

8. Тимощенко В. И., Львов В. И. Автомодельный разлет не полностью понижанной лазерной плазмы // ЖТФ.— 1980. — Т. 50, № 5.
9. Волчинская М. И., Ибраев Р. А., Мажукин В. И., Бестрякова Ж. А. Численное моделирование двумерного осесимметричного плазменного факела.— М., 1982.— (Препр./АН СССР, ИИМ; № 88).
10. Добкин А. В., Малявина Т. Б., Немчинов И. В. Квазистационарное сферически-симметричное течение интенсивно излучающей плазмы, нагреваемой лазерным излучением // ПМТФ.— 1988.— № 1.
11. Pert C. J. Models of the laser-plasma ablation. Pt 2. Steady-state theory: self-regulation flow // J. Plasma Phys.— 1986.— V. 36, N 3.
12. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений.— М.: Наука, 1966.
13. Седов Л. И. Методы подобия и размерности в механике.— М.: Наука, 1988.
14. Райзер Ю. П. Физика газового разряда.— М.: Наука, 1987.

г. Москва

Поступила 26/III 1990 г.,
в окончательном варианте — 19/IX 1990 г.

УДК 621.315.592

В. В. Гришаев

МЕХАНИЗМ ПОДПОРОГОВОГО ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОННО-ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

В [1] показано, что взаимодействие пучка релятивистских электронов с порошковой смесью ферритообразующих оксидов характеризуется созданием в порошковых прессовках до 10^{20} радиационных дефектов в секунду и значительными пробегами катионов по сравнению с элементарным перескоком, что обеспечивает ускорение (на два-три порядка) диффузионных процессов спекания порошковых прессовок и процессов протекания твердофазных реакций [2, 3].

Анализ экспериментальных данных [1—3] и механизмов радиационно-стимулированной диффузии (РСД) [4, 5] с учетом механизмов радиационного дефектообразования позволяет сделать вывод, что при бомбардировке электронами с энергиями 0,3—15 МэВ наблюдаемые в экспериментах эффекты могут быть объяснены РСД от радиационно-рожденных дефектов (механизм дополнительных дефектов), возникающих в результате подпороговых механизмов (ПМ) дефектообразования.

В настоящей работе проводится оценка реализации подпорогового механизма ударного типа посредством ионизационного механизма дефектообразования, который обеспечивает ускоренное протекание твердофазных реакций и процессов спекания оксидных порошковых систем при воздействии пучком релятивистских электронов.

Одним из основных механизмов взаимодействия быстрых электронов с веществом являются процессы ионизации атомов вещества [6], что сопровождается созданием вторичных электронов с энергией до $E/2$. Существует также определенная [7—9] вероятность ионизации внутренних электронных оболочек атома (K, L, M, \dots). Для различных атомов сечение ионизации, например, K -оболочки колеблется от 10^{-20} до 10^{-24} см².

В результате ионизации K -, L -оболочек атомов имеет место возникновение эффекта Оже [10] по каналам $K - LL, L - MM, L_I - L_{III}, IV, VM$ и т. д., что приводит к образованию многозарядного иона, возможна также реализация «горизонтального» каскада ионизации Оже. Процессы перестройки электронной оболочки атома происходят за времена порядка перехода Оже ($10^{-15} - 10^{-14}$ с). Для оксидов металлов характерно образование ионов металлов: Mn, Fe, Ni, Cu, Zn со средним зарядом $7+$, для Mg — $3+$, для Ba — $9+$ и для иона кислорода $2+$ [10].

Таким образом, через $10^{-15} - 10^{-14}$ с после ионизации внутренней оболочки атома металла он оказывается центром минимум двух одноименно заряженных ионов (ион металла и ион кислорода), между которыми возникают кулоновские силы отталкивания

$$F_K = (1/4\pi\epsilon_0\epsilon) (Q_1 Q_2 / r_a^2),$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная; ϵ — относительная диэлектрическая постоянная; $Q_1 = 2e$ — заряд иона кислорода; Q_2 — заряд иона металла; r_a — расстояние между ионами кислорода и металла. Такое кулоновское

взаимодействие с учетом временных и энергетических параметров характеризуется как микроскопический электростатический взрыв, приводящий к образованию дефектов различного типа.

Заметим, что ион высокой кратности, если позволяют энергетические условия, может вызвать ионизацию Оже («горизонтальную») сразу нескольких соседних атомов последовательно, что приведет к образованию целого комплекса одноименно заряженных ионов, в котором кулоновское взаимодействие будет более мощное.

Вероятность возникновения микроскопического электростатического взрыва с образованием дефектов различного типа находится из выражения [4, 11], характеризующего сечение подпорогового дефектообразования. Для ионизации K -оболочки атома имеем

$$(1) \quad \sigma_{\text{подп}} = \sigma_K \alpha_{\text{Оже}} \eta.$$

Здесь σ_K — сечение ионизации K -оболочки атома; $\alpha_{\text{Оже}}$ — относительная вероятность осуществления каскада Оже; η — вероятностный множитель, учитывающий конечное время жизни локализованного кратного заряда. Вероятность многократной ионизации атома $\alpha_{\text{Оже}}$ для K -оболочек легких и L -оболочек средних и тяжелых атомов близка к единице [12]. Величина η определяется отношением между временем жизни кратного положительного заряда τ_K и временем τ_d , необходимым для приобретения ионом кинетической энергии, равной или большей энергии смещения атома в междоузлии ($\geq E_d$).

Время жизни кратного положительного заряда зависит в основном от времени нейтрализации заряда свободными электронами проводимости. По оценкам [4, 13], $\tau_K \approx 5,5 \cdot 10^{-14}$ с при $T = 293$ К, с ростом температуры время жизни заряда уменьшается незначительно [4], так как $\tau_K \sim (1/T)^{1/4}$, и при $T = 1600$ К оценивается значением $\tau_K \approx 3,6 \times 10^{-14}$ с.

Время кулоновского взаимодействия τ_d , при котором ионы приобретают энергию больше E_d , находится из выражения $\tau_d \geq \sqrt{2ME_d/F_K}$ (M — масса атома). При этом, если $\tau_d \leq \tau_K$, то $\eta = 1$.

Для рассматриваемых оксидных систем $\tau_d \approx (3 \div 28) \cdot 10^{-15}$ с, т. е. меньше τ_K , и, таким образом, выражение (1) примет вид $\sigma_{\text{подп}} \approx \sigma_K$.

В результате микроскопического электростатического взрыва образуются кластеры с некоторым радиусом $r_{\text{вз}}$, во внутреннем объеме которого возникает высокая (до 20–30 %) концентрация вакансий [14] и соответственно периферийная область взрыва содержит эквивалентное количество междоузельных атомов.

Размеры кластера можно оценить, считая, что энергия взрыва, выделяющаяся в микроскопическом объеме, расплавляет некоторую область с радиусом $r_{\text{вз}}$, который определится из соотношения [15]

$$(4/3) \pi r_{\text{вз}}^3 N_0 = E/3kT_{\text{пл}},$$

где N_0 — число атомов в единице объема; E — энергия взрыва; $T_{\text{пл}}$ — температура плавления; k — постоянная Больцмана.

Количество дефектов (вакансий), возникших в кластере, оценим [14] через параметр

$$(2) \quad \delta = 0,2 (4/3) \pi r_{\text{вз}}^3 N_0.$$

Зона образовавшегося кластера может охватить несколько сотен элементарных ячеек кристаллической структуры оксидов металлов. В табл. 1 представлены результаты расчетов значений кинетической энергии E_K , которую приобретут ионы за время $\tau_i = 3 \cdot 10^{-14}$ с в результате электростатического взрыва, радиус кластера и число созданных взрывов дефектов, а также характеристика кристаллической структуры рассматриваемых оксидов металла. Полная картина ПМ дефектообразования определяется вероятностью возникновения этого механизма и потоком электронов, способных инициировать механизм.

Таблица 1

Оксид	Ионы	E_K , эВ	$r_{вз}$, 10^{-10} м	δ	Характеристика кристаллической структуры	Элемент ячейки a , 10^{-10} м	Количество молекул в примитивной ячейке
MgO	O ²⁺	46,6	7,5	19	Куб	4,218	4
	Mg ²⁺	30,9					
MnO	O ²⁺	454	18	223	»	4,42	4
	Mn ⁷⁺	134					
Fe ₂ O ₃	O ²⁺	204	16	124	Триг	5,43	2
	Fe ⁷⁺	56,2					
NiO	O ²⁺	562	17	251	Куб	4,195	4
	Ni ⁷⁺	154					
ZnO	O ²⁺	1589	27	681	Гекс	3,25 ($c = 5,20$)	2
	Zn ⁷⁺	393					
BaO	O ²⁺	244	17	96	Куб	5,54	4
	Ba ⁹⁺	28,5					

Таблица 2

Атомы металлов	I_K , кэВ	σ_K , см ²	$n_{вт. K}^e$	$N_{п/t}$
Mg	1,305	$2 \cdot 10^{-20}$	214,5	$1,39 \cdot 10^{20}$
Mn	0,539	$8 \cdot 10^{-22}$	58,14	$1,5 \cdot 10^{20}$
Fe	7,112	$6,8 \cdot 10^{-22}$	53,2	$0,56 \cdot 10^{20}$
Ni	8,332	$4,94 \cdot 10^{-22}$	66,0	$1,5 \cdot 10^{20}$
Zn	9,659	$3,68 \cdot 10^{-22}$	42,64	$1,4 \cdot 10^{20}$
Ba	37,441	$2,47 \cdot 10^{-23}$	9,61	$1,6 \cdot 10^{17}$

Таким образом, общее количество кластеров, возникающих при облучении оксидов металлов пучком электронов, находится из выражения

$$N_{кл} = \sigma_K N_0 \Phi t.$$

Здесь t — время облучения; Φ — плотность потока электронов: $\Phi = J n_{вт. K}^e$; J — плотность первичного потока электронов; $n_{вт. K}^e$ — число вторичных электронов, которые способны осуществить ионизацию K -оболочек атомов. Полное число дефектов, создаваемых в единицу времени, имеет вид $N_{п/t} = \sigma_K N_0 \Phi$.

В табл. 2 приведены значения энергии связи K -электронов I_K для некоторых атомов металлов [16], σ_K , $n_{вт. K}^e$, возникающих в результате процессов ионизации соответствующих оксидов металлов первичным электроном, и полное число дефектов, образующихся в единицу времени в единице объема при облучении пучком электронов с энергией 8 МэВ и плотностью потока 50 мкА/см². Как видно из табл. 2, теоретическая оценка числа вакансий, образующихся в оксиде железа в результате ПМ дефектообразования, хорошо согласуется с экспериментальными результатами, по которым число вакансий оценивается величиной 10^{20} 1/(см³·с) [1].

Отметим, что равновесное количество термических дефектов в исследуемых оксидах металлов, кроме оксида никеля, при температуре 1600 К составляет $10^{14} - 10^{17}$ 1/см³ [17, 18], что более чем на три порядка меньше радиационно-создаваемых дефектов. Для оксида никеля при температуре 1600 К равновесное значение термических дефектов достигает значений порядка 10^{20} 1/см³, что сопоставимо с радиационными эффектами

в начальный период облучения. Экспериментальные и теоретические оценки [17] коэффициентов диффузии радиационных дефектов дают значения почти на два порядка выше термических коэффициентов диффузии для никеля и более четырех-пяти порядков для других металлов, т. е. роль равновесной концентрации термических дефектов в процессах электронно-термического синтеза незначительна. Кроме того, экспериментальные данные [1] говорят о наличии зон, содержащих до 30—40 % фазы оксида железа с недостатком катионов железа, т. е. электронно-термические процессы в порошковых оксидах металлов приводят к образованию зон (кластеров), обедненных катионами металлов, что говорит о существовании механизмов перемещения массы на значительные расстояния.

Наиболее вероятным механизмом как с энергетической [19, 20], так и с точки зрения структуры оксидов металлов является возникновение в результате электростатического взрыва динамических кроудиионов за счет каналированного перемещения катионов металла в рядах плотной упаковки из ионов кислорода. Для катионов металла такой механизм каналированных перемещений облегчен по сравнению с ионами кислорода, так как размеры атомов металла меньше размеров иона кислорода, а плотность упаковки ионов кислорода создает своеобразные каналы для движения фокусированных цепочек ионов металла. В результате ионы металла уходят из зоны взрыва на расстояние порядка 10^3 — 10^4 нм, оставляя зону взрыва с большим количеством вакансий.

Рассмотренный ПМ дефектообразования можно охарактеризовать как ударный, так как время действия электронного возбуждения τ_e и время смещения атома из узла в междоузлие τ_d меньше периода эффективных колебаний T^* .

Механизм радиационного дефектообразования в порошковых прессовках одинаков для процессов спекания и твердофазных реакций, однако механизм радиационно-стимулированной диффузии этих двух процессов различен, так как в первом случае определяется диффузией возникших в кластере вакансий, а во втором — диффузией катионов металлов. Основные стоки для радиационных дефектов в первом случае — поры и области контакта порошинок, во втором — поверхность порошинок.

Следует отметить особенность, присущую механизмам электронно-термического спекания и электронно-термической гомогенизации, которая характеризуется неравновесностью системы из порошкообразного материала. Поверхность порошинок представляет собой область с огромным числом стоков для различного рода дефектов, что и является фактом, совершенно необходимым для протекания процессов радиационного дефектообразования и ускорения диффузии.

Если в облучаемом веществе имеются стоки для дефектов, то выброшенные взрывом из кластера ионы поглощаются этими стоками, оставляя в кластере вакансии. Если стоков нет или их число незначительно, то окружающая кластер среда оказывает сильное эпитаксиальное влияние на ориентировку кристаллизующейся области и исходная кристаллическая структура почти полностью восстанавливается (облучение порошковой смеси оксидов и термически спеченной характеризует данный процесс [1]). Таким образом, создание дефектов как вакансий в кластере, так и междоузельных атомов вдали от кластера количественно характеризуется параметром δ и определяется дефектностью структуры всего кристаллического вещества.

Так как исходная порошковая смесь оксидов металлов — сильно неравновесная система, т. е. поверхность порошинок представляет собой область с огромным числом стоков, то выброшенные взрывом ионы за счет фокусированных замещений или процессов каналирования устремляются на поверхность порошинок, создавая тем самым избыточную концентрацию катионов, что создает условия для процессов протекания твердофазных реакций. Внутри порошинок создается избыточная концентрация вакансий, что способствует протеканию процессов спекания порошковых прессовок.

Т а б л и ц а 3

Оксид	T, К	D^*/p^2 , см ² /с ²	$D_p^{\text{эксп}}$, см ² /с	D_T , см ² /с
Fe ₂ O ₃	1300	$1 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-14}$
MnO	1300	$5,8 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$6,7 \cdot 10^{-13}$
NiO	1400	$7,8 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$6,8 \cdot 10^{-11}$

Для начальной стадии процессов твердофазных реакций и спекания характерна наибольшая неравновесность порошковых систем и параметр δ максимален (определяется выражением (2)). В дальнейшем по мере протекания процессов спекания неравновесность порошковой системы сильно снижается, это приводит к постепенному уменьшению δ за счет того, что часть созданных дефектов не находит стоков и возвращается в кластер.

Оценку δ , а также параметра p , характеризующего увеличение длины элементарного перескока λ за счет механизма фокусированных замещений и каналирования ионов металла, можно провести, сравнивая экспериментальные и теоретические значения коэффициентов диффузии для оксидов металлов (табл. 3). Значение коэффициента диффузии $D_p^{\text{эксп}}$ относится к стационарному процессу РСД, так как порошковая прессовка уже достигла состояния спекания (время облучения 5–10 мин), т. е. условия неравновесности порошковой прессовки существенно уменьшились.

Величина D^*/p^2 характеризует процесс ускорения РСД и определяется из выражения

$$D = (p\lambda)^2 \nu_i \sigma_K \Phi \delta t, \quad D^* = D/t,$$

где D — коэффициент радиационной стимулированной диффузии; ν_i — частота элементарного перескока; t — время облучения пучком электронов, с.

Для оксидов железа, цинка и никеля $p = (8 - 17) \cdot 10^{-9}$ м, а $\delta = 0,016; 0,12, 0,4$ соответственно, что существенно меньше значений, приведенных в табл. 1, которые характеризуют начальную стадию процесса РСД.

Проведенные оценки и анализ ПМ дефектообразования, возникающего в порошковых оксидных системах при облучении пучком релятивистских электронов, позволяют объяснить экспериментальные данные по спеканию и гомогенизации порошковых оксидных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гришаев В. В., Ерастова А. П., Короткова М. Н. и др. Исследование изменения фазы α — Fe₂O₃ в процессах электронно-термической ферритизации // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. — 1984. — Вып. 7 (192).
2. Гришаев В. В., Ерастова А. П., Лебедь Б. М., Марчик И. И. Радиационная гомогенизация ферритовых порошков // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. — 1983. — Вып. 10 (183).
3. Гришаев В. В., Лебедь Б. М. О механизме электронно-термического спекания // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. — 1985. — Вып. 1 (200).
4. Вахидов Ш. А. Радиационно-активируемые процессы в кремнии. — Ташкент: Фан, 1977.
5. Вавилов В. С., Кив А. Е., Ниязова О. Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. — М.: Наука, 1981.
6. Воробьев А. В., Конопов Б. А. Прохождение электронов через вещество. — Томск: ТГУ, 1966.
7. Боровский И. Б. Физические основы рентгеноспектральных исследований. — М.: Изд-во МГУ, 1956.
8. Kolbenstvedt H. Simple theory for K-ionization by relativistic electrons // J. Appl. Phys. — 1967. — V. 38, N 12.
9. Дарбинян С. М., Испирян К. М. К-ионизация каналированными релятивистскими частицами. — Ереван: ЕФИ, 1981.

10. Париле Э. С. Эффект Оже.— Ташкент: Фан, 1969.
11. Винецкий В. А., Холодарь Г. Т. Радиационная физика полупроводников.— Киев. Наук. думка, 1979.
12. Durup J., Plactzman R. Z. Roll of the Auger effect in the displacement of atoms in solids by ionizing radiation // Discuss. Faraday Soc.— 1961.— V. 31, N 3.
13. Джуманов С. Об ионизационном механизме образования точечных дефектов в ионных кристаллах // Радиационно-стимулированные явления в кислородосодержащих кристаллах и стеклах.— Ташкент: Фан, 1978.
14. Гарбер Р. И., Федоренко А. И. Фокусировка атомных столкновений в кристаллах // УФН.— 1964.— Т. 83, № 3.
15. Келли Б. Радиационное повреждение твердых тел.— М.: Атомиздат, 1970.
16. Ботаки А. А., Воробьев А. А., Ульянов В. П. Радиационная физика ионных кристаллов.— М.: Атомиздат, 1980.
17. Гришаев В. В., Ерастова А. П., Лебедь Б. М. и др. Радиационно-стимулированная диффузия в оксидах металлов // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы.— 1988.— Т. 24, № 11.
18. Самсонов Г. В. Физико-химические свойства окислов: Справочник.— М.: Металлургия, 1978.
19. Калашников Н. П. Когерентные взаимодействия заряженных частиц в монокристаллах.— М.: Атомиздат, 1981.
20. Линдхард Й. Влияние кристаллической решетки на движение быстрых заряженных частиц // УФН.— 1969.— Т. 99, № 2.

г. Ленинград

Поступила 10/VII 1990 г.,
в окончательном варианте — 22/X 1990 г.

УДК 532.612.4

А. Л. Шабалин

ОБ ИЗМЕНЕНИИ КОЭФФИЦИЕНТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В связи с развитием ЭГД-источников ионов особую актуальность приобрел вопрос об изменении коэффициента поверхностного натяжения жидких металлов в сильном электрическом поле. В данной работе сделана попытка оценить этот эффект. Показано, что в предельно сильных полях изменения γ не превышают 10–20 %.

Вопрос об изменении коэффициента поверхностного натяжения жидкого металла в сильном электрическом поле актуален при исследованиях электрогидродинамических (ЭГД) источников ионов [1, 2]. В этих источниках происходит полевое испарение ионов с закругленной поверхности жидкого металла, находящегося в электрическом поле напряженностью $E_0 \sim 10^8$ В/см. Равновесие поверхности обеспечивается за счет равенства капиллярного и электрического давлений:

$$(1) \quad \bar{E}_0^2/8\pi = 2\gamma/r.$$

Зная E_0 и коэффициент поверхностного натяжения γ , из (1) можно рассчитать радиус кривизны эмиссионной зоны r [3], который является чрезвычайно важной характеристикой, определяющей параметры ЭГД-эмиттера.

Однако не исключено, что в электрическом поле величина γ меняется. В обычно достижимых полях такие изменения, видимо, невелики, и нам не удалось найти работы, посвященные этому вопросу. Однако в ЭГД-эмиттерах достигается наибольшая напряженность поля, которое может быть приложено к поверхности (при больших напряженностях очень сильно возрастает эмиссия ионов, пространственный заряд которых экранирует поле), поэтому изменения коэффициента поверхностного натяжения в принципе могут оказаться значительными.

Поверхностная энергия жидкости может меняться в результате ионной эмиссии и проникновения электрического поля в глубь металла. При ионной эмиссии в поверхностном слое атомов образуются «дырки», в результате чего площадь поверхности увеличивается. Для галлия поверхностная плотность атомов $\sigma \sim 10^{15}$ см⁻², что при минимальной устой-