

РАСЧЕТ НА ЭВМ ЭНЕРГИЙ ОБРАЗОВАНИЯ, ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И МИГРАЦИИ ДЕФЕКТОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Разработана программа DEFECT для машинных расчетов энергетики дефектного ионного кристалла методами молекулярной статистики. Программа состоит из трех подпрограмм: RESOT, предназначенную для построения координат идеального кристалла, SFERA, имеющую целью нахождение соседей иона на любом числе координационных сфер и SLA, позволяющую определять энергии взаимодействия между частицами и силы, действующие на данный ион. В центр модельного кристалла, состоящего из 1100 ионов, помещается рассматриваемый дефект. Ионы моделируются как точечные, неполяризуемые заряды, величина которых соответствует истинным зарядам ионов кристалла. В модели при осуществлении операции минимизации энергии кристалла с дефектом проблемы дальнего действия кулоновского потенциала и учета электронно-деформационной поляризации решаются приближенно на макроскопическом уровне. С помощью программы DEFECT проведены расчеты энергетики образования и миграции шоттковских и френкелевских дефектов в ШГК, энергий агрегатов вакансий различной сложности. Выполнен анализ эффективности взаимодействия между простейшими и сложными радиационными дефектами, определены энергетические стимулы различных радиационных процессов в ионных кристаллах, возбуждаемых ионизирующим излучением.

1. Введение

В радиационной физике ионных кристаллов большое значение имеют реакции взаимодействия высокоподвижных дефектов между собой и с локализованными нарушениями структуры. Примерами таких реакций могут служить $H-H$, $H-V_K$ - взаимодействия, приводящие к формированию агрегатных дырочных центров окраски; стабилизация анионных и катионных френкелевских дефектов путем образования антишоттковских диполей, рост дислокационных петель в облучаемых кристаллах, коагуляция вакансий, различные механизмы термического разрушения центров окраски, вызванные их взаимодействием с подвижными вакансиями.

При анализе многочисленных опытных данных с позиций реализации указанных или аналогичных процессов, экспериментаторы априори считают, что энергия взаимодействия между дефектами достаточно велика и обеспечивает протекание реакции. Ясно, что такой подход может привести к неверным выводам. В этом плане значительную помощь могут оказать результаты машинных расчетов энергетики дефектного кристалла. К сожалению, подобных работ, направленных на решение задач радиационной физики ионных структур явно недостаточно. Укажем лишь работы Дохнер Р.Д. [1], использующей метод молекулярной динамики и результаты Catlow C.R.A. с сотрудниками [2], полученные методом молекулярной статистики.

Начиная с 1982 года, нами разрабатывалась программа DEFECT и выполнялись расчеты, имеющие целью получить данные об энергиях образования, взаимодействия и миграции радиационных дефектов в щелочногалогидных кристаллах.

Ниже будут описаны основные положения используемой модели и наиболее важные результаты расчетов.

2. Основные положения модели

В настоящее время в машинных экспериментах для ионных кристаллов широко используется молекулярно - статистический подход, в основе которого лежит в той или иной мере модифицированный метод Мотта-Литлттона [3-6]. Одной из таких наиболее распространенных модификаций является оболочечная модель поляризующихся ионов [5]. В частности, на основании оболочечной модели разработана известная программа HADES, которая успешно используется не только за рубежом [3,4,7], но и в нашей стране [6].

При моделировании на ЭВМ различных свойств ионных кристаллов, содержащих дефекты, возникают три наиболее важные проблемы, связанные с дальним действием кулоновских сил. Первая проблема связана с вычислением энергии Маделунга при использовании модельного кристалла конечных размеров. В перечисленных выше работах этот вопрос решается методом Эвальда [8].

Вторая проблема состоит в корректном учете энергии поляризации в кристалле с дефектом. Не менее важным является так же выбор короткодействующих потенциалов, описывающих отталкивание электронных оболочек ионов и учитывающих силы Ван-дер-Ваальса.

В нашей модели, в отличие от модели оболочек, задачи, связанные с большим радиусом действия кулоновского потенциала, решаются на макроскопическом уровне. Ясно, что такой подход следует считать упрощенным, однако он позволяет избежать громоздких вычислений. Поскольку полученные нами результаты удовлетворительно согласуются с данными других авторов, рассчитанными по программе HADES, используемое нами приближение можно считать правомочным.

Основные положения модели сводятся к следующему.

1. Модельный кристалл из 1100 ионов включает две области. Область I составлена из 252 ионов, имеющих возможность релаксировать в сторону уменьшения действующей на них силы. Область II окружает область I и состоит из 848 жесткозакрепленных в узлах кристаллической решетки ионов. Дефект размещается в центре области I.

2. Ионы моделируются как точечные, неполяризующиеся заряды, величина которых соответствует истинным зарядам ионов рассматриваемого кристалла. Такая модель при осуществлении операции минимизации энергии кристалла с дефектом учитывает поляризацию ионного смещения, но не учитывает электронно-деформационную поляризацию.

3. Рассчитывается взаимодействие каждого иона со своими соседями, расположенными на пяти координационных сферах. Полученные значения энергии суммируются по 252 ионам.

4. Сумма кулоновских членов взаимодействия между ионами решетки с математической точки зрения представляет собой плохо сходящийся ряд и ее величина будет определяться порядком суммирования. Обычно для аппроксимации результатов суммирования на бесконечный кристалл используют метод Эвальда [8], представляющий собой довольно сложный математический прием, требующий для своей реализации больших затрат машинного времени.

В нашей модели проблема вычисления энергии Маделунга при ограниченном размере модельного кристалла решена следующим простым способом. Поскольку в нашем случае суммирование энергии проводится по пяти координационным сферам, то выражение для энергии электростатического взаимодействия данного иона с 56 соседями имеет вид:

$$E_{\text{кул}} = \frac{z^2}{r_0} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - 3 + \frac{24}{\sqrt{5}} \right) = 9,8666 \frac{z^2}{r_0}; \quad (1)$$

где z - заряд иона; r_0 - расстояние между ближайшими ионами в кристаллической решетке.

Следовательно, для получения энергии кулоновского взаимодействия бесконечного кристалла мы должны результат прямого суммирования по пяти координационным сферам поделить на коэффициент $A = 9,8666 / \alpha$, где α - постоянная Маделунга для решеток типа NaCl.

5. Энергия кристалла с дефектом рассчитана в приближении парного и центрального взаимодействия. Энергия взаимодействия пары ионов i и j имеет вид:

$$E_{ij}(r_{ij}) = E_{ij}^{\text{кул}}(r_{ij}) + E_{ij}^{\text{кор}}(r_{ij}); \quad (2)$$

$$\text{где } E_{ij}^{\text{кул}}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad - \quad \text{энергия кулоновского взаимодействия}; \quad (3)$$

$z_i z_j$ - эффективные заряды соответственно i и j ионов;

ϵ_0 - диэлектрическая постоянная;

r_{ij} - модуль вектора, характеризующего расстояние между ионами i и j в дефектном кристалле.

Энергия короткодействующего взаимодействия:

$$E_{ij}^{\text{кор}}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (4)$$

Выражение (4) и взято из работы [4].

В настоящее время имеется большое число исследований, в которых определены параметры короткодействующих потенциалов для щелочно-галогидных кристаллов. Мы считаем, что константы уравнения (4) приведенные в статье [4] наиболее корректны, поскольку они получены исходя из оболочечной модели иона на основании экспериментальных данных постоянной решетки, диэлектрической проницаемости и упругих констант щелочно-галогидных кристаллов.

В модели принято, что при расстояниях между ионами меньших постоянной решетки, член $c_{ij}/r_{ij}^6 = 0$. В противном случае вычисления приводят к абсурдным результатам.

Подробные данные по параметрам короткодействующих парных потенциалов представлены в [9].

6. При теоретических расчетах энергетических характеристик дефектов структуры в ионных кристаллах одним из важных факторов является учет поляризации кристаллической решетки. В ранних работах [5] поляризация учитывалась на основе теории поляризуемости диэлектрического континуума. Ввиду того, что это приближение сильно переоценивает энергию поляризации, в последнее время широкое распространение получила оболочечная модель иона [3,6].

В нашей модели эффекты за счет электронно-деформационной поляризации учитываются макроскопически путем введения высокочастотной диэлектрической проницаемости (ϵ_∞) в определенные составляющие энергии кулоновского взаимодействия. В частности, при расчете энергии электроста-

тического взаимодействия между ионами, находящимися в узлах идеальной решетки, используется кулоновский потенциал вида $Z_j / 4\pi\epsilon_0 r_{ij}$. Потенциал типа $Z_j / 4\pi\epsilon_0 \epsilon_\infty r_{ij}$ применяется только для дефекта, имеющего избыточный заряд относительно решетки и при вычислении энергии решеточной релаксации, вызванной дефектом. Такой способ учета электронно-деформационной поляризации используется и другими авторами [10].

7. Опыт машинного моделирования показал, что вариационный метод применительно к точечным дефектам дает результаты аналогичные динамическому методу, но при этом характеризуется меньшей трудоемкостью и требует меньшего машинного времени. В связи с этим в данной модели использован вариационный метод минимизации сумм потенциальных энергий кристалла с дефектом. Суть этого метода заключается в нахождении равновесной конфигурации дефектного кристалла путем вариации координат ионов до тех пор, пока сила, действующая на каждый ион со стороны окружающих частиц, не станет равной нулю [11].

8. Энергия образования дефекта E представляет собой разницу энергий кристалла с дефектом E_D и идеального кристалла E_I

$$E = E_D - E_I ; \quad (5)$$

Запишем выражения для членов, составляющих уравнение (5) в соответствии с изложенной выше моделью.

$$E_I = \frac{1}{2} \sum_i \left\{ \frac{1}{A} \sum_j \frac{z_i z_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^0} + \sum_j \left[A_{ij} \exp \left(-\frac{r_{ij}^0}{\rho_{ij}} \right) - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} \right] \right\} ; \quad (6)$$

$$E_D = \frac{1}{2} \sum_i \left\{ \frac{1}{A} \sum_j \frac{z_i z_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^0} + \frac{z_i z_j (r_{ij} - r_{ij}^0)}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_\infty r_{ij}^0 r_{ij}} + \sum_j \left[A_{ij} \exp \left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}} \right) - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} \right] \right\} +$$

$$+ \sum_j \left[\frac{z_i z_j}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_\infty r_{ik}} + A_{ik} \exp \left(-\frac{r_{ik}}{\rho_{ik}} \right) - \frac{c_{ik}}{r_{ik}^6} \right] ; \quad (7)$$

Здесь $A = 5,6442$ - коэффициент, нормирующий сумму кулоновских членов энергии модельного кристалла на энергию Маделунга;

r_{ik} - модуль вектора, характеризующего расстояние между i -ионом и дефектом, расположенным в позиции k .

$i = 1, 2, 3 \dots (252 + k)$, где $k = 0$ для междоузельного дефекта, $k = -1$ для вакансии. При $k = -1$ член $\sum [\dots]$ отсутствует.

Окончательно, для энергии образования i дефекта имеем:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \left\{ \left[\frac{1}{A} \sum_j \frac{z_i z_j (r_{ij} - r_{ij}^0)}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_\infty r_{ij}^0 r_{ij}} \right] + \sum_j \left[A_{ij} \exp \left(-\frac{r_{ij}^0}{\rho_{ij}} \right) - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} \right] \right\} +$$

$$+ \sum_i \left[\frac{z_i z_j}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_\infty r_{ik}} + A_{ik} \exp \left(-\frac{r_{ik}}{\rho_{ik}} \right) - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} \right] - \sum_j \left[A_{ij} \exp \left(-\frac{r_{ij}^0}{\rho_{ij}} \right) - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} \right] ; \quad (8)$$

Разработанная программа DEFECT позволяет проводить расчеты энергий образования, миграции и взаимодействия точечных дефектов в ионных кристаллах с решеткой NaCl. Программа состоит из трех подпрограмм: RESOT, предназначенную для построения координат идеального кристалла, SFERA, имеющую цель нахождение соседей иона на любом числе координационных сфер и SILA, позволяющую определять энергии взаимодействия между частицами и силы, действующие на данный ион.

3. Проверка корректности принятой модели расчетов

Модельный кристалл, выбранные потенциалы взаимодействия между ионами должны удовлетворять ряду требований. Главные из них - равновесность и стабильность кристаллической решетки, заключающиеся в том, что идеальный кристалл должен быть устойчивым при изменении координат ионов и обладать минимальной энергией при значении параметра решетки, соответствующему эксперименту.

Исследования в этом направлении показали, что сконструированная нами модель ионного кристалла удовлетворяет указанным требованиям. Действительно, для KCl моделирование дает равно-

весное расстояние между ближайшими ионами равно 3,116 Å, при этом энергия решетки на пару ионов составляет 6,64 эВ.

В настоящее время имеются надежные экспериментальные данные по энергиям образования дефектов по Шоттки и многочисленные результаты расчетов энергии образования дефектов по Френкелю в щелочногаллоидных кристаллах [3,4,12,13,]. Поэтому сопоставление полученных нами и другими авторами данных по энергетике образования точечных дефектов является хорошим критерием корректности принятой нами модели расчетов. Содержание таблицы 1 позволяет провести такое сравнение.

В методе молекулярной статики корректность выбора параметров потенциалов взаимодействия между частицами определяется соответствием результатов вычислений опытным данным. Этот путь, к сожалению, для междоузельных ионов, как компонентов френкелевских пар не применим, поскольку отсутствуют экспериментальные значения энергий образования дефектов Френкеля для галогенидов щелочных металлов. Такое положение обуславливает некоторый произвол в выборе короткодействующих потенциалов, что определяет большой разброс значений энергий френкелевских пар, полученных разными авторами. Таким образом, расчет характеристик междоузельных ионов в кристаллической решетке представляет довольно сложную задачу, решение которой пока неоднозначно.

В работах [14,17,20] нами получены две серии результатов для энергий образования дефектов по Френкелю в ряде щелочно-галлоидных кристаллов (см. столб. 1 табл. 1).

В [14,17] использовано выражение для энергии короткодействующего взаимодействия однозарядных ионов в виде:

$$E_{ij}^{\text{кор}}(r) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{c}{r^6}; \quad (9)$$

В отличие от [14,17] в [20] принято, что $c/r^6 = 0$ на расстояниях меньших параметра решетки, что реализуется для междоузельных ионов. Введение указанной поправки обусловлено тем, что при использовании выражения (9) получены аномально малые значения энергии связи антишоттковского диполя (~0,2 эВ). Мы считаем, что результаты работы [20] являются более правильными.

Анализ данных, представленных в таблице 1, позволяет заключить, что программа DEFEKT, не смотря на введенные упрощения, позволяет получать результаты, удовлетворительно согласующиеся с вычислениями других авторов.

Таблица 1

Энергии образования дефектов по Шоттки и Френкелю в щелочногаллоидных кристаллах

№ П/П	Дефект	Энергия образования (эВ)							
		NaCl		KCl		NaBr		KBr	
		1	2	1	2	1	2	1	2
1	Шоттки	2,15 [14]	2,12 [15] 2,4 - 2,5 [12,16]	2,51 [17] 2,47 [24]	2,44 - 2,59 [3,12,18]	1,87 [14]	1,69 - 2,13 [3,16,19]	2,00 [2,24]	1,99 [15] 2,3 - 2,53 [13,16,18]
2	Анионный френкелевский дефект	3,87 [14] 3,51 [20]	3,85 [21] 3,32 [3]	3,56 [17] 3,43 [20]	3,41 [21] 3,73 [22]	3,62 [14] 3,29 [20]	—	2,97 [14]	3,11 [23]
3	Катионный френкелевский дефект	3,11 [14] 2,99 [20]	3,21 [21] 2,88 [22]	3,35 [14] 3,31 [20]	3,24 [21] 3,46 [22]	2,84 [14] 2,71 [20]	3,06 [3] 2,56 [22]	2,42 [14]	2,75 [23] 3,16 [22]

1 - результаты вычисления по программе DEFEKT

2 - данные других авторов

4. Агрегация вакансий в щелочно-галлоидных кристаллах

В физике реальных ионных кристаллов проблема кластеризации вакансий является одной из важных. Для ионных соединений по сравнению с металлами задача усложняется наличием действующего кулоновского взаимодействия между заряженными дефектами.

В облученных кристаллах существует сверхравновесная концентрация вакансий как биографического, так и радиационного происхождения. Законы термодинамического равновесия системы стимулируют коагуляцию вакансий в кластеры различной сложности от дивакансий до пор макроскопических размеров. Продукты вакансионной кластеризации должны быть объектами тщательного изучения, так как с одной стороны они являются разновидностью радиационных нарушений, с другой стороны - их присутствие в кристалле самым существенным образом сказывается на протекании широкой гаммы радиационно-стимулированных процессов.

Действительно, взаимодействие коагулятов вакансий с электронными возбуждениями и подвижными дефектами приводит к формированию ряда стабильных центров окраски, энергетическое состояние вакансий важно при анализе электропереноса и диэлектрической релаксации, степень коагуляции вакансий во многом определяет механические свойства кристаллов.

Таким образом, решение ключевых задач радиационной физики ионных структур затруднительно без знания энергетического состояния вакансий.

За последние годы накопилось достаточное количество фактов, свидетельствующих о позитивном влиянии на свойства материалов радиационных потоков, энергия которых не превышает (10^2 - 10^3) Гр. Это явление, получившее название эффекта малых доз, хорошо проявляется в полупроводниковых соединениях [25], ионных кристаллах [26] и, возможно, в металлах.

Физическая природа эффекта пока не ясна, однако следует полагать, что при столь малых поглощенных дозах происходит изменение энергетического состояния дорадиационных дефектов, связанное с аннигиляцией вакансий, с укрупнением, либо, наоборот, с диспергированием вакансионных комплексов. Для решения и этого вопроса, представляющего несомненный практический интерес, необходима корректная информация об энергиях связи вакансионных коагулятов различной сложности.

При всей важности обсуждаемой проблемы процесс вакансионной кластеризации в ионных кристаллах, в том числе и в галогенидах щелочных металлов, изучен слабо. Основная причина сложившегося положения состоит в трудности экспериментального исследования связей вакансий малого размера.

В таких условиях особую важность приобретают результаты теоретического анализа кластеризации дефектов. Зейтцем, в 1954 году, была оценена энергия связи дивакансий в NaCl. После этого, особенно в последнее время, выполнено большое число расчетов по энергетике ассоциации одиночных вакансий в щелочно-галогидных кристаллах [27,28,29]. По нашему мнению наиболее корректные значения энергий связи дивакансий в галогенидах щелочных металлов получены Кетлоу с сотрудниками [29]. Начиная с 1983 года, нами впервые выполнены машинные эксперименты по моделированию в ионных кристаллах сложных дефектов, состоящих из трех и более вакансий [14,24,30]. Результаты расчетов энергий образования и связи вакансионных комплексов для ряда щелочно-галогидных кристаллов представлены в таблицах 2,3.

Для исследуемых дефектов введены следующие обозначения:

ВА- вакансия аниона, ВК- вакансия катиона, ДВ-дивакансия, ТВПА- тривакансия плоская, содержащая избыточную катионную вакансию, ТВПК- тривакансия плоская, содержащая избыточную катионную вакансию, ЧВП- квартет вакансий плоский, ПВПА- пятиякансия плоская, содержащая избыточную анионную вакансию, ПВПК- пятиякансия плоская, содержащая избыточную катионную вакансию, ШВП- шестивакансия плоская и т. д

Таблица 2

Энергии образования вакансий и вакансионных комплексов (эВ)

Кристалл	ВК	ВА	ДВ	ТВПА	ТВПК	ЧВП
NaCl	1.12	1.03	1.51	2.36	2.43	2.93
NaBr	0.99	0.88	1.31	2.14	2.14	2.57
KCl	1.25	1.22	1.74	2.78	2.86	3.44
KBr	1.01	0.99	1.42	2.35	2.47	2.99

Нами получены значения энергий связи дивакансий на (0,15 - 0,20) эВ меньше, чем у Кетлоу [29], что, вероятнее всего, определяется неточностью учета поляризационных эффектов в используемой модели.

Анализ данных таблиц 2 и 3 позволяет сделать следующие выводы:

1. Комплексы из нечетного числа вакансий нестабильны, поэтому их существование в реальных кристаллах, особенно при повышенных температурах, маловероятно.

2. Выигрыш энергии при ассоциации дивакансий незначителен и колеблется для разных кристаллов в пределах (0,04 - 0,15) эВ.

Таким образом, результаты расчетов свидетельствуют о низкой эффективности объединения дивакансий в более сложные комплексы. На первый взгляд полученные данные противоречат хорошо известному явлению парообразования в ионных кристаллах при высоких температурах [31]. Однако, прежде чем делать такое заключение, необходимо учесть следующие соображения. Расчетные значения энергий связи для крупных вакансионных комплексов несколько занижены за счет неполной релаксации ионов, обусловленной ограниченностью размеров модельного кристалла. С другой стороны в расчетах не учтено изменение свободной энергии кристалла, вызванное уменьшением поверхности дефектной области при объединении вакансий.

Энергии связи вакансионных комплексов

Комплексы	Продукты диссоциации	Энергия связи (эВ)			
		NaCl	NaBr	KCl	KBr
ДВ	ВА + ВК	0,64	0,56	0,73	0,58
ТВПК	ВА + ВК + ВК	0,84	0,72	0,86	0,54
ТВПК	ДВ + ВК	0,20	0,16	0,13	0,03
ТВПА	ВА + ВА + ВК	0,72	0,61	0,91	0,64
ТВПА	ДВ + ВА	0,18	0,05	0,18	0,06
ЧВП	ВА + ВК + ВА + ВК	1,37	1,17	1,50	1,01
ЧВП	ТВПК + ВА	0,53	0,45	0,64	0,47
ЧВП	ТВПА + ВК	0,55	0,56	0,59	0,37
ЧВП	ДВ + ДВ	0,09	0,05	0,04	0,15
ПВПК	ДВ + ДВ + ВК	—	—	0,08	—
ПВПК	ЧВП + ВК	—	—	0,04	—
ПВП	ПВПА + ВК	—	—	0,48	—
ПВП	ЧВП + ДВ	—	—	— 0,23	—
СВПК	ПВП + ВК	—	—	0,06	—

Однако, энергетический стимул к ассоциации двух дивакансий за счет изменения поверхностной энергии вряд ли превышает (0,1 - 0,2) эВ. После устранения указанных неточностей моделирования энергии связи вакансионных комплексов должны несколько возрасти, но не настолько, чтобы изменить существенно основные выводы.

Описанные в настоящем разделе результаты позволяют предсказать поведение сверхравновесных дивакансий в щелочногалогидных кристаллах. Поскольку энергетический выигрыш за счет объединения дивакансий небольшой, а энергия активации миграции этих дефектов приближается к 1,1 эВ, то при температурах близких к комнатным процесс коагуляции дивакансий практически полностью заторможен и диполы существуют в изолированном состоянии длительное время. Этот вывод имеет большое значение при обсуждении радиационно-стимулированных процессов, в частности явлений электропереноса в щелочно-галогидных кристаллах.

5. Энергетические характеристики междоузельных дефектов

Понятие антишоттковский дефект (АШД) возникло в семидесятых годах [32,33] и характеризует дефект, представляющий собой ассоциат междоузельных аниона и катиона. Формирование АШД определяет так называемую перекрестную стабилизацию разноименных френкелевских пар в ионных кристаллах. Трансформация френкелевских дефектов в шоттковскую и антишоттковскую разупорядоченности осуществляется в том случае, когда дефектообразование эффективно как в анионной, так и в катионной подрешетках. Такое состояние безусловно реализуется как результат упругого смещения ионов при облучении кристаллов высокоэнергетическими частицами. В семидесятых - восьмидесятых годах в основном работами советских авторов [34-38] было показано, что подобное явление может осуществляться в ЦГК и при распаде электронных возбуждений. Имеются экспериментальные данные, свидетельствующие о радиационной генерации АШД в галогенидах щелочных металлов. В частности, максимум оптического поглощения при 6,4 эВ и низкотемпературные пики термодеполяризации для KCl интерпретированы предположительно как проявление АШД [36,39,40]. По мнению Ито [41] образование дислокационных петель в ШГК при мощном облучении является продуктом генерации междоузельных дефектов в анионной и катионной подрешетках.

Таким образом, объединение междоузельных компонентов френкелевских пар в АШД, коагуляция последних в дислокационные петли является фундаментальным процессом стабилизации радиационных дефектов, определяющим стойкость ионных структур к воздействию излучения. Важность этой проблемы требует тщательного изучения мобильности и ассоциативной способности междоузельных ионов. В этом плане надежные результаты получены только для внедренных анионов, поскольку они проявляются в виде I-полос оптического поглощения кристаллов. К сожалению, применительно к междоузельным катионам и АШД не разработано надежных и бесспорных экспериментальных методов их идентификации. В сложившейся ситуации несомненную важность приобретают работы по машинному моделированию поведения междоузельных дефектов.

В литературе известны расчеты энергий образования и миграции изолированных междоузельных ионов в решетке щелочно-галогидных соединений [18,21,22]. Анализ этих исследований показал, что энергии активации движения интерстициалов изменяются в пределах (0,05 - 0,50) эВ и определяются механизмом процесса.

Нами впервые выполнены расчеты характеристик АШД в щелочно-галогидных кристаллах [14, 17, 43, 42]. Мы убедились в сильной зависимости результатов вычислений от формы представления короткодействующих ион-ионных взаимодействий. Поэтому выбор вида короткодействующих потенциалов является важной методической задачей.

В работах [14, 17, 43, 42] мы использовали выражения для короткодействующей энергии взаимодействия ионов в соответствии с [4]. Энергетические характеристики междоузельных дефектов приведены в таблице 4 и заключены в скобки. Из анализа результатов можно сделать вывод, что в использованном приближении энергии связи АШД явно занижены, а для KBr получены абсурдно малые значения (0,2 эВ). По нашему мнению, неточность вычислений обусловлена переоценкой энергии Ван-дер-Ваальса. Мы скорректировали выражение для энергии короткодействующего взаимодействия (формула 9) таким образом, что член $c/r^6 = 0$ при расстояниях между ионами меньших, чем половина постоянной решетки. При указанной поправке гантельная конфигурация междоузельных ионов оказалась наиболее выгодной по сравнению с краудийонной (центр грани куба) и тетраэдрической (центр куба) позициями [20].

Таблица 4

Энергетические характеристики междоузельных дефектов

Характеристика	Кристалл			
	NaCl	NaBr	KCl	KBr
Энергия образования междоузельного катиона (эВ)	1,87 (1,99)	1,72 (1,85)	2,06 (2,08)	1,96 (1,41)
Энергия образования междоузельного аниона (эВ)	2,48 (2,84)	2,41 (2,74)	2,21 (2,32)	2,19 (1,98)
Энергия образования антишоттковского диполя (эВ)	3,54 (4,25)	3,28 (3,94)	3,56 (3,77)	3,42 (3,19)
Энергия связи антишоттковского диполя (эВ)	0,81 (0,58)	0,85 (0,65)	0,78 (0,63)	0,73 (0,20)

Таким образом, равновесной структурой АШД в щелочно-галогидных кристаллах следует считать конфигурацию, в которой компоненты диполя образуют гантели с одноименными узловыми ионами в направлении $\langle 111 \rangle$. Результаты расчетов, с учетом поправки в потенциале, приведенные в таблице 4, по нашему мнению, более правильны [44].

Они удовлетворительно согласуются с литературными данными по энергиям образования френкелевских дефектов и соответствуют физической модели антишоттковского диполя.

Вторая часть машинных экспериментов, излагаемых в данном разделе, состояла в оценке миграционной способности междоузельных дефектов. При этом основной задачей являлось получение оригинальных результатов по энергиям активации движения антишоттковских диполей.

С учетом поправки в потенциале межионного взаимодействия сделан расчет энергий миграции интерстициалов в разных кристаллографических направлениях (таблица 5) [44].

Таблица 5

Энергии активации миграции междоузельных дефектов (эВ)

Кристалл	Дефект	Направление миграции		
		$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 100 \rangle$
KCl	Междоузельный анион	0,21 (0,31)	0,07 (0,10)	0,31 (0,52)
KCl	Междоузельный катион	0,10 (0,47)	0,05 (0,11)	0,35 (0,37)
KCl	Антишоттковский диполь	0,46 (0,82)	0,10 (0,17)	1,07 (1,01)
KBr	Антишоттковский диполь	(0,25)	—	—
NaCl	Антишоттковский диполь	(0,20)	—	—

Для изолированных междоузельных ионов наименее энергоемким, а значит наиболее эффективным оказался краудийонный механизм движения дефектов в направлении $\langle 110 \rangle$. Для хлорида калия расчетное значение энергии миграции аниона (0,07 эВ) удовлетворительно коррелирует с экспериментальной величиной энергии делокализации I-центра (0,03 эВ) [45]. Такое соответствие является хорошим подтверждением корректности выбранной идеологии расчетов.

На основании данных таблицы 5 дадим анализ возможных механизмов миграции антишоттковского диполя.

1. Движение АШД в направлении $\langle 100 \rangle$.

В данном случае компоненты диполя перемещаются по тетраэдрическим междоузельным позициям, при этом седловой точкой является центр грани куба элементарной ячейки. Антишоттковский диполь имеет два направления миграции - параллельно и перпендикулярно своей оси. Такое движение АШД требует большой энергии активации (1,07 эВ), что делает нереальным данный механизм.

2. Движение АШД в направлении $\langle 111 \rangle$.

Миграция элементов диполя осуществляется по эстафетному принципу. Междоузельные ионы из гантельных конфигураций выходят в соседние тетраэдрические области, затем снова встанут в гантельные позиции, но уже с другими узловыми ионами. При последующем движении междоузельные и узловые ионы меняются местами. Реализация этого механизма требует, чтобы после седловой точки направление движения компонентов диполя менялось на 90 градусов. Это может привести и к переориентации оси диполя.

3. Движение АШД в направлении $\langle 110 \rangle$.

Интерстициалы образуют с узловыми ионами краудионные конфигурации и перемещаются с малыми энергетическими затратами по ионным рядам эстафетным способом. Таким механизмом АШД может двигаться на большие расстояния, междоузельный катион транспортируется по катионной подрешетке, а междоузельный анион - по анионной. При этом ось диполя не меняет своей ориентации. Выполненные расчеты доказывают высокую эффективность краудионного механизма движения АШД.

Ввиду своей электрической активности АШД может быть обнаружен экспериментально при измерении диэлектрических потерь или токов термополяризации (ТДП) в облученных кристаллах. Для интерпретации опытных данных необходимо знать величину энергии активации диэлектрической релаксации АШД. Мы рассмотрим на примере кристаллов KCl процесс переориентации АШД, находящегося в двух энергетических состояниях:

- 1) междоузельные ионы занимают гантельные конфигурации;
- 2) междоузельные ионы расположены в тетраэдрических позициях.

В первом случае седловой точкой при переориентации диполя является центр куба элементарной кристаллической ячейки, во втором - центр грани куба. Анализ обоих вариантов релаксации АШД привел к практически одинаковым результатам. Энергия активации переориентации АШД в кристалле KCl оказалась равной 0,2 эВ. Эта величина удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными по измерению спектров ТДП в облученных кристаллах [39,40]. Однако, биинтерстициалы (АШД) вряд ли могут длительное время устойчиво существовать в регулярных участках кристалла. Обладая высокой подвижностью, эти дефекты либо локализуются у готовых дислокаций, либо, взаимодействуя друг с другом, обуславливают зарождение новых дислокационных петель.

Таким образом, АШД в щелочно-галогидных кристаллах характеризуется большой энергией связи (~0,8эВ) и высокой миграционной способностью. Следовательно, термическая диссоциация АШД будет осуществляться при температурах, превышающих 500 К.. Высокая подвижность АШД может обеспечить эффективный рост в облучаемых структурах дислокационных петель, являющихся продуктом коагуляции междоузельных диполей.

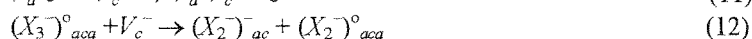
6. Расчет энергетических характеристик центров окраски в KCl

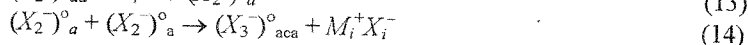
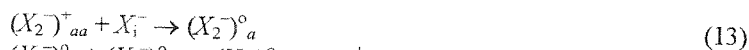
В многочисленных публикациях по радиационной физике ионных структур для обозначения дефектов и реакций между ними применяют самые различные системы символов. Нами за основу взята символика, разработанная Лушиком Ч.Б. По аналогии с [46] введем следующие обозначения радиационных нарушений в ЦГК:

- X_a^- - регулярный анион,
- M_c^+ - регулярный катион,
- e° - анионный экситон,
- e^-, e^+ - соответственно электрон и дырка,
- V_a^+, V_c^- - вакансии катиона и аниона,
- X_i^-, M_i^+ - междоузельные анион и катион,
- X_i^0, M_i^0 - междоузельные атомы галогена и щелочного металла,
- X_2^0 - молекула галогена,
- X_2^- - двухгалогидный молекулярный ион,
- X_3^- - трехгалогидный молекулярный ион.

Обозначения сложных центров заключаются в скобки, за скобками сверху и снизу указывается соответственно знак и величина заряда дефекта относительно решетки и позиции локализации (a - анионная вакансия, c - катионная вакансия, i - междоузелье).

За последние тридцать лет в области радиационной физики ЦГК предложено большое количество реакций между нарушениями структуры радиационного и биографического происхождения. В качестве примера приведем некоторые из этих реакций, характеризующих отдельные процессы релаксации радиационных дефектов в анионной и катионной подрешетках.





Реакция (10) объясняет один из путей создания F -центров на дорадиационных вакансиях, реакция (11-12) определяют участие катионных вакансий в терморазрушении центров окраски, схема (13) иллюстрирует образование H -центров, как продукт взаимодействия V_k^- и I -центров. Реакция (14) описывает гипотетический вариант генерации дефектов катионной подрешетки вследствие взаимодействия H -центров. Представленные выше схемы процессов предложены для объяснения ряда экспериментальных результатов. Однако эффективность реакций (10-14) по сравнению с альтернативными механизмами и их энергетическая целесообразность пока не установлены.

Не трудно видеть, что схемы (10, 11) представляют прямой и обратный ход реакции. Очевидно, при идентичных внешних воздействиях на кристалл и в отсутствии термодинамического равновесия процесс не может идти с одинаковой скоростью в прямом и обратном направлении. Однако, одни авторы отдают предпочтение схеме (10), другие – схеме (11), при этом условия экспериментов практически одинаковые.

Причина такой неоднозначности состоит в отсутствии данных по энергетическому состоянию кристалла до и после осуществления рассматриваемого процесса.

Подобная ситуация складывается при изучении и других радиационно-стимулированных явлений в ионных структурах. Один из важных методологических приемов решения вопроса состоит в теоретическом анализе энергетики радиационного дефектообразования.

Таким образом, машинные эксперименты по установлению энергетической целесообразности конкурирующих микропроцессов позволяют добиться значительных успехов в понимании твердотельных радиационно-физических явлений. Развитие этого направления особенно продуктивно тогда, когда накопилось большое количество экспериментальных результатов, требующих осмысления и научной систематизации. Именно такое положение создалось в последние годы в радиационной физике ЦГК.

Нами применен метод молекулярной статистики для энергетического анализа эффективности твердофазных реакций в облученных ионных кристаллах. Моделирование на ЭВМ центров окраски является трудной задачей, вероятно поэтому число публикаций по данной теме невелико, например, работа [2], в которой рассчитаны энергии образования H -центров в ЦГК.

6.1. Основные приближения при моделировании центров окраски

При конструировании программы расчетов энтальпии образования дырочных центров окраски за основу принят подход, развитый в [2]:

V_k^- -центр представлен как молекулярный ион X_2^- , занимающий два соседних анионных узла решетки;

H -центр моделируется в виде молекулярного иона X_2^- , центр которого размещен в анионной вакансии. Ориентация V_k^- и H -центров соответствует направлению $\langle 110 \rangle$;

V_2^- – центр аппроксимируется трехгалогидным молекулярным ионом $(X_3^-)_{aca}^0$, локализованным в двух анионных и одной катионной вакансиях и ориентированным в направлении $\langle 100 \rangle$.

Энергия взаимодействия между компонентами молекулярных ионов записана в форме Морзе [2]:

$$E(r) = D \{1 - \exp[(r - r_e)/\rho]\}^2, \quad (15)$$

где D , r_e – соответственно энергия диссоциации и равновесное расстояние между структурными элементами молекулярного иона;

ρ – параметр жесткости, определяющий кривизну потенциала.

Значения параметров уравнения (15) взяты из [2] и приведены в табл.6. Отметим, что величины D , r_e , ρ для X_3^- ионов взяты как средние между характеристиками X_2^- и X_2^- .

При выборе кулоновских потенциалов, описывающих взаимодействие галогидных молекул с ионами решетки, приняты следующие приближения. На основании данных о равномерности распределения зарядов в свободных ионах X_2^- , последние рассматриваются как два точечных иона с половинным зарядом ($X^{-1/2}$). Структура X_3^- моделируется в виде трех ионов, каждый из которых несет третью часть заряда электрона.

Короткодействующее взаимодействие галогидных молекул с ионами решетки определено, исходя из предположения, что компоненты молекул представляют собой нейтральный галоген. С этих позиций рассчитаны параметры потенциала Борна-Майера для ион-атомных взаимодействий типа $X^- - X^0$, $Me^+ - X^0$. F -центр моделировался грубо, как единичный отрицательный заряд, размещенный в центре анионной вакансии.

Для контроля адекватности модели V_k -центра нами вычислено равновесное расстояние между компонентами сконструированного дефекта (r_e). Для KCl (r_e) оказалось равным 2,61 Å, что согласуется с данными экспериментов, полученными методом ЭПР [47].

Таблица 6

Параметры потенциала для внутримолекулярного взаимодействия в галогидных структурах

Молекулярная структура	D (эВ)	r_e (Å)	ρ (Å)
Cl ₂	2,51	1,9876	0,4997
Br ₂	1,97	2,283	0,5069
I ₂	1,54	2,6666	0,5358
Cl ₂ ⁻	1,29	2,6603	0,7742
Br ₂ ⁻	1,01	3,0557	0,7854
I ₂ ⁻	0,789	3,5683	0,8301
Cl ₃ ⁻	1,90	2,324	0,6370
Br ₃ ⁻	1,49	2,669	0,6463
I ₃ ⁻	1,165	3,117	0,6830

6.2. Энергии образования центров окраски в KCl

Полученные нами значения энергий, запасаемых в кристалле KCl при создании некоторых центров окраски приведены в табл. 7. В пользу достоверности этих данных свидетельствует следующие соображения. Ранее, Кетлоу с сотрудниками [2], используя программу HADES, установили, что энергия образования H -центра в KCl равна 0,41 эВ. Эта величина довольно хорошо согласуется с нашими результатами.

Таблица 7

Энергии образования некоторых радиационных дефектов в KCl

Дефект	Структура дефекта	Энергия образования (эВ)
F-центр	$V_a^+ e^-$	6,68
H -центр	$(X_2^-)_a$	0,45
V_k -центр	$(X_2^-)_{aa}^+$	1,30
V_2 -центр	$(X_3^-)_{aca}$	1,45
H_F -центр	$(X_2^-)_a V_c^-$	1,31
V_F -центр	$(X_2^-)_{aa}^+ V_c^-$	1,85

Анализ табл. 7 позволяет считать энергию образования F - H -пары (E_{F-H}) в хлориде калия равной 7,13 эВ. Эланго [48] для определения E_{F-H} применил энергетический цикл, характеризующий процесс формирования F - H -пары.

$$E_{F-H} = E_{\alpha-I} + E_I - E_F ; \quad (16)$$

где $E_{\alpha-I}$ - энергия образования анионного френкелевского дефекта;

E_I - энергия ионизации междоузельного аниона,

E_F - выигрыш в энергии при помещении свободного электрона на основной уровень F -центра.

Автором для KCl получено $E_{F-H} = (7,0 \pm 0,3)$ эВ.

Таким образом, удовлетворительное соответствие результатов наших вычислений имеющимся литературным данным, позволяет считать использованную нами методику расчетов вполне корректной. Это обнадеживает нас в том, что впервые рассчитанные значения энергий образования V_k -, V_2 -, H_F -, V_F -центров с достаточной степенью достоверности соответствуют действительности.

В настоящем и предшествующих разделах представлена оригинальная информация об энергетике создания в KCl широкой гаммы изолированных радиационных дефектов, включающей вакансии, междоузельные ионы, их ассоциаты, электронные и дырочные центры окраски. Эти результаты являются необходимым фундаментом для осуществления расчетов энергетической эффективности основных радиационно-физических реакций в ЩГК.

7. Энергетика взаимодействия между радиационными дефектами в кристаллах KCl

В ЩГК при облучении создается большое разнообразие первичных нарушений структуры, к которым относятся экситоны, горячие и автолокализованные дырки, электроны, F -, H -центры, междоузельные ионы и вакансии. Взаимодействия этих дефектов между собой, а также с дефектами дорадиационного происхождения приводят к осуществлению многочисленных вторичных процессов, определяющих в итоге изменения свойств кристаллов под действием излучения. Поэтому одна из глав-

ных задач радиационной физики ионных структур состоит в изучении твердофазных реакций между дефектами.

В этом плане продуктивным методом следует считать машинные эксперименты на ЭВМ, так как имеется возможность смоделировать в чистом виде изучаемый процесс и количественно оценить его энергетическую целесообразность.

Взаимодействие между дефектами в твердых телах характеризуется теплотой реакции, которую будем называть движущей энергией процесса (E_0).

Мы применили метод машинного моделирования для определения движущих энергий взаимодействия между радиационными дефектами в галогенидах щелочных металлов. Схема вычислений состоит в том, что рассчитывается внутренняя энергия модельного кристалла в двух состояниях: до и после осуществления рассматриваемой реакции между дефектами. Разница полученных величин даст движущую энергию изучаемого события. В представленных ниже результатах вычислений положительные значения E_0 свидетельствуют об энергетической выгоде перехода системы дефектов из начального состояния в конечную конфигурацию.

Отметим, что положительная величина движущей энергии является важным, но не единственным критерием эффективности протекания изучаемого процесса. Второе условие состоит в малости энергии активации реакции. Это условие необходимо учитывать и при анализе взаимодействия между радиационными дефектами, несмотря на то, что в данном случае оно не столь критично.

8. Реакционная способность автолокализованных дырок

Ионизация галоидных ионов эквивалентна рождению в ЦГК зонной дырки, химически представленной как атом галоида (X^0). В процессе релаксации зонная дырка переходит в более устойчивое состояние, образуя с узловым анионом молекулярный ион (X_2^-), ориентированный в направлении $\langle 110 \rangle$. Такое образование носит название автолокализованной дырки (АЛД) или V_k -центра. В процессах генерации и преобразования радиационных дефектов в ионных кристаллах большая роль отводится поведению V_k -центров в связи с их высокой подвижностью. Автолокализованная дырка при достаточно высоких температурах перемещается по кристаллической решетке путем шестидесятиградусных реориентационных поворотов, при этом выражение для коэффициента диффузии имеет вид [47]

$$D = \frac{a^2 v_0}{48} \exp \left(- \frac{E_p}{kT} \right), \quad (17)$$

где a – постоянная решетки,

v_0 – частотный фактор,

E_p – энергия активации реориентации АЛД.

Оценки по формуле (17) для скорости движения V_k -центров в KCl при 300 К дают величину, равную $6,4 \cdot 10^{-5}$ см/с. То есть дырка за одну секунду совершает около 2000 скачков. Столь высокая подвижность V_k -центров определяет их большую реакционную способность.

Экспериментально изучен ряд реакций взаимодействия V_k -центров с дефектами в ЦГК. В частности, методом ЭПР идентифицированы V_F -центры, возникающие при захвате АЛД катионной вакансией [50,49]. На примере кристаллов KCl установлено образование H -интерстициалов в результате ассоциации I - и V_k -центров [51]. Автолокализованные дырки принимают участие в формировании устойчивых при высоких температурах галоидных образований типа $(X_3^-)^0$. Углубление исследований в указанном направлении сдерживает практическое отсутствие данных по энергетике взаимодействия V_k -центров с другими дефектами решетки. Для решения этого вопроса мы применили вариационный метод машинного моделирования.

Нами выполнен энергетический анализ взаимодействия V_k -центров с основными продуктами радиолиза анионной и катионной субрешеток кристалла KCl. В качестве реагентов рассмотрены междоузельные анионы (X_1^-), антишоттковские диполи ($X_1^- M_1^+$), катионные вакансии (V_c^-), дивакансии ($V_c^- V_a^+$), плоские тривакансии с избыточной катионной вакансией ($V_c^- V_a^+ + V_c^-$).

Результаты расчетов отражены в табл.8, где представлены основные реакции ассоциации V_k -центров со структурными дефектами и выигрыш энергии (E_0) при их реализации.

Дадим анализ данных, представленных в табл.9. Экспериментально изученная в [51] реакция 1 в настоящей работе смоделирована на ЭВМ. Мы получили данные, свидетельствующие о большой энергетической выгоде объединения V_k -центра с междоузельным анионом, приводящего к рождению H -интерстициала. Выделяющаяся при этом энергия в количестве 3,06 эВ может значительно увеличить кинетический потенциал H -дефектона и способствовать его безактивационному движению на большие расстояния даже при низких температурах. Такое явление должно инициировать рекомбинацию генетически не связанных F - и H -пар.

Движущие энергии взаимодействия V_k -центров с дефектами решетки KCl

№ п/п	Реакция	E_d (эВ)
1	$(X_2^-)_{aa}^+ + X_i^- \rightarrow (X_2^-)_a^0 \quad (V_k + I \rightarrow H)$	3,06
2	$(X_2^-)_{aa}^+ + X_i^- M_i^+ \rightarrow (X_2^-)_a^0 + M_i^+$	2,35
3	$(X_2^-)_{aa}^+ + V_c^- \rightarrow (X_2^-)_{aca}^0 \quad (V_k + V_c^- \rightarrow V_F)$	0,7
4	$(X_2^-)_{aa}^+ + V_c^- V_a^+ V_c^- \rightarrow [(X_2^-)_{aa}^+ V_c^- V_a^+ V_c^-]$	0,59
5	$(X_2^-)_{aa}^+ + V_c^- V_a^+ \rightarrow [(X_2^-)_{aa}^+ V_c^- V_a^+]$	0,16
6	$(X_2^-)_{aa}^+ + V_c^- V_a^+ \rightarrow (X_2^-)_{aca}^0 V_a^-$	- 0,03
7	$(X_2^-)_{aca}^0 + V_a^+ \rightarrow [(X_2^-)_{aca}^0 V_a^+]$	0,18
8	$(X_2^-)_{aca}^0 + V_c^- V_a^+ \rightarrow [(X_2^-)_{aca}^0 V_c^- V_a^+]$	0,02

Дадим анализ данных, представленных в табл.9. Экспериментально изученная в [51] реакция 1 в настоящей работе смоделирована на ЭВМ. Мы получили данные, свидетельствующие о большой энергетической выгоде объединения V_k -центра с междоузельным анионом, приводящего к рождению H -интерстициала. Выделяющаяся при этом энергия в количестве 3,06 эВ может значительно увеличить кинетический потенциал H -дефектона и способствовать его безактивационному движению на большие расстояния даже при низких температурах. Такое явление должно инициировать рекомбинацию генетически не связанных F - и H -пар.

Если ориентироваться только на величину сечения взаимодействия V_k -центра с электрическими диполями типа $(X_i^- M_i^+)$ или $(V_c^- V_a^+)$, то закономерен вывод о соизмеримости эффективности реакций 2 и 5 (табл.9). Однако, энергетический анализ обсуждаемых процессов приводит к совершенно другому заключению. Действительно, движущая энергия для реакции 2 почти в 15 раз больше, чем для реакции 5. Причина обнаруженных различий состоит в том, что энергии, запасенные при образовании антишоттковских диполей и дивакансий, существенно отличаются. Поскольку движущая энергия реакции 5 составляет лишь 0,16 эВ, то дивакансия является мелкой ловушкой для V_k -центра и взаимодействием между этими дефектами при средних и высоких температурах можно практически пренебречь.

В плане исследований радиационной дефектности катионной субрешетки ШГК эффективность реакции 3 представляет несомненный интерес. Анализ литературных данных позволяет утверждать, что нами впервые оценена энергия диссоциации V_F -центра в KCl (0,7 эВ).

Так как эта величина существенно меньше энергии ионизации F -центра ($\sim 2,2$ эВ), то ставится под сомнение концепция моделирования V_F -центра в виде зеркального антипода F -центра.

Принципиально V_F -дефекты могут формироваться при захвате автолокализованных дырок на свободных катионных вакансиях (схема 3) или на дивакансиях (схема 6). В последнем случае движущая энергия процесса оказалась отрицательной. На этом основании делается вывод о том, что «дивакансионный» механизм рождения V_F -центра энергетически запрещен. Вероятно подвижности свободных катионных вакансий и V_F -центров отличаются незначительно, однако, ввиду зарядовой нейтральности $(X_2^-)_{aca}^0$ - дефекта его реакционная способность должна быть пониженной. Результаты расчетов подтверждают это понижение. Движущие энергии реакций 7 и 8 настолько малы, что взаимодействие V_F -центров с анионными вакансиями и дивакансиями реально следует учитывать только при низких температурах, но при этих условиях реагенты практически неподвижны и не имеют возможности прореагировать друг с другом.

Таким образом, эффективность взаимодействия автолокализованных дырок с катионными вакансиями и особенно с вакансиями, входящими в состав различных комплексов, мала в сравнении с их реакционной способностью в отношении к междоузельным анионам.

9. Взаимодействие H -интерстициалов с вакансионными дефектами

В общем случае радиационная стойкость ионных кристаллов определяется реализацией двух классов явлений: генерацией первичных дефектов и стабилизацией в кристаллической решетке первичных продуктов радиолиза. В настоящее время наибольший прогресс достигнут в изучении начальных актов радиационного дефектообразования. Опыты при стационарном облучении и, особенно, при импульсном возбуждении с нано- и пикосекундным разрешением однозначно доказали первичность процессов рождения в галогенидах щелочных металлов F - H и α - I -пар. Такой определенности пока нет относительно создания дефектов катионной подрешетки.

Вторичные явления трансформации и стабилизации радиационных нарушений весьма разнообразны и сложны, их экспериментальное изучение сопряжено с большими методическими трудностями. Поэтому решение этих важных вопросов еще далеко от завершения.

При температуре ниже (30 – 60) К, соответствующих температуре автолокализации H -центров (T_a^n) в ЩГК проблема стабилизации H -интерстициала, естественно не существует. Следовательно, в данном случае выход стабильных F - и H -пар определяется первичными процессами, включающими акты распада экситонов с рождением генетически связанных дефектов и безактивационный уход H -интерстициала от F -центра.

Примечателен факт чрезвычайно высокой эффективности создания первичных F и H -дефектов в широком интервале температур для большинства ЩГК. По данным [53] энергетические затраты на образование одного F -центра в КСІ составляет 15 эВ. Плотность F -центров определялась через 46 пс после начала лазерного возбуждения. Однако, первичные F - и H -пары в основной массе являются короткоживущими нарушениями, из них выживает не более 5 %. Действительно для КСІ при 12К за время от 46 пс до 10 с после импульса облучения разрушается 95 % F - и H -пар [53]. Это явление связано с рекомбинацией генетически связанных F - и H -центров, находящихся внутри зоны неустойчивости. Считается, что радиус зоны неустойчивости для F - и H -пар составляет (3-5) постоянных решеток [54].

Ситуация существенно усложняется при $T > T_a^n$, когда H -центры приобретают возможность термоактивированного движения.

Рассмотрение различных механизмов миграции галоидных интерстициалов в ЩГК свидетельствует о том, что наименее энергоемким является процесс краудинного смещения [45]. В этом случае для коэффициента диффузии H -дефектов имеем:

$$D_H = \frac{a_n^2 v_n}{3} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right), \quad (17)$$

где a_n – длина элементарного скачка,

v_n – частотный фактор,

E_n – энергия активации движения H -центра.

Тогда скорость трансляционного смещения H -интерстициалов запишется в виде:

$$V = a_n v_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right). \quad (18)$$

Используя $v_n = 4,2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $E_n = 0,09$ эВ для КВг при 300 К получаем, что скорость движения H -интерстициалов равна $4 \cdot 10^3 \text{ см с}^{-1}$.

Высокая подвижность H -дефектов обеспечивает большую эффективность их взаимодействия с другими нарушениями кристаллической решетки. Действительно, даже при 100К H -интерстициал в КВг способен совершить $\sim 10^8$ термоактивированных скачков в секунду, осуществив при этом «зондирование» области кристалла радиусом $\sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ см}$.

Таким образом, при $T > T_a^n$ движение H -интерстициалов может обеспечить реализацию следующих явлений:

- а) термоактивированное разделение близких F - и H -пар,
- б) стабилизация H -интерстициалов на биографических (D_s) и радиационных (D_p) дефектах,
- в) рекомбинация H -интерстициалов с генетически не связанными F -центрами.

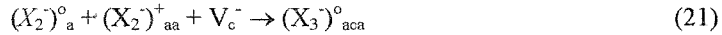
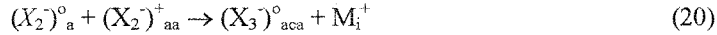
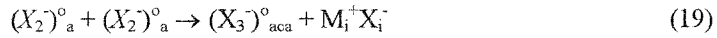
Рассмотрим соотношения между процессами б) и в) при малых и больших дозах облучения. Поскольку сечения взаимодействия H -центров с F -центрами и другими дефектами в первом приближении можно считать соизмеримыми, то скорости реакций H -интерстициалов с F , D_s и D_p – нарушениями будут определяться концентрациями последних (n_F , n_{D_s} , n_{D_p}). В области малых поглощенных доз, на, так называемой, первой стадии окрашивания ЩГК, концентрация F -центров, как правило, меньше концентрации дорадиационных дефектов ($n_F < n_{D_s}$). Следовательно, в этом случае процессы б) преобладают над процессами в). H -интерстициалы стабилизируются на биографических нарушениях структуры, что способствует выживанию F -центров.

Поэтому в рассматриваемой области доз облучения температурная зависимость эффективности накопления F -центров определяется термоактивированным разделением генетически связанных F - и H -пар [55]. Энергия активации этого процесса структурно малочувствительна, поскольку равна разности E_n и энергии, определяемой потенциалом взаимодействия F - и H -центров. Действительно, энергия активации термостимулированного роста эффективности накопления F -центров при малых дозах облучения в области температур (100-200)К составляет для разных ЩГК (0,03-0,09) эВ и слабо зависит от предыстории образцов [56-57].

При больших дозах облучения наблюдается квазилинейная стадия накопления F -центров в ЩГК [58]. Однако, эксперименты, выполненные с использованием протонных пучков, показали, что и в этом случае процесс аккумуляции F -центров насыщается на уровне $(10^{18} - 10^{19}) \text{ см}^{-3}$ [59]. В условиях больших поглощенных энергий излучения имеем $n_F \gg n_{D_s}$ и $n_F \approx n_{D_p}$, что исключает возможность

стабилизации H -интерстициалов на дорадиационных дефектах и, наоборот, стимулирует протекание реакций типа в). Тогда с ростом температуры за счет усиления рекомбинации генетически не связанных F - и H -дефектов должна уменьшаться эффективность накопления F -центров. Такая закономерность действительно наблюдалась в ряде экспериментов [59,58], но пока не получила должного обсуждения.

Таким образом, при больших дозах облучения H -интерстициалы стабилизируются на дефектах радиационного происхождения в результате осуществления взаимодействий типа $H-H$, $H-V_c$, $H-V_k$, $H-K_i$, где через K_i обозначены вакансионные комплексы различной сложности. Особо следует выделить реакции, продуктами которых являются дырочные центры окраски (X_3^-) -семейства:



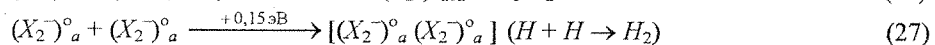
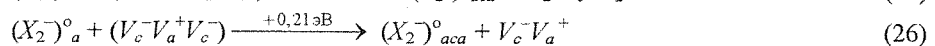
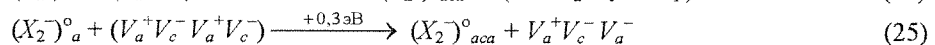
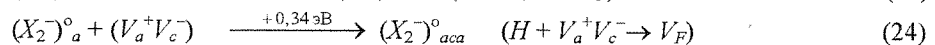
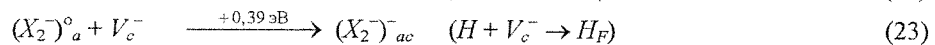
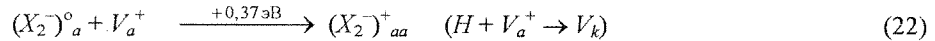
Реакции (19,20) характеризуют трансформацию анионной дефектности в дефекты катионной сублистелки. Реализация схемы (21) требует первичного рождения катионной френкелевской пары. Вопрос об эффективности и механизмах образования дефектов катионной подрешетки ЦГК наименее изучен и является предметом дискуссий.

Мы приходим к выводу, что проблемы радиационной генерации нарушений в анионной и катионной подрешетках ЦГК особенно при высоких температурах, дозах и мощностях облучения тесно взаимосвязаны и не должны рассматриваться в отрыве друг от друга.

Выполненный анализ современных представлений об аккумуляции центров окраски в ЦГК при повышенных температурах свидетельствует о ключевом значении в данном вопросе реакционной способности H -интерстициалов. Как отмечалось ранее, экспериментальное изучение взаимодействий H -интерстициалов с дефектами структуры в «чистом виде» связано с большими трудностями. Поэтому особую значимость приобретают результаты машинного моделирования на ЭВМ.

В настоящем разделе мы рассмотрели энергетику ассоциации H -дефектов с вакансионными комплексами различной сложности. Из анализа исключены реакции типа $H + X_i^-$, $H + M_i^+$, так как в литературе нет данных о продуктах этих взаимодействий. Вероятно, объединения H -центров с междоузельными ионами настолько нестабильны, что они не имеют практического значения. Энергетика схем (19-21) будет обсуждена в следующем разделе.

Нами рассчитаны движущие энергии (E_d) реакций объединения H -интерстициалов с вакансиями и их коагулятами. Величина E_d определялась как разница в энергиях модельного кристалла, содержащего исходные реагенты и продукты взаимодействия. Результаты вычислений приведены над стрелкой и соответствуют выигрышу в энергии при осуществлении реакции в указанном направлении.



Энергетика реакции (27) в данной работе не оценивалась, значение движущей энергии взяты из [2].

Все рассмотренные взаимодействия представляются реально осуществимыми, так как дают экзотермический эффект. Независимо от сложности вакансионных комплексов их энергии связи с H -интерстициалами отличаются незначительно и колеблются от 0,19 эВ до 0,39 эВ. Как и ожидалось, наиболее энергетически целесообразным представляется объединение H -дефектов с одиночными вакансиями.

Таким образом, используя терминологию, принятую в электронике твердого тела, можно констатировать, что вакансии и их коагуляты представляют для движущихся H -интерстициалов ловушки средней глубины.

Вероятно, делокализация H -дефектов из вакансионных ловушек, что эквивалентно развитию реакций (22-26) в обратном направлении, будет осуществляться приблизительно при (200-300)К. Именно в этом температурном интервале наблюдается уменьшение эффективности накопления F -центров на первой стадии окрашивания ЦГК [58, 57]. Следовательно, центры стабилизации H -интерстициалов в виде вакансионных дефектов не могут обеспечить устойчивого выживания F - и H -пар при повышенных температурах облучения или пострadiационного отжига.

10. Анализ возможных схем образования дырочных дефектов X_3^- -семейства

Основные дырочные центры окраски, возникающие в ШГК при температурах облучения выше 80 К и проявляющиеся в виде V_2 , V_3 , V_4 – полос оптического поглощения, интенсивно изучаются уже около сорока лет. Определяющую роль в решении вопроса о моделях V_2 , V_4 – центров имеют следующие достоверно доказанные положения.

1. Параметры полос поглощения V_2 , V_4 -центров в кристаллах и линейных молекул X_3^- в водных растворах, соответствующих галоидных солей, хорошо согласуются друг с другом [60-62].

2. Ориентация V_2 , V_4 -центров в кристаллической решетке соответствует направлению $\langle 100 \rangle$ [63, 65].

Положение 1 является веским аргументом в пользу того, что основу структуры V_2 , V_4 – центров составляют молекулярные ионы типа X_3^- . В связи с этим, рассматриваемые дефекты относят к центрам окраски X_3^- -семейства [62].

Положение 2 ограничивает возможные способы размещения X_3^- -молекул в кристалле до минимума. Действительно, X_3^- – ион может быть ориентирован в направлении $\langle 100 \rangle$ только в том случае, если займет две анионные и одну катионную вакансии, либо локализуется в дивакансии. Дальнейшие исследования полностью подтвердили реальность обсуждаемых структур для центров X_3^- -семейства.

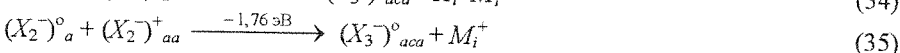
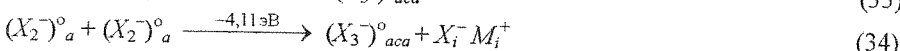
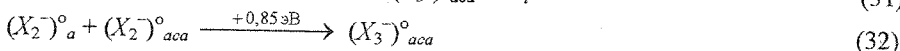
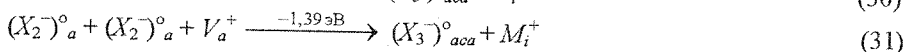
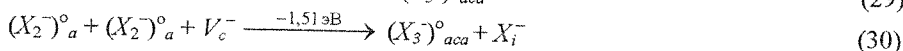
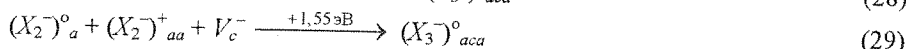
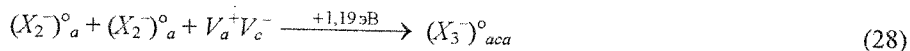
В настоящее время достоверно установлено, что V_2 -центр представляет собой образование вида $(X_3^-)^{\circ}_{aca}$ [36]. Такого единодушия пока не существует относительно структуры V_4 -центра [65, 68], однако, имеются убедительные доводы в пользу большой аналогии моделей V_2 и V_4 -центров окраски [66].

Оптическое поглощение в области так называемой V_3 -полосы нестабильно и сильно зависит от условий облучения. С ростом температуры и дозы радиационного воздействия максимум ультрафиолетового поглощения смещается в коротковолновую часть спектра и по современным представлениям обусловлен продуктами коагуляции X_3^- -молекул [69].

Таким образом, $(X_3^-)^{\circ}_{aca}$ -дефекты, проявляющиеся в виде V_2 - и, возможно, V_4 -полос поглощения, относятся к собственным радиационным дефектам и являются носителями информации о процессах радиационного дефектообразования в анионной и катионной подрешетках галогенидов щелочных металлов.

При облучении кристаллов в области температур (200-300) К V_2 , V_4 -центры комплементарны F^- -центрам и накапливаются до концентраций, существенно превосходящих уровень исходной биографической дефектности соединений. Этот факт свидетельствует о радиационном создании катионных френкелевских пар, так как в состав $(X_3^-)^{\circ}_{aca}$ входит катионная вакансия. Принципиальную важность имеет ответ на вопрос: каким образом распадаются электронные возбуждения с рождением дефектов катионной подрешетки? Описывается ли этот процесс каким-то одним превалирующим механизмом, либо существует несколько альтернативных возможностей в зависимости от условий облучения. Изучение законов образования и разрушения $(X_3^-)^{\circ}_{aca}$ -дефектов является одним из методологических приемов, позволяющих в определенной мере ответить на поставленные вопросы.

Нами методами машинного моделирования изучены на примере КСІ наиболее реальные микропроцессы создания $(X_3^-)^{\circ}_{aca}$ -дефектов, представленные в виде следующих реакций:



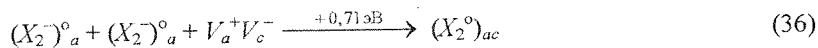
В данном представлении восстановление идеальных узлов кристаллической решетки не указывается.

По описанной в предыдущих разделах методике рассчитаны движущие энергии (E_d) реакций 28-35. Результаты вычислений приведены над стрелками, определяющими направление процесса. Положительные значения E_d свидетельствуют об энергетической выгоде реакции, отрицательные величины движущих энергий соответствуют эндотермичности события.

Реакции (28-30) характеризуют образование $(X_3^-)^{\circ}_{aca}$ -структур при взаимодействии H , V_k -дефектов с предварительно созданными дивакансиями и свободными катионными вакансиями.

Так как в данных случаях число реагентов равно трем, то процесс (28-30) осуществляется в две разделенные по времени стадии, при этом конечные этапы, вероятнее всего, соответствуют схемам (32,33).

В работе [2] применительно к KCl рассчитана энергетика формирования молекулярно-вакансионного комплекса $(X_2^\circ)_{ac}$ при взаимодействии двух H -центров с дивакансией:



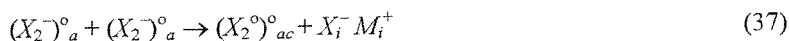
Реакции 28 и 36 практически идентичны, различие состоит в некоторой неэквивалентности конечных продуктов. С учетом небольшого отличия энергий образования $(X_3^-)_{aca}^\circ$ и $(X_2^\circ)_{ac}$ -дефектов, полученные значения движущих энергий реакций 28 и 36 (соответственно 1,19 эВ и 0,71 эВ) удовлетворительно согласуются. Этот факт позволяет считать результаты машинного моделирования, представленные в настоящем разделе, достаточно корректными.

Отрицательный энергетический баланс реакций (30,31) ставит под сомнение реальность сборки H -интерстициалов на свободных анионных и катионных вакансиях.

Проведенный нами анализ дискредитирует также создание $(X_3^-)_{aca}^\circ$ -дефектов при взаимодействии H, V_k -возбуждений с дивакансиями.

Таким образом, из возможных вариантов образования $(X_3^-)_{aca}^\circ$ -структур на готовых вакансионных дефектах реально осуществляются только реакции (28,29), заключающиеся в сборке H, V_k -центров на одиночных катионных вакансиях и дивакансиях. Накопление $(X_3^-)_{aca}^\circ$ -дефектов до высоких концентраций ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) требует эффективной генерации V_c^- или $V_a^+ V_c^-$ при распаде электронных возбуждений. Принципиально эти процессы могут осуществляться как в идеальной решетке, так и вблизи нарушений структуры.

В 1973 году Хоббс, Хугес, Пулли [70] подробно изучили электронно-микроскопическим методом формирование в ЦГК дислокационных петель при высокодозном облучении. Для объяснения полученных результатов авторы предложили идею преобразования анионных дефектов в дефектность катионной подрешетки. В основе такой перестройки лежит процесс трансформации скоплений из H -интерстициалов в антишоттковские диполи и $(X_2^\circ)_{ac}$ -структуры по следующей схеме:



В последующем эта идеология широко использовалась и развивалась при обсуждении структуры центров X_3^- -семейства и процессов радиационной генерации дефектов катионной субрешетки [66].

Поскольку молекула (X_2°) , размещенная в дивакансии, в результате взаимодействия с соседним узловым анионом, превращается в $(X_3^-)_{aca}^\circ$ -дефект, то реакции 34 и 37 практически эквивалентны.

Нами установлено, что сборка двух H -интерстициалов в решетке KCl по реакции (34) требует больших энергетических затрат (4,11 эВ). Качественно аналогичный результат получен в [71] при теоретическом анализе реакции (37) для хлоридов натрия и калия.

Таким образом, взаимодействие H -интерстициалов друг с другом в ненарушенной решетке ЦГК не может обеспечить рождения катионных дефектов. Мы считаем этот вывод достаточно обоснованным, так как расчетная величина эндотермического эффекта для реакции (34) слишком велика.

Имеется еще одно соображение, ограничивающее эффективность H - H -взаимодействий при высоких температурах. Энергия связи ди- H -центра в KCl по данным [2] равно 0,15 эВ. Если эта величина достоверна, то при 400 К время жизни ди- H -центра не превышает 10^{-12} с . За столь короткое время вряд ли возможна перестройка ионов с образованием $(X_2^\circ)_{H}$ -молекул.

В работе [2] делается попытка обосновывается энергетическая выгодность реакции (37), если она осуществляется в непосредственной близости у поверхности кристалла (внутренней или внешней). Очевидно версия «приповерхностной перестройки» не является единственной при объяснении генерации $(X_3^-)_{aca}^\circ$ -центров. Действительно, объемная концентрация дислокационных петель, созданных в галогенидах щелочных металлов при облучении достигает 10^{14} см^{-3} и существенно превышает плотность дислокаций в исходных кристаллах [2]. Этот факт однозначно свидетельствует о том, что зародыш радиационных дислокационных петель формируется в основной массе не у старых дислокаций, а в ненарушенных участках кристалла. Однако, сами авторы [71] осуществление реакции (37) в идеальной решетке считают не реальным.

По нашим данным движущая энергия реакции (35) оказалась отрицательной (-1,76 эВ). Отметим, что в этом случае эндотермический эффект существенно меньше, чем при образовании $(X_3^-)_{aca}^\circ$ -центров за счет H - H -взаимодействий. Мы далеки от мысли абсолютизировать результаты наших расчетов, однако вывод об энергетической предпочтительности реакции (35) по сравнению со схемой (34) вполне надежен. Следовательно, при обсуждении вторичных механизмов генерации дефектов катионной субрешетки за основу следует принимать реакцию (35) или ее модификации. В частности,

внимания заслуживает процесс образования $(X_3^-)_{aca}^0$ -дефектов при взаимодействии H -интерстициалов с горячей дыркой:



В данном случае горячая дырка по сравнению с автолокализованной может нести запас энергии, достаточный для осуществления ионной перестройки.

Тартусские физики показали, что реакция (38) реализуется в кристаллах с эффективными ловушками для электронов [72]. Таким образом, при обсуждении возможных схем $(X_3^-)_{aca}^0$ -структур при сборке H, V_k -дефектонов в ненарушенной решетке предпочтение следует отдать механизму, основанному на взаимодействии горячих дырок с H -интерстициалами.

11. Разрушение F и V_2 -центров подвижными дефектами в облученных кристаллах КСІ

В ЦГК термализованные дырки, экситоны и точечные дефекты при низких температурах находятся в локализованных, неподвижных состояниях. В табл.9 приведены значения температур делокализации (T_d) некоторых дефектов для хлорида калия, под T_d понимается температура, при которой дефект совершает в секунду несколько термоактивированных скачков.

*) В соответствии с современными представлениями V_2 -центр моделируется в виде $(X_3^-)_{aca}^0$ -структуры и проявляется в спектре оптического поглощения для КСІ при 5,3 эВ.

Таблица 9

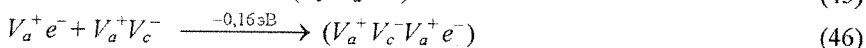
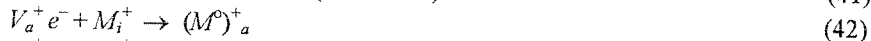
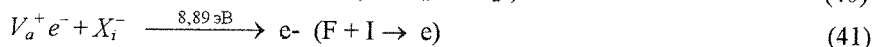
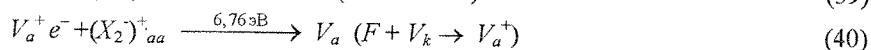
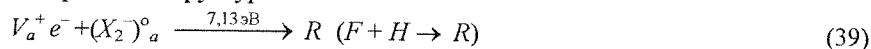
Температура делокализации дефектов в КСІ

Дефект	T_d, K
I -центр	16 – 37 [74]
H -центр	32 – 50 [74]
Междоузельный катион	~ 170 [74]
Антишоттковский диполь	~ 170 [74]
V_k -центр	208 [74]
Вакансия катиона	246
Вакансия аниона	> 300
Дивакансия	> 300

При температурах выше T_d дефекты приобретают миграционную способность и возможность прореагировать с F, V_2 -центрами. Эффективность этих взаимодействий определяет термическую и радиационную устойчивость центров окраски. Предложенным к настоящему времени многочисленным механизмам отжига радиационных дефектов в ЦГК присущ общий недостаток – практически отсутствует энергетический анализ целесообразности их реализации. Ясно, что применение этого критерия необходимо для установления действительности твердофазных реакций. Цель настоящего раздела состоит в нахождении методами машинного моделирования движущих энергий наиболее вероятных процессов разрушения F - и $(X_3^-)_{aca}^0$ -центров подвижными дефектами.

Анализ механизмов отжига F -центров

По изложенной ранее методике рассчитаны движущие энергии наиболее важных процессов взаимодействия F -центров с дефектами структуры.



Несмотря на довольно приближенную модель F -центра, использованную в расчетах, результаты вычислений хорошо согласуются с современными представлениями о физике рекомбинационных явлений в ЦГК. Найденные нами значения энергии образования F - H -пары в КСІ (см. реакцию 39) согласуются с точностью до 0,1 эВ с данными, полученными Эланго М. с использованием цикла Берна-Габера [47].

Схема 40 характеризует давно установленный и хорошо изученный процесс рекомбинации V_k^- и F -центров, сопровождающийся α -люминесценцией с максимумом спектрального состава при 2,7 эВ для KCl. Экзотермический эффект V_k^-F -рекомбинации составляет 6,76 эВ и значительно превосходит среднюю энергию квантов α -свечения. Мы приходим к важному выводу, что около 4 эВ, выделяющихся при осуществлении реакции 40, рассеивается в кристаллической решетке безызлучательно и превращается в кинетическую энергию окружающих ионов. Данный процесс может вызывать значительную стимуляцию диффузии анионных вакансий.

Продуктом F - I -аннигиляции (схема 41) является регулярный анионный узел и электрон, имеющий запас энергии относительно потолка валентной зоны в 8,89 эВ. Поскольку в KCl ширина запрещенной зоны равна 8,7 эВ [47], то в данном случае электрон находится в свободном состоянии и его кинетическая энергия составляет 0,19 эВ. Так как форма короткодействующего потенциала для атомов щелочного металла нам не известна, количественные оценки эффективности реакций 42, 43 не проводились. Однако, исходя из общих соображений, нет оснований сомневаться в энергетической целесообразности этих процессов.

Таким образом, взаимодействия F -центров с V_k^- -дефектами и различными по форме интерстициалами относятся к экзотермическим явлениям и должны характеризоваться высокой активностью.

Совершенно иная ситуация складывается при рассмотрении ассоциации F -центров с вакансиями и дивакансиями (схемы 44-46).

Нами составлены энергии модельного кристалла, когда F -центры и вакансии находятся в непосредственной близости друг от друга и в изолированном состоянии. В таком приближении движущие энергии реакций (44-46) соответствуют энергиям связи F -центра с рассматриваемыми дефектами. Результаты вычислений свидетельствуют о том, что образование комплексов из F -центров и вакансий энергетически не выгодно.

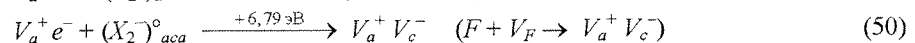
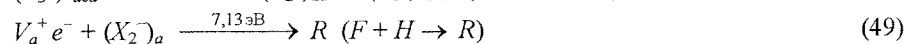
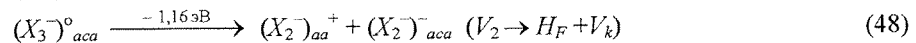
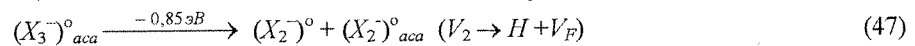
Такой вывод является серьезным доводом против так называемого ионно-электронного механизма терморазрушения F -центров, в основе которого лежит реакция 45 [75]. По этому механизму ассоциация F -центра со свободной катионной вакансией приводит к образованию $(V_c^- V_a^+ e^-)$ -комплекса, характеризующегося малой энергией ионизации. Для оценки реальности такой схемы сравним времена жизни $(V_c^- V_a^+ e^-)$ -дефекта относительно распада на F -центр и V_c^- (τ_p) и относительно ионизации (τ_i). Используя результаты моделирования указанных процессов для KCl при 300 К получено $\tau_p \sim 10^{-15}$ с, $\tau_i \sim 10^9$ с. Так как $\tau_i \gg \tau_p$, то разрушения F -центров свободными катионными вакансиями осуществляться не будет.

Еще большие энергетические трудности возникают при попытке объяснить термический отжиг F -центров взаимодействием с дивакансиями по схеме 46.

Таким образом, для галогенидов щелочных металлов при температурах (300-500) К наиболее эффективным механизмом деградации F -центров следует считать их рекомбинацию с подвижными продуктами термической диссоциации дырочных центров окраски. Эти явления будут рассмотрены в следующем разделе.

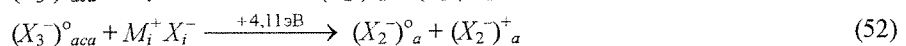
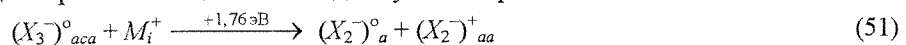
Разрушение $(X_3^-)^{\circ}_{aca}$ -центров

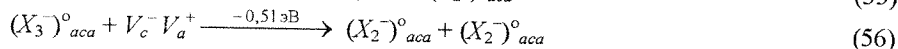
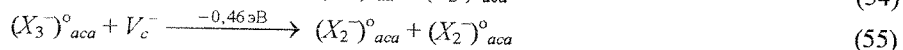
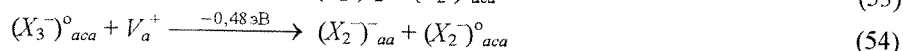
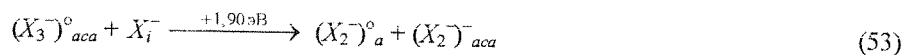
Работами, выполненными в Тарту [36], убедительно показано, что продуктами диссоциации V_2 -центров являются H^- , V_k^- , V_F^- -дефекты. В соответствии с этим, термическое разрушение V_2 -центров и последующие рекомбинационные явления должны описываться следующими выражениями:



Рассчитанные значения движущих энергий приведены под стрелками, определяющими направление процессов. Выполненный энергетический анализ позволил заключить, что в KCl при температурах выше 300 К наиболее реальной является диссоциация V_2 -центров на H -интерстициалы и V_F^- -дефекты. Последующая рекомбинация первичных продуктов реакции 47 с F -центрами осуществляется в соответствии со схемами 49, 50 и сопровождается выделением большого количества запасенной энергии преимущественно в виде тепла.

Методом машинного моделирования изучена энергетика взаимодействия $(X_3^-)^{\circ}_{aca}$ -центра с подвижными интерстициальными и вакансионными дефектами в кристаллах KCl. Ниже представлены соответствующие реакции и рассчитанные значения движущих энергий:





Реакции (51-53) являются экзотермическими. Особенно велик энергетический стимул для взаимодействия V_2 -центров с антишоттковскими дефектами (4,11 эВ).

С другой стороны, одиночные вакансии и дивакансии не могут выступать в качестве эффективных дефектов-разрушителей V_2 -центров, поскольку реакции (54-56) энергетически не целесообразны.

В работе [76] обсуждался механизм диссоциации V_2 -центров, основанный на так называемом «эффекте увлечения» дырки свободной катионной вакансией. Этот процесс описывается схемой (55) и в соответствии с результатами энергетического анализа не должен быть определяющим в решении вопроса о стабильности $(X_3^-)_{aca}$ -дефектов.

Таким образом, представленный в настоящем разделе материал дает основание классифицировать подвижные дефекты с точки зрения их реакционной способности на две группы. Интерстициалы в виде междоузельных ионов и антишоттковских диполей интенсивно взаимодействуют с F^- , V_2 -центрами, с большим выигрышем энергии.

Изолированные вакансии и дивакансии образуют группу «пассивных» дефектов. Реакции их взаимодействия с F^- и V_2 -центрами относятся к категории эндотермических и не могут рассматриваться как основные в проблеме отжига высокотемпературных центров окраски.

Полученные статистическим методом машинного моделирования количественные данные по энергетике взаимодействия между радиационными дефектами позволяют значительно сократить ряд возможных механизмов, предложенных различными авторами для объяснения процессов, определяющих устойчивость центров окраски при высоких температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дохнер Р. Д. В кн: «Моделирование на ЭВМ кинетики дефектов в кристаллах». Ленинград, ФТИ АН СССР, 1985, С.79-98.
2. Catlow C.R.A., Diller K.M., Hobbs L.W. // Phil.Mag.A. - 1980. - 42. - № 2. - P.123-150.
3. Rowell D.K., Sangster M.J.L. Calculations of intrinsic defect energies in the alkali halides. // Journal of Physics C: Solid State Physics. - 1981. - V.14. - № 21. - P.2909-2921.
4. Catlow C.R.A., Diller K.M., Norgett M.J. // Journal of Physics C: Solid State Physics. - 1977. - V.10. - №9. - P.1395-1411.
5. Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. М: Мир, 1978, том 1. С.234.
6. Вараксин А. Н., Колмогоров Ю. Н. // ВИНТИ. - Деп. № 1878-85. - с.33.
7. Corish J., Brenda M.C. Parker, Jacobs P.W.M. // Can.J.Chem. - 1976. - v.54. - P.3839.
8. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. М.:Мир, 1969, С.438.
9. Оловянишникова А. М. // ВИНТИ. - Деп. № 1186-82. - С.27.
10. Berg G., Fröhlich F. // Sciebenhuner. Kristall and Technic. - 1975. - 10. - P.1091-1096.
11. Билер Д. Р. В сб.: Машинное моделирование при исследовании материалов, 1974, М.: Мир, с.31.
12. F. Beniere. Defect in Insulating crystals "Zinatne", Riga, 1981, P.657-674.
13. Fuller. In: Point defects in solids (Ed. Crowford J.M., Seivkin L.M. etc). Plenum New York, 1972, v.1, P.103-150.
14. Анненков Ю. М., Оловянишникова А. М. // Изв.ВУЗов. - Физика. - 1984. - № 6. - С.112-114.
15. Sastry P.V., Mulimani B.G. // Phil. Mag. - 1969. - 20. - P.166.
16. Murti Y.V.G.S., Usha V. Physica, 1976, 83B, P.275-282.
17. Анненков Ю. М., Оловянишникова А. М. Изв.ВУЗов, Физика, 1984, № 6, С.107-108.
18. Catlow C.R.A., Corish J., Diller R.M., Jacobs P.W.M., Norgett M.J. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1979, V.12, P.451-463.
19. Faux I.D., Lidiard A.B. Z. Naturforsch. // 1971. - 26a, P.62-68.
20. Анненков Ю. М., Оловянишникова А. М. // ФТТ. - 1985. - 27. - 10. - С.3099-3101.
21. Corish J., Brenda M.C. Parker, Jacobs P.W.M. // Can.J.Chem. - 1976. - v.54. - P.3839.
22. Schulze p., Hardy I. // Phys.Rev.-B. - 1972. - v.6. - № 4. - P.1580-1584.
23. Catlow C.R.A. // Chemical Physics Letters. - 1976. - 39. - 3. - P.497-500.
24. Анненков Ю. М., Биллер В. К., Оловянишникова А. М. // Изв.ВУЗов. - Физика. - 1985. - № 9. - С.102-104.
25. Чернов И. П., Мамонотов А. П., Коротченко В. А., Тимошников Ю. А., Боярко Е. Ю., Крючков Ю. Ю., Копылов В. В. // Физика и техника полупроводников. - 1980. - 14. - в.11. - С.2271-2273.
26. Галусташвили М. В., Дрияев Д. Г., Саралидзе З. К. // Физика твердого тела. - 1986. - 28. - в.8. - с.2525-2526.
27. Топчян И. И. // Физика твердого тела. - 1979. - 21. - в.6. - С.1873-1874.
28. Розман Г. А. // ФТТ. - 1977. - 19. - в.9. - С.1840.
29. Catlow C.R.A., Corish J., Diller R.M., Jacobs P.W.M., Norgett M.J. // The Journal of Physics C: Solid State Physics, 1979, V.12, P.451-464.
30. Оловянишникова А. М., Анненков Ю. М. // ВИНТИ. - Деп. № 6399-83. - 1983. - Томск. - с.12.
31. Гергузин Я. Е. // Физика спекания. - 1967. - Изд.: Наука. - с.360.

32. Лушник Ч.Б., Витол И.К., Эланго М.А. // УФН.- 1977.- т.122.- в.2.- с.223-251.
33. Анненков Ю.М., Биллер В.К., Франгульян Т.С. // Тез.докладов Всесоюзной конференции «Физика диэлектриков и новые области их применения», секция «Диэлектрическая и механическая релаксации».- 1978.- Караганда.- С.32-33.
34. Лушник Ч.Б., Чиндина Р.Н., Йыги Х.В., Плоом Л.А., Пунг Л.А., Тийслер Э.С., Эланго А.А., Яансон Н.А. // Труды ИФ АН ЭССР.- 1975.- т.43.- с.7-62.
35. Анненков Ю.М. Тез.докладов // III Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов.- 1975.- Рига.- с.29-30.
36. Lushik Ch.B., Elango A., Gindina R., Pung L., Lushik A., Maarsoos A., Nurakhmetov P., Ploom L. // In Semicond and Insulators.- 1980.- v.5.- P.133-158.
37. Фесун А.В., Мелик-Гайказян И.Я., Белова Н.С. // Изв.ВУЗов.- Физика.- 1978.- № 7.- С.148-150.
38. Воробьев А.А., Анненков Ю.М., Пичугин В.Ф., Франгульян Т.С., Нестеренко А.П. // Изв.ВУЗов.- Физика.- 19.- № 3.- С.135-136.
39. Stott J.P., Crawford J.H. // Phys.Rev.B.- 1972.- v.6.- № 12.- P.4660-4667.
40. Анненков Ю.М., Арефьев В.П., Биллер В.К. // ФТТ.- 1979.- 21.- в.7.- с.2155.
41. Ито Н., Танимура К. // Наука и человечество, международный ежегодник.- 1986.- с.175-186.
42. Анненков Ю.М., Оловянишникова А.М. // Изв.ВУЗов.- Физика.- 1982.- в.2.- С.138.
43. Оловянишникова А.М., Анненков Ю.М. // Изв.ВУЗов.- Физика.- 1984.- № 6.- С.106-108.
44. Анненков Ю.М., Оловянишникова А.М., Исаева Т.В. // 1985.- ВИНТИ.- Деп. № 6306-85.- с.10.
45. Колк Ю.В., Лушник А.Ч. // ФТТ.- 1986.- 28.- в.5.- с.1432-1438.
46. Лушник Ч.Б. // Труды ИФ АН ЭССР.- 1978.- 48.- с.24-63.
47. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочно-галлоидных кристаллов. 1979, Рига «Зинатне», с.251.
48. Эланго М.А. // ФТТ.- 1975.- 17.- в.8.- с.2356.
49. Пунг Л.А., Халдре Ю.Ю. // Изв. АН СССР.- сер.физическая.- 1966.- 30.- с.1446-1447.
50. Kanzig W. // Phys.Rev.Letters.- 1960.- 4.- № 3.- P.117-118.
51. Колк Ю.В. // Труды ИФ АН ЭССР.- 1984.- 55.- с.106-142.
52. Клиггер М.И., Лушник Ч.Б., Машовец Т.В., Холодарь Г.А., Шейнкман М.К., Эланго М.А. // УФН.- 1985.- 147.- в.3.- с.523-558.
53. Williams R.T., Bradford J.W., Faust W.L. // Phys.Rev.- 1978.- BV 18.- № 12.- P.7038-7057.
54. Лушник Ч.Б., Васильченко Е.А., Лушник А.Ч., Лушник Н.Е., Тайиров М. // Труды ИФ АН ЭССР.- 1983.- 54.- с.5-37.
55. Лисицын В.М., Лисицына Л.А., Сигимов В.Н. // ФТТ.- 1977.- 19.- в.5.- с.1495-1497.
56. Чернов С.А., Гаврилов В.В. // ФТТ.- 1979.- с.2529-2531.
57. Витол И.К., Зирап В.Э., Круминьш В.Я., Миллер Д.К. // Труды Межвузовской конференции по радиационной физике, изд-во Томского университета.- 1970.- с.46-54.
58. Завадовская Е.К., Анненков Ю.М., Франгульян Т.С. // Оптика и спектроскопия.- 1970.- 29.- в.4.- с.721-726.
59. Вайсбурд Д.И., Кравец А.Н., Терентьев Н.Л. // Труды межвузовской конферен-ции по радиационной физике.- Изд-во Томского университета.- 1970.- С.98-108.
60. Weibenga E.H., Havinga E.E., Boswijk K.H. // Advan.Inorg.Chem.Radiochem.- 1961.- v.3.- P.133-169.
61. Andrews L. // J.American Chem.Soc.- /98:8/- 1976.- № 4.- P.2147-2152.
62. Лушник Ч.Б., Гиндина Р.Н., Йыги Х.В., Плоом Л.А., Пунг Л.А., Тийслер Э.С., Эланго А.А., Яансон Н.А. // Труды ИФ АН ЭССР.- 1975.- 43.- с.7-62.
63. Лушник А.Ч. Фотодиссоциация, оптическая анизотропия и механизм создания Cl_3^- центров в кристаллах KCl и KCl-NO_2 . // Труды ИФ АН ЭССР.- 1979.- 49.- с.25-44.
64. Winter E.M., Wolfe D.R., Christy R.W. // Phys.Rev.- 1969.- v.186.- № 3.- p.949-952.
65. Яансон Н.А., Гиндина Р.И., Лушник Ч.Б. // ФТТ.- 1974.- 16.- в.4.- с.379-383.
66. Elango A.A., Nurakhmetov T.N. // Phys.Stat.Sol.- (b).- 1976.- v.78.- № 2.- p.529-536.
67. Круминьш В.Я., Бауманис Э.А. // Уч.записи Латв.Гос.университета.- 1976.- т.254.- с.101-128.
68. Mitsuchima Y., Morita K., Matsunami N. // J.Physique, Colloque.- C7.- 1976.- m.37.- p.C7-(95-100).
69. Нурахметов Т.Н., Эланго А.А. // Труды ИФ АН ЭССР.- 1979.- 49.- с.7-23.
70. Hobbs L., Hughes A., Pooley D. // Proc.Roy.Soc.London A.- 1973.- v.332.- p.167-185.
71. Catlow C.R.A., Diller R.M., Norgett M.J. Interstitial defects in Irradiated Alkali Halides. // Journal of Physics C. Solid State Physics.- 1975.- V.88.- P.L34-L36.
72. Лушник А.Ч., Пунг Л.А., Эланго А.А. // IV Всесоюзное совещание по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Рига.- 1978.- с.75-76.
73. Пунг Л.А. // Труды ИФ АН ЭССР.- 1979.- 50.- с.7-34.
74. Баймаханов А., Йыги Х.Р.В., Лушник А.Ч. // ФТТ.- 1987.- 29.- в.5.- с.1356-1363.
75. Луканцевер Ю.Л., Зайтов Ф.Н., Сидляренко В.Н. // Труды межвузовской конференции по радиационной физике. Изд-во Томского университета.- 1970.- с.239-245.
76. Зайтов Ф.Н., Исмаилов Ш.И. // Труды ИФ АН ЭССР.- 1981.- 52.- с.139.
77. Varley H.O. // J.Nucl.Energ.- 1954.- I.- № 2.- p.130.
78. Лушник А.Ч., Лушник Ч.Б. // ФТТ.- 1986.- 28.- в.5.- с.1360-1367.
79. Henderson B., Wertz J.E. // Advanced in Physics.- 1968.- v.17.- № 70.- p.749-855.
80. Анненков Ю.М., Оловянишникова А.М., Притулов А.М. // ФТТ.- 1986.- 28.- в.5.- с.1511-1514.
81. Catlow C.R.A., Faux I.D. // Journal of Physics C.: Solid State Physics.- 1976.- V.9.- № 3.- P.419-429.
82. Mackrodt W.C., Stewart R.F. // Journal of Physics C.: Solid State Physics.- 1977.- V.10.- № 9.- P.431.

Томский политехнический университет