

ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-03-05U

О.С. Захар'яш\*, Б.В. Гнатів\*, П.А. Глушак, М.В. Токарчук

АНАЛІЗ ДЕЯКИХ МЕХАНІЗМІВ  
РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНОЇ ДИФУЗІЇ АТОМІВ У  
ПРОЦЕСАХ САМОПРОМІНЕННЯ ЛПВМ

\*Національний університет "Львівська політехніка", 79013 Львів,  
вул. С.Бандери 12

УДК: 532; 533; 533.9:530.182; 536.75; 536-12.01.

PACS: 05.60.+w, 05.70.Ln, 05.20.Dd, 52.25.Dg, 52.25.Fi

**Аналіз деяких механізмів радіаційно-стимульованої дифузії атомів у процесах самопромінення ЛПВМ**

О.С. Захар'яш, Б.В. Гнатів, П.А. Глушак, М.В. Токарчук

**Анотація.** Досліджено радіаційно-стимульовану дифузію атомів в області теплових клинів, які виникають в ЛПВМ внаслідок  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -самопромінення. Проаналізовано деякі механізми радіаційно-стимульованої дифузії атомів в ЛПВМ.

**An analysis of some mechanisms of the radiation-boostered diffusion of atoms in the LFCM self-irradiation processes.**

O.S. Zachar'yash, B.V. Hnativ, P.A. Hlushak, M.V. Tokarchuk

**Abstract.** The radiation-boostered diffusion of atoms in the regions of the thermal wedges, which arise in LFCM as a result of  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -self irradiation, is investigated. Some mechanisms of the radiation-boostered diffusion of atoms in LFCM are analyzed.

Подається в Проблеми Чорнобиля  
Submitted to Problems of Chernobyl



## 1. Вступ

За хімічною структурою лавоподібні паливовмісні маси (ЛПВМ) близькі до ситалового скла ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ). Вони є гетерогенними твердими розчинами, які представляють собою силікатну склоподібну матрицю з різного типу включеннями [1]. Під дією самоопромінення структура ЛПВМ постійно змінюється. Кількісний розрахунок ступеня радіаційних пошкоджень ЛПВМ, зумовлених двома основними фізичними механізмами (за рахунок  $\alpha$ -частинок та важких ядер віддачі  $\alpha$ -випромінювачів), був проведений в [2]. Показано, що вклад ядер віддачі в дефектоутворення є визначальним і практично вся енергія ядер віддачі витрачається на забезпечення атомних зміщень. Значна частина початкової енергії  $\alpha$ -частинок витрачається на електронні збудження, які можуть зумовлювати помітні зміни хімічних, фізичних та структурних властивостей матеріалу. Наслідком електронних збуджень може бути розрив хімічних зв'язків, зміна валентних станів ґратки, явні зміни електронної густини станів. Постійне підживлення ЛПВМ енергією внаслідок внутрішнього  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -самоопромінення може бути важливим фактором підтримки метастабільного стану склоподібних ЛПВМ [3]. У процесі самоопромінення аморфна система самоорганізується через структурні зміни, утворення і зникнення дефектів. Такий динамічний баланс може уповільнити глобальне руйнування ЛПВМ. З точки зору нерівноважної термодинаміки такі процеси характеризуються обміном енергії та переходом в один із енергетично вигідних станів із досить великими часами релаксації. Надлишок енергії може вивільнятися через рух пор (доступна пористість від 2% до 10%), пилоутворення та розтріскування поверхні. З цієї точки зору одним із важливих завдань є дослідження радіаційно-стимулюючих дифузійних процесів радіонуклідів в ЛПВМ.

## 2. Рівняння дифузії домішок в тепловому клині

У роботі [3] проводились дослідження теплових клинів в ЛПВМ внаслідок  $\alpha$ -розпадів ядер плутонію та америцію. Теплові клини розмірами 20-30 нм формуються  $\alpha$ -частинками та ядрами віддачі і пікові значення локальної температури клину значно перевищують температуру плавлення як в чорній, так і коричневій ЛПВМ. Тобто, якщо середня  $\alpha$ -активність в ЛПВМ становить  $10^7$ - $10^8$  Бк, то щосекунди ми маємо утворення  $\approx 10^7$  теплових клинів, які за концентрацією Праймака [4, 5] є причиною постійних фазових переходів з

утворенням як сильнонервпорядкованих кристалічних областей, так і аморфних областей, які знову ж таки можуть зазнавати радіаційного впливу, локального розплавлення, кристалізації, аморфізації. Очевидно поширення, перекривання областей теплових клинів в ЛПВМ впливає на молекулярно-ситові властивості, ріст пор, або заліковування, а також на електричні, магнітні властивості. В розплавленій області теплового клину протягом  $10^{-12}$  –  $10^{-11}$  секунд, які охоплюють  $10^3$  –  $10^4$  атомів кремній - кисневої сітки з можливим вмістом атомів урану, плутонію, цезію, стронцію, всього сімейства лантанодів можуть утворюватися металічні аморфні, кристалічні сполуки із специфічними електричними, магнітними властивостями. Однак, знову ж таки внаслідок  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -самоопромінення вони будуть знову руйнуватися і знову утворюватися, постійно змінюючи пористість ЛПВМ внаслідок руху радіаційних дефектів. В результаті цього постійно виникають радіаційно-стимулюючі дифузійні процеси переносу атомів, іонів ЛПВМ. Для досліджень кінетики утворення нових фаз в ЛПВМ важливо дослідити дифузійні процеси домішок, зокрема атомів урану, плутонію, лантанодів в області теплового клину кремній – кисневої сітки. Такі процеси можна описувати за допомогою рівнянь переносу [6]:

$$\frac{\partial}{\partial t} c(\vec{r}, t) = N \int (n(\vec{r}, \vec{r}', t) - c(\vec{r}', t)) d\vec{r}' \quad (1)$$

де  $n(\vec{r}, \vec{r}', t)$  – локальна функція концентрацій домішок в тепловому клині,  $c(\vec{r}, t)$  – усереднене значення концентрації домішок,  $N$  – число теплових клинів, що виникають за одиницю часу в одиниці об'єму. Подібні рівняння використовувались в роботах [7] для одномірного випадку. Для визначення  $n(\vec{r}, \vec{r}', t)$  використаємо рівняння дифузії в області теплового клину:

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, \vec{r}', t) = \frac{\partial}{\partial r} \left( D_a(\vec{r}, \vec{r}', t) \frac{\partial}{\partial r} n(\vec{r}, \vec{r}', t) \right), \quad (2)$$

де  $D_a(\vec{r}, \vec{r}', t)$  – коефіцієнт дифузії домішкових атомів в тепловому клині, який визначається за формулою:

$$D_a(\vec{r}, \vec{r}', t) = D_{a0} e^{-E_a/kT(\vec{r}, \vec{r}', t)}, \quad (3)$$

$$T(\vec{r}, \vec{r}', t) = T_0 + \frac{Q}{(4\pi)^{3/2} cd(D_T t)^{3/2}} \exp\{- (r - r')^2 / 4D_T t\}, \quad (4)$$

де  $Q$  – кількість енергії виділеної в тепловому клині,  $c$  – питома теплоємність,  $d$  – густина,  $D_T$  – коефіцієнт термічної дифузії ЛПВМ,

$E_a$  – енергія активації дифузійних процесів. Система рівнянь (1)–(4) описує нелінійні процеси радіаційно-стимульованої дифузії домішкових атомів в тепловому клині. Ми провели числові розрахунки просторово-часової залежності значення  $D/D_{a0}$  від величини енергії, що виділяється у тепловому клині  $Q$ , результати яких представлені на рис.1-4. Як бачимо із рисунків для чорної та коричневої ЛПВМ, коефіцієнти радіаційно-стимульованої дифузії в залежності від енергії активації та енергії  $Q$ , яка надається локально  $\alpha$  - частинкою та ядром віддачі при  $\alpha$  - розпаді ізотопів плутонію, америцію, кюрію в області максимуму температур теплового клину також мають максимальне значення. Характерна просторово-часова залежність  $D/D_{a0}$  локалізована в області  $100\text{Å}$  (10 нм) і часовому інтервалі  $2 \cdot 10^{-12}$  с відповідає характерним змінам у теплових клинах (рис.5) [3], які мають локалізацію аж до 20-30 нм.

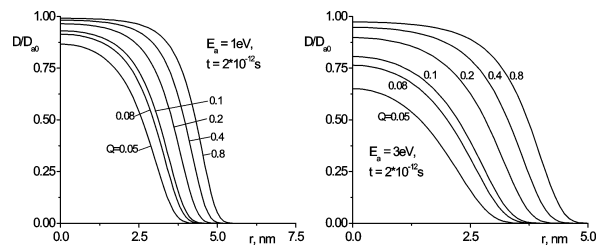


Рис. 1. Радіаційно-стимульована дифузія для чорної кераміки

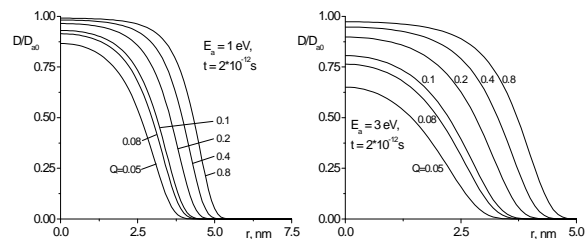


Рис. 2. Радіаційно-стимульована дифузія для коричневої кераміки

Важливо відзначити, що у часовому інтервалі до  $2 \cdot 10^{-12}$  с спостерігається швидка дифузія частинок за рахунок локального розплаву

в області теплового клину до значень 10 нм, після яких, очевидно, включаються інші механізми дифузії частинок. Представлені на рис.1-4 залежності перебувають в доброму якісному узгодженні з можливими механізмами радіаційно-стимульованої дифузії. Сказане у першу чергу стосується залежності значення  $D/D_{a0}$  від величини енергії, що виділяється у тепловому клині  $Q$ . Однак, важко сказати, виходячи з наведених графіків, чи дифузійні процеси прискорюються відповідними механізмами на всьому шляху гальмування високоенергетичної частинки, чи основні "події" відбуваються в момент повної зупинки  $\alpha$ -частинки.

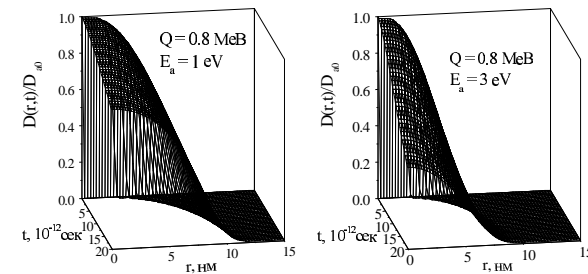


Рис. 3. Просторово-часова залежність радіаційно-стимульованої дифузії в області сферичного теплового клину для чорної кераміки ЛПВМ.

Отримані у попередній нашій публікації [3] результати свідчать про те, що при певних співвідношеннях між енергією частинок та теплофізичними характеристиками матеріалу в області теплового клину можливе локальне проплавлення речовини. У зв'язку з цим біля місця повної зупинки іонізованої частинки виникатиме значна кількість вакансій, що зумовить інтенсивний обмін речовиною ЛПВМ між областями, що безпосередньо прилягають до клина. При цьому,

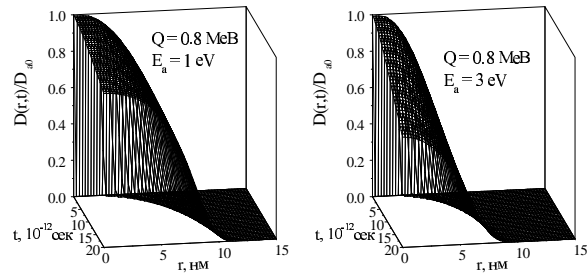


Рис. 4. Просторово-часова залежність радіаційно-стимульованої дифузії в області сферичного теплового клину для коричневої кераміки ЛПВМ.

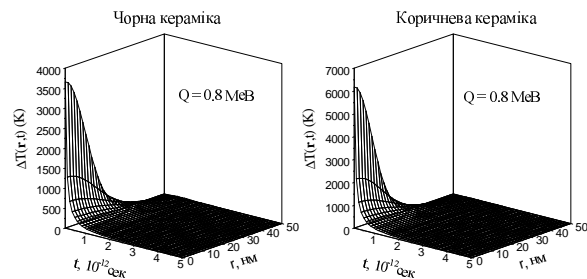


Рис. 5. Просторово-часова залежність приросту температури в сферичних теплових клинах для чорної та коричневої керамік ЛПВМ.

за дуже коротких часів існування рідкої фази може порушуватися характерне співвідношення

$$\left(\frac{\partial C_s}{\partial x}\right)_{x=x^*} \approx \frac{dC_s^*}{dx^*}, \quad (5)$$

яке виконується в ситуації, коли дифузія не змінює суттєвим чином градієнт концентрації у твердій фазі на поверхні розділу рідина - тверда фаза. Тут  $x^*$  - відстань до поверхні розділу рідкої і твердої фаз. Така фізична ситуація може бути реалізована у тому випадку, коли тривале існування розплаву і твердої фази характеризується близьким до рівноважного станом. У цьому випадку можна отримати вираз для розрахунку перерозподілу домішки при твердненні матеріалу:

$$C_s^* = kC_0 \left(1 - \frac{f_s}{1 + D_s k / RL}\right)^{k-1},$$

де  $D_s$  - коефіцієнт дифузії домішок у твердій фазі при температурі плавлення;  $L$  - лінійний розмір (довжина) області матеріалу в межах якого повністю зникає стрибкоподібна зміна його характеристик;  $C_s^*$  - концентрація домішок у твердій фазі ЛПВМ. Тут  $R$  - швидкість переміщення поверхні розділу;  $k$  - коефіцієнт перерозподілу (сегрегації) домішки;  $f_s$  - вагова частка твердої фази, яка розраховується з рівняння, що виражає правило рівноважного важеля

$$C_s f_s + C_l f_l = C_0,$$

де  $f_s$  і  $f_l$  - вагові частки твердої і рідкої фаз,  $C_0$  - початкова концентрація розплаву,  $C_s$  - рівноважна концентрація твердої фази,  $C_l$  - рівноважна концентрація рідкої фази. Розвиток фізичних процесів у матеріалах ЛПВМ при наявності теплових клинів має вибуховий характер. При цьому дифузія розчинених компонент в твердій фазі може суттєвим чином змінити їх розподіл. Тобто, маємо ситуацію, коли інтенсивні потоки вакансій і компонент продовжують існувати на протязі часу, що значно перевищує час існування теплового клину. На нашу думку, більш детальний фізико-хімічний аналіз еволюції дифузійних процесів на відстанях понад 10-15 нм і більше від точки локалізації теплового клину повинен базуватися на основі підходів, аналогічних тим, якими описуються процеси загартування. При такому підході до інтерпретації та аналізу фізичних процесів в ЛПВМ стає зрозумілим факт постійної часової еволюції фізичних характеристик матеріалу. Адже такий погляд на наслідки існування теплових клинів в ЛПВМ передбачає фіксацію у твердій фазі складу рідчини, що

збагачена розчиненими компонентами, що в свою чергу є причиною зростання різниці хімічних потенціалів сусідніх областей матеріалу. У такій твердофазній матриці на дифузію дуже суттєво впливають міжзеренні границі полікристалічних і аморфізованих областей матеріалу ЛПВМ, і які є збагачені вакансіями. Очевидно, врахування вказаних механізмів і фізичних факторів дасть змогу виявити ряд ефектів в просторово-часових областях, що не відображені на графіках.

У цьому напрямку необхідно відзначити роботу [7], у якій для випадку плавного розподілу домішок по об'єму матеріалу, з врахуванням, що  $D_a(\vec{r}, t)$  є різкою функцією координат, одержано вираз для коефіцієнта радіаційно-стимульованої дифузії:

$$\frac{D}{D_{a0}} = \frac{\pi^{3/2} \Gamma(2/3) N}{3D_T} \left( \frac{kQ}{E_a} \right)^{5/3}, \quad (6)$$

який залежить від кількості теплових клинів за одиницю часу, в одиниці об'єму, теплових характеристик ЛПВМ та  $E_a$ . Однак, даний вираз не враховує складні механізми радіаційно-стимульованої дифузії. У наступній частині розглянемо деякі модельні уявлення про механізми радіаційно-стимульованої дифузії, які можуть бути характерними для ЛПВМ.

### 3. Моделі радіаційно стимульованої дифузії

Моделні уявлення про радіаційно-стимульовану дифузію базуються на врахуванні зміни коефіцієнта дифузії внаслідок появи принципово нових механізмів міграції атомів, що зумовлені впливом радіації.

Особливості радіаційно-стимульованої дифузії (РСД) можна проілюструвати такими феноменологічними моделями.

Коефіцієнт дифузії домішкових атомів  $D(\vec{r})$  можна представити у вигляді суми

$$D(\vec{r}) = D_T + D^*(\vec{r}), \quad (7)$$

де  $D_T$  – описує дифузію на основі теплових механізмів,  $D^*(\vec{r})$  – складова коефіцієнта дифузії, підсилена радіаційними дефектами. Якщо позначити всі величини для власних атомів в структурі матеріалу індексом "i", останнє рівняння можна переписати у вигляді:

$$D_i(\vec{r}) = D_{i-T} + D_i^*(\vec{r}). \quad (8)$$

В припущенні, що в кожній точці коефіцієнт дифузії пропорційний локальній густині дефектів можемо записати:

$$\frac{D(\vec{r})}{D_T} = \frac{D_i(\vec{r})}{D_{i-T}}. \quad (9)$$

Позначивши коефіцієнт дифузії радіаційних дефектів  $D_d$ , отримуємо

$$D_i(\vec{r}) = n_d^*(\vec{r}) D_d. \quad (10)$$

Підставляючи (9) і (10) в (8), маємо

$$D(\vec{r}) = D_T + \frac{D_T}{D_{i-T}} n_d^*(\vec{r}) D_d. \quad (11)$$

В останніх рівняннях  $n_d^*(\vec{r})$  - розв'язок рівняння неперервності для густини дефектів:

$$\frac{\partial n_d^*}{\partial t} = D_d \frac{\partial^2 n_d^*}{\partial r^2} + G(\vec{r}) - \frac{n_d^*}{\tau_d}, \quad (12)$$

де  $\tau_d$  - час життя дефектів,  $G(\vec{r})$  – швидкість генерації дефектів, причому

$$G(\vec{r}) \sim I(\vec{r}) \sigma_d, \quad (13)$$

де  $I(\vec{r})$  - густина потоку бомбардуючих частинок,  $\sigma_d$  - переріз дефектоутворення.

Наведені міркування вказують, що при наявності радіаційної стимуляції температура, при якій стають суттєвими дифузійні процеси, може бути значно нижчою в порівнянні із звичайними умовами. В певній мірі це зниження температури може компенсуватися другим доданком в (11). Таким чином ефект РСД характеризується сильною залежністю від густини потоку  $I(\vec{r})$ .

Необхідно зауважити, що у випадку ЛПВМ наведені вище рівняння можуть характеризуватися сильною локальністю їх застосування, що зумовлено значною неоднорідністю матеріалу.

Для з'ясування температурної залежності  $D(\vec{r})$  у формулі (11) можна вважати, що

$$D_T \approx D_{i-T} \approx D_d.$$

Враховуючи, що

$$D_d = D_d^0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right), \quad (14)$$

$$\tau_d = \tau_d^0 \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right), \quad (15)$$

де  $E_0$  - енергія активації відпалу,  $E_d$ - енергія міграції дефекту. От-таточно з (11) отримуємо:

$$D(x) \approx D_d^0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \left[1 + I\sigma_d\tau_d^0 \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right)\right]. \quad (16)$$

З виразу (16) випливає, що при  $T \rightarrow \infty$  радіаційний приріст зникає. При  $T \rightarrow 0$  радіаційні дефекти не відпалюються, але й не спосте-рігатиметься рух дефектів, внаслідок прямування до нуля першого співмножника. Оптимальною з точки зору радіаційно-стимульованої дифузії є деяка проміжна область температур 500–800°C. Треба від-значити, що дифузія вакансійних домішок більшості твердих тіл від-бувається при температурах 1200-1500°C. Другий доданок в дужках (16) є набагато більшим за одиницю, якщо  $E_0 \approx E_d$ , то коефіцієнт дифузії  $D(r)$  не залежить від температури.

Постійне перебування речовини ЛПВМ під впливом зовнішньої радіації і самоопромінення зумовлює появу термофлуктуаційних процесів дефектоутворення і прискореної міграції атомів. Зарядже-на частинка, що викликає іонізацію середовища, майже всю свою енергію витрачає на взаємодію з електронною підсистемою. Релак-сація енергії, що передається від електронної підсистеми кристаліч-ній ґратці, при певних умовах може супроводжуватися локальним нагріванням речовини. Відповідно до відомих з літератури оцінок електрон-ґраткова релаксація в металах не викликає руйнування кристалічної структури.

У випадку ЛПВМ, де металічною структурою можуть характе-ризуватися лише певні ділянки, може спостерігатися інша картина, основний фізичний зміст якої полягає в утворенні дефектів вна-слідок  $\theta$  - спалаху, що є одним з різновидів вже згадуваних нами теплових клінів.

З врахуванням теплообміну між електронною і ядерною підсис-темами можна записати такі рівняння теплопровідності:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = K_e \Delta T_e - \alpha(T_e - T_L), \quad (17)$$

$$C_L \frac{\partial T_L}{\partial t} = K_L \Delta T_L - \alpha(T_e - T_L), \quad (18)$$

де  $C_e, C_L$  - відповідно електронна і ґраткова теплоємності,  $K_e, K_L$  - коефіцієнти електронної і ґраткової температуропровідності,  $\alpha$  - ко-ефіцієнт теплообміну між електронною і ґратковою підсистемами.

Для коефіцієнта  $\alpha$  при високих температурах справджується співвідношення

$$\alpha = \frac{\pi^2 m s^2 n}{6\tau_0 T_D}, \quad (19)$$

де  $m$  і  $n$  - маса і концентрація електронів,  $s$  - швидкість звуку,  $T_D$  - температура Дебая,  $\tau_0$ - час релаксації при  $T = T_D$ .

Кількісні оцінки вказують, що розігрів ґратки за рахунок тепло-обміну з електронами може досягати кількох сотень градусів. Таким чином  $\theta$  - спалахи виникають у зв'язку з безпосереднім нагрівом ґратки. При цьому макроскопічна температура речовини може не змінюватися, однак усереднені характеристики речовини відчувати-муть наявність  $\theta$  - спалахів.

В ситуації, коли об'єктом дослідження є неоднорідна сильно не-упорядкована маса ЛПВМ, розгляд елементарних актів виникнен-ня радіаційних ушкоджень і зміни коефіцієнта дифузії можна здій-снювати на основі двох різних підходів. В одному випадку розгля-дається поведінка окремого атома речовини, стан якого змінюється внаслідок радіації. Інший підхід передбачає врахування того факту, що дія випромінювання зумовлює збудження певного об'єму рече-вини, а утворення структурних порушень зумовлене колективними ефектами. При застосуванні моделі індивідуальних зіткнень необ-хідно враховувати, що в результаті взаємодії іонізуючої частинки з атомом, йому передається деяке значення енергії та імпульсу, які можуть виявитися достатніми для переходу атома в інше рівноваж-не положення, наприклад, в міжвузля. Реалізація такого механізму не забороняється термодинамічними міркуваннями і може суттєво змінювати умови перебігу дифузії в ЛПВМ. Доказом можливості іс-нування значних локальних відмінностей кінетичних параметрів в об'ємі матеріалу, що бомбардується високоенергетичними частинка-ми, є результати аналізу моделі локальних розігрівів [6]. Шляхом усе-реднення кінетичної енергії зміщених атомів за часом, що перевищує ефективний період коливань, визначалася ефективна температура. На рис.6 представлені ізотерми локального нагріву, що відповідають різним моментам часу.

Аналіз абсолютних значень локальних температур дає підстави для припущення можливості значних відмінностей значення  $D$  в дуже близько просторово розташованих областях матеріалу. Така си-туація, в свою чергу, зумовлює появу вторинних дифузійних потоків окремих атомів і областей речовини, що інтегрально може проявля-тися в різкому збільшенні коефіцієнта дифузії. Враховуючи реаль-

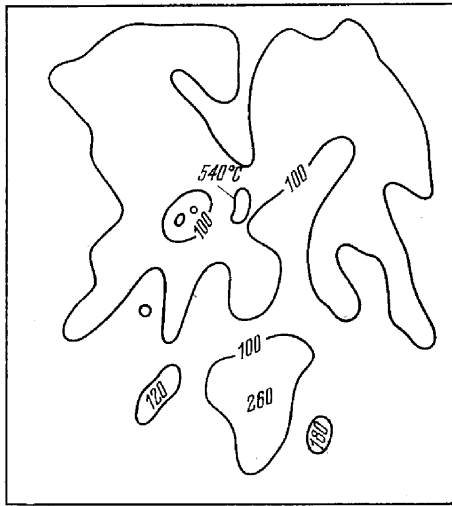


Рис. 6. Ізотерми локального нагріву.

ність описаної ситуації, для поглиблення уявлень про якісні і кількісні характеристики факторів, що впливають на прискорення дифузії в матеріалах, що перебувають під впливом опромінення, можна використати підходи, що застосовувалися авторами [8]. Зокрема розглянуто вплив електронного збудження на міграцію вакансії в Si. При цьому розглядалися всі можливі випадки локалізації електронних збуджень на різних групах еквівалентних зв'язків, що розміщені у дефектній області в рамках кластерної моделі. Після того як були виділені вихідні збуджені конфігурації, здійснювався підбір вигляду потенціального рельєфу для аналізу вакансійного перескоку, як функцію типу локалізованих в околі вакансії електронних збуджень. За аналогічною ідеологією були розглянуті релаксаційні механізми в нееквівалентних міжвузлях. Здійснені розрахунки дали підстави зробити ряд важливих висновків. Зокрема, точкові дефекти традиційно розглядаються як зміщені атоми з докорінною перебудовою хімічних зв'язків, що відповідають ідеальній ґратці. Однак, результати розрахунків дають підстави стверджувати, що структурні порушення існують із збереженням більшості зв'язків, що були характерними для неушкодженого матеріалу. При цьому відбувається зміна кутів між зв'язками і зміна довжини зв'язків між тими самими атомами. При цьому виникають так звані конфігурації порушених зв'язків,

що в квантовій хімії молекул трактуються як орієнтаційні дефекти. Метастабільні конфігурації порушених зв'язків можуть відігравати важливу роль при аналізі допорогових радіаційних ефектів в ЛПВМ. Детальне вивчення потенціального рельєфу при переході атома з вузла у міжвузля для ґратки Si вказало на можливість існування конфігурації порушених зв'язків, що відповідає метастабільним станам двох типів: для нерелаксованої системи і для системи, у якій відбулася певна релаксація після переходу атома А в область  $T_1$ . За умови адіабатичного переміщення система релаксує неперервно і в  $T_1$  - міжвузлі існує відносно глибокий мінімум на кривій потенціального рельєфу (7).

Аналіз, аналогічний вказаному, для випадку ЛПВМ при адекватному виборі потенціального рельєфу може дати відповідь на питання про те, котрий з механізмів радіаційно-стимульованої дифузії для даного матеріалу є найбільш важливий.

Як відомо [9–11] існує щонайменше три способи впливу радіації на процес дифузії:

- 1) Зміна внаслідок випромінювання густини дефектів, здатних дифундувати в об'ємі матеріалу.
- 2) Зміна внаслідок випромінювання ймовірності елементарного акту міграції атомів.
- 3) Зміна градієнту хімічного потенціалу (зумовлює дифузію, стимульовану полями).

Можливість вказаних шляхів впливу на процес дифузії за рахунок радіації впливає з аналізу загального дифузійного потоку:

$$I = -CD_m \nabla \mu, \quad (20)$$

де  $C$  – густина дефектів, що мають здатність дифундувати,  $D_m$  – коефіцієнт міграції,  $\mu$  – хімічний потенціал.

Оскільки в конкретному випадку розглядаються процеси, що відбуваються з речовиною внаслідок опромінення зарядженими частинками, що характеризуються широким спектром енергій, необхідно враховувати можливість інтегрального впливу на характер дифузійних процесів в ЛПВМ. Заряджені частинки з високою енергією втрачають свою енергію в середовищі головним чином шляхом іонізації і в деяких випадках можуть зумовити утворення неперервного іонізаційного хвоста або клину. При цьому іонізаційний хвіст внаслідок вибивання електронів залишає за собою колону додатних іонів, зумовлюючи сильне взаємне відштовхування. Таке взаємне відштовхування зумовлює *виштовхування деякої кількості додатних іонів*,



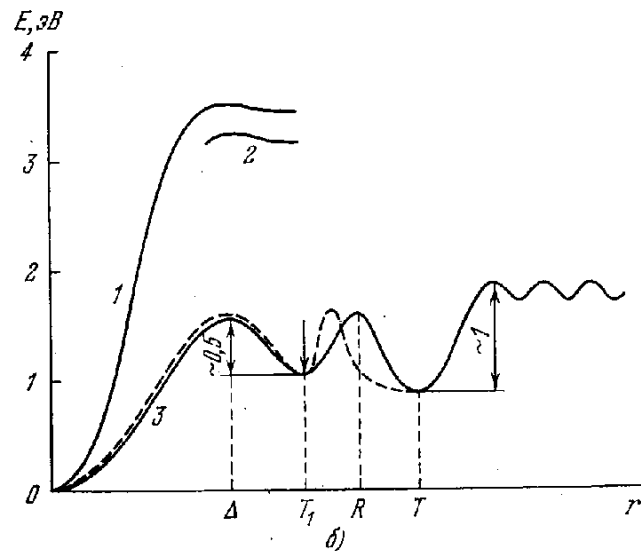
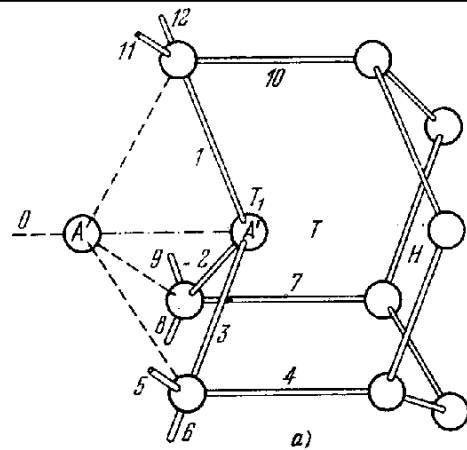


Рис. 7. а) Орієнтаційні дефекти. б) Потенціальний рельєф для зміщення атома в міжвузля: 1) без релаксації, 2) релаксація після неадіабатичного переходу атома в положення  $T_1$ , 3) адіабатичне зміщення атома.

внаслідок чого утворюється ушкоджена область – клин іонного вибуху. Однак, ми не будемо зупинятися на деталях даного процесу, а розглянемо ефекти, що супроводжуються зміною структури матеріалу. Такі процеси, на відміну від вищезгаданих, не вимагають наявності електропровідного середовища. В процесах, які ми розглядатимемо, основну увагу приділимо *зміні зарядового стану існуючих дефектів і дефектних комплексів*. Дана обставина може викликати *дисоціацію цих комплексів, а також дифузійний перенос раніше зв'язаного дефекту*. З іншого боку, іонізація може викликати перерозподіл дефектів, включаючи дифузію домішок в об'єм зразка з його поверхні, шляхом іонізаційно прискореної дифузії.

Серед цілого ряду механізмів прискореної дифузії найбільш важливими є такі:

1. Механізм нормальної іонізаційно-прискореної дифузії.
2. Механізм з виділенням енергії (механізм Бургуена).
3. Механізм віддачі.

Нормальна іонізаційно-прискорена дифузія відбувається тоді, коли потенціальна енергія відповідного зарядового стану характеризується тим, що положення мінімуму одного зарядового стану співпадає з положенням максимуму іншого зарядового стану. В цьому випадку іонізація зумовлює перехід дефекту із відносно нерухомого зарядового стану в більш рухливий стан, що сприяє дифузії. В обидвох зарядових станах нормальна іонізаційно-прискорена дифузія відбувається шляхом *термічно активованого процесу*.

Інші механізми прискореної дифузії *нетермічні*.

Без втрати загального характеру змісту міркувань можна прийняти, що зарядовий стан  $B$  має на один електрон більше, ніж зарядовий стан  $S$ .

Якщо елемент, який дифундує має рівень в забороненій зоні, то його зарядовий стан  $S$  може змінитися на зарядовий стан  $B$  і навпаки, шляхом захоплення електрона  $e^-$  з швидкістю захоплення  $k_e$ , шляхом випускання електрона з швидкістю генерації  $g_e$ , шляхом захоплення дірки  $e^+$  з швидкістю  $k_h$  або шляхом випускання дірки з швидкістю генерації  $g_h$ , що відтворено у рівняннях:



Ймовірність  $Q$  за одиницю часу перейти з іонізованого стану  $B$  в  $S$  і ймовірність  $R$  за одиницю часу перейти з  $S$  у  $B$  описуються такими рівняннями:

$$Q = k_h + g_e, \quad (23)$$

$$R = k_e + g_h. \quad (24)$$

Для звичайних механізмів швидкості захоплення і генерації можна записати так:

$$k_e = \sigma^n v_n n, \quad (25)$$

$$k_h = \sigma^p v_p p, \quad (26)$$

$$g_e = \sigma^n v_n N_c \exp[-(E_c - E_T)/kT], \quad (27)$$

$$g_h = \sigma^p v_p N_V \exp[-(E_T - E_V)/kT], \quad (28)$$

$\sigma^e$  і  $\sigma^h$  – перерізи захоплення електронів і дірок,  $v_n$ ,  $v_p$  – швидкості,  $N_C$ ,  $N_V$  – густини станів в зоні провідності і в валентній зоні відповідно. Концентрація в каналі  $S$  і концентрація в каналі  $B$  описуються рівняннями:

$$\frac{ds}{dt} = D_s \frac{\partial^2 s}{\partial r^2} - R s + Q b, \quad (29)$$

$$\frac{db}{dt} = D_b \frac{\partial^2 b}{\partial r^2} + R s - Q b. \quad (30)$$

За винятком випадку  $R s = Q b$  дані рівняння описують дифузію, що відрізняється від законів Фіка. Якщо обидва канали перебувають в тепловій рівновазі ( $R s = Q b$ ), то в рівнянні дифузії Фіка використовується однаковий ефективний коефіцієнт дифузії  $D_e$  незалежно від того, чи ми розглядаємо один канал чи обидва одночасно:

$$\frac{ds}{dt} = D_s \frac{\partial^2 s}{\partial r^2}, \quad (31)$$

$$D_e = \frac{D_s Q + D_b R}{Q + R}. \quad (32)$$

Механізм Бургуена залежить від потенціальної енергії в двох каналах, яка повинна бути різною за характером. Перенос маси за механізмом Бургуена відбувається шляхом послідовного обміну зарядовими станами між системами  $S$  і  $B$  без будь-якого термічно активованого процесу.

Для механізму Бургуена дифузійні рівняння є складнішими. У випадку точної локальної рівноваги симетризований коефіцієнт дифузії  $D_e$  входить в такі рівняння:

$$\frac{ds}{dt} = D_s \frac{\partial^2 s}{\partial r^2}, \quad (33)$$

$$D_e = \frac{(D_s + D_R)Q + (D_b + D_Q)R}{Q + R}, \quad (34)$$

$$D_R = \frac{R a^2}{8}, \quad (35)$$

$$D_Q = \frac{Q a^2}{8}, \quad (36)$$

$a$  – довжина дифузійного стрибка.

Локальне виділення енергії також прискорює дифузію. Великі значення перерізу захоплення відповідають захопленню електронів і дірок на збудженні стани з гігантською орбітою. Потім вони повертаються у незбуджений стан і випускають каскад фононів, тобто відбувається нагрівання.

Існує ще один механізм прискореної дифузії – прямі зіткнення частинок з високою енергією з дифундуючим дефектом:

$$\frac{ds}{dt} = \text{div} [D \text{grad } s - (K s / \beta)], \quad (37)$$

$\beta$  – коефіцієнт тертя,  $K$  – дрейфова сила.

Описаний механізм прискореної дифузії визначається потенціальною енергією у двох каналах  $S$  і  $B$ . Для його здійснення необхідно, щоб мінімум потенціальної енергії в системі  $B$  відповідав положенню максимуму в системі  $S$  і навпаки (Рис. 8).

В такому випадку перенос маси в рамках даного механізму здійснюється шляхом послідовного обміну зарядовими станами між системами  $S$  і  $B$  без існування термічно активованого процесу. Тобто, якщо будь-який дефект виявився в зарядовому стані  $S$  у певному положенні  $r$ , то зміна його зарядового стану зумовлює його перехід в зарядовий стан  $B$ , де він виявляється у точці максимуму потенціальної енергії і може релаксувати в положення із мінімальною

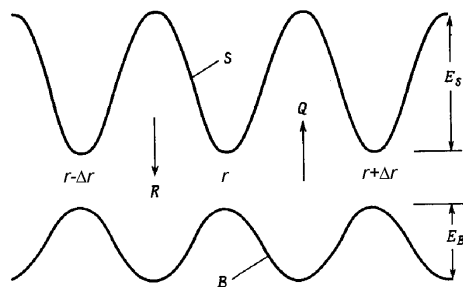


Рис. 8. Залежність потенціальної енергії від відстані в ґратці у двох каналах  $S$  і  $B$ .

енергією. Наступна зміна зарядового стану на  $S$  зумовить черговий перехід дефекту в положення з максимумом енергії і може “зкотитися” в положення  $r + \Delta r$ . Таким чином, внаслідок циклу переходів з зарядового стану  $S$  в  $B$  і назад в  $S$ , дефект переміщується з мінімуму потенціальної енергії, що розташований у положенні  $r$ , в мінімум потенціальної енергії, що розташований у положенні  $r + \Delta r$ . Необхідно зауважити, що описані переміщення дефектів в реальній матриці ЛПВМ можуть мати певні області зіткання. При цьому можуть виникати механічні напруження, що перевищують межі пружної деформації, і як наслідок, руйнування матеріалу.

## Література

1. Пазухин Э.М. Лавообразные топливосодержащие массы 4-го блока Чернобыльской АЭС: топография, физико-химические свойства, сценарий образования // Радиохимия. – 1994. – Т. 36, вып. 2. – С. 97-142.
2. Baryakhtar V., Gonchar V., Zhidkov A., Zhydkov V. Radiation damages and self-sputtering of high-radioactive dielectrics: spontaneous emission of submicronic dust particles // Condens. Matter Phys. – 2002 – v.5, N 3(31). – P. 449-471. Радиационные повреждения в лавообразных топливосодержащих материалах объекта “Укрытие” / Барьяхтар В.Г., Гончар В.В., Жидков А.В., Ключников А.А. – Чернобыль, 1998. – 18 с. – (Препр. / НАН Украины. МН-ТЦ “Укрытие”; 98-12).
3. Юхновський І.Р., Глушак П.А., Захар’яш О.С., Токарчук М.В. Моделювання процесів вакансійного розбухання, міграції водню

й гелію в лавоподібних паливовмісних матеріалах (ЛПВМ). Теплові клини. // Проблеми Чорнобиля., 2002, вип. 11 с.12-21.

4. Primak W. // Phys.Rev., 1954, v.95, p.837
5. Primak W. // Phys.Rev., 1955, v.98, p.1854
6. Динс Дж., Винъярд Дж. Радиационные эффекты в твердых телах. – М.: ИЛ, 1960.
7. Ленченко В.М., Пугачева Т.С. К теории активации диффузии в твердых телах под действием ядерных излучений. Радиационные эффекты в твердых телах.- Ташкент, АН УССР, 1963, с.78-82.
8. Тележкин В.А., Толпыго К.Б. В кн.: Тез. Постоянного семинара по моделированию радиационных и других дефектов в кристаллах. – Кривой Рог, 1977.
9. Kimerling L.C. // IEEE Trans. Nucl.Sci., 1976, N 5, 23p.
10. Ellis D.E., Painter G.S. // Phys Rev., 1970, v.2, p.2887.
11. Watkins G.D. Radiation Effects in Semiconductors. (Ed. Corbett J.W., Watkins G.D.) N-Y.,1971 p.301.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Олександр Сергійович Захар'яш  
Богдан Васильович Гнатів  
Петро Андрійович Глушак  
Михайло Васильович Токарчук

АНАЛІЗ ДЕЯКИХ МЕХАНІЗМІВ РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНОЇ  
ДИФУЗІЇ АТОМІВ У ПРОЦЕСАХ САМОПРОМІНЕННЯ ЛПВМ

Роботу отримано 3 квітня 2003 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені