

## Новый механизм образования вакансионных пор

Ю.Н. Девятко<sup>1</sup>, М.Ю. Каган<sup>2</sup>, О.В. Хомяков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»  
Каширское шоссе, 31, г. Москва, 115409, Россия

<sup>2</sup>Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН  
ул. Косыгина, 2, г. Москва, 119334, Россия  
E-mail: kagan@kapitza.ras.ru

Статья поступила в редакцию 14 января 2010 г.

Предложен новый механизм образования вакансионных пор в облучаемом металле как результат последовательного развития двух типов неустойчивости в системе взаимодействующих точечных дефектов, рожденных нейтронным облучением. Первая стадия процесса образования поры связана с зарождением локальных скоплений вакансий, обладающих повышенной относительно окружения концентрацией дефектов, вторая — с неустойчивостью решетки внутри подобных скоплений.

Запропоновано новий механізм утворення вакансійних пор у металі, що опромінюється, як результат послідовного розвитку двох типів нестійкості в системі взаємодіючих точкових дефектів, які породжені нейтронним опроміненням. Перша стадія процесу утворення пори пов'язана із зародженням локальних скупчень вакансій, що мають підвищену, щодо оточення, концентрацію дефектів, друга — з нестійкістю ґрат усередині подібних скупчень.

PACS: 64.60.Bd Общая теория фазовых переходов;  
64.75.Jk Фазовое разделение и сегрегация в наномасштабных системах;  
61.72.J– Точечные дефекты и кластеры дефектов.

Ключевые слова: точечные дефекты, вакансия, примесь замещения, нанокластеры, фазовые переходы, нейтронное облучение.

### 1. Введение

Образование вакансионных пор в облучаемом металле представляет собой фазовый переход первого рода [1,2] в системе точечных дефектов, обладающих дальнедействующим взаимодействием, поскольку образование поры сопровождается возникновением новой поверхности — поверхности поры. Экспериментально установлено, что длительное ( $\geq 1$  года) воздействие нейтронного облучения на конструкционные материалы реакторов приводит к образованию в них вакансионных пор [3]. С микроскопической точки зрения воздействие нейтронного облучения приводит к образованию в веществе устойчивых пар Френкеля — вакансий и собственных междоузельных атомов (СМА), а также их малых кластеров [4]. Система вакансий и междоузлий быстро, за время  $\ll 1$  с, достигает устойчивого квазиравновесного состояния [5,6]. Вероятность образования зародыша новой фазы в системе, находящейся в стабильном состоянии, экспонен-

циально мала [7]. Для фазового перехода первого рода, происходящего путем образования зародышей новой фазы, необходимо, чтобы исходная система находилась в метастабильном состоянии, при этом она будет неустойчивой относительно образования зародыша новой фазы. Отметим, что система, содержащая только вакансии и СМА, устойчива относительно образования вакансионных пор.

Цель настоящей работы — предложить механизм образования вакансионных пор в облучаемом материале.

### 2. Первая стадия: образование «вакансионного облака» (кинетическая неустойчивость системы взаимодействующих точечных дефектов)

Накопление точечных дефектов в облучаемом металле описывается системой кинетических уравнений диффузионного типа [5], которые с учетом тока примеси замещения против градиента концентрации вакансий [8–10] имеют следующий вид:

$$\dot{n}_v = \nabla(D_v \nabla n_v) - \nabla(d_0 n_v \nabla n_m) - \alpha(n_v - n_v^{eq})n_i - \beta n_v n_p + \gamma n_0 n_m + Q - S_v, \quad (1)$$

$$\dot{n}_i = \nabla(D_i \nabla n_i) - \alpha(n_v - n_v^{eq})n_i + Q - S_i, \quad (2)$$

$$\dot{n}_p = \nabla(D_p \nabla n_p) - \beta n_v n_p + \gamma n_0 n_m + Q_p, \quad (3)$$

$$\dot{n}_m = \nabla(d_0 n_v \nabla n_m) - \nabla(d_1 n_m \nabla n_v) + \beta n_v n_p - \gamma n_0 n_m. \quad (4)$$

Здесь  $n_\mu$  — концентрация дефекта типа  $\mu = i, v, p, m$ ;  $i$  — СМА,  $v$  — вакансии,  $p$  — примесь в междоузельном состоянии,  $m$  — примесь в состоянии замещения;  $D_\mu$  — их коэффициенты диффузии;  $n_v^{eq}$  — равновесная (температурная) концентрация вакансий необлучаемого металла;  $\beta$  — коэффициент рекомбинации примеси в междоузельном состоянии и вакансии;  $\gamma n_0$  — частота распада примеси замещения,  $n_0$  — атомная плотность твердого тела;  $d_1 n_m$  — коэффициент диффузии примеси замещения против градиента концентрации вакансий (восходящая диффузия вакансий);  $d_0 n_v$  — коэффициент диффузии вакансий против градиента концентрации примеси в состоянии замещения;  $S_{v,i}$  — плотность стоков для вакансий и СМА соответственно;  $Q, Q_p$  — плотность мощности источников облучения и примеси.

В [8,9] показано, что однородное распределение взаимодействующих точечных дефектов облучаемого металла (1)–(4) неустойчиво относительно флуктуаций плотности примеси в состоянии замещения вследствие наличия тока примеси замещения против градиента концентрации вакансий. В качестве такой примеси может выступать как плохо растворимая примесь, присутствующая в материале, так и подобная примесь, рождающаяся в ходе ядерных реакций, стимулированных нейтронным облучением. Из уравнения (4) видно, что источником примеси в состоянии замещения является слагаемое  $\beta n_v n_p$ , а рост концентрации примеси в состоянии замещения является самым медленным процессом в системе точечных дефектов.

Качественно появление неустойчивости можно описать следующим образом. Сложение уравнений (1) и (4) приводит к кинетическому уравнению следующего вида:

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_v + n_m) = \nabla \left[ (D_v - d_1 n_m) \nabla n_v \right] - \alpha(n_v - n_v^{eq})n_i + Q - S_v. \quad (5)$$

Из выражения (5) следует, что в системе, содержащей вакансии и примесь в состоянии замещения, возникает эффективный коэффициент диффузии вакансий, который уменьшается по мере накопления примеси замещения:

$$D_{\text{eff}} = D_v - d_1 n_m. \quad (6)$$

В работах [8–10] исследована на устойчивость система из 4-х кинетических уравнений диффузионного типа (1)–(4). Показано, что единственной неустойчивой, экспоненциально растущей компонентой для такой системы уравнений является линейная комбинация концентрации вакансий с концентрацией примеси в состоянии замещения. Амплитуда этой величины  $\xi$  представляет собой параметр порядка системы взаимодействующих точечных дефектов облучаемого материала. При образовании локальных скоплений дефектов исходная система становится неоднородной. Поэтому параметр порядка описывает поле значений  $\xi(\mathbf{r}, t)$  в точках с координатами  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$ . Из условия устойчивости остальных 3-х компонент системы уравнений (1)–(4) следует, что кинетическое уравнение, которому удовлетворяет параметр порядка — нелинейное уравнение, содержащее 3-ю степень поля параметра порядка. Кинетическое уравнение для поля параметра порядка может быть приведено [8–10] к каноническому виду уравнения релаксации для поля параметра порядка типа Гинзбурга–Ландау (УПП) [7,11]:

$$\dot{\xi} = -\eta \frac{\delta F[\xi]}{\delta \xi}. \quad (7)$$

Здесь  $\xi(\mathbf{r})$  — поле параметра порядка (превышение концентрации вакансий с долей примеси замещения над своим квазистационарным и однородным решением),  $\eta$  — кинетический коэффициент,  $F[\xi]$  — свободная энергия в виде разложения Ландау по полю параметра порядка:

$$F[\xi] = \int d\mathbf{r} \left( \frac{\Omega}{2} (\nabla \xi)^2 - \frac{\lambda}{2} \xi^2 - \frac{B}{3} \xi^3 + \frac{\Gamma}{4} \xi^4 \right). \quad (8)$$

В выражении (8)  $\Omega, \Gamma, B, \lambda$  — феноменологические коэффициенты разложения, в области малых концентраций дефектов выражающиеся через коэффициенты диффузии и рекомбинации системы уравнений (1)–(4) [8,9]. Для значений параметра  $\lambda$ , лежащих в интервале  $-B^2/4\Gamma < \lambda < 0$ , свободная энергия (8) имеет минимум, отвечающий метастабильному состоянию. В области высоких концентраций дефектов (когда не выполняется условие  $D_v \gg d_1 n_m$ ) задача о накоплении дефектов становится недиффузионной, но свободная энергия по-прежнему характеризуется наличием метастабильного состояния.

Свободная энергия (8) для однородного поля параметра порядка изображена на рис. 1. Исходной фазой в нашем случае является фаза  $\langle \xi \rangle = 0$  ( $\langle \dots \rangle$  — пространственное среднее), что соответствует квазиравновесной и однородной концентрации вакансий облучаемого металла. При облучении металла наличие примеси в состоянии замещения приводит к формированию у свободной энергии (8) второго минимума, отвечающего новой фазе  $\langle \xi \rangle = 1$ . По мере накопления примеси

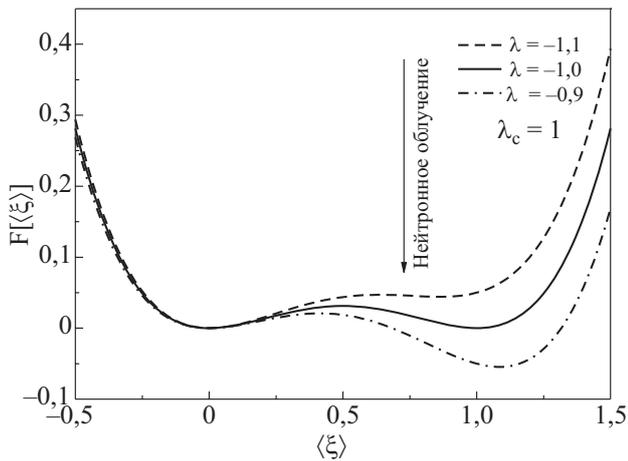


Рис. 1. Свободная энергия как функция поля параметра порядка в однородном случае.

замещения (изменение параметра  $\lambda$  от значения  $-B^2/4\Gamma$  до  $-2B^2/9\Gamma$ ) глубина второго минимума свободной энергии (8) увеличивается. При значении параметра  $\lambda = -\lambda_c \equiv -2B^2/9\Gamma$  происходит фазовый переход, а при превышении его исходная фаза становится метастабильной. В области значения параметра  $-\lambda_c < \lambda < 0$  в метастабильной исходной фазе  $\langle \xi \rangle = 0$  начинает расти зародыш новой стабильной фазы  $\langle \xi \rangle = 1$ .

Решение уравнения релаксации (7) вблизи точки фазового перехода имеет форму «кинка» [9,11,12] (см. рис. 2) и описывает зародыш новой фазы  $\langle \xi \rangle = 1$  — «вакансионное облако», с резко повышенной относительно окружения концентрацией вакансий в исходной фазе  $\langle \xi \rangle = 0$ :

$$\xi(\mathbf{r}, t) = \frac{\xi_0}{2} \left( 2 - \text{th}(r/l_0 - R(t/t_0)/l_0) + \frac{\lambda}{\lambda_c} \right). \quad (9)$$

Здесь  $\xi_0 = 2B/3\Gamma$  — величина размерности поля параметра порядка; время и длина измеряются в едини-

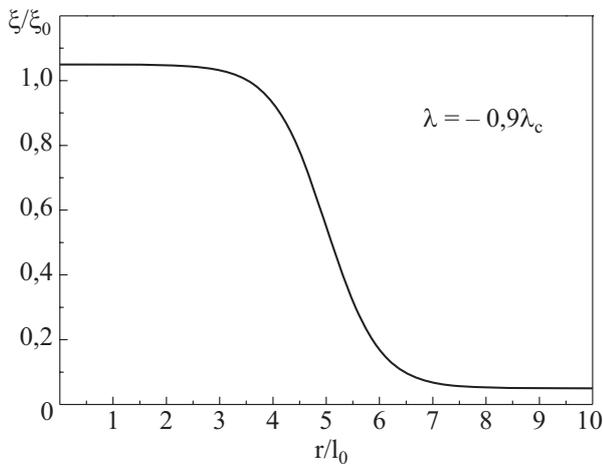


Рис. 2. Зародыш фазы  $\langle \xi \rangle = +1$  в метастабильной фазе  $\langle \xi \rangle = 0$ .

цах  $t_0 = 12/B\xi_0\eta$  и  $l_0 = \sqrt{12\Omega/B\xi_0}$ ;  $R(t/t_0)$  — радиус зародыша новой фазы.

Из УПП (7) и (8) следует уравнение роста (растворения) «облака вакансий», которое в безразмерной форме имеет вид

$$\dot{R} = 2 \left( \frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right). \quad (10)$$

Здесь  $R_c^{-1} = 3(1 + \lambda/\lambda_c)$  — критический радиус для «облака вакансий», т.е. «облака» с радиусом, большим критического, растут, меньшим — затухают.

### 3. Вторая стадия: образование поры (динамическая неустойчивость «облака вакансий»)

Растущие «вакансионные облака», в свою очередь, неустойчивы. Взаимодействие вакансий описывается дальнедействующим упругим парным потенциалом  $u_{vv}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$  ( $u_{vv}(\mathbf{r}) \sim |\mathbf{r}|^{-3}$ ) [13]. Отметим, что в модели упругой анизотропной среды потенциал взаимодействия вакансий имеет угловую зависимость, соответствующую притяжению по направлениям плотной упаковки и отталкиванию по остальным направлениям:

$$u_{vv}(\mathbf{r}) \sim S(\mathbf{e}_r)/|\mathbf{r}|^3, \quad (11)$$

где  $S(\mathbf{e}_r)$  — угловая часть потенциала, удовлетворяющая условию  $\int d\Omega(\mathbf{e}_r)S(\mathbf{e}_r) = 0$ ;  $\Omega(\mathbf{e}_r)$  — телесный угол,  $\mathbf{e}_r \equiv \mathbf{r}/|\mathbf{r}|$ .

При использовании кинетических уравнений диффузионного типа для накопления точечных дефектов под облучением (1)–(4) ранее предполагалось, что среда изотропная, поскольку коэффициенты диффузии и рекомбинации точечных дефектов являлись тензорами нулевого порядка.

Если принять во внимание реальную анизотропию кристалла, то поле параметра порядка, а следовательно, и концентрация вакансий будут зависеть не только



Рис. 3. Распределение концентрации вакансий  $n$  в «вакансионном облаке», содержащем кластер вакансий.

от модуля радиус-вектора, но и от направления в решетке. Поэтому функция распределения вакансий по координатам также зависит от направления в решетке.

Полная энергия их взаимодействия  $E_{\text{int}}$  в «облаке» зависит от размера «вакансионного облака» и концентрации вакансий в нем, которая, в свою очередь, определяется параметрами облучения и вещества (см. уравнение (1)) [14]:

$$E_{\text{int}} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' u_{vv}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') + g_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] \equiv \int d\mathbf{r} U(\mathbf{r})n(\mathbf{r}), \quad (12)$$

где  $n(\mathbf{r})$  — концентрация вакансий в «облаке», содержащем кластер,  $g_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  — парная корреляционная функция распределения вакансий в «облаке».

Энергия взаимодействия вакансий  $U(\mathbf{r})$  пропорциональна, помимо радиального интеграла, интегралу по телесному углу от угловой части потенциала и концентрации вакансий в «облаке», содержащем кластер:

$$U(\mathbf{r}) \sim \int d\Omega(\mathbf{e}'_r) S(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}'_r) n(\mathbf{r}') \neq 0 \quad (13)$$

и, следовательно, отлична от нуля.

Предположим, что кластер вакансий, возникающий в результате релаксации каскада атомных соударений, образовался в «вакансионном облаке» (см. рис. 3). Считая, что концентрация вакансий мала, и пренебрегая корреляционными эффектами, получим критерий роста кластера:

$$U(\mathbf{r}_{\text{cl}}) = \int d\mathbf{r}' u_{vv}(\mathbf{r}_{\text{cl}} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') = \varepsilon_v. \quad (14)$$

Физический смысл условия (14) прост: как только (по мере роста «облака вакансий») энергия взаимодействия вакансий в «облаке»  $U$  на границе кластера  $r_{\text{cl}}$  достигнет значения энергии образования вакансии  $\varepsilon_v$ , то на границе кластера образуется новая вакансия, и кластер начнет расти.

Рост «вакансионного облака» происходит в результате присоединения к нему вакансий из окружающей среды. Если при присоединении очередной вакансии к облаку условие (14) будет выполнено, то появление новой вакансии на границе кластера произойдет за времена много меньше диффузионных.

На рис. 4 изображена зависимость радиуса «вакансионного облака» от плотности вакансий в нем (фактически, интенсивности облучения), при которой кластеру с начальным числом вакансий 5 (или 10) выгодно начать расти ( $a$  — постоянная решетки). На рис. 4 видно, что чем больше размер кластера, тем «легче» будет идти процесс роста.

#### 4. Обсуждение основных результатов

Таким образом, зарождение вакансионных пор — последовательный процесс развития неустойчивости двух типов в системе взаимодействующих точечных

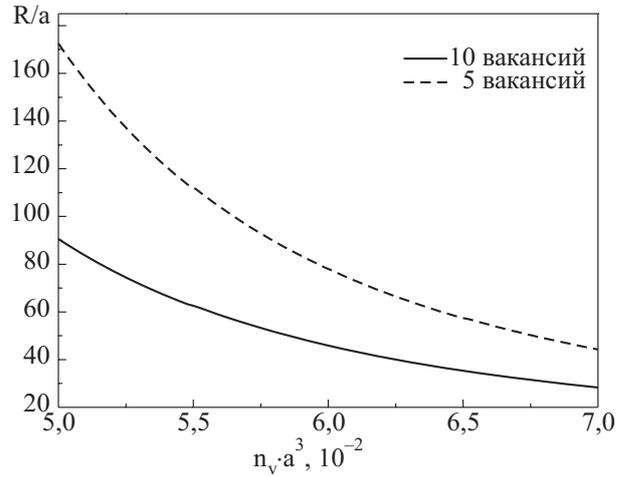


Рис. 4. Зависимость радиуса «вакансионного облака» от концентрации вакансий в нем, при которой кластеру с начальным числом вакансий 5 (10) выгодно начать расти.

дефектов облучаемого металла. Первый тип связан с кинетической неустойчивостью однородного распределения вакансий в присутствии примеси замещения, второй — с динамической неустойчивостью растущего «вакансионного облака» по отношению к флуктуации плотности вакансий в нем (к зарождению кластера). Наличие двух стадий в механизме фазового перехода первого рода является отличительной особенностью рассматриваемой системы. Для «обычного» фазового перехода первого рода, происходящего без пересечения кривой фазового равновесия, достаточно только одной стадии. Так, при росте капель в переохлажденном водяном паре переход происходит в одну стадию, а зародышем новой фазы является  $\text{H}_2\text{O}$  в жидкой фазе. При воздействии нейтронного облучения с плотностью мощности повреждающей дозы  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  достигаемое квазистационарное значение концентрации точечных дефектов в металле составляет  $\sim 10^{-10} n_0$  [3]. В то же время концентрация вакансий в зародыше  $\sim n_0$ , поэтому образование зародыша поры путем флуктуации плотности в системе вакансий — маловероятный процесс. Этому препятствует высокая разница в концентрациях. Следовательно, необходима еще одна стадия, в ходе которой будут образовываться скопления с повышенной концентрацией вакансий — «вакансионные облака». Поскольку в условиях облучения «вакансионное облако» растет, то при любом размере кластера условие образования вакансии на его границе с течением времени будет выполнено. В данном подходе не возникает понятие критического размера зародыша поры, поскольку образовавшийся в растущем «вакансионном облаке» устойчивый кластер начнет расти. Наблюдаться поры будут по прошествии достаточно длительного времени — «инкубационного периода», в течение которого зарождается и растет «облако вакансий».

## 5. Заключение

Строго говоря, работа относится к области радиационной физики твердого тела. Однако рассматриваемые в ней механизмы образования вакансионных нанокластеров в системе взаимодействующих точечных дефектов и кинетика фазовых переходов I рода (ведущая к образованию пор без пересечения кривой фазового равновесия) носят весьма общий характер. Подобный подход может быть применен к любым системам, свободная энергия которых имеет вид (8), в том числе, и к более традиционным низкотемпературным системам, таким как твердый  $^4\text{He}$ , сверхпроводящие и магнитные нанокластеры и т.д. Интересно, что в шкале температур, характерных для радиационной физики твердого тела, рассмотренные в статье температуры являются низкими. Отметим также приоритетные результаты харьковской школы в данном вопросе (см. [1]). Наконец, обратим внимание на большие времена роста зародыша новой фазы в нашем подходе. Такая медленная кинетика часто характерна для аморфных систем. Фактически большие времена роста зародыша новой фазы соответствуют классическому надбарьерному туннелированию системы в обобщенном пространстве параметра порядка  $\xi$  из метастабильного состояния с однородным полем параметра порядка  $\langle \xi \rangle = 0$  в новое стабильное состояние с  $\langle \xi \rangle = 1$ . При этом в микроскопическом описании преодоление барьера в двухъямном потенциале Гинзбурга–Ландау  $F[\xi]$  происходит за счет процессов множественного подхвата фононов (phonon-assisted tunneling). В некотором смысле солитонное решение (кинк) для параметра порядка  $\xi(r, t)$  является классическим аналогом инстантонного решения в мнимом времени, полученного в технике функционального интеграла И.М. Лифшицем и Ю. Каганом [15] для подбарьерного туннелирования зародыша новой фазы в квантовой кинетике фазовых переходов I рода при  $T \rightarrow 0$ . Еще один интересный аспект функционала Гинзбурга–Ландау  $F[\xi]$  состоит в следующем: обычно в фазовых переходах I рода речь идет о скачке плотности  $\Delta\rho$  (см., например, [2]). В то же время в силу своего определения в (7) параметр порядка  $\xi \sim \alpha_1 \Delta n_v - \alpha_2 \Delta n_{\text{imp}}$ , где  $\Delta n_v$  и  $\Delta n_{\text{imp}}$  — превышение концентраций — вакансий и примесей замещения над своими равновесными значениями, а  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  положительные численные коэффициенты. Таким образом, эффективно  $\xi$  это линейная комбинация двух переменных (вместо одной). О наличии второй (скрытой) переменной кроме скачка плотности в фазовых переходах I рода говорится в лекциях Ф. Нозьера [16] в контексте перехода металл–диэлектрик в системах с сильнокоррелированными электронами. В нашем подходе функционал Гинзбурга–Ландау разлагается не по двум независимым переменным  $\Delta n_v$  и  $\Delta n_{\text{imp}}$ , а по их определенной линейной комбинации. Подчеркнем, что

новизна предложенного нами механизма состоит также в двухстадийном характере роста вакансионных пор с последовательным развитием кинетической и динамической неустойчивости в системе взаимодействующих дефектов, содержащей вакансии и примеси замещения.

Авторы статьи благодарны Ю. Кагану, Ю.Е. Лозовику, Ф. Нозьеру, А.Я. Паршину и Л.П. Питаевскому за полезные обсуждения работы.

1. И.М. Лифшиц, В.В. Слезов, *ЖЭТФ* **35**, 479, (1958).
2. Я.Б. Зельдович, *ЖЭТФ* **12**, 525 (1942).
3. В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов, Т.П. Черняева, *Радиационные дефекты и набухание металлов*, Наукова Думка, Киев (1988).
4. М. Томпсон, *Дефекты и радиационные повреждения в металлах*, Мир, Москва (1971).
5. А. Динс, Дж. Дамаск, *Точечные дефекты в металлах*, Мир, Москва (1966).
6. J.W. Corbett and L.C. Ianiello, *Radiation-Induced Voids in Metals, Proceedings of U.S. Atomic Energy Commission* (1972).
7. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1976).
8. Ю.Н. Девятко, В.Н. Тронин, *Письма в ЖЭТФ* **37**, 278 (1983).
9. Ю.Н. Девятко, В.Н. Тронин, *ФММ* **63**, 635 (1987).
10. Yu.N. Devyatko and V.N. Tronin, *Phys. Scripta* **41**, 355 (1990).
11. А.З. Паташинский, Б.И. Шумило, *ЖЭТФ* **77**, 1416 (1979).
12. Р. Раджараман, *Солитоны и инстантоны в квантовой теории поля*, Мир, Москва (1985).
13. Л. Эшелби, *Континуальная теория дислокаций*, ИИЛ, Москва (1963).
14. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, т. 1., Мир, Москва (1978).
15. И.М. Лифшиц, Ю. Каган, *ЖЭТФ* **62**, 385 (1972).
16. P. Nozières, *Lectures at the College de France*, unpublished.

### A new mechanism of vacancy void formation

Yu.N. Devyatko, M.Yu. Kagan, and O.V. Khomyakov

The new mechanism of vacancy voids formation in an irradiated metal is proposed. This formation results from a consecutive development of two types of instability in the system of interacting point defects created by neutron irradiation. The first stage of the formation process is associated with the nucleation of local vacancy clusters possessing a high concentration of defects as compared to the environment. And the second stage — with the lattice instability in similar clusters.

PACS: 64.60.Bd General theory of phase transitions;  
64.75.Jk Phase separation and segregation in nanoscale systems;  
61.72.J— Point defects and defect clusters.

Keywords: point defects, vacancy, substitutional impurity, nanoclusters, phase transitions, neutron irradiation.