

PACS numbers: 05.65.+b, 61.72.Bb, 61.72.J-, 61.72.Qq, 61.80.Az, 61.82.Bg, 82.40.Ck

## **Фізична кінетика перерозподілу точкових дефектів у опромінюваних кристалах**

О. В. Олійник, В. А. Татаренко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Дано огляд літературних даних експериментальних спостережень самоорганізації дисипативних структур у кристалах під опроміненням. Розглянуто вплив опромінення на стійкість однорідного розподілу густини точкових дефектів та утворення ними дисипативних модульованих структур на поверхні та в об'ємі твердого тіла. Зазначено теоретичні підходи щодо опису умов утворення таких структур.

Literary review of experimental data concerned with the observation of the self-organization of dissipative structures in crystals under irradiation is presented. An influence of irradiation on the stability of the homogeneous distribution of density of point defects and the formation of their dissipative modulated structures on the surface and in the bulk of a solid is considered. Theoretical approaches to the describing of the conditions of formation of such structures are mentioned.

Обозреваются литературные данные экспериментальных наблюдений самоорганизации диссипативных структур в кристаллах при облучении. Рассмотрено влияние облучения на устойчивость однородного распределения плотности точечных дефектов и образования ими диссипативных модульованных структур на поверхности и в объёме твёрдого тела. Отмечены теоретические подходы к описанию условий образования таких структур.

**Ключові слова:** опромінення, вакансії, нестійкість, самоорганізація, дисипативна структура, модульована структура, нанопори, надґратниця.

*(Отримано 20 вересня 2012 р.)*

### **1. ВСТУП**

Властивості металевих стопів в умовах опромінення визначаються

природою і розподілом точкових дефектів та утворюваними ними дисипативними структурами. Вже понад чверть століття особливий інтерес приділяється до самоорганізації дисипативних структур у стопах, які призводять до поліпшення механічних властивостей або до специфічних фізичних ефектів. Через це дослідження й умов утворення дисипативних модульованих структур точкових дефектів стає все більш актуальним.

Просторово-організована структура в твердому тілі являє собою періодичне розташування радіаційних дефектів, що утворюються під дією опромінення, формуючи так звану надґратницю дефектів. Виникнення різноманітних періодичних структур у кристалах при опроміненні (саме завдяки нерівноважності) виявлено у численних експериментах: утворення наноструктурних угруповань вакансій, періодичне розташування пор, утворення періодичних структур дислокацій, двофазних втілень бульбашок газу, стінок дефектів. Одним із проявів ефектів самоорганізації в кристалах під опроміненням також може бути розшарування компонентів матеріалу.

Кристали під опроміненням є відкритими системами, далекими від стану термодинамічної рівноваги. Під дією опромінення в кристалах утворюються радіаційні дефекти. Внаслідок «прямої», «електрохімічної» та непрямої, «деформаційної» взаємодії між дефектами вже розподіл первинних радіаційних дефектів може стати неоднорідним і нестаціонарним навіть у однорідних та стаціонарних умовах опромінення; за визначених умов опромінення самі дефекти починають формувати просторово-періодичну структуру (дисипативну модульовану структуру). Існує також опосередкований взаємочин, коли дефекти викликають зміну деякого термодинамічного параметра (наприклад, температури). Через зміну цього параметра виникають зміни в системі дефектів. Основним завданням досліджень дисипативних структур є визначення керувальних параметрів, які б відповідали за процеси самоорганізації.

Значний інтерес до вивчення умов утворення дисипативних модульованих структур в опромінюваних кристалах викликано істотними змінами властивостей матеріалів (механічних, електричних, теплопровідних, оптичних). Наприклад, експериментально встановлено, що утворення дисипативних модульованих структур зменшує радіаційне розпухання і тим самим збільшує радіаційну стійкість матеріалів. Вивчення умов утворення дисипативних структур в розподілі точкових дефектів (вакансій тощо) під дією опромінення є актуальним у радіаційному матеріалознавстві (завдяки можливості утворення матеріалу або добирання із вже існуючих, що зберігає на потрібному рівні експлуатаційні властивості навіть в умовах дії опромінення).

Розуміння природи та причин виникнення дисипативних модульованих структур точкових дефектів в тих чи інших обставинах

може бути основою для розвитку нових технологій радіаційного модифікування матеріалів. Дослідження в цій області стимулюється розвитком мікроелектроніки, а також потребами промисловости в матеріалах із новими, наперед заданими властивостями. Значний інтерес до вивчення самоорганізації дисипативних структур у твердому тілі викликано використанням властивостей таких структур й у фотоніці, біомедицині та нанотехнологіях [1, 2].

Крім практичного інтересу, групування точкових дефектів внаслідок «прямої», «електрохімічної» та непрямої, «деформаційної» взаємодій їх представляє й теоретичний інтерес для радіаційної фізики конденсованого стану речовини. Явище утворення групвань в пересиченій системі точкових дефектів є прикладом нерівноважних фазових переходів (першого роду) і являє собою модельну систему для вивчення фазових перетворень нерівноважних систем.

Отже, дослідження умов утворення й самоорганізації дисипативних структур є актуальним завданням сучасного матеріалознавства та фізики твердого тіла. В даній роботі представлено результати експериментальних і теоретичних досліджень самоорганізації дисипативних структур.

## 2. УТВОРЕННЯ Й САМООРГАНІЗАЦІЯ ДИСИПАТИВНИХ СТРУКТУР У ОПРОМІНЮВАНИХ ТВЕРДИХ ТІЛАХ

Опромінення утворює в металевій матриці точкові дефекти: міжвузловинний атом і вільний вузол (вакансію), Френкелеві пари (квазічастинкові пари). Якщо налетіла важка частинка (нейтрон або йон), що має достатньо велику енергію, то вона може продовжувати зіткнення, поки її енергія не зникне. В цей час вибитий з вузла атом може мати енергію, достатню для того, щоб утворювати дефекти [3, 4]. В результаті утворюється каскад, в якому можуть бути сотні точкових дефектів. В роботі [5] зроблено оцінку радіуса каскаду:  $r_{\text{кас}} \cong a_0 N^{1/3}$ , де  $a_0$  — параметер ґратниці,  $N$  — кількість вибитих атомів, яка спричинена первинною частинкою з достатньою енергією. У випадку електронного опромінення каскади зміщень не утворюються (за виключенням тонких фоль) [6].

Під час постійного опромінення нерівноважні точкові дефекти безперестанно генеруються в твердому тілі. Якщо розглядати металеве тіло як систему дефектів у середовищі, що представляє собою кристалічну ґратницю, то це не замкнута, а відкрита система, до якої надходять і відводяться потоки енергії і дефектів [3, 6, 7]. Процеси, що відбуваються в ній, часто носять нелінійний характер. Міжвузловинні атоми та вакансії, а також їх комплекси (дислокації, пори та ін.) створюють пружні поля і стоки, які самі впливають на рух і зникнення з металевого тіла точкових дефектів [3, 4]. В системі виникають зворотні зв'язки, які здатні регулювати її стан,

тобто є в наявності всі чинники, що уможливають вважати металеве тіло при дії на нього опромінення відкритою системою [3, 6, 7].

Опромінення матеріалу високоенергетичними частинками призводить до збільшення його ентропії зі швидкістю  $d_i S/dt$ , яка залежить від дози опромінення і називається виробництвом ентропії. Через взаємодію відкритої нерівноважної системи з навколишнім середовищем, утворюється потік ентропії із системи  $dS_e/dt > d_i S/dt$ . Загальна ентропія системи зменшується і сягає свого критичного значення [3, 6–8]. Концентрація вакансій вища на 6–10 порядків, аніж концентрація міжвузловинних атомів [4]. В результаті більш сильного взаємочину міжвузловинних атомів і дислокацій та інших структурних спотворень, а також їх швидкої рухливості в кристалічній ґратниці вони швидше виходять на стоки, ніж вакансії [4]. Отже, внаслідок тривалого опромінення в об'ємі металевих зразків встановлюється деяка стаціонарна концентрація надлишкових вакансій [3, 4, 6, 8]. Вакансії розташовуються по об'єму приблизно рівномірно, за винятком областей каскадів, які відіграють роль флюктуацій концентрації дефектів [3]. Вакансії, концентрація яких перевищує рівноважну концентрацію, значно впливають на зміну фізичних властивостей кристалів, — електропровідність, тепломісткість, — а через дифузійні процеси за високих температур — на механічні властивості: міцність, пластичність [4].

Із наближенням системи до критичної точки спостерігається різке збільшення флюктуацій густини вакансій (тобто їх концентрації). В околі точки біфуркації (критичний стан) система, що опромінюється, дуже чутлива до найменших змін дози опромінення [3, 7–10]. Система надлишкових вакансій є нестійкою, тобто вакансії, які розчинені в металевій матриці, являють собою розчин, що розпадається. В процесі розпаду відбувається утворення скупчень («кластерів») вакансій, які з часом трансформуються в пори. Кластери, які формуються під час опромінення, представляють собою локальні області, які збагачені точковими дефектами настільки, що останні не розглядаються в цих областях окремо. Кластери утворюються за короткий час і, на відміну від дислокаційних петель і пор, представляють собою радіаційні дефекти «першого покоління» [3, 4, 9].

Малі кластери привертають до себе значну увагу, оскільки їхні структура та властивості можуть істотно відрізнятись від масивного матеріалу, зокрема, за механічними, оптичними (показник заломлення), електричними (збільшений електроопір), магнетними властивостями. Таким чином, вивчення утворення і динаміки розвитку кластерів точкових дефектів представляє значний інтерес з точки зору застосування. Явище кластеризації точкових дефектів необхідно враховувати під час прогнози поведінки матеріалів, які експлуатуються в екстремальних умовах (вплив високоенергетич-

них частинок, лазерного опромінення тощо).

Експериментально досліджено, що при визначених умовах кластери точкових дефектів (вакансійного та міжвузловинного типів) розташовуються в середовищі не хаотично, а на відповідних віддальх один від одного, утворюючи просторово-організовані структури нанометрового масштабу. Відбувається самоорганізація (самоструктурування) речовини, що являє собою природній спонтанний процес, у ході якого створюється, відтворюється або вдосконалюється організація складної динамічної системи в результаті її внутрішньої перебудови [3, 7–10]. На відміну від рівноважних, структури, які виникають у відкритих суттєво нерівноважних системах, називаються дисипативними структурами (впорядковані структури) [3, 7–10]. Процеси самоорганізації можливі у випадку, коли є постійний обмін енергією та масою з оточуючим середовищем при підтримці стану поточної рівноваги, коли втрати на дисипацію компенсуються зокола, тобто процеси самоорганізації — це динамічний стан [3, 7–10]. Зазначимо, що важливим і невід’ємним фактором для розвитку самоорганізації дисипативних структур є флюктуації зовнішніх і внутрішніх параметрів [11–14], які завжди присутні в реальних умовах опромінення. За визначених умов флюктуації зовнішніх і внутрішніх параметрів перестають бути малими, а їх вплив стає вирішальним [11–14]. Схожість процесів виникнення дисипативних структур з фазовими переходами в рівноважних системах дало підставу називати їх нерівноважними (кінетичними) фазовими переходами [3]. Загальними властивостями самоорганізації дисипативних структур є кооперативність і самоузгодженість [3, 7, 8].

У математичному описі нерівноважних систем важливе місце займають питання стійкості їх термодинамічного стану [3, 7–9]. У випадку, коли у відкритій системі з компонентами відбуваються і дифузія, і реакція, для опису еволюції їхніх концентрацій слід дослідити розв’язки системи диференціальних рівнянь типу [3, 7–9]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nu(C_1, C_2, \dots) + D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2}, \quad (1)$$

де  $C_i$  — концентрація  $i$ -го компонента,  $\nu$  характеризує швидкість реакції компонентів,  $D_i$  — коефіцієнт дифузії  $i$ -го компонента,  $t$  — поточний час,  $Oz$  — координатна вісь, в напрямку якої відбувається дифузія. Перший член праворуч дає внесок хемічної реакції у зміну концентрацій  $\{C_i\}$ , а другий член описує дифузію. Треба також додати межові умови (на межах задати концентрації або потоки).

Рівнянням типу (1) описують багато явищ. Коли початковий стан близький до рівноважного, одержується розв’язок, який є термодинамічною гілкою [7–10]. Інші розв’язки одержуються шляхом наступних нестійкостей, які виникають по мірі віддалення від стану рівноваги. Нестійкість такого типу вивчають методами теорії бі-

фуркацій [7–10]. Біфуркація є не що інше, як виникнення при деякому критичному параметрі нового розв'язку [7–10].

### **3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЯВИЩА ПРОСТОРОВО-ПЕРІОДИЧНОГО ВПОРЯДКУВАННЯ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ У ТВЕРДИХ ТІЛАХ ПІД ОПРОМІНЕННЯМ**

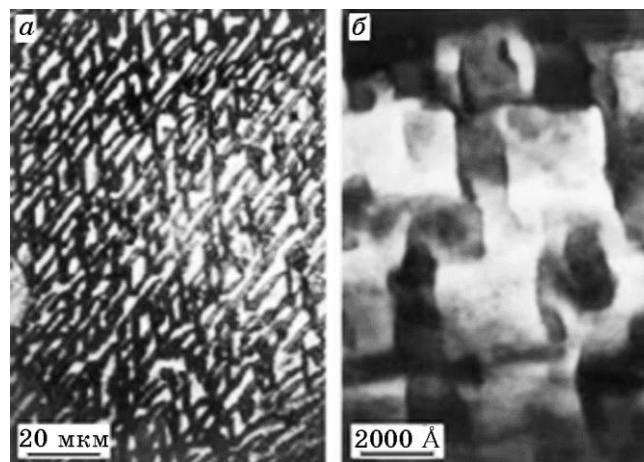
Експериментального та теоретичного дослідження дисипативних структур, їх властивостей стосується велика кількість наукових праць, опублікованих в Україні та за її межами. Численні експериментальні дослідження самоорганізації нано- та мікроструктури показали, що опромінення високоенергетичними частинками призводить до утворення повністю або частково впорядкованої нано- або мікроструктури саме під час опромінення.

Опромінення є найбільш простим видом зовнішнього впливу, під дією якого в твердому тілі спостерігається явище самоорганізації дисипативних модульованих структур. В результаті радіаційного модифікування матеріалів (у цьому випадку поверхня матеріалів обробляють пучками електронів або йонів), речовина опиняється в радіаційному полі, тобто являє собою відкриту систему, яка піддається притоку енергії ззовні [3].

Експериментально встановлено, що малі угруповання (кластери) дефектів, які виникають під час опромінення, в ГЦК-металах, таких як ГЦК-Ni [15, 16], ГЦК-Cu [17, 18], мають тенденцію до вибудовування вздовж площин (001) за певних умов опромінення. Виявлено, що вирівнювання кластерів дефектів в ГЦК-Ni стає помітним при ступені пошкодження у 0,1 зна і залишається стабільним до рівня пошкодження у понад 20 зна [15, 16].

Дослідження за низької енергії йонного опромінення [19–23] показали, що висока густина кластерів вакансій спостерігається в ГЦК-Cu (у порівнянні з ГЦК-Ni) в широкому діапазоні температур опромінення. З іншого боку, кількість частини дефектів, які «вижили» (кластери та ізольовані точкові дефекти) під час опромінення, була нижчою в ГЦК-Cu у порівнянні з ГЦК-Ni [24–27]. Це пов'язане насамперед з тим, що ГЦК-Cu має дещо нижчу температуру топлення та більш слабкий електронний «фон». Структура з угруповань дефектів виникає в ГЦК-Ni за відповідних температур опромінення між  $0,2T_{\text{топ}}$  та  $0,42T_{\text{топ}}$  ( $T_{\text{топ}}$  — температура топлення) залежно від дози опромінення. Угруповання дефектів не спостерігаються за високих температур опромінення внаслідок розчинення вакансійних кластерів [28]. Встановлено [15, 16], що за низьких температур та високих рівнів пошкоджень впорядкування дефектів пригнічується, оскільки процес рекомбінації точкових дефектів стає домінуючим над процесом анігіляції.

Спостерігалися також вибудовування кластерів дефектів у тон-



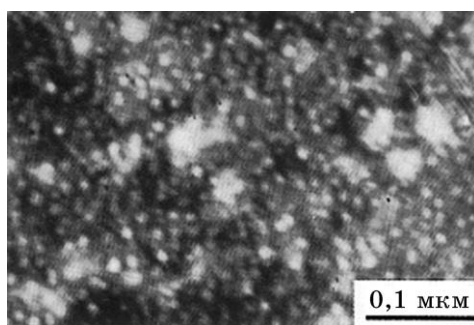
**Рис. 1.** Мікроструктура стопу Fe–Cr після опромінення йонами  $\text{Ar}^+$  з енергією 20 кеВ: *а* — збільшення 450 $\times$ , помітна просторово-організована структура з характерним розміром 3 мкм; *б* — збільшення 45000 $\times$ , просторово-організована структура з характерним розміром 500–1000 Å [3, 31].

кій фользі з міді [29] та ніклю після електронного опромінення [30].

В роботах [3, 31] опромінювали йонами  $\text{Ar}^+$  стоп Fe–Cr. З рисунку 1 видно впорядковане розташування структурних елементів, які представляють собою чотирикутні комірки, подібні до комірок Бенара–Релея. Слід зазначити важливі особливості структур, яких одержано в експериментах: вихідний стан (себто до опромінення) був рівноважним і однорідним, але після опромінення в твердому тілі спостерігається впорядкована структура, яка складається з двох систем смуг. В роботах [3, 31] припускають, що в смугах або на межі комірок густина дефектів висока, а поза смуг вона значно менша. Інша особливість, яку відзначили в роботах [3, 31], — спостереження ієрархії самоорганізованих структур, впорядкованих на різних масштабних рівнях.

При йонному опроміненні металевих стопів (твердих розчинів) на основі систем Fe–Ni, Fe–Cr–Ni, Ni–Cr, Cu–Ni, Fe–Cr, V–Ti–Cr, а також чистих металів (Ti та Zr) з ГПУ-ґратницею спостерігається формування особливих станів речовини — утворення нанокластерних структур, в яких матрицю пронизано множиною дрібних кластерів розмірами у 3–4 нм (рис. 2, 3) [32].

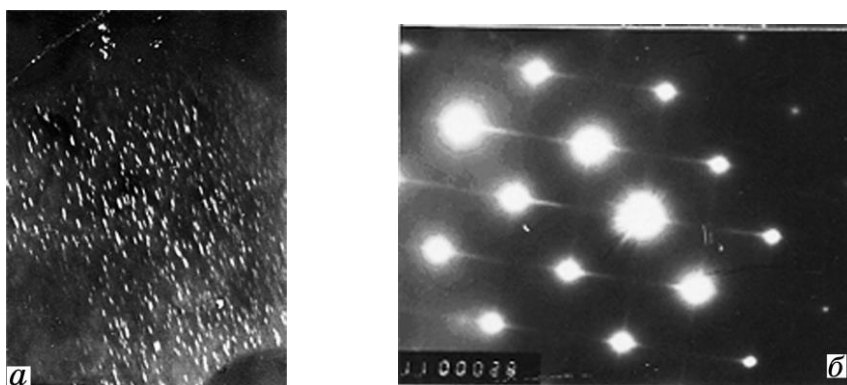
На рисунках 4, *а*, *б* представлено просторово-організовані структури, яких було зареєстровано методами оптичної металографії та електронної мікроскопії [32]. Виникнення таких структур супроводжується зміною властивостей опроміненого матеріалу, які відносяться як до йонної підсистеми (мікротвердість), так і до електронної підсистеми металевого стопу [32]. Так, в роботі [32] досліджено



**Рис. 2.** Кластерна структура в сталі Fe-18Cr-10Ni-Ti, яку опромінено йонами  $\text{Ag}^+$  (1 MeV,  $10^{17}$  йон/см<sup>2</sup>) [32].

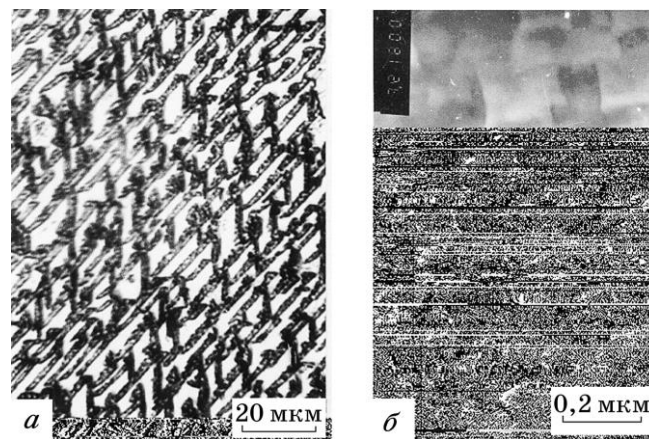
зміну мікротвердості сплавів системи Fe-Cr, яких було опромінено за різних температур та густин йонного потоку. З рисунку 5 видно, що у визначених інтервалах температур та інтенсивності мікротвердість змінюється в декілька разів, сягаючи незвичних для металів значень (10–12 ГПа) [32].

Експериментально з'ясовано, що самоорганізація дисипативних структур може утворюватися не лише в об'ємі матеріялу, а й на поверхні [33–38]. В роботі [35] досліджено умови самоорганізації наноструктур під час опромінення жмутом йонів N та O поверхні кремнію. Встановлено, що характер хвилеподібного рельєфу залежить від кута падіння жмута йонів на поверхню кремнію, його енергії, температури під час опромінення і не залежить від орієнтації вихідного зразка [35]. Тип частинок, що бомбардують поверхню, відіграє важливу роль в утворенні мікрорельєфу на поверхні кремнію.



**Рис. 3.** Кластерна структура в сталі Fe-12Cr-Mo-Ni-Nb, яку опромінено йонами  $\text{Ag}^+$  (40 keV,  $1,5 \cdot 10^{18}$  йон/см<sup>2</sup>, темне поле), та електронна мікродифрактограма (100) [32].

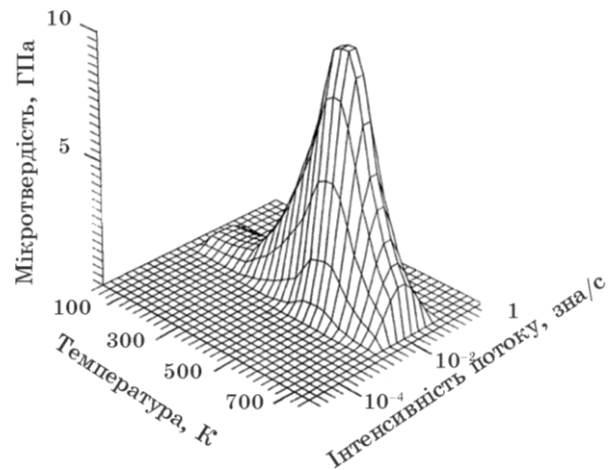




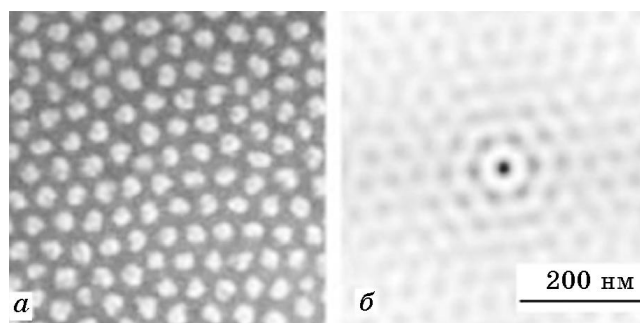
**Рис. 4.** Просторово-організовані структури в опромінену стопі Fe–18Cr ( $\text{Ag}^+$ , 40 кеВ,  $1,5 \cdot 10^{18}$  йон/см<sup>2</sup>), яких зареєстровано методом оптичної металографії (а) та електронної мікроскопії (б) [32].

Так, глибина розпорощення, на якій відбувається утворення хвиляподібного мікрорельєфу, і його масштаб у випадку йонів N значно менші у порівнянні з випадком використання жмута йонів O.

За похилого падіння йонів і одночасного обертання зразка може спостерігатися явище самоорганізації, яке проявляється в утворенні острівців розмірами у 100 нм [36]. Після тривалого розпорощення ці острівцеві або точкові структури характеризуються відносно однорідним розподілом за розмірами і відносно великим ступенем



**Рис. 5.** Мікротвердість стопу Fe–18Cr, якого опромінено йонами  $\text{Ag}^+$  (50 кеВ) за різних температур цілі та інтенсивностей йонного потоку [32].



**Рис. 6.** СЕМ-зображення поверхні монокристалу GaSb при опроміненні йонами  $\text{Ar}^+$  з енергією у 420 еВ (а) та відповідне двовимірне представлення регулярності та гексагонального впорядкування точок, які простягаються більше, ніж на шість рядків (б) [38].

просторового впорядкування [36]. Подібним чином нанорозмірні періодичні структури формувалися на поверхні срібла за допомогою йонів  $\text{Ar}^+$  та  $\text{Ne}^+$  [37].

Цікавими результатами є одержання квантових точок (структур, розміри яких в усіх трьох напрямках відповідають декільком міжатомовим віддалям) за допомогою йонного розпорощення [38]. Виявлено, що при вертикальному падінні жмута йонів  $\text{Ar}^+$  з енергією у 420 еВ на поверхні (100)GaSb утворюється гексагональна кристалічна структура з квантових точок діаметром у 35 нм (рис. 6) [38].

При втіленні йонів Ge у кремнійове підложжя і подальшому дослідженні опроміненої поверхні за допомогою атомово-силового мікроскопа встановлено, що опромінена поверхня стає шерсткою з явно вираженими нанорозмірними неоднорідностями. Наявні неоднорідності при певних режимах можуть організовуватися в паралельно розташовані витягнуті утворення, які можуть представляти собою квантові дроти [39]. За допомогою точкової Оже-спектроскопії доведено, що неоднорідності, які спостерігаються, є наслідком утворення кластерного розподілу атомів втілення германію [39].

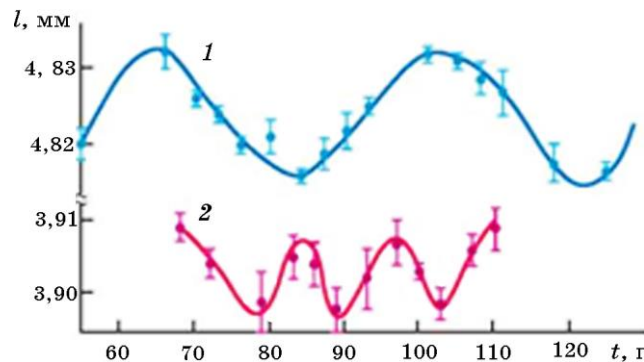
В стопах на основі титану внаслідок опромінення йонами  $\text{Ar}^+$  за допомогою металографії досліджено [40] у вузькій температурній області утворення кластерної модульованої наноструктури з розміром кластерів у 10–12 нм. Ці кластери займають до 30–40% об'єму радіаційно-пошкодженої області, що супроводжується зміною структури й аномальним зміцненням матеріалу (мікротвердість була в 1,5–2 рази вища за будь-яких температур опромінення) [40].

При опроміненні йонами аргону Гойслерових стопів  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  та  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  виникає кластерний композит [41]. Стан радіаційно-індукованого кластерного композиту характеризується збільшенням намагнетованости в декілька разів [41]. Радіаційно-індуковані

кластерні стани виникають при досягненні стаціонарних значень концентрацій радіаційних дефектів для стопів Fe–Cr–Ni і Fe–Cr, які відповідають віддалі між дефектами у 9–10 нм — характерному масштабу нанокластерної структури [41].

Є спостереження, коли в радіаційному полі, окрім просторових структур, виникають часові дисипативні структури: автоколивання температури, густини взаємодійних частинок, циклічна зміна деяких властивостей матеріалу [3, 42–47]. Так, досліджувалися властивості плутонію, в якому значну частку становив ізотоп  $^{238}\text{Pu}$  [3]; цей ізотоп (як, втім, й інші ізотопи Pu) схильний до радіоактивного розпаду. При цьому відбувалося самоопромінювання матеріалу [3]. Виявилось, що деякі його властивості в умовах неперервного припливу енергії (щодо якого система відкрита) циклічно змінюються [3]. На рисунку 7 представлено результати мірянь довжини двох різних зразків плутонію (з різним складом активного ізоотопу  $^{238}\text{Pu}$ ) з плином часу. Проглядається майже періодичність змін [3].

За допомогою просвітлювальної електронної мікроскопії та прецизійних мірянь розмірних змін досліджено [42] утворення та еволюцію радіаційних кластерів при низькотемпературному неутронному опроміненні в ГЦК-металах (Ni, Pt, аустенітні сталі). Спостерігалася необоротна зміна розмірів зразків після опромінення — «зіступ» [42]. В субкаскадній області деякі точкові дефекти рекомбінують між собою, а вакансії при цьому встигають зайняти в цій області енергетично вигідні положення й утворити кластери, в той час як більш рухливі міжвузловинні атоми виходять з області субкаскаду [42]. Дифундуючи кристалом до стоків, міжвузловинні атоми все ж таки виходять за межі, збільшуючи розміри тіла, або рекомбінують з вакансіями чи утворюють більш складні радіаційні дефекти [42]. Помістивши зразки ГЦК-Ni, ГЦК-Pt у постійне раді-



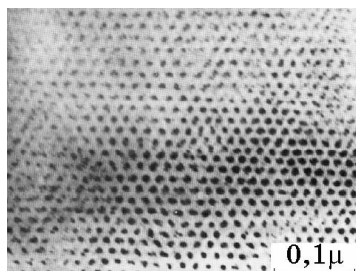
**Рис. 7.** Майже циклічна зміна довжини плутонійових циліндричних зразків, що самоопромінюються (через радіоактивний розпад), з часом: 1 — 7,3%  $^{238}\text{Pu}$ , 2 — 80%  $^{238}\text{Pu}$  [3].

яційне поле, можна спостерігати просторово-часову самоорганізацію у періодичній зміні розмірів зразків, як і у випадку плутонію.

Спостереження автоколивань температури при опроміненні в реакторі органічного кристалу  $\text{CH}_4$  досліджувалися в роботі [43]. В керамічних матеріялах і напівпровідниках спостерігалися осциляції провідності, які пов'язані з наявністю дефектів [44–46]. Також простежувалися осциляції (автоколивання) мікротвердості в мідній фользі, яку було опромінено електронами та йонами [47]. Експериментально встановлено модуляцію густини композитного складу та виникнення періодичних структур під опроміненням [31, 47–49]. Мікроосциляції складу стопів Fe–Ni, Fe–Ni–Cr, що було виявлено під час опромінення 5 Мев-йонами  $\text{Ni}^+$  [48, 49], вказують на можливість поширення дефектної структури на великі віддалі (ефект далекосяжності).

Одним з найбільш яскравих проявів самоорганізації дисипативних модульованих структур в опромінюваних матеріялах є впорядкування кластерів вакансій нанометрового розміру (нанопор), що вперше спостерігалось в молібдені, який був опромінений йонами азоту за температури у 1143 К [50] (рис. 8). За допомогою електронно-мікроскопічного дослідження встановлено, що вакансійні нанокластери можуть займати періодичні положення в матричній ґратниці [50]. Підтверджено, що вакансійні нанокластери утворюють об'ємноцентровану ґратницю з періодом у 230 Å, яка ідентичною із матрицею молібдену [50].

Згодом надґратниці нанопор було виявлено в багатьох металах, яких було опромінено швидкими нейтронами та йонами: вольфрамі [51, 52], танталі [53], ніобії [54, 55, 56], хромі [57], ніклі [58], алюмінії [59], аморфному кремнії [60], неіржавійній сталі [61]. Крім того, надґратниці нанопор спостерігалися у стопах Ni–Al [62]. Для багатьох металів радіус вакансійних нанокластерів у ґратниці має значення у 20–40 Å, а параметер надґратниці нанопор, як правило, на два порядки більший за параметер матричної ґратниці і знаходиться в інтервалі 200–600 Å. Експериментально встановлено, що

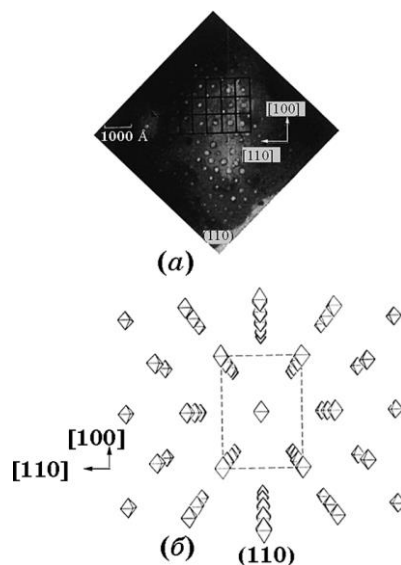


**Рис. 8.** Електронна мікрофотографія надґратниці нанопор у молібдені, якого було опромінено йонами азоту [50].

зі збільшенням температури опромінення збільшується як радіус нанопор, так і середня віддаль між ними (період надгратниці нанопор), але їх відношення залишається постійним і є характеристикою матеріялу. Величина цього відношення коливається від 5 до 15 разів [63, 64]. Зростання великих пор відбувається за рахунок розчинення малих. Під час впорядкування залишаються («виживають») пори, які нерухомо розташовані у вузлах ґратниці.

Надгратниці нанопор впливають на оптичні, механічні, термічні та надпровідні властивості твердих тіл, що представляють інтерес до практичного застосування [65, 66].

В роботі [58] досліджувалося утворення вакансійних нанокластерів у ніклі внаслідок опромінення йонами селену. Спостерігалось збільшення розміру кластерів і їх густини зі збільшенням потоку йонів. Експериментально з'ясовано, що за високих доз опромінення (приблизно у 400 зна) розподіл вакансійних нанокластерів є випадковим [58]. Нанокластери вакансій розташовуються в закономірну періодичну надгратницю. Досліджено явне вибудовування кластерів у ряди в напрямку  $[110]$ . Було проведено аналізу просторового розподілу нанокластерів і визначено, що нанокластери вакансій (нанопори) утворюють ГЦК-надгратницю з періодом у  $660 \text{ \AA}$  [58]. На рисунку 9 схематично показано, як в напрямку  $[110]$  ГЦК-ґратниці має виглядати надгратниця нанокластерів вакансій (нанопор)



**Рис. 9.** Порівняння реальної ГЦК-надгратниці нанопор (а), яку було одержано в результаті опромінення ГЦК-Ni високоенергетичними йонами  $\text{Se}^+$ , зі схематичним представленням вигляду надгратниці в напрямку  $[110]$  (б) [58].

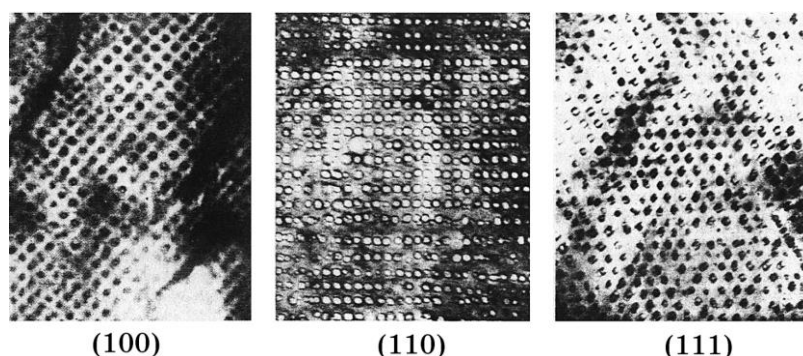


Рис. 10. Надгратниці нанопор в ОЦК-Nb у напрямках [100], [110], [111] [56].

поруч із вузлами ґратниці. Середній розмір нанопор збільшується до максимум  $270 \text{ \AA}$  приблизно при дозі опромінення у 50 зна, після чого знижується до  $180 \text{ \AA}$  при 400 зна [58].

На рисунку 10 представлено впорядкування надгратниці нанопор в ОЦК-Nb внаслідок опромінювання  $\text{Ni}^+$ . Впорядкування надгратниці нанопор вздовж напрямків [100], [110], [111] підтверджується експериментально за допомогою просвітлювального електронного мікроскопу [56].

За аналогією з утворенням надгратниці нанопор можна очікувати утворення просторово-впорядкованого розміщення точкових дефектів. Ця ідея дійсно підтверджується дослідженнями надгратниці вакансій і міжвузловинних атомів у деяких стопах [67, 68]. Утворення надгратниці вакансій, які виникли структурованим чином, досліджено, наприклад, у стопах карбідів ванадію типу  $\text{V}_6\text{C}_3$ . Виявлено, що зміна концентрації між  $\text{V}_6\text{C}_5$  і  $\text{V}_8\text{C}_7$  не призвела до розширення (або стиску) віддалі між вуглецевими вакансіями, а скоріше, викликала утворення надгратниці вакансій із певним періодом. У чистих металах надгратниці вакансій або надгратниці міжвузловинних атомів ще не було виявлено експериментально [69].

Утворення надгратниці вакансійних нанокластерів (нанопор) спостерігається за високих доз опромінення (в середньому від 10 до 100 зна) швидкими нейтронами або важкими йонами за високих температур серед вакансійних кластерів, які є найбільш стійкими ( $0,25T_{\text{топ}} < T < 0,5T_{\text{топ}}$ ) [28]. Перед тим як утворюється досконала надгратниці нанопор, є інкубаційний період, який включає в себе розвиток неупорядкованих і частково впорядкованих нанопор [70]. Надгратниці з нанопор можуть містити різноманітні дефекти, подібні точковим і лінійним дефектам кристалічної ґратниці [6, 51, 64]. Їх симетрія та кристалографічні вісі співпадають з матричною кристалічною ґратницею [6, 51, 64]. Наявність у металічній матриці

дислокаційних петель або дислокацій призводить до локального розупорядкування нанопор [51]. Ступінь впорядкованості нанопор збільшується зі збільшенням дози опромінення, в той час як зі збільшенням вмісту домішок спостерігається розупорядкування нанопор [71, 72]. Експериментально досліджено, що за фіксованої температури період надгратниці нанопор спочатку зменшується зі збільшенням швидкості пошкодження [56, 71–75], а потім досягає постійного значення після того, як надгратниця повністю розвинулася [56]. Зі збільшенням температури період зростає [71–74, 77–79]. За даними [55] період надгратниці пор не залежить від їх розміру.

З підвищенням температури під час опромінення надгратниця нанопор руйнується, але зі зниженням температури вона знову відновлюється (й до попереднього значення параметра) [80]. Слід зазначити, що надгратниця нанопор не спостерігається у ванадії або у стопах на основі ванадію; але, незважаючи на високу дозу опромінення [54], лише за великого вмісту домішок у ванадії має місце часткове впорядкування нанопор [54, 81]. Надгратниці вакансійних нанокластерів стійкі до відпаду.

При опроміненні нейтронами спостерігався спинодальний розпад в стопах Fe–32% Cr [82], Zr–Nb–Sn–Fe [83]. В результаті розпаду твердого розчину, поряд з модульованими періодичними хемічними неоднорідностями, виникають області, які пересичені міжвузловинними атомами та вакансіями («третім» елементом), які також періодично розташовуються в об'ємі матеріалу [83].

Експериментально встановлено, що еволюція дислокаційної структури задає просторовий розподіл скупчень вакансій, а в подальшому — нанопор [6]. Достатньо висока вихідна густина дислокацій є необхідною, але не достатньою умовою зародження нанопор [6]. Під час електронного опромінення Ni при 673 К спостерігається утворення нанопор, якщо вихідна густина дислокацій, яких було попередньо введено в результаті низькотемпературного опромінення або за допомогою деформації, не менше за  $10^{-8} \text{ \AA}^{-2}$  [84].

Отже, дослідження явища самоорганізації дисипативних модульованих структур під опромінюванням є актуальним, оскільки передбачається, що утворення надгратниць нанопор призводить до стабілізації радіаційного розпухання (в результаті якого матеріал швидко втрачає здатність чинити опір радіаційному впливу та підтримувати прискорену рекомбінацію точкових дефектів, що обумовлює деградацію механічних властивостей матеріалів [71, 85–87]). Таким чином явище самоорганізації дисипативних структур в процесі опромінювання може забезпечити подовження інкубаційного періоду накопичення вторинних радіаційних дефектів і збереження потрібних механічних властивостей конструкційних матеріалів, а тим самим робить матеріал більш радіаційно-стійким [71, 85–87].

### 3. ОГЛЯД ТЕОРЕТИЧНИХ ПІДХОДІВ ДО ОПИСУ САМООРГАНІЗАЦІЇ ДИСИПАТИВНИХ МОДУЛЬОВАНИХ СТРУКТУР У ТВЕРДИХ ТІЛАХ ПІД ОПРОМІНЕННЯМ

Ряд теоретичних робіт стосується аналізу причин утворення дисипативних структур під опромінюванням та вивчення умов утворення таких структур. Експериментально встановлено, що за певних умов групування вакансій і міжвузловинних атомів можуть розташовуватися в середовищі не хаотично, а на певних відстанях одне від одного, утворюючи просторову надґратницю нанометрового масштабу. Спостерігаються одновимірні та тривимірні надґратниці кластерів, які зберігаються навіть після того, як припиниться дія потоків енергії, а саме, завдяки надшвидкому охолодженню, внаслідок якого заморожуються дифузійні процеси [88].

Надґратницями прийнято називати твердотільні структури, в яких, окрім періодичного потенціального поля кристалічної ґратниці, є ще додаткове одновимірне періодичне потенціальне поле, період якого істотно перевищує параметер ґратниці [89].

Щоб пояснити механізм утворення надґратниць нанопор, було представлено декілька теоретичних підходів, в рамках яких намагалися пов'язати вплив зовнішніх факторів (температури, швидкості генерації дефектів, тиску та ін.) із утворенням надґратниці нанопор. Однак, фізичний механізм причин виникнення та умов стійкості цих надґратниць залишається нез'ясованим остаточно.

Одним із перших підходів передбачалося, що впорядкування нанопор відбувається внаслідок взаємодії нанопор через поля механічних напружень [90]. Відповідно, утворення надґратниці нанопор є наслідком анізотропії модулів пружності матриці, що обмежує ріст нанопор, внаслідок чого надґратниця нанопор когерентна спряжена з кристалічною ґратницею матриці. У запропонованому підході [90] передбачається, що надґратниці нанопор можуть формуватися тільки у випадку, якщо параметер анізотропії додатній, що характерно для тяжкотопких металів Mo, Nb, Cr, V. Але це не є необхідною умовою для виникнення надґратниці нанопор у металах, оскільки таке ствердження не пояснює ряд експериментальних спостережень надґратниці нанопор у вольфрамі [51, 52], який має параметер анізотропії, близький до нуля, танталі [53], який взагалі має негативний параметер анізотропії, і, навпаки, відсутність надґратниці пор у ванадії [63], який має великий додатній параметер анізотропії. Слід зазначити, що підхід [90] не дає відповіді й на питання про механізм утворення надґратниці нанопор. Теоретичний модель визначення стійкості надґратниці нанопор має виконуватися для нанопор всіх розмірів, в тому числі й атомових розмірів, найменший діаметер яких і буде сумірним із вакансійним.

Проблема знаходження умови утворення стійкої надґратниці ва-



кансій у кристалічних металах розв'язувалася в роботах [91, 92]. Встановлено, що пружні сили взаємодії є ключовим чинником у формуванні надґратниці вакансій. В роботах [91, 92] із використанням атомістичного наближення [93] представлено чисельні розрахунки, яких обґрунтовано із певним потенціалом взаємодії між вакансіями. Показано [92, 93], що надґратниці вакансій можуть утворюватися у вигляді простої кубічної структури, що розташовується ідентично відносно осей ґратниці кристалу. Параметер надґратниці вакансій приблизно в три рази більший за параметер ґратниці у випадку матриці з атомів К або Na [92, 93]. Результати робіт [92, 93] приводять до висновку, що утворення надґратниці вакансій, яка є внутрішньою властивістю багатьох кристалічних матеріалів, та її стабільність не залежать від знаку параметра анізотропії.

В роботі [94] припускається, що утворення надґратниці нанопор мінімізує конфігураційну енергію системи, яка включає як нанопори, так і точкові дефекти. Авторами роботи [94] було запропоновано наступний вираз для періоду надґратниці нанопор:

$$d = \left[ 144\gamma \frac{(2\langle r_v \rangle)^3 D_{v0} \exp\{-E_v^m / (k_B T)\}}{K_0 E_v^f} \right]^{1/6}, \quad (2)$$

де  $\gamma$  — питома поверхнева енергія,  $\langle r_v \rangle$  — середній розмір нанопори,  $K_0$  — швидкість утворення зміщень,  $E_v^m$ ,  $E_v^f$  — енергії міграції (з коефіцієнтом дифузії  $D_{v0} \exp\{-E_v^m / (k_B T)\}$ ) й утворення вакансій відповідно,  $T$  — температура опромінювання,  $k_B$  — Больцманова стала. Рівняння (2) описує залежність  $d$  від  $K_0$ . Але запропонований модель має свої недоліки. Це — неузгодженість залежності  $d(K_0)$  з експериментальними даними [51], оскільки в дійсності  $d \propto K_0^{-1/16}$ ; також він не пояснює температурну залежність  $d(T)$  (за даними роботи [52, 95] залежність періоду надґратниці нанопор має більш складний характер); однією з вад є й залежність  $d$  від розміру нанопор (2), що суперечить експерименту. Даний модель [94] не може пояснити процес зародження нанопор у впорядкованому стані або процес впорядкування вже готових, безладно розташованих нанопор різних розмірів на більш пізніх стадіях.

В [96] побудовано теорію дифузійного взаємочину нанопор у твердому тілі, що пересичене точковими дефектами. Велика нанопора спричинює навколо себе зниження концентрації вакансій, що призводить до сповільненого росту сусідньої нанопори та переміщення її від більшої нанопори («відштовхування»). Маленька нанопора, випаровуючись, утворює навколо себе вакансії у підвищеній концентрації і тим самим сприяє росту сусідньої нанопори, «притягуючи» її. В дифузійній теорії [96], що ґрунтується на взаємочині нанопор через далекосяжні дифузійні поля, було запропоновано можливий механізм утворення надґратниці нанопор. Однак в цій теорії

незрозумілим є збіг орієнтації осей ґратниці нанопор і осей кубічного кристалу за ізотропного коефіцієнта дифузії у ньому.

В Форемановому моделю [97], що базується на ефектах екранування, розглядається механізм утворення нанопор з точки зору анізотропії дифузії міжвузловинних атомів. В роботах [98, 99] використовується модель поверхневих плазмонів, який ґрунтується на енергії когезії кристалу. Нолфі та Бравн представили модель [100, 101], в основі якого лежить пружня взаємодія між нанопорами, яку пов'язано із сегрегацією розчиненої речовини і мінімізацією поверхневої енергії за високих доз опромінення. Стоунхемів модель [102] ґрунтується на розрахунку пружньої енергії всієї надґратниці нанопор в анізотропному середовищі з попереднім припущенням про тип та осьові напрямки ґратниці. Однак, попереднє припущення про форму нанопор і тип ґратниці виключає багато можливостей розташування нанопор [102]. Даний модель [102] не може описати динамічний процес впорядкування та пояснити вплив температури та опромінювання.

За механізмом двовимірної міграції міжвузловинних атомів у площинах  $\{011\}$  ОЦК-ґратниці розглянуто можливість утворення впорядкованої надґратниці нанопор у металах з ОЦК-структурою [103]. В рамках цього моделю виконано чисельні розрахунки, які таку можливість підтверджують. Зазначається, що двовимірна міграція власних міжвузловинних атомів по площинах (111) може спричинити утворення впорядкованої ґратниці нанопор у ГЦК-металах та й гексагональної щільнопакованої надґратниці [103].

Авторами роботи [104] показано, що утворення упорядкованої надґратниці нанопор можливе, якщо віддаль між нанопорами менша, ніж середня довжина пробігу кравдіона до його перетворення в стабільну конфігурацію. Встановлено, що достатня концентрація нанопор є необхідною умовою для їх впорядкування [104].

В рамках феноменологічного підходу в роботі [105] описано механізми утворення дисипативних структур. Показано, що неідеальність дифузійних потоків дефектів є основним чинником, який впливає на утворення дисипативних структур [105].

Незважаючи на багаторазові спроби теоретичного пояснення механізму утворення надґратниць дефектів, однозначної відповіді на причини утворення таких структур не було, оскільки наявні моделі не пояснюють багатьох фактів і властивостей, а в деяких випадках суперечать експерименту.

Вагомий внесок у дослідження надґратниць кластерів був зроблений, коли їх утворення стало розглядатися як процес самоорганізації у відкритих нерівноважних системах.

В роботі [106] розглядали систему точкових дефектів та їх кластерів, що представляє собою ансамбль нелінійно взаємодійних частинок, просторова-часова еволюція якого визначається взаємодією

частинок одна з одною і з середовищем, а також дією на нього зовнішніх потоків енергії. На основі нестійкості мікроструктури, яка виникає в системі стоки–точкові дефекти в результаті опромінювання, запропоновано модель [106], в якому передбачається, що точкові дефекти (міжвузловинні атоми та вакансії) є рухомими, а протяжні дефекти (вакансійні та міжвузловинні кластери, пори, дислокаційні петлі) є нерухомими, розташовані випадковим чином і можуть бути стоками для точкових дефектів [106]. Нестійкість стану системи стоки–точкові дефекти виникає в опромінюваному матеріалі за наявності міжвузловинних дислокаційних петель, нанопор та петель вакансійного типу. Поєднання швидкості генерації дефектів, рекомбінації та міграції дефектів призводить до ряду кінетичних рівнянь, що описують динаміку концентрації дефектів. Періодичні профілі концентрації вакансій одержуються шляхом розв'язування задачі на власні значення. Інша аналіза нестійкості проводилася в роботі [107]. Розглядалися більш складні види дефектів, включаючи вакансії, міжвузловинні атоми, пори, вакансійні та міжвузловинні кластери, вакансійні та міжвузловинні петлі, дислокаційні сітки. Показано, що скупчення кластерів вакансій можуть простягатися періодично, утворюючи, наприклад, ОЦК-або ГЦК-надґратниці нанопор. Результати роботи встановлюють відношення між розподілом дефектів і умовами навколишнього середовища. Однак, в даному моделі не враховано можливий вплив пружності. Також одним із недоліків моделю [107] є неможливість спрогнозувати кристалографічні напрямки надґратниці нанопор.

Є теоретичні моделі, в основі яких лежить спинодальний механізм [108–110]. В результаті опромінювання чиста металева фаза поділяється на дві: на фазу, що збагачена вакансіями, та на фазу, яка збагачена міжвузловинними атомами. Іншими словами, опромінення забезпечує достатню енергію активації, для того щоб спричинити спинодальний розпад і створити всі умови для виникнення надґратниці нанопор [108]. В роботі [109] параметер надґратниці пор визначається умовами розпаду пересичених точковими дефектами твердих розчинів [109]. Інше явище, яке спостерігається під час опромінювання, — анізотропія дифузії, що примушує вакансії накопичуватися та розташовуватися впорядковано [109].

Імада [110] був одним із перших, хто стверджував, що спинодальний розпад може спричинювати утворення надґратниці нанопор. В роботі [110] зроблено оцінку співвідношення між хемічною вільною енергією та концентраційною нестійкістю вакансій із припущенням, що втрата стійкості може призвести до утворення періодичних структур вакансій [110].

Для вивчення динаміки самоорганізації нанопор у твердих тілах в роботі [109] використано модель фазового поля, який включає в собі вільну енергію перемішування, міжфазну та пружну енергії.

Дифузію вакансій описано нелінійним дифузійним рівнянням типу Кана–Хілл'ярда, яке пов'язує поле розподілу вакансій із пружним полем [109]. Розглянуто спинодальний розпад як можливий механізм, в результаті чого утворюється надгратниця нанопор. Коли під час опромінювання в кристалі утворюється достатньо значна кількість вакансій, енергія перемішування збільшується, якщо вакансії розташовуються в кристалі однорідно. Тому вигіднішим є розділення фаз. В роботі увагу зосереджено на процесі відпалювання після того, як процес опромінювання зупинили. Продемонстровано, що в кристалі з високим вмістом вакансій можуть утворюватися надгратниці нанопор: підвищення температури та часу опромінювання призводять до збільшення рухливості вакансій, що сприяє їх поширенню на великі віддалі, і внаслідок розділення фаз вакансії розподіляються та збираються в нанопори. Утворення нанопор включає пружну взаємодію їх між собою. В [109] стверджено, що анізотропна дифузія та розділення фаз є двома важливими аспектами в самоорганізації надгратниці нанопор. З енергетичної точки зору розділення фаз зменшує енергію перемішування, але збільшує енергію пружності. Розрахунки [109] вказують, що, коли нанопори самоорганізуються у певному напрямку, збільшення пружної енергії мінімізується. Раніше утворені нанопори стають фіксованими, наступні нанопори розташовуються вздовж напрямків вже «зафіксованих» нанопор (рис. 11). Далекосяжна пружна взаємодія обумовлює утворення надгратниць пор, а зростання сумарної пружної енергії може істотно обмежити збільшення нанопор.

Однак такий модель [109] передбачає часово-просторову еволю-

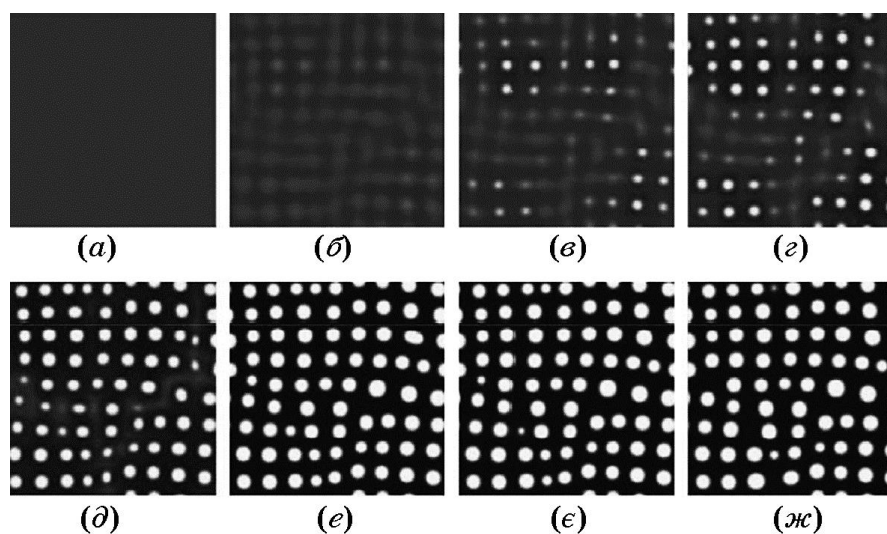


Рис. 11. Утворення та еволюція розташування нанопор у ГЦК-Ni [109].

цію системи лише до термодинамічної рівноваги. Також в роботі [109] нехтували розглядом еволюції міжвузловинних атомів, а концентрацію нанопор вважали постійною. Слід зазначити, що спинодальний механізм, який було запропоновано задля розуміння природи утворення надґратниці дефектів, не має нічого спільного із самоорганізацією дисипативних модульованих структур, що відбувається у відкритій системі (в кристалах, що опромінюються) далеко від термодинамічної рівноваги. Запропонований підхід [109] суперечить експериментальному факту, що нанопори ростуть і починають впорядковуватися в результаті неперервного опромінення.

В роботі [111] стверджувалося, що процес утворення надґратниці нанопор аналогічний процесу розпаду пересиченого твердого розчину та утворенню виділень. Основна ідея містить в собі наступне: з моменту досягнення стаціонарних значень концентрацій вакансій і міжвузловинних атомів відбувається швидкий гомогенний розпад пересичених розчинів вакансій і міжвузловинних атомів [111]. Внаслідок швидкого наростання в матриці кількості стоків (нанопор) швидкість зародження їх стрімко перетворюється в нуль, і надалі відбувається їх ріст [111].

Впорядкування відбувається на цій стадії або поступово в результаті дифузійного взаємочину [96]. Тоді концентрація нанопор  $n_p \sim 1/a_L^3$  і параметер ґратниці нанопор  $a_L$  будуть визначатися початковим пересиченням металу. Після припинення зародкування нанопор їх концентрація  $n_p = A/r_c^3$ , де  $A$  — стала, а критичний радіус нанопори [112]

$$r_c = \frac{2\gamma\Omega}{k_B T \ln \left[ \frac{D_v C_v - D_i C_i}{D_v C_{v0}} \right]};$$

тут  $D_v = D_{v0} \exp\{-E_v^m/(k_B T)\}$  та  $D_i$  — коефіцієнти дифузії вакансій і міжвузловинних атомів відповідно,  $C_{v0} = \exp\{-E_v^f/(k_B T)\}$  — рівноважна концентрація вакансій,  $E_v^m$ ,  $E_v^f$  — енергії активації міграції й утворення вакансій відповідно,  $\gamma$  — питома поверхнева енергія пори,  $\Omega$  — атомовий об'єм. Стаціонарні концентрації вакансій  $C_v$  та міжвузловинних атомів  $C_i$  визначаються з рівнянь балансу, які в початковий момент мають наступний вигляд [111]:

$$0 = K_0 - \mu_R D_i C_i C_v - D_v C_v \rho_d, \quad 0 = K_0 - \mu_R D_i C_i C_v - D_i C_i \eta \rho_d,$$

де  $\mu_R$  — коефіцієнт рекомбінації вакансій і міжвузловинних атомів, який не залежить від температури  $T$ ,  $\rho_d$  — густина дислокацій,  $\eta$  — параметер асиметрії захвату дислокацією точкових дефектів;  $(\eta - 1) \ll 1$ . Вираз для критичного радіуса вакансійної пори в початковий момент розвитку пористості має наступний вигляд [111]:

$$r_c = r_0 \frac{T_K}{T_K - T},$$

де

$$T_K = \frac{E_v^m + 2E_v^f}{k_B \ln\{\mu_R D_{v0} / [k_B (\eta - 1)^{-1}]\}}, \quad r_0 = \frac{4\gamma\Omega}{E_v^m + 2E_v^f}.$$

Температурна залежність параметра ґратниці пор  $a_L$  має вигляд:

$$a_L = a_0 \frac{T_K}{T_K - T},$$

де  $a_0$  — константа, яка визначається через  $r_0$  і  $A$ .

Результати роботи [111] знаходяться у згоді з експериментальними даними про опромінювання чистого молібдену в реакторах на швидких нейтронах та важкими металічними йонами.

Мартан розглянув модель, в основу якого покладено біфуркаційну аналізу, та оцінив можливість біфуркації як функції швидкості опромінювання [113]. З використанням адіабатичного наближення в лінійній аналізі стійкості в роботі [114] одержано умови утворення й самоорганізації мікроструктури опромінюваних матеріалів.

В роботі [115] було запропоновано підхід, який полягає у використанні кінетичного рівняння з урахуванням висхідної дифузії. Передбачається, що міжвузловинні атоми спричиняють розтяг ґратниці. Області під напруженням розтягу притягують міжвузловинні атоми, а вакансії відштовхують. Коли концентрація дефектів досягає деякого критичного значення, аналогічний потік, який обумовлений градієнтом напружень (градієнтом концентрації вакансій), перевищує звичайний дифузійний потік, і виникає дифузійна нестійкість (тобто нестійкість просторово-однорідного розподілу дефектів). Показано, що відбувається просторовий перерозподіл дефектів і неперервний їх ріст [115, 116]. Передбачено пригнічення рекомбінації, яке викликане процесом просторового перерозподілу вакансій і міжвузловинних атомів (внаслідок їх відштовхування). Ріст повного числа дефектів, який називається дифузійно-рекомбінаційною нестійкістю, уможливорює якісно пояснити явище самоорганізації дисипативних структур [115].

Накопичення дефектів з однорідним просторовим розподілом відбувається за деякий проміжок часу. Розвиток неоднорідних флюктуацій стається, коли відносна концентрація сягає критичного значення  $C_c = \{1 - (1 - 2n_c a^3)^{1/2}\} / 2$  ( $a$  — міжатомова віддаль;  $n_c$  — гранична густина, вище за яку виникає нестійкість). Флюктуації концентрацій вакансій і міжвузловинних атомів наростають у протифазі, а через деякий час встановлюються стаціонарні просторові

розподіли: простежується еволюція профілю розподілу дефектів до стаціонарного стану [115].

В. І. Ємельяновим та І. М. Паніним [117, 118] досліджувалася самоорганізація дисипативних дефектно-деформаційних структур (ДД-структур) у напівпровідниках і металах, які виникають під час опромінювання лазером. Було запропоновано та розглянуто механізм утворення наномасштабних періодичних ДД-структур, в основі якого лежить, перш за все, аналіз стійкості пори та «газу» вакансій в зоні впливу пори [117, 118]. Роботу [117] присвячено подальшій розробці теорії утворення дрібномасштабних періодичних і локалізованих ДД-структур в одновимірному деформованому ангармонічному кристалі з дефектами з урахуванням нелокальності взаємодії атомів ґратниці одного з одним і з дефектами. Тут представлено систему рівнянь, яка описує процеси самоорганізації дефектів, що взаємодіють через деформацію пружного континууму. Ці процеси призводять до утворення стаціонарних періодичних кластерних ДД-структур. Одержано нелінійне ДД-рівняння для самоузгодженої деформації тіла, яку спричинено стаціонарним розподілом лазерно-індукованих точкових дефектів, а також його розв'язок [117]. Показано, що в залежності від перевищення зовнішнього контролювального параметра (концентрації лазерно-індукованих дефектів) над пороговим значенням утворюються або локалізовані ДД-структури (симетричні й антисиметричні кластери), або періодичні ДД-структури. Проаналізовано умови їх утворення та визначено їхні характеристики: розміри, форми кластерів, період ДД-структур, просторовий розподіл деформації та концентрацію дефектів у ДД-структурах. Модель [117] передбачає лінійне зростання періоду наноструктури з температурою, пояснює появу великомасштабної модуляції і має підтвердження експериментом щодо періоду цієї модуляції та часу її появи.

В роботі [119] запропоновано теорію нестаціонарних процесів нуклеації й еволюції ансамблю кластерів у конденсованій системі, яка пересичена точковими дефектами. Просторовий розподіл кластерів розглядався однорідним, взаємодією кластерів нехтували, процес кластеризації розглядався в просторі розмірів. Для опису кінетики процесу кластеризації використовували рівняння Зельдовича (типу рівняння Фоккера–Планка), що уможливило врахувати флюктуації виникнення кластерів і їх ріст в умовах сталого насичення. Для дослідження ефекту просторового впорядкування кластерів було враховано їх взаємодію та пов'язаний з нею дифузійний рух у прямому просторі [119]. Встановлено [119], що на початковій стадії утворення надструктур кластери розташовані хаотично. У випадку пересичення по точкових дефектах за деяке критичне значення  $\Delta_c$  відбувається кінетичний фазовий перехід: однорідний розподіл кластерів переходить у неоднорідний, який представляє собою пе-

ріодичну структуру з нанометровим масштабом. Період надструктури визначається стаціонарною концентрацією точкових дефектів та їх коефіцієнтом дифузії [119]. Теоретичний модель включає всі основні процеси, які відбуваються під опромінюванням: генерацію дефектів, ріст кластерів, випаровування, дифузійну рухливість у просторі [119]. Однак, даний модель не в змозі описати розвиток флюктуацій з великими хвильовими числами ( $\gg 5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ ).

На основі механізму дифузійно-деформаційної нестійкості квазірівноважних надлишкових вакансій металу при опромінюванні запропоновано модель, який описує періодичну просторову структуру із скупчень вакансій [120]. Нехтуючи концентрацією міжвузловинних атомів в результаті швидкої рекомбінації, автори роботи [120] розглядали лише рівняння еволюції концентрації вакансій:

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = K_0 - \beta C_v,$$

де  $K_0$  — швидкість генерації вакансій,  $\beta$  — коефіцієнт, який описує зникнення вакансій на стоках. В стаціонарному випадку  $C_{v0} = K_0/\beta$ . Автори роботи [120] припускали, що при встановленні стаціонарної концентрації надлишкових вакансій, поріг нестійкості виявляється перебореним, і починається утворення скупчень вакансій. Рівняння балансу вакансій під час утворення скупчень вакансій, які ростуть, має наступний вигляд [120]:

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = -\beta C_v + D \frac{\partial^2 C_v}{\partial z^2}.$$

Коефіцієнт висхідної дифузії

$$D_v = -D \cong D_0 \left( \frac{\sigma\Omega}{k_B T} - 1 \right) \exp \left( -\frac{E_v^m + \sigma\Omega}{k_B T} \right) > 0,$$

де  $D_0$  — передекспонентний множник,  $E_v^m$  — енергія міграції вакансій,  $\sigma\Omega \cong 1,1k_B T$  — пружня енергія, яка приходить на один атом металу [120]. Період просторової структури скупчень вакансій визначається параметрами висхідної дифузії вакансій та характеристиками стоків і має наступний вигляд [120]:

$$d = 2\pi \sqrt{\frac{D_0}{K_0} \frac{\sigma\Omega}{k_B T}} \exp \left( -\frac{E_v^m + \sigma\Omega}{k_B T} \right).$$

В цій роботі показано, що на початковій стадії концентрація вакансійних скупчень  $C_v(z)$  є гармонічною функцією. В подальшому відбуваються зміни концентраційного профілю  $C_v(z)$ . У безпосередній близькості від вакансійних скупчень, що ростуть, різко збільшу-



ються концентрація вакансій і її градієнт, а в областях між скупченнями зменшуються концентрація надлишкових вакансій та її градієнт [120]. Запропоновано пояснення до механізму утворення надгратниці нанопор: зі збільшенням дози опромінювання в щільнопакованих кристалографічних напрямках виникає нестійкість системи надлишкових вакансій, починають рости вакансійні скупчення (зародки нанопор) і таким чином виникає проста кубічна ґратниця радіаційних нанопор; з подальшим збільшенням дози опромінювання встановлюється стаціонарна концентрація надлишкових вакансій і виконуються умови розвитку нестійкості по інших, менш щільнопакованих кристалографічних напрямках, внаслідок чого утворюються додаткові скупчення вакансій (нанопори), які розташовані між тими, що вже утворилися раніше [120].

У роботі [121] також запропоновано модель виникнення надгратниць нанопор при опромінюванні металів. Велика кількість вакансій, які створюються опроміненням, призводить до виникнення поля пружних напружень, що сприяє розвитку нестійкості однорідного просторового розподілу вакансій. У роботі [121] розглядається дифузійно-деформаційний механізм появи нестійкості великої кількості вакансій у металі, що полягає в русі вакансій у полі пружних напружень, які створюються іншими вакансіями. Таким чином, також відкидаються питання про парну деформаційну взаємодію дефектів і введення характерних віддалей, які визначали б енергетику цієї взаємодії [121].

Явище утворення просторових структур в неупорядкованих системах під час опромінення з урахуванням такої взаємодії розглядалося в роботах В. Й. Сугакова, П. О. Селищева, В. В. Михайловського та ін. [10, 13, 14, 88, 122–127, 130]. Під опроміненням у кристалі утворюються дефекти в деякій концентрації, які взаємодіють між собою через пружні поля деформації. Ця взаємодія враховується в результаті введення сил у рівняння дифузії дефектів. Взагалі-то треба враховувати взаємодії вакансія–вакансія, вакансія–міжвузловинний атом, міжвузловинний атом–міжвузловинний атом. Але коефіцієнт дифузії міжвузловинних атомів під час опромінювання набагато перевищує коефіцієнт дифузії вакансій, і через вихід на стоки їх концентрація швидко зменшується. Тому в роботах [10, 13, 124] розглядали лише еволюцію одного типу дефектів — порівняно повільних вакансій із густиною  $n$  [10, 13, 124]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = K_0 - \frac{n}{\tau} - \operatorname{div} \mathbf{j},$$

де  $K_0$  — швидкість генерації дефектів,  $\tau(T) = (z_d \rho_d D_v)^{-1}$  — час життя вакансій до захоплення їх на (дислокаційних) стоках, густина яких —  $\rho_d$ , а коефіцієнт переважного вбирання ними вакансій —  $z_d$ ;  $D_v$  — коефіцієнт вакансійної дифузії,  $\mathbf{j} = -D_v \{\nabla n - n\mathbf{F}/(k_B T)\}$  — густина

потоків вакансій,  $T$  — температура опромінюваного кристалу,  $\mathbf{F}$  — сила, що діє на вакансію, яка розташована в точці  $\mathbf{r}$ , з боку інших вакансій:  $\mathbf{F} = -\int \nabla_{\mathbf{r}} W(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$ , де  $W(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  — відповідні «потенціали» їхньої взаємодії, природа яких може бути різноманітною. Автори [122–127] припускали, що взаємодія відбувається через пружні поля, які утворюються навколо дефектів, що знаходяться в точках  $\mathbf{r}$  і  $\mathbf{r}'$ . В роботах [122–127] використовували Фур'є-компоненти «потенціалу» пружної взаємодії:  $\tilde{V}(\mathbf{k}) = \int V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$ , яка може бути виражена через Грінову функцію ідеального кристалу. Якщо період виникаючої неоднорідності набагато перевищує період кристалічної ґратниці [128], то зведені Фур'є-компоненти енергій пружної взаємодії між вакансіями  $\tilde{U}(\mathbf{k})$  можна представити в наступному вигляді, зберігаючи лише перший і другий доданки розвинення в Тейлорів ряд за степенями хвильового числа  $k = |\mathbf{k}|$ , які описують далекосяжне притягання та «відштовхувальну» просторову дисперсію (в напрямку  $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$ ):

$$\tilde{U}(\mathbf{k}) = \tilde{V}(\mathbf{k})/\tilde{V}_0 \simeq A(\mathbf{n}) + B(\mathbf{n})k^2 \quad (\tilde{V}_0 = \lim_{k \rightarrow 0} |\tilde{V}(k\mathbf{n})|).$$

Для кубічних кристалів із модулями пружності  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  зі слабкою анізотропією [123, 124, 128, 129]:

$$A(\mathbf{n}) \simeq -\frac{k_x^4 + k_y^4 + k_z^4}{k^4},$$

якщо  $C_a = C_{11} - C_{12} - 2C_{44} < 0$ . В модель ізотропних силових диполів [10, 122, 124, 128, 129]

$$\tilde{V}_0 = \frac{(\Delta v)^2}{\Omega} \left( \frac{K}{C_{11}} \right)^2 |C_a|,$$

де величина  $\Delta v$  визначає зміну об'єму кристалу при введенні вакансії,  $\Omega$  — атомовий об'єм,  $K = (C_{11} + 2C_{12})/3$ ,  $C_{11} = C_{11} - 2C_a/5$  [123, 124]. Величина  $B(\mathbf{n})$ , що описує ефекти просторової дисперсії пружних сил і є ключовою для побудови стійких розв'язків у запороговій області [10, 122–124], є малою, оскільки період ґратниці кристалу менше характерної довжини вільного пробігу вакансії  $l_0 = \sqrt{D\tau}$ . Даних про коефіцієнт  $B(\mathbf{n})$  мало і вони менш загальні. Відомо лише, що за порядком величини  $B \propto R_0^2/l_0^2$ , де  $R_0$  — величина, яка дорівнює декільком періодам кристалічної ґратниці [10, 122–127].

Маємо зазначити, що, на відміну від дифузійної теорії [96], яка ґрунтується на концепції взаємочину пор через далекосяжні дифузійні поля, в роботах В. Й. Сугакова, П. О. Селищева із співавторами враховано пружну взаємодію між вакансіями. Це уможливило пояснити деякі риси зародження та росту пор, не припускаючи перевагу захоплення міжвузловинних атомів на стоках, у порівнянні

з вакансіями. Скупчення у вузлах ґратниці вакансій (міжвузловинних атомів) спричинює ріст пор у вузлах надґратниці, що призводить до утворення надґратниці пор, дислокаційних петель та інших дефектів [10, 122–124]. Це й пояснює зв'язок орієнтації осей надґратниці пор і матричного кристалу, а також виникнення її лише в певному інтервалі температур [10, 122–124]. Отже, дефекти, які з однаковою ймовірністю утворюються в кожному вузлі кристалу, в результаті динамічного взаємочину утворюють структури.

В. Й. Сугаковим [10, 124] в термінах параметра напompовування  $\alpha = n_0 \bar{V}_0 (k_B T)^{-1}$ , де  $n_0 = K_0 \tau$  — середня концентрація вакансій [122, 123], досліджено умови утворення надґратниці густини дефектів та одержано оцінку для її періоду  $d = a_L \cong 2\pi \alpha_c^{1/4} (l_0 R_0)^{1/2}$  в одновимірному випадку, де (у загальноживаних позначеннях)

$$\alpha_c = 1 + 2 \sqrt{\frac{B}{\tau D_v}} \left( \sqrt{\frac{B}{\tau D_v}} + \sqrt{1 + \frac{B}{\tau D_v}} \right) \quad (3)$$

— критичне значення параметра помпування.

За результатами роботи [123] порогове значення величини  $\alpha_c$  та період надґратниці відповідно дорівнюють:

$$\alpha_c = 1 + 2 \sqrt{\frac{B}{\tau D_v}} \left( \sqrt{\frac{B}{\tau D_v}} + \sqrt{1 + \frac{B}{\tau D_v}} \right), \quad d = 2\pi \sqrt{\frac{2B\alpha_c}{\alpha_c - 1}}. \quad (4)$$

Перші члени, що дорівнюють 1, у правих частинах (3), (4) дають головний внесок у величину порогового значення. (У випадку квазидвовимірних кристалів величина  $R_0$  може бути значно більшою за квадрат періоду кристалічної ґратниці [123, 124].) Таким чином, надґратниця виникає у випадку, коли  $\alpha_c \geq 1$ . В роботі [124] зроблено розрахунки, які вказують на те, що для виникнення одновимірної надґратниці в кубічному кристалі з параметрами пружності для нікелю необхідне генерування відносної концентрації вакансій  $C_v > 10^{-2}$  при  $T = 600$  К.

Щоб досліджувати просторовий розподіл і вакансій, і міжвузловинних атомів, треба записати рівняння для обох типів дефектів і врахувати в кожному із рівнянь процес рекомбінації дефектів та сили взаємодії між ними [123]. Втрата стійкості однорідного розподілу в результаті пружної взаємодії між дефектами відбувається одночасно для обох типів дефектів [123]. В структурі, яка виникає під час опромінювання, вакансії і міжвузловинні атоми розподілені з одним періодом, але знаходяться у протифазі: вакансії і міжвузловинні атоми частково розділяються [123]. Поріг розвитку неоднорідності підвищується [123]. Залежно від властивостей опромінюваного зразка для критичного значення параметра помпування величина  $\alpha_{кр} - 1 \cong 10^{-3} - 10^{-5}$ , а період просторового розподілу дефек-

тів —  $10^{-8}$ – $10^{-6}$  м. Отже, періодичний просторовий розподіл густини вакансій потребує дуже високої інтенсивності опромінювання [127]. Встановлено, що неоднорідний розподіл дефектів утворюється за високих швидкостей створення зміщень і низьких температур опромінюваного зразка; але час встановлення просторово-періодичної модуляції густини дефектів визначається дифузією, і тому за температур вище порогової неоднорідний стан не розвивається, а за дуже низьких температур час його розвитку є значним [126].

Роботи [121, 127] стосувалися вивчення явища розшарування компонентів двокомпонентних речовин, яке виникає внаслідок накопичення великої кількості антиструктурних дефектів під час опромінювання. Періодична модуляція антиструктурних дефектів утворюється під час опромінювання в результаті нестійкості системи по відношенню до просторово неоднорідних збурень. В роботі [122] передбачено, що в опроміненому InAs накопичення антиструктурних дефектів призводить до появи надпровідних областей. Запропоновано теоретичний модель, що описує залежність електрофізичних властивостей кристалу від температури та магнетного поля.

Важливо й цікаво, що період надґратниці в розподілі густини дефектів залежить від густини дислокацій: при зміні густини дислокацій від  $10^{-10}$  до  $10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$  період змінюється від  $10^6$  до  $3 \cdot 10^3 \text{ \AA}$  [127].

Стохастичну поведінку взаємодіючих точкових дефектів із врахуванням зовнішніх флюктуацій швидкості генерації точкових дефектів та внутрішніх флюктуацій, — неоднорідностей розподілу (дислокаційних) стоків для вакансій, — було досліджено в роботах [11–14, 123, 130]. Встановлено, що флюктуації умов опромінювання («зовнішній шум») призводять до нових режимів накопичення дефектів і до зміщення порогу розвитку просторово-періодичного розподілу дефектів.

Теоретичне дослідження автоколивань температури та густини дефектів під опромінюванням у тонких платівках і в кристалах із домішками представлено в роботі [125]. Встановлено, що при визначених критичних параметрах стаціонарні розподіли температури та густини дефектів опромінюваного зразка стають нестійкими по відношенню до утворення часових дисипативних структур (автоколивань температури кристалу та концентрації дефектів у ньому). Визначено область існування автоколивань, знайдено їх період, його залежність від умов опромінювання та властивостей кристалу. Дослідження показало, що для реалістичних параметрів кристалу автоколивання виникають при температурах порядку температури зовнішнього середовища й нижче; тому для їх спостережень зразок потрібно спеціально охолоджувати [125].

Хоча роботами [10, 13, 14, 88, 121–127] зроблено дуже істотний внесок у розуміння загальних закономірностей утворення надґратниці дефектів, проте в них не враховано кінетику еволюції класте-

рів та їх характеристик (середнього розміру кластерів, їх концентрацій). Припускалося, що взаємодія між дефектами містить лише пружний внесок. Формулу для просторової дисперсії  $B(\mathbf{n})$  одержано для окремого випадку, а тому вона потребує узагальнення. Також нез'ясованими залишаються ролі різних внесків у нелокальну взаємодію між дефектами, вплив температурної залежності енергій взаємодії на характеристики утворення дисипативних структур, а також вплив інших чинників, наприклад, температурної залежності густини дислокацій як стоків для вакансій.

## 7. ВИСНОВКИ

Точкові дефекти кристалічних ґратниць впливають на процеси структурних перетворень та фазових переходів, в тому числі нерівноважних, зокрема, у металевих системах. Особливою є роль вакансій, оскільки саме вони відповідають за дифузійні переміщення атомів, без яких не відбувається жодне перетворення. Наявність вакансій істотно впливає на фізичні властивості кристалів (електропровідність, теплоємність тощо), а через дифузійні процеси — й на зміну механічних властивостей, — міцності та пластичності, — матеріалів, особливо, за високих температур.

Відомо, що, поряд з рівноважними вакансіями, необхідно враховувати наявність в кристалі надлишкових вакансій, концентрація яких не відповідає умові мінімуму його вільної енергії, — тобто нерівноважних. Нерівноважні вакансії з'являються в кристалі, коли зовнішні умови міняються дуже швидко, й кристал не встигає досягти стану рівноваги. Це спостерігається, наприклад, при швидкому нагріванні й охолодженню (загартуванні вакансій), при деформуванні, опромінюванні тощо. Крім того, кількість вакансій у стаціонарній нерівноважній концентрації можна, за деяких умов, зафіксувати дією сталої сили, наприклад, створенням у зразку постійного у часі градієнту температури.

Наявність у матеріалі нерівноважних надлишкових вакансій, у першу чергу, призводить до прискорення дифузійних процесів з усіма наслідками, що випливають через це. Крім того, нерівноважні вакансії здатні викликати явища вельми специфічні, які можуть бути охарактеризовані як нестійкості підсистеми надлишкових вакансій. Найвідомішим випадком розвитку нестійкості підсистеми надлишкових вакансій є радіаційне пороутворення: при опромінюванні металів, стопів нейтронами або зарядженими частинками підсистема надлишкових вакансій під час опромінювання стає нестійкою, і нерівноважні вакансії поєднуються в пори. (Закономірності радіаційного пороутворення досі пояснювалися механізмом дифузійно-деформаційної нестійкості нерівноважних вакансій.)

Але лише утворенням власне радіаційних пор не вичерпуються

експериментально спостережувані у конкретних обставинах фізичні явища, відповідальними за появу яких згодом можуть бути нестійкості нерівноважних вакансій.

Так, концентраційні хвилі сформованих скупчень вакансій (кластерів), можуть, в свою чергу, просторово-періодично модулюватися в опромінюваному кристалі: при визначених умовах можуть утворюватися одно-, дво- й тривимірні надґратниці вакансійних нанокластерів (нанопор). Формування під опромінюванням просторово-періодичного розподілу густини дефектів, модуляція густини композитного складу, виникнення автоколивань температури, осциляції мікротвердості також є прикладами явищ самоорганізації дисипативних нерівноважних систем.

Спостережуване явище утворення надґратниці нанопор, які виникли під час опромінювання, було детально вивчено експериментально та теоретично. Основні експериментальні факти коротко зазначено нижче.

1. Спочатку нанопори розташовуються хаотично, перехід до впорядкованого стану відбувається повільно та за визначених умов. Під час впорядкування залишаються («виживають») пори, які нерухомо розташовуються у вузлах ґратниці.

2. Симетрія й орієнтація надґратниці нанопор та основної кристалічної ґратниці в основному співпадають.

3. Утворення надґратниці вакансійних нанокластерів (нанопор) спостерігається за високих доз опромінювання швидкими нейтронами або важкими йонами у визначеному інтервалі температур ( $0,25T_{\text{топ}} < T < 0,5T_{\text{топ}}$ ).

4. Параметер надґратниці пор змінюється залежно від умов опромінювання (тобто з температурою та дозою опромінювання). Зі збільшенням температури параметер надґратниці пор збільшується, а зі збільшенням швидкості пошкоджень кристалу він зменшується.

5. Надґратниця вакансійних нанокластерів стійка до відпалу.

6. Найбільша досконалість надґратниці нанопор досягається за температури, трохи нижчої за температуру максимального розпухання металу.

Самоорганізація відбувається за визначених зовнішніх умов (наприклад, дози опромінювання або температури середовища), а її виникнення має пороговий характер. Розвиток розподілу точкових дефектів залежить від взаємодії одного з одним та від взаємодії з дислокаціями, межами зерен тощо. За аналогією з утворенням надґратниці нанопор можна очікувати утворення просторово-впорядкованого розміщення точкових дефектів, зокрема, вакансій. Для з'ясування природи утворення надґратниць вакансій та нанопор в опромінюваному матеріалі в низці теоретичних робіт запропоновано механізми, які ґрунтуються на пружних силах взаємодії, взаємо-

дії нанопор через поля напружень, дифузійній теорії взаємочину пор, анізотропії дифузії точкових дефектів. Можна припустити, що самоорганізація дисипативних структур вакансійної підсистеми виникає за спинодальним механізмом, але за таким механізмом передбачається лише перебіг часово-просторової еволюції системи (опромінюваного кристалу) до термодинамічної гілки, що суперечить експериментальному факту, оскільки надґратниці вакансійних нанокластерів (нанопор) утворюється під час неперервного опромінювання. Основний внесок у розуміння природи утворення надґратниці нанопор зробили моделі, які ґрунтуються на процесі самоорганізації у відкритій нерівноважній системі.

Хоча вже наявними в літературі працями зроблено суттєвий внесок у розуміння загальних закономірностей утворення надґратниць дефектів, в більшості з них дотепер не враховано кінетику саме розростання і просторового перерозподілу вже зароджених кластерів з точкових дефектів (тобто зміни таких їх характеристик, як середній розмір кластерів, їх середня густина, амплітуда просторової неоднорідності густини їх розподілу тощо).

У наявних в літературі працях досі відсутні узагальнені асимптотичні вирази для розрахунку характеристик пружної взаємодії точкових дефектів на далеких віддальх у ГЦК-кристалі, які б адекватним чином враховували просторову дисперсію такої взаємодії через дискретність атомово-кристалічної будови його ґратниці й анізотропію пружності. Також нез'ясованими залишаються наступні питання: роль різних внесків у нелокальну взаємодію між дефектами — «прямої» (порівняно короткосяжної «електрохімічної» або когезійної за природою) та непрямої (зокрема, далекосяжної «деформаційної» чи то пружної за природою); вплив температурної залежності цих внесків у міждефектну взаємодію на умови утворення та характеристики еволюції модульованих структур за тим чи іншим (спинодальним або дисипативним) механізмом.

Хоча інтерес до питання про утворення надґратниць кластерів з точкових дефектів (зокрема, нанопор з вакансій тощо) не послаблюється і вже виконані дослідження істотно наблизили дослідників до розуміння явища самоорганізації сукупності таких дефектів в опромінюваних кристалах у дисипативні структури, проте складові механізми його залишаються наразі нез'ясованими.

Таким чином, наявні в літературі теоретичні моделі уможливають проаналізувати залежність в явному вигляді періодів дисипативних структур у розподілі нанопор у твердому тілі від його кристаліграфічних і пружних властивостей, а також параметрів взаємодії між нанопорами в умовах опромінювання за даної температури. Проте, аналізувати просторовий (пере)розподіл взаємодійних вакансій (зокрема, на ранніх стадіях структуроутворення і виникнення з вакансійних згустків нанопор) за тими моделями вже не

вдається. Більш того, деякі з наявних моделей суперечать експериментальним даним стосовно характеру утворюваних структур (і, зокрема, механізму їх утворення).

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Z. Suo and W. Lu, *J. Nanoparticles Res.*, **2**, No. 4: 333 (2000).
2. M. C. Roco, S. Williams, and P. Alivisatos, *Nanotechnology Research Directors: IWGN Workshop Report: Vision for Nanotechnology Research and Development in the Next Decade* (Maryland: WTEC Loyola College: 1999).
3. В. С. Хмелевская, *Соросовский образовательный журнал*, **6**, № 6: 85 (2000).
4. А. Д. Амаев, А. М. Крюков, И. М. Неклюдов, А. М. Паршин, П. А. Платонов, А. Н. Тихонов, Н. С. Хлопкин, Я. Л. Штромбах, *Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов* (Санкт-Петербург: Политехника: 1997).
5. Ю. Н. Девятко, В. М. Чернов, А. А. Плясов, С. В. Рогожин, *ВАНТ. Сер. Материал. и новые матер.*, **62**, № 1: 288 (2004).
6. В. Ф. Зеленский, И. М. Неклюдов, Л. С. Ожигов, Э. А. Резниченко, В. В. Рожков, Т. П. Черняева, *Некоторые проблемы физики радиационных поврежденных материалов* (Киев: Наукова думка: 1979).
7. Г. Николис, И. Пригожин, *Самоорганизация в неравновесных физико-химических процессах* (Москва: Мир: 1979).
8. Г. Хакен, *Синергетика* (Москва: Мир: 1980).
9. А. В. Козлов, *Физ. элементар. частиц и атом. ядра*, **37**, вып. 4 : 1110 (2006).
10. В. Й. Сугаков, *Основы синергетики* (Київ: Обереги: 2001).
11. K. Krishan, *Phil. Mag. A*, **43**, No. 1: 71 (1981).
12. M. F. Wehner and W. G. Wolfer, *Philos. Mag. A*, **52**, No. 2: 189 (1985).
13. П. А. Селищев, *Металлофиз. новейшие технол.*, **21**, № 9: 11 (1999).
14. П. А. Селищев, *Металлы*, **1**, № 3: 99 (1998).
15. S. J. Zinkle and L. L. Snead, *J. Nucl. Mater.*, **225**, No. 8: 123 (1995).
16. P. Regnier and L. D. Glowinski, *J. Nucl. Mater.*, **57**, No. 2: 245 (1975).
17. W. Jager, P. Ehrhart, and W. Shilling, *Solid State Phenomena*, **34**: 297 (1988).
18. W. Jager, P. Ehrhart, W. Shilling, F. Dworschak, A. A. Gadalla, and N. Tsukuda, *Mater. Sci. Forum*, **15–18**: 881 (1987).
19. A. Y. Stathopoulos, *Philos. Mag. A*, **44**, No. 2: 285 (1981).
20. J. S. Vetrano, J. M. Robertson, and M. A. Kirk, *Scr. Metall.*, **24**, No. 1: 157 (1990).
21. J. M. Robertson, D. K. Tappin, M. A. Kirk, and M. L. Jenkins, *Philos. Mag. A*, **63**, No. 2: 299 (1991).
22. M. L. Jenkins, M. A. Kirk, and W. J. Phythian, *J. Nucl. Mater.*, **205**, No. 10: 16 (1993).
23. I. M. Robertson, D. K. Tappin, and M. A. Kirk, *Philos. Mag. A*, **68**, No. 5: 843 (1993).
24. P. Jung, *Phys. Rev. B*, **27**, No. 2: 664 (1981).
25. M. W. Guihan, J. H. Kinney, and R. A. Van Konynenburg, *J. Nucl. Mater.*, **133**, No. 8: 357 (1985).
26. G. Wallner, M. S. Anand, L. R. Greenwood, M. A. Kirk, W. Mansel, and W. Washkowski, *J. Nucl. Mater.*, **152**, No. 2–3: 146 (1988).



27. B. N. Singh, A. Horsewell, P. Toft, and D. J. Edwards, *J. Nucl. Mater.*, **224**, No. 2: 131 (1995).
28. W. Jager and H. Trikaus, *J. Nucl. Mater.*, **205**, No. 10: 394 (1993).
29. N. Yoshida and M. Kiritani, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **38**: 1220 (1975).
30. A. Seeger, N. Y. Jin, F. Phillip, and M. Zaiser, *Ultramicroscopy*, **39**, No. 1–4: 342 (1991).
31. В. С. Хмелевская, В. Г. Малыкин, *Материаловедение*, № 2: 25 (1998).
32. В. С. Хмелевская, В. Г. Малыкин, А. В. Накин, *Металлофиз. новейшие технол.*, **26**, № 12: 1671 (2004).
33. В. И. Емельянов, П. К. Кошкаров, *Физ. твердого тела*, **30**, № 8: 2259 (1988).
34. А. Н. Диденко, А. Б. Лигачев, К. Б. Куракин, *Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов* (Москва: Энергоатомиздат: 1987).
35. В. К. Смирнов, С. А. Кривелевич, Д. С. Кибалов, П. А. Лепшин, *Тр. Физ.-техн. ин-та РАН*, **12**: 62 (1997).
36. M. Castro, R. Cuerno, L. Varquez, and R. Sago, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, No. 1: 016102/1 (2005).
37. S. Rusponi, G. Constantini, F. Buatier de Mongeot et al., *Appl. Phys. Lett.*, **75**, No. 21: 3318 (1999).
38. S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdt, C. Trappe, H. Kutz, A. Vogt, and H. L. Har Thagel, *Science*, **285**, No. 9: 1551 (1999).
39. Н. Н. Герасименко, *Рос. хим. ж.*, **XLVI**, № 5: 30 (2002).
40. В. С. Хмелевская, А. В. Корзников, Г. В. Корзникова, М. Н. Кордо, *Физ. и химия обработки материалов*, № 1: 5 (2010).
41. В. С. Хмелевская, Н. Ю. Богданов, К. А. Горчаков, *Физ. и химия обработки материалов*, № 5: 8 (2008).
42. А. В. Козлов, Е. Н. Щербаков, О. И. Асипцов, Л. А. Скрыбин, И. А. Портных, *Физ. и химия обработки материалов*, № 1: 9 (2006).
43. J. M. Carpenter, *Nature*, **36**, No. 1: 358 (1987).
44. C. Kinoshita and S. J. Zinkle, *J. Nucl. Mater.*, **233**, No. 1, part 1: 100 (1996).
45. G. A. Vikhliy, A. Y. Karpenko, and P. G. Litovchenko, *Radiat. Prot. Dosim.*, **666**, part 2: 229 (1996).
46. D. L. Tetelbaum, E. V. Kurilchik, and N. D. Latisheva, *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Research B*, **127–128**, No. 5: 153 (1997).
47. K. C. Russell and F. A. Garner, *Metall. Trans. A*, **23**, No. 7: 1963 (1992).
48. V. S. Khmelevskaya, V. G. Malynkin, and S. P. Solovyev, *J. Nucl. Mater.*, **199**, No. 3: 214 (1993).
49. F. A. Garner, H. R. Brager, R. A. Dodd, and T. Lauritzen, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **16**, Nos. 2–3: 244 (1986).
50. J. H. Evans, *Nature*, **229**, No. 5: 284 (1971).
51. В. И. Щербак, М. И. Захарова, В. Н. Быков, *ВАНТ. Сер. Физика радиаци. поврежд. и радиаци. матер.*, **3**, № 1: 61 (1976).
52. V. K. Sikka and J. Motteff, *J. Appl. Phys.*, **43**, No. 12: 4942 (1972).
53. F. W. Wiffen, *J. Nucl. Mater.*, **67**, No. 1/2: 119 (1977).
54. F. W. Wiffen, *Proc. Int. Conf. 'Radiation Induced Voids in Metals' (Jun. 9–11, 1971)* (Albany, Oak Ridge: 1972), p. 386.
55. J. L. Brimhall and G. I. Kulcinski, *Radiat. Eff.*, **20**, No. 1: 25 (1973).
56. B. A. Loomis, S. B. Gerber, and A. Taylor, *J. Nucl. Mater.*, **68**, No. 1: 19 (1977).
57. В. В. Брык, В. Н. Воеводин, В. Ф. Зеленский, *ВАНТ. Сер. Физика радиаци.*

- поврежд. и радиац. матер.*, **6**, № 1: 33 (1981).
58. G. L. Kulcinski, J. L. Brimhall, and H. E. Kissinger, *J. Nucl. Mater.*, **40**, No. 2: 166 (1971).
  59. D. J. Mazey, S. Francis, and J. A. Hudson, *J. Nucl. Mater.*, **47**, No. 2: 137 (1973).
  60. P. Fratzl, S. Klaumunzer, M. Rammensee, and G. Vogl, *Europhys. Lett.*, **11**, No. 6: 547.
  61. S. B. Fisher and K. R. Williams, *Radiat. Eff.*, **32**, Nos. 1–2: 123 (1977).
  62. L. J. Chen and A. J. Ardell, *J. Nucl. Mater.*, **75**, No. 1: 177 (1978).
  63. N. M. Ghoniem, D. Walgraef, and S. J. Zinkle, *J. Comput.-Aided Mater. Des.*, **8**: 1 (2002).
  64. В. Ф. Зеленский, И. М. Неклюдов, Т. П. Черняева, *Радиационные дефекты и набухание металлов* (Киев: Наукова думка: 1988).
  65. В. И. Сугаков, *ВАНТ. Сер. Физика радиац. поврежд. и радиац. матер.*, **16**, № 2: 71 (1981).
  66. V. N. Rudko and V. I. Sugakov, *phys. status solidi (b)*, **126**, No. 2: 703 (1984).
  67. K. Hiraga, *Philos. Mag.*, **27**, No. 6: 1301 (1973).
  68. P. Jung and K. Trenginger, *Acta Metall.*, **22**, No. 8: 937 (1974).
  69. R. W. Cahn and P. Haasen, *Physical Metallurgy* (Amsterdam: North-Holland: 1996).
  70. K. Y. Liou, H. V. Smith, Jr., P. Wilkes, and G. L. Kulcinski, *J. Nucl. Mater.*, **83**, No. 2: 3352 (1979).
  71. B. L. Eyre and J. H. Evans, *The Symposium on Effects of Radiation on Substructure and Mechanical Properties of Metals and Alloys (Los Angeles, CA, 26–28 June 1972)* (Tallahassee, Florida: ASTM: 1973), p. 184.
  72. J. L. Brimhall and G. L. Kulcinski, *Radiat. Eff.*, **20**, Nos. 1–2: 25 (1973).
  73. B. L. Eyre and A. F. Bartlett, *J. Nucl. Mater.*, **47**, No. 2: 143 (1973).
  74. J. H. Evans, *Scr. Metall.*, **10**, No. 6: 561 (1976).
  75. V. N. Kuzovkov, E. A. Kotomin, G. Zvejnieks, K. D. Li, and L. M. Wang, *Advanced in Materials Science Research* (New York: Nova Science Publ. Inc.: 2011), vol. 2, p. 191.
  76. J. L. Brimhall and W. P. Simonen, *J. Nucl. Mater.*, **52**, No. 2: 323 (1974).
  77. J. F. Stubbins, *Heavy Ion Induced Radiation Damage and Void Formation in Molybdenum and Its Alloys* (PhD Thesis) (Cincinnati: University of Cincinnati: 1975).
  78. V. K. Sikka and J. Motteff, *J. Nucl. Mater.*, **54**, No. 2: 325 (1974).
  79. H. Nakajima, S. Yoshida, Y. Kohno, and H. Matsui, *J. Nucl. Mater.*, **191–194**, part B: 952 (1992).
  80. B. A. Loomis and S. B. Gerber, *J. Nucl. Mater.*, **102**, Nos. 1–2: 154 (1981).
  81. В. И. Щербак, *ВАНТ. Сер. Физика радиац. поврежд. и радиац. матер.*, **6**, вып. 3: 27 (1979).
  82. M. K. Miller, R. E. Stoller, and K. F. Russell, *J. Nucl. Mater.*, **230**, Nos. 2–3: 219 (1996).
  83. В. В. Брык, *ВАНТ. Сер. Физика радиац. поврежд. и радиац. матер.*, **77**, № 2: 97 (2000).
  84. J. E. Harbottle, *Philos. Mag.*, **27**, No. 1: 147 (1973).
  85. В. П. Колотушкин, А. А. Парфенов, *Металлы*, № 2: 1 (2010).
  86. В. В. Брык, *ВАНТ. Сер. Физика радиац. поврежд. и радиац. матер.*, **82**, № 6: 165 (2002).

87. A. M. Stoneham, *Proc. of an Inter. Conf. 'Fundamental Aspects of Radiation Damages in Metals' (Oct. 6–10, 1975, Gatlinburg, Tennessee, USA)* (ERDA-CONF-751006P1: 1975), vol. 2, p. 1221–1235.
88. В. И. Сугаков, П. А. Селищев, *Физ. твердого тела*, **28**, вып. 10: 2921 (1986).
89. Г. П. Гайдар, А. П. Долголенко, П. Г. Литовченко, *ВАНТ. Сер. Физика радиац. поврежд. и радиац. матер.*, **94**, № 2–4: 263 (2009).
90. K. Mallen and R. Bullough, *Proc. of European Conf. 'Voids Formed by Irradiation of Reactor Materials' (Mar. 24–25, 1971, Reading Univ.)* (London: British Nuclear Energy Society: 1971), p. 323.
91. R. Chang, *Scr. Metall.*, **10**, No. 9: 861 (1976).
92. R. Chang, *Scr. Metall.*, **10**, No. 7: 611 (1976).
93. W. Flocken and J. R. Hardy, *Phys. Rev.*, **177**, No. 1: 1054 (1986).
94. A. T. Winter, *Scr. Metall.*, **7**, No. 1: 49 (1973).
95. G. Martin, *J. Phys. Colloques*, **38**, No. C7: C7-419–C7-429 (1977).
96. Л. А. Максимов, А. И. Рязанов, *Физ. мет. металловед.*, **41**, вып. 2: 284 (1976).
97. A. J. E. Foreman, *UK Atomic Energy Authority Harwell Report No. AERE-R-7135* (1972).
98. A. A. Lucas, *Phys. Lett. A*, **41**, No. 4: 375 (1972).
99. A. A. Lucas, *Phys. Rev. B*, **7**, No. 8: 3527 (1973).
100. F. V. Nolfi, *J. Appl. Phys.*, **47**, No. 1: 24 (1976).
101. L. M. Brown, *Scr. Metall.*, **6**, No. 5: 387 (1972).
102. A. M. Stoneham, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **1**, No. 6: 778 (1971).
103. J. H. Evans, *J. Nucl. Mater.*, **119**, Nos. 2–3: 180 (1983).
104. С. Н. Woo and W. J. Frank, *J. Nucl. Mater.*, **137**, No. 1: 7 (1985).
105. В. В. Красильников, В. Ф. Клепиков, С. Е. Савотченко, А. А. Пархоменко, *ВАНТ. Сер. Физика радиац. поврежд. и радиац. матер.*, **88**, № 5: 26 (2005).
106. K. Krishan, *Radiat. Eff.*, **66**, Nos. 3–4: 121 (1982).
107. D. Walgraef and N. M. Ghoiem, *Phys. Rev. B*, **67**, No. 6: 064103 (2003).
108. Ю. В. Конобеев, *Тр. конф. 'Реакторное материаловедение' (29 мая–1 июня 1978)* (Москва: ИНТИИАИ: 1978), т. 1, с. 296.
109. Hui-Chia Yu and Wei Lu, *Acta Mater.*, **53**, No. 6: 1799 (2005).
110. M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **45**: 1443 (1978).
111. Ю. В. Конобеев, *Физ. твердого тела*, **20**, вып. 5: 1560 (1978).
112. K. C. Russell, *Acta Metall.*, **19**, No. 8: 753 (1971).
113. G. Martin, *Phys. Rev. B*, **21**, No. 6: 2122 (1980).
114. С. Abromeit and G. Martin, *Solid State Phenomena*, **3–4**: 321 (1991).
115. В. Ф. Елесин, А. И. Подливаев, *Физ. мет. металловед.*, **81**, № 5: 27 (1996).
116. В. Ф. Елесин, *Письма в ЖЭТФ*, **59**, вып. 7: 451 (1984).
117. В. И. Емельянов, И. М. Панин, *Физ. твердого тела*, **39**, № 11: 2029 (1997).
118. В. И. Емельянов, И. Ф. Уварова, *Металлофизика*, **11**, № 5: 101 (1989).
119. Ф. Х. Мирзоев, *Современные лазерно-информационные и лазерные технологии* (Шатура: Интерконтакт Наука: 2005), с. 62.
120. В. Л. Орлов, А. В. Орлов, *Ползуновский вестник*, № 4-1: 136 (2005).
121. А. В. Орлов, *Научная сессия МИФИ*, **14**: 161 (2003).
122. В. В. Михайловский, В. И. Сугаков, О. Н. Шевцова, П. Г. Литовченко, А. Я. Карпенко, Г. А. Вихлий, *ВАНТ. Сер. Физика радиац. поврежд. и радиац. матер.*, **90**, № 2: 55 (2007).
123. П. А. Селищев, *Самоорганизация в радиационной физике* (Киев: Аспект-

- Полиграф: 2004).
124. В. И. Сугаков, *О сверхрешетках плотности дефектов в облучаемых кристаллах* (Киев: 1984) (Препринт/АН УССР. Институт теоретической физики. ИТФ-84-70).
  125. П. А. Селищев, В. И. Сугаков, *Физ. твердого тела*, **30**, № 9: 2611 (1998).
  126. П. А. Селищев, *Физ. и техн. полупроводников*, **35**, вып. 1: 11 (2001).
  127. В. В. Михайловский, К. С. Расселл, В. И. Сугаков, *Физ. твердого тела*, **42**, вып. 3: 471 (2000).
  128. М. А. Кривоглаз, *Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах* (Киев: Наукова думка: 1983).
  129. Г. Лейбфрид, Н. Бройер, *Точечные дефекты в металлах* (Москва: Мир: 1981).
  130. П. О. Селищев, Д. В. Щур, *Вісник Київського університету. Сер. фізико-математичних наук*, **1**, № 2: 505 (1999).