 1999), Международной конференции “Дефекты в диэлектрических кристаллах” (Рига, 1981), Всесоюзном симпозиуме по сильноточной электронике (Томск, 1978), Всесоюзных конференциях по радиационной физике и химии ионных кристаллов (Рига, 1978, 1983, 1986, 1989, Томск, 1993), Всесоюзном совещании по гетерогенным процессам (Кемерово, 1982), Всесоюзных конференциях по физике диэлектриков (Томск, 1967, 1988), Всесоюзной конференции

по радиационным эффектам в твердых телах (Ашхабад, 1977), Всесоюзных совещаниях по люминесценции (Рига, 1970, Львов, 1978, Эзерниеки, 1980, Ленинград, 1981), International congress on radiation physics high current electronics and modification of materials: Conferens on modification of materials with particle beams and plasma flows. Tomsk, 2000, Всесоюзной научной конференции по физике диэлектриков (Баку, 1982), Прибалтийских семинарах по физике ионных кристаллов (1973-1986), семинарах ТПУ-ТПИ (1967-2002), семинарах УГТУ-УПИ, КГУ(2002).

**Публикации и структура диссертации.** По теме диссертации опубликовано около 200 работ, список основных публикаций приведен в конце автореферата. Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения. Основной текст диссертации изложен на 330 страницах, работа проиллюстрирована 91 рисунком и 40 таблицами, список цитируемой литературы состоит из 448 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, научно-практическая значимость полученных результатов и основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена описанию оригинальных методов исследования, созданных лично автором и под его руководством

На основании многолетних исследований электропроводности, диэлектрических потерь, термодеполяризации галогенидов щелочных металлов, разработан электрофизический метод количественной диагностики точечной дефектности кристаллов (МКД). Идеология метода основана на использовании термодинамической теории дефектного ионного кристалла и данных по измерению структурно-чувствительной проводимости ЩГК. Метод позволяет анализировать иерархию состояний точечных дефектов в катионной подрешетке щелочно-галогенидных кристаллов: выполнять расчеты концентрации свободных катионных вакансий, дивакансий, примесно-вакансионных комплексов (ПВК), оценивать термодинамические параметры дефектов. Автором впервые получены эм-

пирические формулы для подвижности катионных вакансий ( $\mu_c$ ) и коэффициента диффузии дивакансий, а так же аналитические выражения для расчета концентраций ПВК ( $n_k$ ) и дивакансий ( $n_d$ ):

$$n_k = \frac{12}{N} \left( \frac{\sigma}{e\mu_c} \right)^2 \exp\left(-\frac{S_{ak}}{k}\right) \exp\left(\frac{h_{ak}}{kT}\right) \quad (1) \quad n_d = \frac{6}{N} \left( \frac{\sigma}{e\mu_c} \right)^2 \exp\left(-\frac{S_{ad}}{k}\right) \exp\left(\frac{h_{ad}}{kT}\right) \quad (2)$$

где  $h_{ak}, h_{ad}, S_{ak}, S_{ad}$  - энтальпия, колебательная энтропия диссоциации ПВК и дивакансий,  $N$  - концентрация ионов,  $\sigma$  - электропроводность кристаллов при  $T \approx 400\text{K}$ . Значения термодинамических параметров дефектов получены на основании анализа литературных данных и собственных экспериментов.

В работе использованы кристаллы ЩГК-I и ЩГК- II, выращенные в проблемной лаборатории ЭДиП ТПУ по различным технологиям. Установлено, что морфология кристаллов I и II существенно отличается. Применение МКД позволило определить концентрации свободных катионных вакансий, дивакансий, примесь-вакансионных комплексов в ЩГК-I-II. Образцы серии I высокого совершенства являлись основными объектами исследований.

Анализ радиационных явлений в твердых телах выполнялся с привлечением результатов машинного моделирования на ЭВМ. Начиная с 1982 года, совместно с Оловянишниковой, разрабатывалась программа DEFEKT и выполнялись расчеты по энергетике образования, взаимодействия и миграции радиационных дефектов в ионных кристаллах. В основе программы DEFEKT лежит метод молекулярной статики в приближении Мотта-Литтлтона. Параметры потенциалов взаимодействия между ионами взяты из работ Харуэлльской группы (Норгетт, Кэтлоу, Стоунхэм). В отличие от модели оболочек, нами задачи дальнего действия кулоновского потенциала и поляризации кристалла с дефектом решались на макроскопическом уровне. Поскольку полученные нами оценочные результаты согласуются с данными других авторов, рассчитанными по программе HADES, используемое приближение можно считать оправданным.

Кроме того, в первой главе представлены основные методы электрофизических измерений, позитронной диагностики, импульсной спектроскопии с вре-

менным разрешением. Данное исследование выполнено с применением радиационной техники Томского политехнического университета, Института ядерной физики и Института сильноточной электроники СО РАН.

В группу аппаратов, генерирующих непрерывное излучение, входят рентгеновские установки, электростатический генератор и циклотрон, обеспечивающие мощность поглощенной дозы в пределах  $(10-10^4)\text{Гр/с}$ . Класс источников импульсных электронных пучков составляют линейные ускорители типа ИЛУ и ЛУЭ-4, развивающие импульсную мощность дозы до  $10^7\text{Гр/с}$ . В качестве генераторов сверхплотных электронных пучков использовались аппараты типа ГИН разработки Месяца-Ковальчука. Применение указанной радиационной техники позволило исследовать радиационные явления в ионных структурах в экстремально большом диапазоне интенсивностей излучения.

### Радиационная генерация дефектов катионной подрешетки ЩГК

(главы 2,3,4)

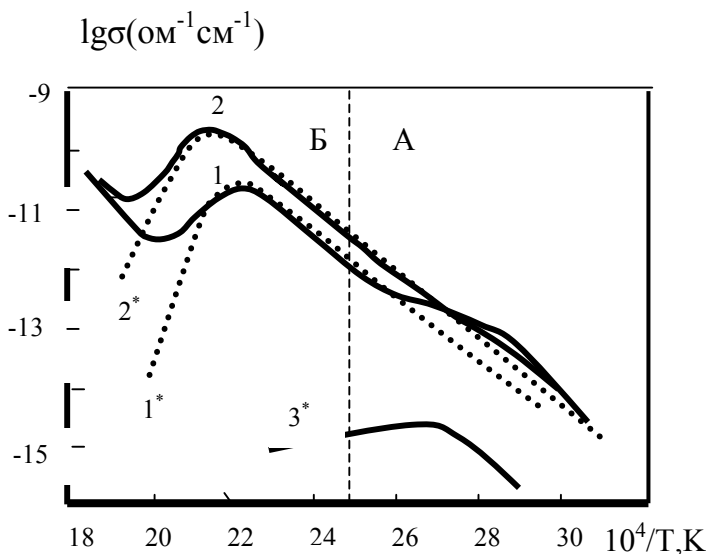


Рис.1. Сравнение результатов расчета по электронной ( $3^*$ ) и дивакансионной ( $1^*, 2^*$ ) моделям электропроводности с экспериментальными данными для кристаллов KBr, облученных протонами (1,2) дозами  $10^6\text{Гр}$ ,  $10^7\text{Гр}$ .

В течение длительного периода развития радиационной физики ЩГК основное внимание уделялось изучению процессов, связанных с возбуждением и релаксацией анионной подрешетки. Такая ситуация сложилась, прежде всего, в связи с трудностью экспериментального обнаружения и исследования катионных дефектов традиционными методами оптической и радиочастотной спектроскопии. Настоящая работа нацелена на устранение ука-

занного выше несоответствия путем применения методологии электрофизических измерений, импульсной оптической спектроскопии и позитронной диагно-

стики. В качестве зондов дефектов катионной подрешетки ЩГК выбраны  $V_2$ -центры и дивакансии.

### Основные закономерности накопления дивакансий и $V_2$ -центров.

Экспериментально  $V_2$ -центры идентифицируются по спектрам оптического поглощения. Однако, для обнаружения дивакансий не существует прямых методов диагностики. Нами предложено в качестве одного из способов регистрации дивакансий использовать измерения электропроводности облученных кристаллов. Для применения такой идеологии необходимо, прежде всего, установить тип проводимости при температурах эксперимента. Решение этой сложной задачи потребовало многолетних усилий группы сотрудников, включая автора. Основные выводы данного цикла работ состоят в следующем.

1. Задача установления природы электропереноса в облученных кристаллах решена путем построения электронной и дивакансионной моделей проводимости и сравнения с экспериментом расчетных данных, а так же на основании синхронных измерений термолюминесценции, термообесцвечивания и электропроводности облученных образцов различного химического состава.
2. Для ЩГК, подвергнутых интенсивному радиационному воздействию, механизм низкотемпературного и высокотемпературного электропереноса различен. При  $T < 400^\circ\text{C}$  велика вероятность проявления электронного тока. При  $T > 400^\circ\text{C}$  электропроводность обусловлена движением катионных вакансий, возникающих при диссоциации дивакансий. На рис.1 дано сравнение расчетов по моделям с опытом. Расчет по дивакансионной модели хорошо согласуется с данными измерений электропроводности облученных кристаллов при  $T = (400-500)\text{K}$ , при этом температурный ход проводимости описывается уравнением:

$$\sigma = \frac{4e^2 a^2 \nu_0}{kT} \cdot e^{\frac{S_{mc} + S_{ad}}{k}} \cdot \sqrt{\frac{n_{d_0} N}{Z}} \cdot e^{\frac{h_{mc} + h_{ad}/2}{kT}} \cdot e^{-\frac{4\pi \cdot R_{dp} \cdot D_{d_0} \cdot n_p \cdot kT^2}{2\beta \cdot h_{md}}} e^{\frac{h_{md}}{kT}} \quad (3)$$

Здесь  $a$  - параметр решетки,  $h_{mc}, S_{mc}$  - энтальпия и энтропия миграции катионных вакансий,  $D_{d_0}$  - предэкспонента коэффициента диффузии дивакансий,  $n_p$  - концентрация центров захвата дивакансий,  $R_{dp}$  - радиус захвата дивакансий дисло-

кациями,  $\nu_0$ -дисперсионная частота,  $n_{d0}$ -концентрация дивакансий при  $T=300K$ ,  $z$ -координационное число. Концентрация дивакансий рассчитывается по восходящему участку проводимости в интервале температур (400-500)K в соответствии с формулой (2).

Другой способ регистрации дивакансий, разработанный автором совместно с Чормоновым, основан на аннигиляции позитронов в облученных образцах. В результате экспериментов с модельными кристаллами, в которых преднамеренно создавались дефекты преимущественно одного сорта, установлено, что точечные радиационные нарушения разного типа в ШГК обладают собственным аннигиляционным паспортом, характеризуемым полушириной узкого компонента ( $\Gamma_N$ ) кривой УРАФ. В частности, для катионной вакансии  $\Gamma_N=2,8\pm0,2$ мрад, для дивакансии  $\Gamma_N=4,6\pm0,2$ мрад, для  $V_2$ -центра  $\Gamma_N=5,2\pm0,2$ мрад, для F-центра  $\Gamma_N=5,3\pm0,2$ мрад. Следовательно, дивакансии хорошо идентифицируются по параметру  $\Gamma_N$ . Последующие исследования показали, что при высокотемпературном интенсивном облучении основными центрами аннигиляции в ШГК являются дивакансии. Этот результат позволил методом позитронной диагностики изучить радиационное накопление дивакансий в галогенидах щелочных металлов.

Используя методы измерения электропроводности, позитронную диагностику, диэлектрическую абсорбцию и оптическую спектроскопию, нами впервые установлены закономерности радиационного создания дивакансий и  $V_2$ -центров в ШГК (см. рис. 2,3), которые заключаются в следующем.

1. Радиационная генерация дивакансий характерна для большинства щелочно-галогенидных кристаллов (NaCl, KCl, NaBr, KBr, KJ) и хорошо проявляется при высокотемпературном интенсивном облучении.
2. Рентгеновские лучи не способны обеспечить накопление дивакансий в концентрациях, превышающих дорадиационную дефектность кристаллов.
3. Процесс создания дивакансий и  $V_2$ -центров стимулируется мощностью дозы по закону, близкому к линейному.

4. Эффективность накопления дивакансий в ЩГК при интенсивном облучении растет в диапазоне температур (200-400)К с энергией активации (0,1-0,2)эВ.

5. Под действием протонных и электронных пучков высокой интенсивности концентрация  $V_2$ , F-центров и дивакансий в ЩГК при 300К превышает  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что свидетельствует о соизмеримости процессов генерации и накопления дефектов в анионной и катионной подрешетках.

7. Методом диэлектрической абсорбции показано, что  $V_2$ -центры и их димеры обладают большим дипольным моментом и определяют мощную диэлектрическую релаксацию при звуковых частотах в облученных кристаллах KBr, KJ. Установлена высокая подвижность  $V_2$ -центров при комнатной температуре.

Наиболее адекватно соответствует данным диэлектрических измерений модель  $V_2$ -центра в виде галоидной молекулы, расположенной в дивакансии.

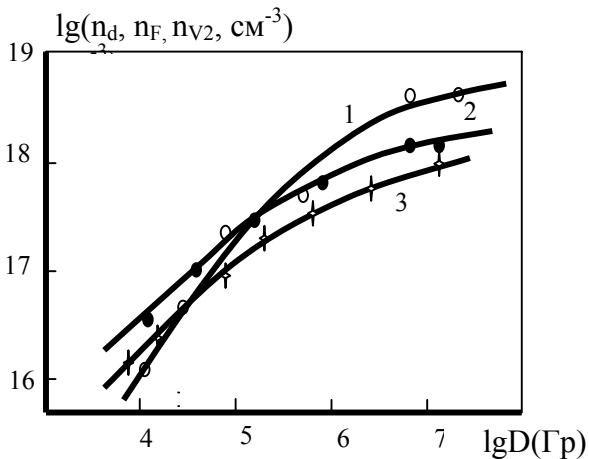


Рис.2. Кинетики накопления дивакансий (кривая 1), F (кривая 2) и  $V_2$  (кривая 3) - центров в кристаллах KBr

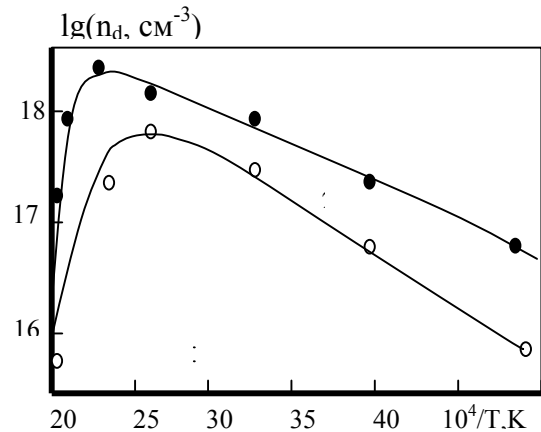


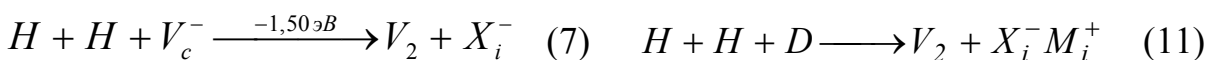
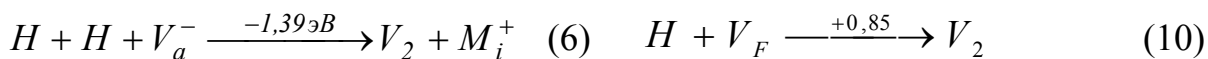
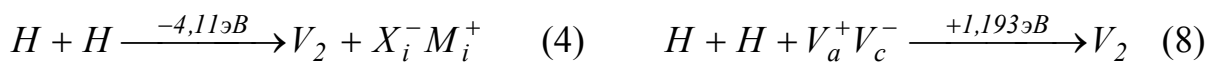
Рис.3. Зависимость концентрации дивакансий от температуры облучения электронами для KBr (кривая 1) и NaBr (кривая 2).

Результаты исследований по импульсной спектроскопии дырочных центров окраски в KBr сводятся к следующим основным положениям.

1. Электронный импульс длительностью  $2 \cdot 10^{-8}$ с генерирует в кристаллах KBr при температурах (100-400)К  $V_F$  и  $V_2$ -центры.
2. После импульсного воздействия в течение ( $2 \cdot 10^{-8}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ )с концентрации  $V_F$  и  $V_2$ -дефектов практически не изменяются.

Механизмы образования дивакансий и  $V_2$ -центров окраски.

В литературе предложено около десятка гипотетических схем рождения  $V_2$ -центров, основные из которых представлены ниже.



Нами методом молекулярной статики рассчитаны движущие энергии реакций (4-10). Положительные значения энергии, указанные над стрелками, свидетельствуют о выгодности протекания процесса. Энергетика реакции (11) не определялась, но на основании расчетов Кетлова с сотрудниками можно считать сборку Н-центров вблизи ядра дислокации (D) вполне реальной.

Энергетический анализ процессов образования  $V_2$ -центров приводит к следующим выводам о приоритетности механизмов (4-11).

1. Генерация катионных дефектов в регулярной решетке кристалла, как результат Н-Н и Н- $V_k$ -взаимодействий, энергетически не выгодна (4,5).
2. Эндотермичность реакций сборки Н-центров на анионных и катионных вакансиях свидетельствует о их малой эффективности (6,7).
3. Реальными процессами образования  $V_2$ -центров следует считать схемы (8-11), заключающиеся в Н- $V_F$ -взаимодействиях и сборке Н-интерстициалов на дивакансиях и вблизи дислокационных линий.

Действие указанных механизмов связано с миграционной способностью Н-центров. Особенно остро этот вопрос встает при объяснении генерации  $V_2$ -центров в режиме одноимпульсного электронного облучения.

В связи с этим нами выполнены расчеты длины диффузионного пробега Н- и  $V_k$ -центров в кристаллах KCl, KBr за время импульсного воздействия.

По расчетным данным сделаны следующие выводы: 1. Во всех реакциях сборки Н,  $V_k$ ,  $V_c^-$ -дефектов автолокализованная дырка практически неподвижна в течение электронного импульса даже при  $T > 300\text{K}$ . Следовательно, реакция

(9) не осуществляется в условиях эксперимента. 2. В течение электронного импульса (20 нс) при 80К Н-центр может сместиться в КВг и КСl на  $(20-25)\text{\AA}$ , что недостаточно для полной реализации реакций (8-11).

Таким образом, рассмотренные выше схемы создания  $V_2$ -центров не способны объяснить всю совокупность экспериментов по одноимпульсному наносекундному облучению, если за основу процесса принять только диффузионную сборку релаксированных реагентов. Поэтому для объяснения опытных данных по импульсной генерации  $V_2$ -центров необходимо обеспечить многократное перекрывание треков электронов в течение импульса возбуждения, что способствует близкому рождению партнеров без их диффузионного сближения. Так же следует учитывать движение горячих дырок в реакции 9.

При возбуждении кристалла наносекундными одиночными импульсами электронов дислокационный механизм (11) не реализуется ввиду малой вероятности встречи Н-центров в ядрах дислокаций. Следовательно, при облучении ЩГК одиночными импульсами электронов наносекундной длительности формирование  $V_2$ -центров осуществляется в соответствии со следующими процессами: 1) механизм Н- $V_F$ -взаимодействий (10); 2) сборка Н-центров и горячих дырок на катионных вакансиях. 3) сборка Н-центров на дивакансиях (8). Реализация указанных реакций требует рождения  $V_F$ -центров. Это положение экспериментально подтверждено методом импульсной спектроскопии.

При низкоинтенсивных видах облучения ( $W < 10^5 \text{ Гр/с}$ )  $V_2$ -центры создаются в результате Н- $V_F$ -взаимодействий, сборки Н-центров на дивакансиях и димеризации Н-центров в ядрах дислокаций. Механизм Н-сборки на дивакансиях, ввиду своей многостадийности, при маломощном облучении не может иметь высокую эффективность. Таким образом, универсальным процессом создания  $V_2$ -центров в широком интервале поглощенных доз является механизм Н- $V_F$ -взаимодействий.

Изложенный материал доказывает следующее важное положение. Экспериментально наблюдаемое накопление  $V_2$ -центров до концентраций, превышающих исходную дефектность кристаллов, требует создания

радиационных катионных вакансий. Ниже приведены результаты анализа механизмов генерации катионных френкелевских пар (КФП) при распаде АЛЭ.

Образования катионных дефектов по экситонному механизму  
потенциального смещения (механизм Пули-Витола).

За основу механизма взята работа Витола, Грабовскис и модель автолокализованного экситона, предложенная Пули с сотрудниками. По Пули АЛЭ рассматривается как кластер из молекул  $X_2^-$  и  $M_2^+$ , перпендикулярных друг другу и имеющих ориентацию  $\langle 110 \rangle$ . Особенность данной модели заключается в том, что электрон экситона преимущественно локализуется на двух катионах, ближайших к дырочному ядру. Модель экситона Пули открывает возможность передачи энергии аннигиляции автолокализирующегося экситона в катионную подрешетку с образованием катионных дефектов.

В работе дан энергетический анализ состояний экситона Пули и рассмотрен процесс его распада на катионные дефекты по схеме, представленной на рис.4. Верхнее возбужденное состояние молекулы  $M_2^+(B_{3u})$  соответствует комбинации s-орбиталей одного знака, нижний возбужденный терм  $B_{2g}$  конструируется комбинацией тех же орбиталей противоположного знака. Равновесные координаты элементов кластера  $M_2^+ X_2^-$  различны в основном и в возбужденном состояниях,

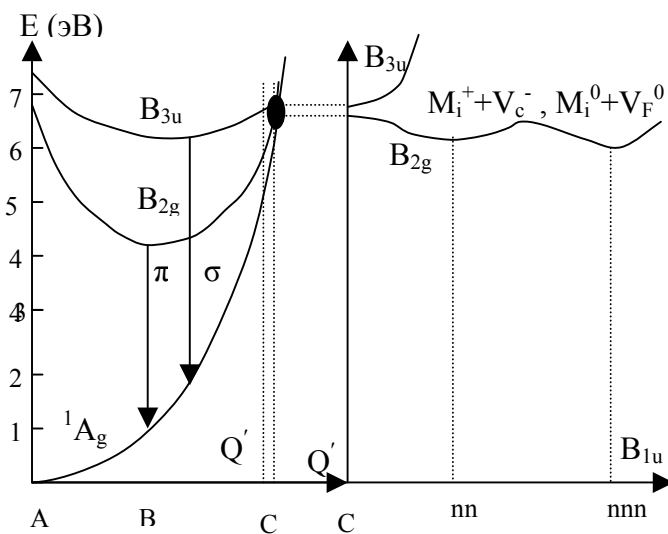


Рис.4. Схема образования КФП по механизму потенциальных смещений в кристаллах KBr.

поэтому электронные переходы должны стимулировать сильные локальные колебания ядерных остовов кластера. В частности, при безызлучательной аннигиляции экситона может возникнуть вибрационная мода  $B_{1u}$  для центра масс молекулы  $M_2^+$ . Эти колебания обеспечивают перемешива-

ние термов  $B_{2g}$ ,  $B_{3u}$ , что приводит, за счет псевдоэффекта Яна-Теллера, к трансляционному движению  $M_2^+$  по направлению катионного ряда и, в итоге, к образованию катионной френкелевской пары.

По механизму Пули-Витола процесс генерации КФП аналогичен созданию F-H-пар по схеме Тоязава. В данном случае могут рождаться как заряженные ( $V_c^- - M^+$ ), так и нейтральные ( $V_F - M_i$ ) катионные дефекты.

Таким образом, если рассматривать АЛЭ в соответствии с моделью Пули, то при безызлучательной аннигиляции экситона возникают локальные колебания ионов, составляющих кластер  $M_2^+ X_2^-$ . В итоге, при соответствующих условиях могут создаваться вакансии и интерстициалы как в анионной, так и в катионной подрешетках ЩГК.

#### Диссоциативный механизм экситонного распада с рождением дефектов катионной подрешетки

Данный механизм может обеспечивать образование КФП, если ориентация АЛЭ отклоняется от направления  $\langle 110 \rangle$  под действием тепловых флуктуаций или других причин и существенная часть энергии рекомбинации путем диссоциативного удара воспринимается одним из ионов катионного ряда. Диссоциативный механизм рождения КФП в регулярной решетке ЩГК не эффективен ввиду малых значений угла термофлуктуационной разориентации АЛЭ ( $\Delta\phi$ ). Ситуация меняется при распаде АЛЭ вблизи дефекта.

Генерация КФП при распаде АЛЭ у анионной вакансии ( $V_a^+$ ) примечательна тем, что в данном случае высока выживаемость катионных дефектов за счет образования нейтральных дивакансий. Для обеспечения высокой эффективности данного механизма необходимо выполнение двух основных условий: размещение экситона в непосредственной близости от  $V_a^+$ , угол разориентации автолокализованного экситона относительно направления  $\langle 110 \rangle$  должен быть не меньше критического ( $\Delta\phi_{\text{крит}}$ ). Выполненные расчеты показали, что транспортировка экситонов к анионным вакансиям может осуществляться только в нерелаксированном состоянии, а стимулом к взаимодействию этих дефектов является компенсация упругих напряжений противоположного знака.

Около анионной вакансии атомное ядро экситона ( $X_2^-$ ) получает дополнительные степени свободы как трансляционного (в направлении  $\langle 110 \rangle$ ), так и углового ( $\Delta\phi$ ) характера. В соответствии с теорией упругих соударений, уточненной в работах Джуманова и Вахидова, выполнены расчеты эффективности обсуждаемого механизма при различных углах разориентации АЛЭ ( $\Delta\phi$ ). Путем варьирования  $\Delta\phi$  установлено значение критического угла дезориентации АЛЭ  $\Delta\phi_{\text{крит}} \approx 10^\circ$ . Показана энергетическая целесообразность данного механизма для кристаллов NaCl, NaBr, KCl, KBr, KJ. Диссоциативный распад автолокализующегося экситона у анионной вакансии с рождением дивакансий адекватно объясняет экспериментальные результаты. В работе показана высокая эффективность диссоциативного механизма распада АЛЭ на КФП в кристаллах с катионами гомологами малого радиуса. Поскольку указанные примеси всегда содержатся в «чистых» соединениях, распад А-экситонов на КФП следует отнести к разряду продуктивных процессов создания катионных дефектов в ЩГК.

### **Мощностные эффекты образования радиационных дефектов в ионных кристаллах (Глава 5)**

При возбуждении ионных кристаллов электронными потоками, обеспечивающими мощность дозы ( $10^6$ - $10^{12}$ ) Гр/с, автором с сотрудниками обнаружены новые явления, к которым относятся: гигантское увеличение массопереноса, реализация высокоэнергетических механизмов создания дефектов, подавление накопления и коагуляции центров окраски в ЩГК. При теоретическом толковании обнаруженных эффектов основная роль отводится трековым явлениям.

#### Треки электронов и протонов в ионных кристаллах

Среди немногих работ по трекам легких заряженных частиц, следует выделить исследования Вайсбурда с сотрудниками, в которых определены эффективные объемы протонных треков в ЩГК. Что касается характеристик треков быстрых электронов в ионных кристаллах, то, до выполнения настоящей работы,

они практически не оценивались. Нами разработан метод расчета треков заряженных частиц, основанный на теории ионизационных потерь.

Сердцевиной трека будем называть область кристалла вокруг траектории движения быстрой частицы, в которой создается основная доля электронных возбуждений. Параметры релаксированного трека определяются диффузией электронных возбуждений за время релаксации. Оценка продольного размера трека не вызывает трудностей. Нахождение эффективного радиуса сердцевины трека быстрой частицы представляет собой сложную задачу. Для ее решения предложена методология, основанная на теории ионизационных потерь энергии быстрой частицы.

Одним из главных первичных актов взаимодействия быстрой заряженной частицы с веществом является ионизация атомов, сопровождающаяся рождением  $\delta$ -электронов, которые в основной своей массе приобретают импульсы в направлении, перпендикулярном вектору скорости быстрой частицы. Следовательно, эффективный радиус сердцевины трека определяется энергетическим и угловым распределениями  $\delta$ -электронов.

В предположении, что преобладающая часть энергии быстрой частицы расходуется на образование  $\delta$ -электронов, записывается очевидное соотношение

для линейных потерь энергии:  $\frac{dE}{dx} = \sigma(\varphi_2) \cdot E_\delta \cdot N_z$  (12), где  $\sigma(\varphi_2)$  и  $E_\delta$  - сечение рас-

сеяния и энергия  $\delta$ -электронов,  $N_z$  – число атомных электронов в единице объема тормозящей среды,  $(dE/dx)$  - линейные потери энергии быстрой частицы. На основании теории рассеяния сверхмедленных электронов, получено выражение для энергии  $\delta$ -электронов. Из рассчитанных зависимостей «пробег-энергия» для  $\delta$ -электронов определялись, методом численного интегрирования, значения эффективных радиусов сердцевины треков ( $R_{ст}$ ). Объем сердцевины треков ( $V_{ст}$ ) рассчитывался из значений  $R_{ст}$  и экстраполированного пробега быстрой частицы. Трек заряженной частицы, после создания его сердцевины, начинает увеличивать свой объем за счет диффузии электронных возбуждений. Диффузионное

увеличение радиуса трека оценивалось по формуле:  $R_{PT} = R_{CT} + \sqrt{2D_{\delta}t}$  (13), где  $D_{\delta}$  - коэффициент биполярной диффузии носителей заряда,  $t$ -время релаксации трека, определяемое из условия локализации электронно-дырочной пары

Таблица 1

Эффективные радиусы и объемы релаксированных треков электронов и протонов в ионных кристаллах

| Кристалл                       | Электроны            |                         |                      |                         | Протоны              |                         |
|--------------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
|                                | E = 2МэВ             |                         | E = 0,2МэВ           |                         | E = 5МэВ             |                         |
|                                | $R_{PT}, \text{\AA}$ | $V_{PT}, (\text{см}^3)$ | $R_{PT}, \text{\AA}$ | $V_{PT}, (\text{см}^3)$ | $R_{PT}, \text{\AA}$ | $V_{PT}, (\text{см}^3)$ |
| NaCl                           | 37,2                 | $1,9 \cdot 10^{-13}$    | 42,1                 | $1,3 \cdot 10^{-14}$    | 26,7                 | $5,4 \cdot 10^{-15}$    |
| KCl                            | 39,1                 | $2,3 \cdot 10^{-13}$    | 42,6                 | $1,4 \cdot 10^{-14}$    | 32,1                 | $8 \cdot 10^{-15}$      |
| KBr                            | 48,8                 | $2,6 \cdot 10^{-13}$    | 54,4                 | $1,5 \cdot 10^{-14}$    | 39,0                 | $8,5 \cdot 10^{-15}$    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 50,0                 | $1,8 \cdot 10^{-13}$    | 50,7                 | $1,0 \cdot 10^{-14}$    | 44,4                 | $8 \cdot 10^{-14}$      |
| ZrO <sub>2</sub>               | 52,0                 | $1,3 \cdot 10^{-13}$    | 55,6                 | $8,0 \cdot 10^{-15}$    | 45,1                 | $8,3 \cdot 10^{-15}$    |
| MgO                            | 33,6                 | $1,0 \cdot 10^{-13}$    | 31,5                 | $2,0 \cdot 10^{-15}$    | 23,0                 | $3,0 \cdot 10^{-15}$    |

Некоторые результаты расчетов параметров треков заряженных частиц в ионных кристаллах приведены в табл.1. Предложенный метод позволяет получить объемы треков заряженных частиц для широкого класса ионных и ковалентных структур. Наблюдается удовлетворительное согласие результатов расчета с многочисленными литературными данными.

#### Теоретическое описание мощностных эффектов радиационного дефектообразования в ионных кристаллах

Наиболее продуктивным решением данного вопроса следует считать концепцию перекрывания треков заряженных частиц, примененную Вайсбурдом с сотрудниками при изучении воздействия протонных пучков на ЩГК. Нами данный метод распространен на случай электронного и протонного облучения более широкой группы ионных кристаллов.

Введем следующие обозначения.  $W$ -мощность поглощенной дозы;  $I$ -плотность потока заряженных частиц;  $\beta$ -скорость роста концентрации треков в веществе;  $R_{PT}$ ,  $\sigma_T$ ,  $V_{PT}$ -эффективные радиусы, поперечные сечения и объемы релаксированных треков;  $E$ -энергия быстрой заряженной частицы;  $\tau_p$ - время пере-

крывания треков;  $\tau_g, \tau_p$ -постоянные времени генерации и разрушения радиационных дефектов;  $t$ -время облучения,  $\rho$ -плотность вещества.

Зависимость эффективности дефектообразования в ионных кристаллах от интенсивности облучения объясняется следующим образом. Поскольку пространственное и временное распределение однородного пучка частиц подчиняется закону Пуассона, то время перекрывания треков определяется формулой:

$$\tau_n = \frac{1}{\beta \cdot V_T} = \frac{1}{\sigma_T I} = \frac{E}{\rho V_T W} \quad (14)$$

В объеме изолированного трека создаются радиационные дефекты, концентрация которых изменяется во времени по кривой с максимумом в соответствии со значениями  $\tau_g$  и  $\tau_p$ . Соотношение между  $\tau_n$  и  $\tau_p$  определяет зависимость выхода радиационных дефектов от интенсивности облучения. Следовательно, для количественного описания мощностных эффектов облучения необходимо знание функции релаксации дефектов в изолированном треке заряженной частицы. Эта функция аппроксимируется выражением:

$$n_d = A \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_g}} \right) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{p1}}} + \sum_i B_i \frac{\tau_{pi}}{\tau_{pi} + t}, \quad (15)$$

где  $A$ -максимальная концентрация дефектов в треке,  $\tau_{p1}$ -постоянная времени мономолекулярной гибели пар Френкеля,  $\tau_{pi}$ ,  $B_i$ -соответственно постоянная времени гибели и начальная концентрация дефектов, разрушающихся по бимолекулярному  $i$ -механизму.

Энергия накопления одного радиационного дефекта в треке заряженной частицы с учетом перекрывания треков ( $E_d$ ) записывается в виде:  $E_d = E / \Delta n_d V_{pt}$  (16), где  $\Delta n_d$ -концентрация дефектов, созданных быстрой частицей с энергией  $E$  в эффективном объеме своего трека ( $V_{pt}$ ) и сохранившихся к моменту перекрывания треков. Подстановка в (15) времени  $t = \tau_n$  дает выражение для  $\Delta n_d$ :

$$\Delta n_d = A \left( 1 - e^{-\frac{\tau_n}{\tau_g}} \right) \cdot e^{-\frac{\tau_n}{\tau_{p1}}} + \sum_i B_i \frac{\tau_{pi}}{\tau_{pi} + \tau_n} \quad (17)$$

Из (14-17) получаем выражение, описывающее зависимость энергии накопления радиационных дефектов от мощности поглощенной дозы:

$$E_d = \frac{E}{V_T \left[ A \left( 1 - e^{-E/\rho \cdot V_T \cdot W \cdot \tau_g} \right) \cdot e^{-E/\rho \cdot V_T \cdot W \cdot \tau_{p1}} + \sum_i B_i \frac{\tau_{pi}}{\tau_{pi} + \frac{E}{\rho \cdot V_T \cdot W \cdot \tau_{p1}}} \right]} \quad (18)$$

Из анализа формулы (18) следует, что для всех видов облучения существует оптимальная мощность дозы ( $W_{0T}$ ), соответствующая максимальной эффективности радиационного дефектообразования:

$$W_{0T} = \frac{E}{V_{PT} \rho \tau_{p1} \ln \frac{\tau_{p1}}{\tau_g}} \quad (19)$$

Для кристаллов KBr, облучаемых импульсными электронными пучками при  $V_{PT}=1,3 \cdot 10^{-14} \text{ см}^{-3}$ ,  $\tau_g=10^{-11} \text{ с}$ ,  $\tau_{p1}=10^{-8} \text{ с}$ ,  $E=200 \text{ кэВ}$  имеем  $W_{0T}=10^{13} \text{ Гр/с}$ . Такая мощность поглощенной дозы близка к порогу хрупкого разрушения кристаллов.

Предложенная методология исследования мощностных эффектов облучения универсальна и может использоваться для ионных и ковалентных структур. Основная трудность применения данного метода может быть связана с получением корректных данных о параметрах треков заряженных частиц. Однако, материал предыдущего раздела компенсирует этот недостаток.

### Мощностной эффект накопления центров окраски в ЩГК

Нами проведены исследования образования радиационных дефектов в галогенидах щелочных металлов при 300K под действием рентгеновских лучей, непрерывных и импульсных пучков заряженных частиц, обеспечивающих изменение мощности поглощенной дозы в интервале  $9 \text{ Гр/с} - 2 \cdot 10^{12} \text{ Гр/с}$ . Обобщение экспериментальных результатов позволило установить влияния интенсивности из-

лучения на радиационное дефектообразование в ЩГК в диапазоне мощностей поглощенных доз, технически реализуемых в настоящее время.

Результаты исследований представлены на рис.6 (кривая а) в виде обобщенной зависимости энергии накопления F-центров в KBr от мощности поглощенной дозы. Обнаруженный нами мощностной эффект накопления радиационных дефектов в ЩГК состоит в том, что зависимость концентрации центров окраски от интенсивности облучения изменяется по кривой с максимумом. При этом мощность дозы, соответствующая максимальной эффективности накопления F-центров, на (3-4) порядка меньше  $W_{0T}$ .

Применим представленное выше теоретическое описание трековой концепции к образованию F-центров в ЩГК. Кривая 1 рис.5 иллюстрирует теоретическую зависимость концентрации F-центров в треке электрона от времени с момента рождения трека для KBr. Данная закономерность получена из уравнения (15) при следующих значениях параметров, полученных нами и другими авторами:  $A=2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $\tau_g=1 \cdot 10^{-11} \text{ с}$ ,  $\tau_{p1}=1 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ ,  $\tau_{p2}=1 \cdot 10^{-5} \text{ с}$ ,  $\tau_{p3}=1 \cdot 10^{-2} \text{ с}$ ,  $\tau_{p4}=100 \text{ с}$ ,  $B_2=5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $B_3=3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $B_4=8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

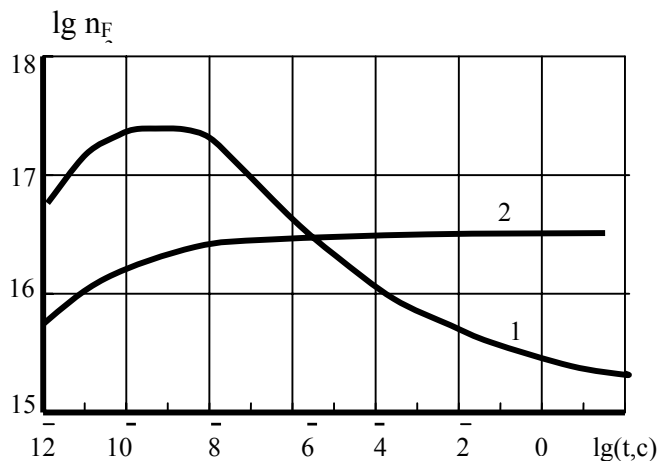


Рис.5. Релаксация концентрации F-центров в треке быстрого электрона для кристаллов KBr (1). Расчет по формуле (15). Качественная кривая накопления V<sub>2</sub>-центров в треке электрона для KBr (2).

На основании формул (14-18) получено выражение для энергии накопления F-центра в треке электрона ( $E_F$ ) в зависимости от мощности поглощенной дозы. Результаты расчетов  $E_F$  для KBr приведены на рис. 6 (б). Генеральная закономерность состоит в уменьшении энергии образования F-центров с ростом интенсивности облучения вплоть до порога хрупкого разрушения образцов ( $W \sim 10^{13} \text{ Гр/с}$ ). Данный результат хорошо совпадает с экспериментом при

$W < 10^8 \text{ Гр/с}$ , что объясняется увеличением частоты перекрывания треков, когда моменты наложения облучаемых объемов находятся на спадающем участке кривой релаксации числа F-центров в треке (см. рис.5).

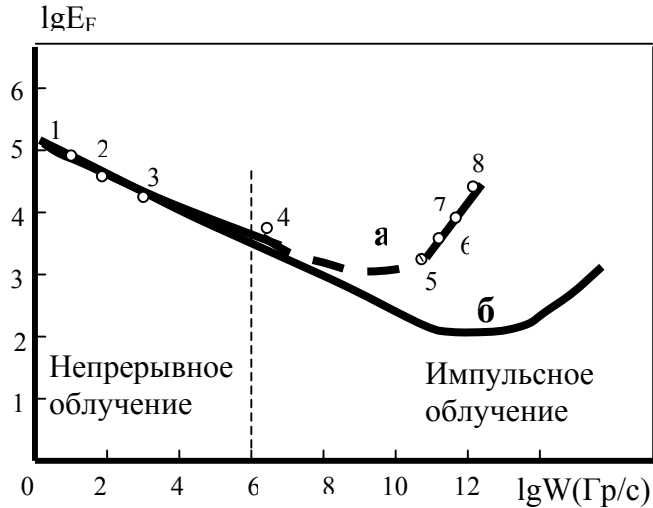


Рис.6. Зависимость энергии накопления F-центра  $E_F$  (эВ/центр) в кристаллах КВг от мощности поглощенной дозы. а)-экспериментальная кривая, полученная при дозе  $8 \cdot 10^5 \text{ Гр}$ , 1-непрерывное рентгеновское облучение; 2,3-облучение непрерывным электронным пучком на ЭСГ; 4-облучение импульсным электронным пучком на ИЛУ-7; 5,6,7,8- облучение наносекундными электронными пучками. б)-расчет по (18).

Однако, при воздействии на кристаллы сверхплотных пучков электронов наносекундной длительности закономерность, описываемая теорией перекрывания треков (рис.6-б), сменяется аномальным подавлением дефектообразования (см. рис.6-а). Указанное различие объясняется радиационной генерацией дефектов катионной подрешетки ( $V_2$ -центров) и сепарационными явлениями, что не учитывалось в теоретическом описании. В связи с этим рассматриваются две причины обсуждаемого эффекта. 1. Генерация  $V_2$ -центров при интенсивном облучении тормозится процессами радиационного отжига. Кинетика накопления  $V_2$ -центров в треке, как результат реакции  $H + V_F$ , описывается кривой с насыщением, качественный вид которой приведен на рис.5. Время образования  $V_2$ -центров ( $\tau_{V_2}$ ) составляет  $\sim 10^{-8} \text{ с}$ . Когда  $\tau_{\text{п}} < \tau_{V_2}$ , то создание  $V_2$ -центров тормозится рекомбинационными процессами в моменты перекрывания треков. В эксперименте такая ситуация имеет место при  $W > 10^{10} \text{ Гр/с}$ . 2. При высокоплотном электронном воздействии стимулируются пострadiационные процессы рекомбинации, что объясняется низкой сепарацией центров окраски. В данном случае дислокационный механизм, обеспечивающий высокую сепарацию  $V_2, F$ -центров, не реализуется.

Таким образом, кристаллы, подверженные воздействию высокомогущной радиации, характеризуются гомогенным пространственным распределением центров окраски. Данное положение подтверждено результатами исследования коагуляции центров окраски в щелочно-галоидных кристаллах.

Методами оптической спектроскопии и термолюминесценции исследовано образование сложных ( $F_2, V_3$ ) и простых ( $F, V_2$ )-центров в KCl и KBr при различных интенсивностях облучения. Сравнивались при одинаковых дозах ( $10^4$ Гр- $10^5$ Гр) эффекты воздействия рентгеновских лучей ( $W=9$ Гр/с) и плотных электронных пучков ( $W=5 \cdot 10^{11}$ Гр/с). Основным результатом этих работ состоит в том, что степень коагуляции электронных и дырочных центров при мощном электронном облучении гораздо ниже, чем при рентгенизации. Таким образом, обнаружено явление подавления коагуляции центров окраски в ЩГК высокотемпературным мощным облучением.

При выяснении природы явления основное внимание уделено анализу коагуляции  $V_2$ -центров. С точки зрения пространственного распределения дефектов рассматриваются два механизма генерации  $V_2$ -центров: объемный (ОМ) и дислокационный (ДМ). В первом случае  $V_2$ -центры создаются равномерно по объему кристалла. При реализации ДМ, образование  $V_2$ -центров происходит в ограниченных объемах за счет димеризации Н-центров вблизи линии дислокации. Это обеспечивает гетерогенное пространственное распределение центров окраски, способствующее их коагуляции. При интенсивном облучении дислокационный механизм не эффективен, что приводит к более гомогенной топографии  $V_2$ -центров и подавлению их коагуляции.

Таким образом, мощностные эффекты подавления процессов накопления и коагуляции  $V_2$ -центров, по сути дела, имеют одинаковую природу, связанную с важнейшей особенностью плотного электронного облучения – пространственно гомогенным созданием центров окраски.

### **Явление и природа подпорогового рождения $F^+$ -центров в MgO**

Принято считать кристаллы MgO радиационно-устойчивыми соединениями, в которых дефекты создаются в результате упругих соударений. Однако, при вы-

сокой плотности и интенсивности возбуждения в оксиде магния возможен необычный распад электронных возбуждений с рождением дефектов. Автор с сотрудниками обнаружили явление неударной генерации  $F^+$ -центров в кристаллах  $MgO$  технической чистоты при облучении протонами ( $E=5\text{МэВ}$ ) и сверхплотными пучками электронов с энергией 135 кэВ.

Для интерпретации полученных результатов предложен примесный ионизационный (ПИ) механизм, в основу которого положены трековая концепция и идеи Клингера, Карпова, объясняющие неударную генерацию дефектов в примесных полупроводниках с позиций Оже-ионизации.

Основанием для выдвинутого положения являются следующие аргументы.

1. Исследуемые кристаллы  $MgO$  содержали высокие концентрации многозарядных примесных ионов ( $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Si^{+4}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Ti^{+4}$ ). 2. По своим электрическим свойствам оксид магния занимает промежуточное положение между ионными и ковалентными структурами. Ширина валентной зоны в  $MgO$  значительно больше, чем в классических полупроводниках, что является благоприятным фактом для реализации ПИ-механизма. 3. В оксиде магния велика вероятность Оже-ионизации К-оболочек кислорода.

Сущность механизма состоит в следующем. Ионизация К,L-оболочек ионов кислорода, расположенных вблизи многозарядного примесного катиона ( $P^{+3}$ ), приводит, благодаря Оже-процессу, к перезарядке иона кислорода до состояния  $O^{+qe}$ . В результате образуется выделенная пара ( $P^{+3}-O^{+qe}$ ). Под действием сил кулоновского расталкивания легкий положительный ион кислорода смещается из узла решетки на расстояние, достаточное для выживания образованного френкелевского дефекта. В последующем происходит перезарядка иона  $O_i^{+qe}$  до состояния  $O_i^-$  и образование  $F^+$ -центра на анионной вакансии. Выживание френкелевского дефекта ( $O_i^- - F^+$ ) определяется вероятностью аннигиляции элементов пары. Дано теоретическое обоснование ПИ-механизма и предложено аналитическое описание накопления  $F^+$ -центров в  $MgO$  при протонном и импульсном электронном воздействии.

Подпороговое образование  $F^+$ -центров в MgO при протонном  
низкотемпературном облучении

В экспериментах использовались протонные пучки, характеризующиеся временем перекрытия треков, равным 14с. При таких условиях основные процессы дефектообразования происходят в изолированном треке. С учетом данного положения, образование  $F^+$ -центров рассчитывалось путем суммирования эффектов в изолированном треке за время облуче-

$$\text{ния: } n_F = \frac{9\pi^3 \cdot k \cdot n_{II} \cdot \rho \cdot W \cdot t \cdot \eta_B}{2I} \exp \left( - \frac{5e^3 a \cdot q_i^2 \cdot k \cdot E}{16\epsilon_0^2 \epsilon_{cm}^2 U_{кэ} \cdot I \cdot V_{CT}} \sqrt{\frac{2\epsilon_\infty \epsilon_0 \cdot \mu \cdot a}{3\pi \cdot U_{кэ} \cdot m_\gamma \cdot q_n q_i}} \right), (20)$$

где  $a$ -постоянная решетки;  $k'$ -относительная величина K,L-ионизаций ионов кислорода;  $n_{II}$ -концентрация трехвалентных примесных катионов;  $\rho$ -плотность кристалла;  $W, t$ -мощность дозы и время облучения,  $\eta_B$ -вероятность выживания френкелевских пар;  $I$ -потенциал ионизации MgO;  $q_i, q_n$ -кратность положительного заряда кислорода и примеси;  $\mu, m_\gamma, U_{кэ}$ -подвижность, масса и кинетическая энергия свободного электрона;  $\epsilon_{cm}, \epsilon_\infty$  -статическая и высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Экспоненциальный член в (20) характеризует вероятность создания френкелевских пар в соответствии с ПИ-механизмом.

Расчет по (20) удовлетворительно согласуется с экспериментом, выполненным при температуре жидкого азота [17]. Уменьшение эффективности накопления  $F^+$ -центров с ростом температуры, наблюдаемое в экспериментах, объясняется стимулированием рекомбинационных процессов.

Образование  $F^+$ -центров в MgO при импульсном облучении  
электронами подпороговых энергий.

Мы считаем, что подпороговое дефектообразование в кристаллах MgO как при протонном, так и при электронном облучении обусловлено ПИ-механизмом. Специфика поведения материала в мощных электронных пучках состоит в главенствующей роли явления перекрытия треков. В электронном треке плотность ионизации вещества на два порядка меньше, чем в треке протона. Поэтому

ПИ-механизм в изолированном электронном треке не реализуется. Однако, ситуация меняется при сверхплотном электронном облучении. Эффект подпороговой генерации  $F^+$ -центров в MgO наблюдался нами при использовании электронных пучков, обеспечивающих (10-20) кратное перекрывание треков в течении импульса воздействия. В таких условиях каждый акт наложения треков тормозит гибель френкелевских пар и стимулирует выход дефектообразования. Таким образом, при определенной мощности электронного пучка, когда время перекрывания треков будет соизмеримо с наименьшим временем разрушения  $F^+$ -центров, следует ожидать эффективного накопления центров окраски. Приведенные соображения подтверждены теоретически с позиций концепции трековых явлений, изложенной выше (формулы 14-18). На основании соотношения (18) получено выражение, описывающее зависимость энергии накопления  $F^+$ -центра ( $E_F$ ) в MgO от мощности импульсного электронного облучения:

$$E_F = \frac{E}{K_{II} \cdot K_T \cdot V_{PT} \left( A \cdot e^{-\frac{E}{\rho \cdot V_T \cdot W \cdot \tau_{P1}}} + \frac{B_2 \cdot \tau_{P2}}{\tau_{P2} + \frac{E}{\rho \cdot V_T \cdot W \cdot \tau_{P2}}} \right)} \quad (21)$$

Здесь  $A$  и  $B_2$ - начальные концентрации  $F^+$ -центров в треке электрона, разрушающихся на быстрой ( $\tau_{P1}$ ) и медленной ( $\tau_{P2}$ ) стадиях гибели дефектов,  $V_{PT}$ -объем релаксированного трека,  $K_{II}, K_T$ -коэффициенты, учитывающие влияние температуры и скважность импульсов,  $E=135$ кэВ-энергия электронов.

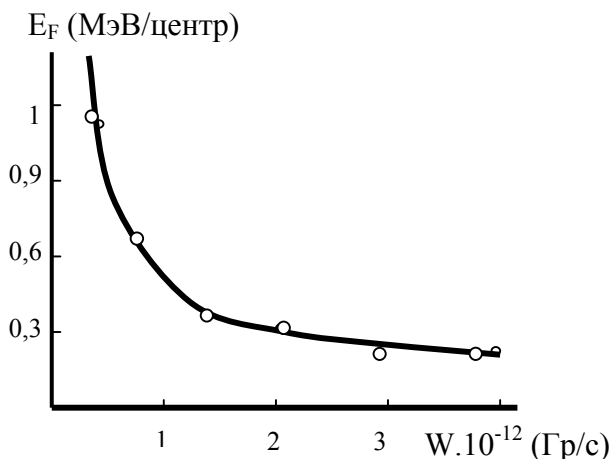


Рис.7. Зависимость энергии накопления  $F^+$  центра в кристаллах MgO от мощности дозы в импульсе электронного облучения, Сплошная линия- результаты расчетов по формуле (21), точками указаны экспериментальные данные [27]

В работе, исходя из ПИ-механизма, получено аналитическое выражение для  $A$ , которое дает для условий эксперимента  $A=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Принимаем  $B_2 \approx A/8$ . Коэффициенты  $K_{II}=0,2$  и  $K_I=0,1$  определены из экспериментальных данных.

Представленные на рис.7 данные свидетельствуют о том, что предложенный ПИ-механизм с хорошим приближением описывает экспериментальные результаты. Обнаруженный в работе [27] мощностной порог образования  $F^+$ -центров при воздействии на кристаллы  $\text{MgO}$  плотных электронных пучков удовлетворительно согласуется с предложенной теорией.

Таким образом, разработанная концепция трековых явлений с высокой достоверностью объясняет мощностные эффекты радиационного дефектообразования в ионных кристаллах, включая ЩГК и  $\text{MgO}$ .

### **Высокотемпературный массоперенос в ионных структурах при интенсивном облучении (Глава 6)**

В восьмидесятых годах под руководством автора начаты подробные исследования высокотемпературного, радиационно-ускоренного массопереноса в ионных структурах, включая ЩГК и керамические материалы. Ниже представлены основные результаты этих работ.

1. Обнаружено явления высокотемпературной радиационно-стимулированной диффузии в щелочно-галогенидных кристаллах при интенсивном облучении [31,32]. Этот вывод основан на исследовании катионной и анионной само- и гетеродиффузии в кристаллах  $\text{LiF}$ ,  $\text{KBr-Pb}$ ,  $\text{KBr-Al}$ , под действием мощных электронных пучков при температурах (673-923)K.

Нами проведен анализ эффективности известных в настоящее время механизмов радиационно-ускоренной диффузии (РУД) в ионных структурах применительно к высокотемпературному ( $T > 650\text{K}$ ) и мощному ( $W_n \approx 10^7 \text{ Гр/с}$ ) облучению электронами. Получены результаты, дискредитирующие механизмы  $\theta$ -вспышки (Ленченко) и оже-ионизации (Клингер). Дан анализ механизмов диф-

фузии дефектов за счёт безызлучательной рекомбинации электронных возбуждений на диффузантах (Абакумов, Рашба, Винецкий, Киммерлинг и др.).

Рассмотренные процессы также не могут обеспечить радиационное ускорение массопереноса при высоких температурах. Механизм Динса-Дамаска, наиболее популярный при объяснении РУД при низких температурах, оказался неэффективным в условиях высокотемпературного облучения.

Результаты анализа привели к заключению, что высокотемпературная радиационно-ускоренная диффузия в ЩГК удовлетворительно объясняется механизмом радиационной тряски, который подробно рассмотрен в диссертации. Важно отметить, что для гетерогенных структур, к которым относятся различные виды керамики, механизм радиационной тряски реализоваться не может при  $T > 1000$  К ввиду низкой скорости создания неустойчивых френкелевских пар и интенсивного затухания упругих волн. Таким образом, известные в настоящее время механизмы РУД дискредитируются в случае облучения керамики при высоких температурах.

2. Выполнен большой цикл работ по синтезу, спеканию и модифицированию в мощных электронных пучках сверхпроводящей и инструментальной керамики. Основные результаты исследований состоят в следующем.

-Высокотемпературные твердофазовые реакции в радиационных полях ускоряются в десятки раз.

-При исследовании ЩГК и ВТСП-керамики типа 1-2-3 обнаружен эффект растворения примесных и вакансионных фаз. Данное явление, названное гомогенизацией гетерогенных структур, обусловлено усиленным массопереносом в условиях интенсивного облучения. В работах [33,36,38,39] показано, что радиационная гомогенизация вызывает радикальное улучшение эксплуатационных свойств керамики.

Приведенные результаты однозначно свидетельствуют о гигантском ускорении массопереноса в гетерогенных ионных структурах при мощном электронном воздействии. Для объяснения обнаруженных явлений предложен поверхно-

стно-рекомбинационный (ПР) механизм, который может быть положен в основу радиационно-термических керамических технологий.

Поверхностно-рекомбинационный механизм  
радиационно-стимулированного массопереноса  
в гетерогенных ионных структурах

С самых общих позиций увеличение диффузионной активности твёрдого тела при облучении определяется либо изменением коэффициента диффузии, либо влиянием физических полей: электрического, теплового, механического. Как показано выше, известные в настоящее время механизмы РУД не эффективны в случае облучения керамики при высоких температурах.

Следовательно, в условиях, приближающихся к предплавильному состоянию материала, роль массопереноса за счет физических полей, возникающих при облучении, становится главной. Однако, теоретические разработки в этом направлении немногочисленны и ограничиваются в основном рассмотрением металлов. На основании выполненного анализа делается вывод, что механизм высокотемпературного радиационно-ускоренного массопереноса в гетерогенных ионных структурах связан с возникновением температурных градиентов на микроскопическом уровне. Такая ситуация складывается в керамических материалах или в порошковых системах на внутренних и внешних поверхностях в связи с интенсивной рекомбинацией электронных возбуждений.

Физическая сущность ПР-механизма.

Внутренние и внешние поверхности гетерогенных структур (керамика) ввиду их высокой дефектности являются мощными стоками электронных возбуждений. В связи с этим, приповерхностные области материала характеризуются повышенным по сравнению с объемом темпом безызлучательной электронно-дырочной и экситонной рекомбинации, что приводит к возникновению локальных градиентов температуры, дефектов и напряжений. Этот процесс интенсифицирует массоперенос на границах раздела фаз, обеспечивает гомогенизацию структуры и протекание других твердофазовых реакций.

Теоретическое обоснование ПР-механизма требует ответа на три главных вопроса: 1. Каково соотношение между темпами электронно-дырочной рекомбинации в объеме и поверхностях материала ? 2. Каковы величины и время жизни локальных температурных градиентов, возникающих при рекомбинации электронных возбуждений в межфазовых и межзеренных областях керамики ? 3. Достаточна ли интенсивность термодиффузионных потоков для обеспечения экспериментально наблюдаемых явлений ? В диссертации поставленные вопросы решены на основании теории электронно-дырочной рекомбинации в гетерогенных системах и теории термодиффузии.

Керамическая структура моделируется в виде зерен с эффективным размером  $R_z$ , окруженных дефектной межзеренной областью (МЗО) толщиной  $\delta$ . Окончательная цель расчетов состояла в определении температурных градиентов и термодиффузионных потоков между зерном и МЗО в условиях мощного электронного облучения при температурах (600-2000)К. Путем решения диффузионного уравнения для электронов и дырок в условиях данной модели, показано, что рекомбинация электронных возбуждений происходит преимущественно в МЗО. В этом случае из дифференциального уравнения теплопроводности найдены температурные градиенты между зерном и МЗО ( $\nabla T$ ):

$$\nabla T = 2W_{и} R_z r / 9C_0 a \delta, \quad (22)$$

где  $r$ -текущая сферическая координата,  $C_0$  ,  $a$ -удельная теплоемкость и температуропроводность материала,  $W_{и}$ -импульсная мощность дозы. Расчеты показали, что максимальные значения  $\nabla T$  вблизи межзеренной границы при  $R_z \approx 10 \mu\text{м}$  достигают  $5 \cdot 10^7$  град/м.

При определенных условиях температурные градиенты могут вызывать движение атомов в направлениях, запрещенных законами классической диффузии. В данном случае реализуется восходящая диффузия, обеспечивающая аномальные для обычного термического отжига эффекты и явления. Из теории диффузии следует выражение для термодиффузионной составляющей потока вещества:

$$J_T = - D_i n_i Q \nabla T / kT^2 \quad (23)$$

Здесь  $D_i, n_i$ -парциальный коэффициент диффузии и концентрация диффузанта  $i$ -типа,  $Q$ -теплота переноса диффузанта.

Таким образом, теоретическое обоснование примесно-рекомбинационного механизма приводит к выводу, что в гетерогенных структурах при мощном импульсном облучении на границах раздела фаз возникают локальные, мерцающие градиенты температуры ( $\nabla T$ ), которые обуславливают появление термодиффузионных потоков ( $J_T$ ), обеспечивающих гомогенизацию вещества.

Предложенный механизм объясняет процессы ускоренного радиационного спекания, синтеза и модифицирования керамических структур и может составить теоретическую основу ряда радиационных технологий.

Покажем возможности радиационной технологии в оптимизации структуры МЗО. Межзеренное пространство представляет собой наиболее дефектную часть керамики, содержащую различные примесные фазы. Именно эти образования резко ухудшают свойства практически всех типов керамики различного функционального назначения. В соответствии с ПР-механизмом, при импульсном электронном облучении, наряду с утончением МЗ-области, происходит гомогенизация структуры керамики: примесная фаза МЗО заменяется веществом кристаллического зерна, что и определяет оптимизацию структуры межзеренных областей. Из формул (22,23) следует выражение для скорости гомогенизации межзеренных образований ( $V_z$ ):

$$V_z = \frac{2 D_i Q \tau_u f_u W_u R_3^2}{9 C_o a \delta k T^2} \quad (24)$$

Здесь  $\tau_u f_u$  -произведение длительности импульсов на частоту их следования.

Оценки показали, что при высокотемпературном облучении керамики импульсными электронными пучками оптимизация межзеренных областей происходит за десятки минут облучения, что согласуется с экспериментом. Высокую эффективность демонстрирует ПР-механизм также при залечивании пор. Таким образом, поверх-

ностно-рекомбинационный механизм адекватно объясняет процессы синтеза, спекания и модифицирования оксидной керамики.

### Радиационно-термические технологии оксидной керамики

Керамика, полученная по традиционным технологиям, характеризуется повышенной пористостью и наличием паразитных фаз, сконцентрированных в МЗ-областях. Эти структурные несовершенства особенно сильно ухудшают эксплуатационные свойства сверхпроводящей, диэлектрической, конструкционной и инструментальной керамики. Обнаруженное автором с сотрудниками радиационное растворение паразитных фаз представляет собой эффективный метод радикального улучшения свойств керамических материалов.

#### 1. Технология электронно-лучевого спекания оксидной керамики.

Технология разработана для диэлектрической (диопсид), сверхпроводящей ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ) и инструментальной ( $\text{ZrO}_2 + 3\text{мол}\% \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) керамики. Спекание осуществляется с помощью пучка электронов с энергией (2-4)МэВ, обеспечивающего среднюю мощность поглощенной дозы ( $10^5 - 10^6$ )Гр/с. Эффект состоит в десятикратном снижении времени обжига и улучшении эксплуатационных свойств керамики в несколько раз (табл.2). Для КЦ-керамики наблюдается снижение температуры спекания на (150-200)К.

Таблица 2.

Сравнение характеристик керамики,  
полученной по традиционной и предлагаемой технологиям

|                         | Диопсидовая керамика (1)<br>$\text{tg}\delta$ $\rho_v(\text{ом}\cdot\text{м})$ |           | ВТСП-керамика (2)<br>$I_{\text{крит}}(\text{А}/\text{см}^2)$ | Инструментальная керамика (3)<br>$\sigma_{\text{и}}(\text{МПа})$ $K_{\text{Ic}}(\text{МПа м}^{1/2})$ |      |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Традиционная технология | $2 \cdot 10^{-3}$                                                              | $10^{14}$ | $1 \cdot 10^3$                                               | 500                                                                                                  | 12   |
| Радиационное спекание   | $3 \cdot 10^{-4}$                                                              | $10^{15}$ | $2 \cdot 10^4$                                               | 1200                                                                                                 | 20.5 |

Температура и время радиационного спекания: 1 – 1370 К, 50мин;

2 – 1270 К, 30мин; 3 – 1870 К, 60мин.

Аналогичный результат наблюдается при модифицировании керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  электронным пучком (870 К, 100 мин). Таким образом, ВТСП-керамика, полученная радиационным способом, характеризуется рекордным значением критического тока, что открывает перспективу ее практического использования. Данная технология защищена несколькими авторскими свидетельствами [38,39]. Практически весь комплекс результатов по спеканию оксидной керамики электронным пучком непротиворечиво объясняется с позиций поверхностно-рекомбинационного механизма. Эффект упрочнения КЦ-керамики при электронно-лучевом спекании объясняется комплексом позитивных в технологическом плане процессов: оптимизацией межзеренных областей, растворением избыточной пористости, стабилизацией тетрагональной фазы диоксида циркония.

## 2. Электронно-ионное модифицирование корундо-циркониевой керамики

В Томском политехническом университете на протяжении многих лет разрабатывались радиационные технологии получения высокопрочной вязкой керамики на основе диоксида циркония [33,37,41,46,47]. Перспективность этого материала во многом определяется его уникальной особенностью сопротивляться разрушению за счет мартенситных фазовых превращений.

Разработана радиационно-термическая технология модифицирования КЦ-керамики состава  $(\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Область применения: изготовление высококачественного режущего и волоочильного инструмента, износостойких покрытий на керамической основе.

Отличительные особенности: керамические изделия подвергаются объемному модифицированию мощным электронным пучком ( $W=10^5\text{-}10^7\text{Гр/с}$ ,  $t_{\text{обл}}=60\text{мин}$ ,  $T_{\text{обл}}=1000^0\text{C-}1600^0\text{C}$ ), обеспечивающим оптимизацию структуры, и последующему упрочнению ионным облучением ( $t_{\text{обл.}}=90\text{мин}$ ,  $T_{\text{обл}}=300\text{ К}$ ).

Предлагаемая технология электронно-ионного модифицирования позволяет получить КЦ-керамику с рекордными механическими свойствами:  $K_{1c}=21\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ,  $\sigma_{\text{изг}}=1200\text{ МПа}$ . Эти показатели находятся на уровне характеристик лучших сортов твердых сплавов, а по износостойкости и рабочей темпера-

туре радиационно-модифицированная КЦ-керамика предпочтительна по сравнению с другими типами высокопрочных материалов. Испытания, проведенные в ЗАО "Сибкабель", показали, что рабочий ресурс волок, изготовленных из радиационно-модифицированной КЦ-керамики, превышает работоспособность твердосплавных изделий в 2-3 раза.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены систематические исследования ионных кристаллов и керамических материалов в широком интервале мощностей облучения, с целью выявления и детального изучения каналов распада электронных возбуждений, стимулирующих создание дефектов и их диффузию. Изучались три группы ионных соединений (ЩГК, MgO, оксидная керамика), отличающихся морфологическими особенностями и величиной радиационной стойкости. Основные результаты работы состоят в следующем.

1. Для щелочно-галогидных кристаллов исследование распада автолокализуемых экситонов с рождением дефектов катионной подрешетки производилось с использованием экспериментальных методов, основанных на электрофизических измерениях, электрон-позитронной аннигиляции и импульсной спектроскопии с временным разрешением. Широко применялось машинное моделирование радиационных явлений.

Установлены закономерности образования и накопления дивакансий и  $V_2$ -центров в широком интервале температур, доз и интенсивностей облучения. При оптимальных условиях возбуждения концентрации радиационных нарушений в анионной и катионной подрешетках имеют близкие значения.

Теоретический анализ опытных данных и результатов, полученных при моделировании радиационных процессов методом молекулярной статики, позволил определить наиболее достоверные механизмы распада АЛЭ с рождением катионных френкелевских пар. Показана несостоятельность взаимодействий типа Н-Н, Н- $V_k$  в регулярной кристаллической решетке. Диссоциативно-ударный механизм имеет достаточную продуктивность при аннигиляции АЛЭ около анионных вакансий и примесных катионов.

Экспериментальные результаты наиболее адекватно объясняются механизмом Пули-Витола, в соответствии с которым вибронная неустойчивость экситона Пули приводит к рождению нейтральных или заряженных катионных френкелевских пар. Данный механизм реализуется в широком диапазоне мощностей излучения. При низкоинтенсивном облучении значительный вклад в генерацию катионных дефектов вносит дислокационный механизм, заключающийся в сборке Н-центров у дислокационных линий.

2. Изучено влияние мощности излучения на процессы дефектообразования и массопереноса в ионных кристаллах. Установлено подавление процессов накопления и коагуляции центров окраски при облучении ЩГК плотными импульсными пучками электронов, экспериментально доказана неударная генерация  $F^+$ -центров в кристаллах MgO при воздействии протонных и плотных электронных пучков, обнаружено явление высокотемпературной радиационно-стимулированной диффузии в ЩГК. Все представленные мощностные эффекты определяются плотностью ионизации в треках заряженных частиц и частотой перекрывания треков. Данное положение подтверждается следующими теоретическими результатами.

Разработана методика расчета параметров треков электронов и протонов, основанная на теории ионизационных потерь энергии быстрых частиц. На основании концепции перекрывания треков предложены наиболее вероятные механизмы мощностных явлений в ионных кристаллах: примесный ионизационный механизм генерации  $F^+$ -центров в MgO, механизм радиационного разрушения центров окраски в ЩГК при плотном возбуждении, механизм радиационно-ускоренной высокотемпературной диффузии в ЩГК, обусловленный явлением радиационной тряски.

Установлена важная особенность воздействия на ионные соединения интенсивного облучения, вызывающего нелинейные мощностные эффекты. Щелочно-галоидные кристаллы, подвергнутые высокотемпературному облучению плотными электронными пучками, характеризуются гомогенным пространственным распределением радиационных дефектов. Такое состояние кристалла формиру-

ется при высокой скорости перекрывания треков, что подавляет сепарационные явления и определяет низкую устойчивость центров окраски.

3. Созданы физические основы радиационно-термических технологий производства керамических материалов с уникальными свойствами. Основанием для этого явилось обнаружение эффектов гигантского ускорения массопереноса и гомогенизации гетерогенных структур при электронно-лучевом импульсном облучении высокой мощности ( $W_{\text{и}} \sim 10^6 \text{ Гр/с}$ ). Разработан поверхностно-рекомбинационный механизм, объясняющий стимулирование излучением твердофазовых реакций в керамических материалах. В основе механизма лежит безызлучательная электронно-дырочная рекомбинация на структурных неоднородностях, что приводит к возникновению локальных градиентов температуры, ускоряющих массоперенос. Получены выражения, описывающие радиационные синтез, спекание и модифицирование гетерогенных систем.

Предложены схемы радиационных технологий, обеспечивающих радикальное улучшение свойств керамических материалов. В частности, получена ВТСП-керамика с рекордными значениями критического тока, изготовлена высокопрочная корундо-циркониевая керамика с механическими параметрами на уровне характеристик лучших сортов твердых сплавов. По износостойкости и рабочей температуре радиационно-модифицированная КЦ-керамика предпочтительна по сравнению с другими типами высокопрочных материалов.

Главный вывод работы, имеющий практическое значение, формулируется в виде следующего положения. Различные каналы распада электронных возбуждений в ионных структурах при интенсивном электронном облучении вызывают формирование гомогенной радиационной дефектности материала. Это заключение имеет несомненный интерес для создания перспективных радиационных технологий. Обнаруженная в работе радиационная гомогенизация материалов обусловлена преимущественным поглощением энергии излучения на неоднородностях структуры, что вызывает их растворение. Данный эффект характерен не только для электронных пучков, но также должен иметь место в случае использования других видов радиации, к которым прежде всего относится СВЧ-

излучение. Дальнейшее развитие положений настоящей работы может быть связано с разработкой электронно-лучевых и СВЧ-технологий получения нанокристаллических ионных соединений, потребность в которых диктуется практикой.

### **ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Анненков Ю.М. Диэлектрические потери в облученных протонами и рентгеновскими лучами кристаллах KBr и KJ.-Изв. ТПИ, 1965, т.140, с.71-75.
2. Воробьев А.А., Завадовская Е.К., Анненков Ю.М. Электрофизические исследования радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах.-Изв. ТПИ, 1969, т.170, с.102-108.
3. Анненков Ю.М., Оловянишникова А.М. Радиационные реакции взаимодействия дефектов в KCl.-Химическая физика, 1990, т.9, № 1, с.140-144.
4. Анненков Ю.М., Оловянишникова А.М. Расчет энергий образования антишоттковских дефектов в ШГК.-Изв.вузов. Физика, 1984, № 6, с.112-114.
5. Анненков Ю.М., Оловянишникова А.М. Энергетика ЩГК, разупорядоченных по принципу замещения ионов.-ФТТ, 1985, т.27, в.10, с.3099-3101.
6. Анненков Ю.М., Арефьев В.П., Биллер В.К. Радиационные центры захвата позитронов в кристаллах KBr при больших мощностях поглощенной дозы.-ФТТ, 1979, т.21, в.7, с.2155.
7. Анненков Ю.М., Оловянишникова А.М., Притулов А.М. Перекрестная стабилизация френкелевских дефектов в кристаллах окиси магния.-ФТТ, 1986, т.28, в.5, с.1511-1514.
8. Анненков Ю.М., Оловянишникова А.М. Расчет на ЭВМ энергий образования, и миграции дефектов в ЩГК. Изв. ТПУ, 2000, т.303. в.2.. С.117-136.
9. Анненков Ю.М., Столяренко В.Ф., Франгульян Т.С. Накопление дырочных центров окраски в KBr под действием импульсных пучков электронов высокой плотности.-Изв.вузов. Физика, 1981, в.6, с.103-105.

10. Анненков Ю.М., Столяренко В.Ф., Франгульян Т.С. Дырочные центры окраски в KCl, облученных импульсным электронным пучком.-Изв.вузов.Физика, 1985, в.2, с.47-50.
11. Анненков Ю.М., Франгульян Т.С., Столяренко В.Ф., Галанов Ю.И., Яковлев В.Ю. Влияние плотности импульсного электронного пучка на накопление радиационных дефектов в ЩГК.-ФТТ, 1987, т.29, в.3, с.925-928.
12. Анненков Ю.М., Франгульян Т.С., Столяренко В.Ф., Горностаев А.М. Накопление радиационных дефектов в ЩГК при действии плотного электронного пучка и рентгеновских лучей.-Изв.вузов. Физика, 1988, в.8, с.100-102.
13. Анненков Ю.М., Завадовская Е.К., Франгульян Т.С. Стабильность F-центров в кристаллах KCl-KBr.-Оптика и спектроскопия, 1968, т.24, в.6, с.948-951.
14. Оловянишникова А.М., Анненков Ю.М., Эффективность ловушек центров окраски в кристаллах KCl.-Изв.вузов. Физика, 1990, в.3, с.100-102.
15. Анненков Ю.М., Франгульян Т.С., Столяренко В.Ф. Импульсная спектроскопия облученных кристаллов KBr.-ФТТ, 1983, т.25, в.5, с.1348-1351.
16. Анненков Ю.М., Притулов А.М. Образование  $F^+$ -центров в кристаллах MgO при облучении протонами.-ФТТ, 1981, т.23, 3, с.1065-1068
17. Анненков Ю.М., Столяренко В.Ф., Франгульян Т.С. Исследование образования  $X_3^-$ -центров в кристаллах KBr методом импульсной оптической спектроскопии. Изв.вузов. Физика, 1982, в.8, с.17-21.
18. Анненков Ю.М., Биллер В.К., Валяев А.Н., Франгульян Т.С. Модель накопления дивакансий в ЩГК.-Изв.вузов. Физика, 1980, в.7, с.121-123.
19. Annenkov Yu.M., Nurmagambetov S.B., Chormonov A.B. Nature of the Centres of Positron Annihilation in Intensively Irradiation Alkali Halides. Phys.stat.sol. (b), 1986, 133, pp.505-509.
20. Vorobev A.A., Annenkov Yu.M., Arefiev K.P., Vorobev S.A. On Positron Annihilation Anomalies in Ionic Crystals. Shys.stat.sol. (6), 1973, 57, k.27.
21. Annenkov Yu.M., Arefiev K.P., Frangulian T.C., Starodubov V.A., Vorobev S.A. Positron as a Probe of Cation Vacancies in X-Irradiated NaBr Crystals. J.Appl.Phys., 1975, 7, 83.

22. Анненков Ю.М., Арефьев К.П., Кузнецов В.П., Франгульян Т.С. Аннигиляция позитронов в KBr-Li.-ФТТ, 1982, т.24, в.5, с.1460-1462.
23. Анненков Ю.М., Чормонов А.Б. Влияние температуры облучения на центры аннигиляции позитронов в KBr.-ФТТ, 1983, т.25, в.11, с.3500-3502.
24. Анненков Ю.М., Чормонов А.Б., Франгульян Т.С. Позитронная аннигиляция в облученных кристаллах KBr-Li.-ФТТ, 1984, т.26, в.10.
25. Annenkov Yu.M., Stolyarenko V.F., Frangulian T.S. The Effect of Temperature on Formation and Accumulation of  $X_3^-$  centers in KBr Crystals under Powerful Electron Irradiation.-Phys. Status Solidi, 1989, № 1. p.156.
26. Анненков Ю.М., Суржиков А.П. Обнаружение мощностного порога электронного пучка для неударной генерации радиационных нарушений в MgO.-ЖТФ, 1985, т.55, в.4, с.735-736.
27. Анненков Ю.М., Суржиков А.П., Погребняк А.Д., Суржиков В.П. Образование радиационных дефектов в кристаллах MgO при высоких плотностях возбуждения.-ЖТФ, 1980, т.50, в.1. с.222-224.
28. Annenkov Yu.M., Surzchikov A.P., Pogrebnyak A.D.  $F^+$ -center Generation in MgO Crystals at High Density of Accelerated Electron of Sub-Threshold energy.-Phys.Lett.A, 1981, v.84, № 3, p.143-146.
29. Притулов А.М., Суржиков А.П., Шумилов Н.Ю., Анненков Ю.М., Косинцев Л.Г. Явление высокотемпературной радиационно-стимулированной диффузии примеси в ионных кристаллах.-Письма в ЖТФ, 1989, т.15, в.12, с.82-84.
30. Анненков Ю.М., Франгульян Т.С., Возняк А.В. Радиационно-ускоренное спекание порошков.-Порошковая металлургия, 1991, № 8, с.15-17.
31. Анненков Ю.М. Физические основы высокотемпературного электронно-лучевого модифицирования керамических структур.-Изв.вузов.Физика, 1996, №11, с.176-192.
32. Анненков Ю.М., Притулов А.М. Влияние трехвалентных примесей на стабилизацию анионных дефектов в MgO.-ФТТ, 1984, т.26, в.3, с.1391-1393.
33. Анненков Ю.М., Франгульян Т.С., Столяренко В.Ф. Разрушение радиационных дефектов импульсами электронов.-ЖТФ, 1986, т.56, в.6, с.1206.

34. Анненков Ю.М., Суржиков А.П., Притулов А.М. и др. Радиационная технология иттрий-бариевых купратов.-Высокотемпературная сверхпроводимость, Томск, 1990, с.73-85.
35. Анненков Ю.М., Франгульян Т.С., Апаров Н.Н., Притулов А.М. Радиационная технология высокопрочной керамики.-Огнеупоры, 1995, № 5, с.12-16.
36. А.С. №1752153 (РФ) Способ изготовления изделий из иттрий-бариевого высокотемпературного сверхпроводника / Анненков Ю.М., Суржиков А.П., Сигов А.С. и др., – Оpubл. в Б.И., 1992.
37. А.С. №1752155 (РФ) Способ обработки иттрий-бариевых сверхпроводников / Анненков Ю.М., Суржиков А.П., Сигов А.С. и др., – Оpubл. в Б.И., 1992.
38. Анненков Ю.М., Пичугин В.Ф., Франгульян Т.С., Столяренко В.Ф. Формирование проводящего состояния в MgO при облучении ионами металлов.-Физика и химия обработки материалов, 1999, №5, с.5-12.
39. Анненков Ю.М., Пичугин В.Ф., Рябчиков А.И., Франгульян Т.С. Ионное упрочнение оксида магния.-Письма в ЖЭТФ, 1992 т.18, в.6, с.29-32.
40. Annenkov Yu.M., Stolyarenko V.F., Frangulian T.S. Influence of Li Ions on the Accumulation of Radiation Defects in KBr under Pulsed Electron Irradiation.-Phys, Stat. Sol., 1988, 147, №2, K109.
41. Анненков Ю.М., Франгульян Т.С., Столяренко В.Ф. Накопление радиационных дефектов при действии плотного электронного пучка и рентгеновских лучей.-Изв. вузов. Физика, 1988, в.8, с.100.
42. Анненков Ю.М., Франгульян Т.С., Столяренко В.Ф. Формирование центров окраски в треках тяжелых частиц.-Изв. вузов. Физика, 1986, в.5, с.105-108.
43. Анненков Ю.М., Апаров Н.Н., Рябчиков А.И., Франгульян Т.С., Окс Е.М. Ионно-радиационные эффекты упрочнения керамики на основе диоксида циркония.-Физика и химия обработки материалов, 1995, № 4, с.75-79.
44. Annenkov Yu.M., Aparov N.N., Frangulian T.S. Radiation sintering and modification of ceramics. Abstracts of International conf. Radiation effects in insulators.-Nagoya, Japan, 1993, v.1, p.145.

45. Анненков Ю.М., Апаров Н.Н., Франгульян Т.С., Возняк А.В. Радиационно-термическое модифицирование циркониевой керамики. Физика и химия обработки материалов, 1998, №2, с.18-23.