

УДК 539.219.3

**КИНЕТИКА ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ МЕЧЕННЫХ АТОМОВ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА В СИСТЕМЕ Zr - O - C****Выходец В.Б.<sup>1</sup>, Куренных Т.Е.<sup>1</sup>, Кесарев А. Г.<sup>1</sup>, Кузнецов М.В.<sup>2</sup>, Кондратьев В.В.<sup>1</sup>,  
Давлетшин А.Э.<sup>1</sup>, Кестер Ю.<sup>3</sup>, Хулсен К.<sup>4</sup>**

*1- Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия*  
*2- Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия*

*3- Институт Лауэ – Ланжевена, г. Гренобль, Франция*

*4- Университет Фридриха Шиллера, г. Йена, Германия*

kurennykh@imp.uran.ru

**Аннотация**

Проведено исследование диффузии меченых атомов  $^{13}\text{C}$  в оксидах циркония. Постановка исследования связана с задачей разработки материалов для мишеней ускорителей, использующих технологию изотопного разделения on-line. Диффузионный источник атомов  $^{13}\text{C}$  создавался с помощью ионной имплантации. Его характеристики определяли с помощью методик ядерного микроанализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Диффузионные отжиги образцов в интервале температур 850 – 1000 °С проводили на воздухе. Коэффициенты диффузии находились при анализе зависимости от времени отжига содержания меченых атомов  $^{13}\text{C}$  в образце, при этом использовалось решение второго уравнения Фика для соответствующих начальных и граничных условий. Концентрации изотопа  $^{13}\text{C}$  в образцах измерялись с помощью методики ядерного микроанализа, использовалась реакция  $^{13}\text{C}(d,p)^{14}\text{C}$ . Установлен очень низкий уровень значений для коэффициентов диффузии углерода. Энергия активации диффузии составила 2.7 эВ. Обнаружено также, что присутствие атомов углерода в оксиде  $\text{ZrO}_2$  приводит к уменьшению коэффициентов диффузии кислорода. Выдвинуто предположение, что ионы углерода и структурные кислородные вакансии оксида образуют малоподвижные комплексы, что обуславливает низкие значения коэффициентов диффузии в оксиде как ионов кислорода, так и углерода.

**KINETICS OF DIFFUSION PROCESSES WITH CARBON AND OXYGEN TRACERS IN Zr-O-C SYSTEM**

Diffusion of  $^{13}\text{C}$  tracers in zirconium oxides has been studied. The investigation has been performed with the view of developing materials for accelerator targets based on the isotope separation on-line technology. The diffusion source of  $^{13}\text{C}$  atoms was produced by ion implantation. The characteristics of the source were determined using the methods of nuclear microanalysis and X-ray photoelectron spectroscopy. The samples underwent diffusion annealing treatments in air at 850–1000 °C. The diffusion coefficients were determined by analyzing the dependence of the  $^{13}\text{C}$  tracers concentration in the sample on its annealing time; in doing so, the second Fick's equation was solved for the corresponding initial and boundary conditions. The concentration of  $^{13}\text{C}$  tracers in the samples was measured by the method of nuclear microanalysis with the  $^{13}\text{C}(d,p)^{14}\text{C}$  reaction. The carbon diffusion coefficients were found to be very small. The diffusion activation energy was 2.7 eV. It was found also that the presence of carbon atoms in  $\text{ZrO}_2$  led to a decrease in the oxygen diffusion coefficients. It was conjectured that carbon ions and structural oxygen vacancies formed low-mobility complexes, predetermining small diffusion coefficients of both oxygen and carbon in the oxide.

## 1 Введение

Данные по диффузии атомов легких элементов в твердых телах имеют большое значение для решения многих научных и технологических задач. В последние годы возникла необходимость в получении информации по коэффициентам и механизмам диффузии атомов кислорода и углерода в системах, в которых эти примеси в обычных условиях практически не растворимы. Они могут быть введены в материалы, например, с помощью ядерных технологий. В частности, при разработке материалов для мишеней ускорителей, использующих технологию изотопного разделения on-line (ISOL), необходимы данные по диффузии кислорода в карбидах и углерода в оксидах металлов [1-3]. При применении этой технологии толстая мишень облучается протонами или дейтронами высоких энергий (порядка 1000 МэВ). В результате протекания ядерных реакций в объеме кислородосодержащей мишени образуются атомы углерода, а углеродосодержащей – атомы кислорода. Для технологии ISOL интерес представляют короткоживущие изотопы кислорода и углерода, а также других элементов. На последующих этапах радиоактивные атомы за счет диффузии должны быть доставлены к поверхности мишени, переведены в вакуумный объем, ионизированы и направлены на ускоритель высоких энергий. Далее предметом исследования являются ядерные реакции с участием ускоренных короткоживущих изотопов. Соответствующие данные представляют большой интерес для ядерной физики, астрофизики, медицины и других приложений. Поскольку речь идет о короткоживущих изотопах, все этапы этого процесса должны быть осуществлены в течение короткого времени, и вполне очевидно, что критическими параметрами ISOL технологии являются диффузионные свойства материала мишени. Опыт свидетельствует о низкой эффективности такой технологии в случае изотопов легких элементов, она находится на уровне 0.01%, и задача разработки материалов для технологии ISOL в части диффузионных свойств является актуальной. В литературе, однако, данные по диффузии нерастворимых атомов легких элементов по объективным причинам отсутствуют. Связано это с тем, что наличие хотя бы низкой растворимости атомов диффузанта в матрице обычно является необходимым условием измерения коэффициентов диффузии.

Постановка эксперимента по непосредственному измерению коэффициентов диффузии  $D$  изотопов, образующихся при использовании ISOL технологии, вряд ли возможна. Это обусловлено, не только неблагоприятным для диффузионных экспериментов значением периода полураспада изотопов, представляющих наибольший интерес. Оно находится в диапазоне микро- и миллисекунд, тогда как характерное время диффузионных отжигов твердотельных образцов составляет обычно не менее часа. Серьезным препятствием является также высокая остаточная радиоактивность образцов, подвергшихся облучению высокоэнергетическими протонами или дейтронами. В связи с этим, в настоящей работе предпринята попытка получить интересующие практику данные в рамках модельного эксперимента. Задача решалась для систем оксид циркония – углерод. В основе используемого подхода было создание диффузионного источника с помощью ионной имплантации. Ее применение было обусловлено тем, что с помощью имплантации в материал могут быть введены нерастворимые примеси. При постановке работы также учитывалось, что необходимыми условиями получения надежных данных по диффузии в твердых телах является использование меченых атомов и прямых способов измерения их концентрации [4]. По этой причине в образцы оксида имплантировались меченые атомы  $^{13}\text{C}$ , а их концентрация измерялась с помощью ускорительной методики ядерного микроанализа (NRA). Для ISOL технологии интерес представляют в первую очередь экспериментальные данные по диффузии при высоких температурах, поэтому измерения проведены при температурах, близких к 1000 °С.

## 2 Образцы

### 2.1 Синтез, имплантация

Образцы диоксида циркония  $ZrO_2$  получены из микропорошка с использованием операций прессования и отжига. Образцы имели форму таблеток, диаметр и толщина были 12 и 2 мм, соответственно. Перед имплантацией образцы отжигались на воздухе при  $1027^\circ C$  в течение 8 ч. По данным рентгеноструктурного анализа образцы были однофазными и имели моноклинную решетку. Имплантация осуществлялась в Университете Фридриха Шиллера, Йена, Германия. Энергия имплантируемых ионов была 60 кэВ, а измеренная с помощью цилиндра Фарадея доза имплантации составила  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Образцы во время этой операции специально не нагревались и не охлаждались, температура во время имплантации не измерялась, вероятно, она была выше комнатной.

С точки зрения целей настоящего исследования основными параметрами, характеризующими зону имплантации, являются поглощенная доза при имплантации (т.е. поверхностная плотность в ней атомов  $^{13}C$ ), распределение атомов  $^{13}C$  по глубине, химическое состояние имплантированных атомов, дефектность кристаллической решетки и структурное состояние образца. В частности, при имплантации могли быть созданы радиационные дефекты, которые могли определять диффузионное поведение подсистемы легкого элемента оксида (обычно такие дефекты приводят к ускорению диффузии), и в результате, данные по диффузии углерода будут характеризовать не столько оксид циркония, сколько способ создания в нем диффузионного источника. С точки зрения структуры необходимо получить информацию, является ли имплантированный слой однофазным материалом или в нем присутствуют различные фазы, например, оксиды и карбиды циркония. Для ISOL технологии интерес в первую очередь представляют данные о диффузии атомов углерода в оксидной фазе.

Поглощенная доза при имплантации определялась с помощью методики ядерного микроанализа, использовался 2 МВ ускоритель Ван де Граафа и реакция  $^{13}C(d,p)^{14}C$ . Энергия дейтронов была 900 кэВ, диаметр пучка ускорителя после системы формирования пучка составлял 1 мм. Измерение числа частиц первичного пучка, попавших на образец, выполнялось с помощью вторичного монитора [5] с точностью около 1%. Исследуемые образцы устанавливались перпендикулярно оси первичного пучка, угол регистрации продуктов ядерных реакций был  $160^\circ$ . Энергетические спектры протонов регистрировались с помощью кремниевого поверхностно-барьерного детектора площадью около 1 см<sup>2</sup> и с энергетическим разрешением 20 кэВ. Спектр продуктов ядерных реакций от имплантированного образца  $ZrO_2$ , представлен на рис. 1. В части, связанной с реакцией  $^{13}C(d,p)^{14}C$ , спектр представлял собой тонкий пик, его энергетическая ширина практически не отличалась от аппаратурной линии, т.е. с помощью методики ядерного микроанализа в данном случае не представлялось возможным установить распределение атомов  $^{13}C$  по глубине в образце. По соотношению площадей пиков от реакций  $^{13}C(d,p)^{14}C$  и  $^{12}C(d,p)^{13}C$  можно было заключить, что число имплантированных ионов  $^{13}C^+$  по меньшей мере в 4 раза превышало число ионов  $^{12}C^+$ . Реально это соотношение было больше, т.к. при имплантации и использовании других пучковых технологий происходит отложение углеводородов на поверхности облучаемых мишеней. С учетом этого, в дальнейшем будем полагать, что в углеродной подсистеме зоны имплантации присутствовал только изотоп  $^{13}C$ . При обработке данных ядерного микроанализа использовались литературные данные по сечению ядерной реакции  $^{13}C(d,p)^{14}C$  [6]. В этом случае систематическая погрешность в измерении поверхностной плотности атомов углерода может превышать 10%. По результатам измерений значение поглощенной дозы  $\sigma$  при имплантации составило  $1.09 \cdot 10^{17}$  ат. $^{13}C$ /см<sup>2</sup>. Видно, что оно достоверно не отличалось от дозы, измеренной с помощью цилиндра Фарадея. Отметим также высокую воспроизводимость условий имплантации в Университете Фридриха Шиллера. На различных исследуе-

мых образцах оксида циркония значения  $\sigma$  различались не более, чем на 3%. При диаметре образцов 12 мм и диаметре анализирующего пучка ускорителя 1мм на таком же уровне были расхождения в значениях поверхностной плотности атомов  $^{13}\text{C}$  для различных участков поверхности одного и того же образца. Практическое совпадение значений  $\sigma$ , полученных с помощью цилиндра Фарадея и методики ядерного микроанализа, свидетельствует об отсутствии заметного распыления материала мишени при имплантации. В противном случае доза облучения, определенная с помощью цилиндра Фарадея, была бы выше [7].

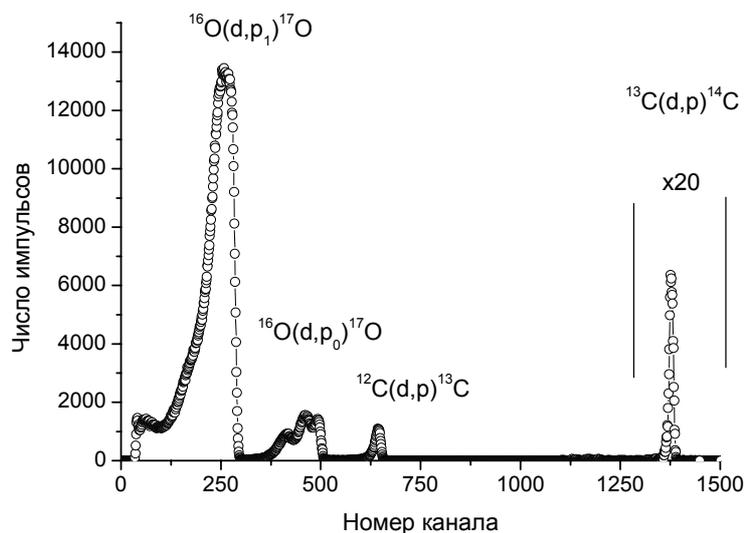


Рис. 1. Спектр продуктов ядерных реакций при облучении дейтронами имплантированного образца оксида  $\text{ZrO}_2$

Имплантация атомов  $^{13}\text{C}$  осуществлялась также в монокристаллы стабилизированного иттрием кубического оксида циркония (YSZ), содержащего 9.5 мол.% оксида иттрия. Их имплантационные характеристики не отличались от таковых для спеченных образцов. В частности, дозы имплантации, определенные при использовании Фарадея и методики ядерного микроанализа не различались, т.е. влияния на процесс имплантации микроструктуры (поли- и монокристалл) и типа кристаллической решетки оксида (моноклинная и кубическая) не обнаружено. Для YSZ пик, связанный с реакцией  $^{13}\text{C}(d,p)^{14}\text{C}$ , также был очень тонким, т.е. и в этом случае при имплантации не было зафиксировано проникновения углерода на значительные глубины.

## 2.2 Химическое состояние и распределение по глубине имплантированных атомов

Распределение атомов углерода по глубине в имплантированном образце, а также химическое (валентное) состояние атомов  $^{13}\text{C}$  в оксиде устанавливались с помощью методики рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Исследования проводились на электронном спектрометре ESCALAB MK II. В качестве возбуждающего рентгеновского излучения использовалось излучение  $\text{Mg K}\alpha$  с энергией 1253.6 эВ. Шаг сканирования по энергии составлял 0.1 эВ, калибровку спектрометра осуществляли по линии  $\text{Au}4f_{7/2}$  (84 эВ), зарядку образца оценивали по спектрам углерода  $\text{C}1s$  (284.5 эВ) от естественных углеводородных загрязнений на поверхности образца. После РФЭС - исследования поверхности образца (глубина анализа 3-5 нм) для получения данных, характеризующих глубинные слои

имплантированной зоны, осуществлялось распыление поверхностных слоев материала ионным пучком аргона энергией 6 кэВ при токе пучка 20 мкА/см<sup>2</sup>. Ионное распыление проводили непосредственно в камере анализатора спектрометра. Всего было проведено 11 циклов ионного травления, общее время ионной бомбардировки составило 36 минут. После каждого этапа травления измерялись РФЭС - спектры. Вакуум в процессе РФЭС - анализа поддерживался на уровне 10<sup>-8</sup> Па. Специальных экспериментов по определению скорости травления не проводилось. Эта операция является очень трудоемкой, ситуация осложнялась тем, что при травлении изменялся химический состав материала, и в контексте данного исследования мы не видели особой необходимости в точном определении толщины распыленного слоя. При оценке скорости травления мы ориентировались на паспортные данные используемой при проведении исследования аргоновой пушки. Для тугоплавких металлов скорость распыления при реализованных в работе условиях распыления составляет 2-3 нм/мин. Поскольку исследуемый объект также относится к тугоплавким материалам, можно было принять, что в течение 36 минут было распылено около 70-100 нм оксида.

РФЭС - спектр поверхности нетравленного образца содержал линии трех элементов: циркония, кислорода и углерода. Для точного спектрального анализа были выбраны наиболее характерные и интенсивные линии: Zr3d-циркония, O1s- кислорода и C1s-углерода. На рис.2 приведены спектры данных электронных состояний.

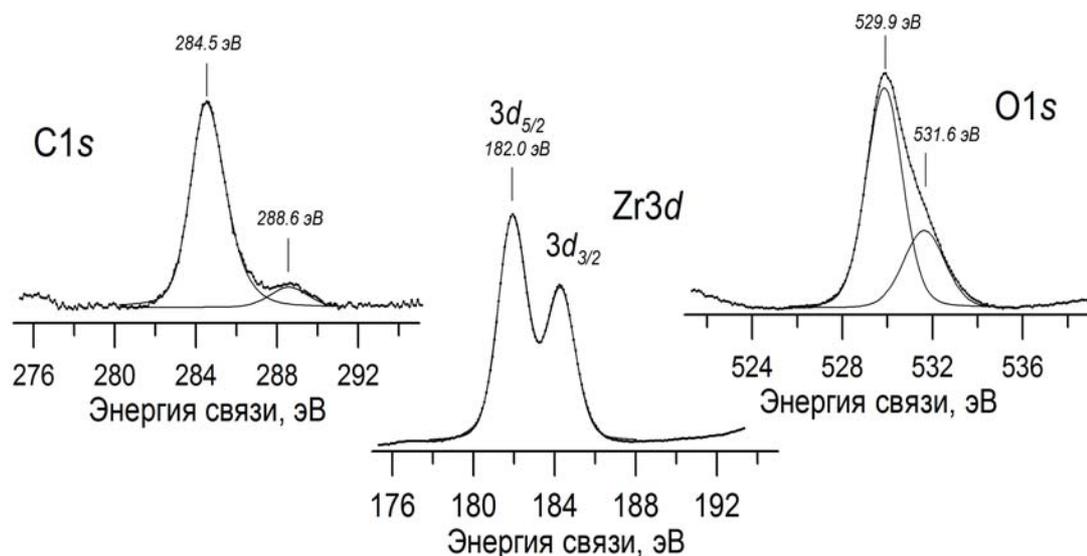


Рис.2 Спектры C1s-углерода, Zr3d-циркония и O1s-кислорода поверхности оксида ZrO<sub>2</sub>, имплантированного углеродом

Видно, что весь цирконий на поверхности находится в степени окисления Zr<sup>4+</sup>. Атомы кислорода присутствуют в двух химических формах: основное состояние при 529.9 эВ отвечает состоянию кислорода в диоксиде ZrO<sub>2</sub>, второе состояние (531.6 эВ), по-видимому, связано с поверхностными хемосорбированными формами кислорода (либо OH-, либо органические молекулы). В спектрах C1s-углерода присутствуют две линии (284.5 и 288.6 эВ) от поверхностных углеводородных загрязнений. Отметим, что на поверхности отсутствуют состояния, соответствующие углероду, введенному в образец при имплантации.

При травлении происходили существенные изменения в спектрах всех трех элементов системы. Они были обусловлены как разрушающим характером методики РФЭС, так и реальными различиями состояний атомов на исходной поверхности и в приповерхностных

слоях образца. После 20 секунд бомбардировки поверхности образца ионами  $\text{Ar}^+$  в спектре  $\text{Zr3d}$  появились дополнительные состояния со стороны низких энергий связи. Новый дуплет  $\text{Zr3d}_{5/2,3/2}$  был сдвинут на  $\sim 1.0$  эВ. Он соответствует более низкой степени окисления циркония. При дальнейшем увеличении времени бомбардировки в спектре появились полосы, сдвинутые на 2.2 эВ, а затем на 3.6 эВ. Очевидно, при ионном травлении происходило селективное распыление более легкого кислорода и восстановление диоксида циркония сначала до низших оксидов, а затем и до металлической формы  $\text{Zr}^0$ . Речь идет именно о восстановлении  $\text{ZrO}_2$  при воздействии ионного пучка, а не о существовании данных форм оксидов и металла в приповерхностных слоях образца. Также после 20 секунд ионной чистки в спектрах  $\text{C1s}$  исчезла слабосвязанная форма при 288.6 эВ, но появилось новое состояние при 283 эВ. С точки зрения энергетического положения данная форма соответствует углероду в решетке, где его ближайшими соседями являются ионы циркония. Речь идет об ионном типе связи, но по результатам данного анализа не было возможности идентифицировать, принадлежат ли эти состояния углероду в карбиде или оксикарбиде циркония, или при имплантации возникли какие-то другие состояния ионов углерода. Что касается спектров кислорода  $\text{O1s}$ , то при увеличении времени ионного травления интенсивность линии, связанной с хемосорбированным кислородом (531.6 эВ) уменьшалась, но полностью это состояние не исчезало. Поскольку в результате ионной бомбардировки происходило частичное восстановление диоксида циркония до низшего оксида и даже до металла, логично предположить, что состояние  $\text{O2}$  (531.6 эВ) после ионной бомбардировки отвечает уже не хемосорбированным формам кислорода, а состояниям кислорода в низшем оксиде и твердом растворе кислорода в цирконии. Энергетически позиции  $\text{O1s}$ -уровней в низших оксидах и хемосорбированной формы кислорода близки между собой.

С глубиной в образце соотношения интенсивностей пиков циркония, кислорода и углерода и их расчетные концентрации изменялись. Происходило это как из-за разрушающего влияния аргонового пучка (т.е. восстановления оксида при ионной бомбардировке), так и из-за того, что при имплантации реально было сформировано некоторое распределение атомов углерода в зависимости от глубины. Масштаб влияния аргоновой бомбардировки на химический состав оксида можно характеризовать такими данными. До ионного травления атомная концентрация циркония была 33.3%, а кислорода (структурной составляющей) – 66.7%, т.е. состав оксида соответствовал стехиометрии  $\text{ZrO}_2$ . В результате ионной бомбардировки концентрация циркония возросла до  $\sim 42\%$ , а кислорода – уменьшилась до  $\sim 52\%$ . Эти данные соответствуют максимальной толщине распыленного слоя. Для всех глубин в образце (кроме поверхности) сумма концентраций кислорода и циркония оказалась меньше 100%, что связано с присутствием в оксиде углерода. На основе этих данных максимальная измеренная концентрация углерода в зоне имплантации составила  $\sim 6\%$ . Исходя из физических соображений, о которых говорилось выше (разрушающее влияние аргонового пучка) первичные данные о распределении с глубиной ионов углерода должны быть скорректированы. Были проанализированы два крайних случая. В одном из них постулировалось, что оксикарбид в зоне имплантации имеет состав  $\text{ZrO}_{2-x}\text{C}_x$ , а в другом –  $\text{ZrO}_2\text{C}_x$ . Первый случай соответствует формированию при имплантации раствора замещения углерода в оксиде циркония, а второй – внедрения. Кроме того, предполагалось, что аргоновая бомбардировка слабо влияет на отношение концентраций углерода и кислорода в зоне имплантации. Это связано с тем, что в общем случае парциальная скорость распыления при ионной бомбардировке определяется отношением масс падающего и распыляемого ионов, а также химическим состоянием ионов в решетке [8]. В данном случае отношение масс атомов углерода и аргона (0.3) и кислорода и аргона (0.4) различаются не очень сильно, а химические состояния распыляемых ионов кислорода и углерода однотипны (сильная ионная связь). Выполненная с учетом этих соображений корректировка первичного значения 6 ат.% приводит к значению концентрации углерода  $\sim 6.7$  ат.% (для формульной записи  $\text{ZrO}_{2-x}\text{C}_x$ ) и  $\sim 7.0$  ат.%

(для  $ZrO_2C_x$ ). Для целей настоящего исследования эти различия не принципиальны, в дальнейшем для определенности мы будем ориентироваться на формульную запись  $ZrO_2C_x$ . Видно также, что корректировка не приводила к сильному изменению первичных данных, т.е. речь шла об относительно небольшой поправке.

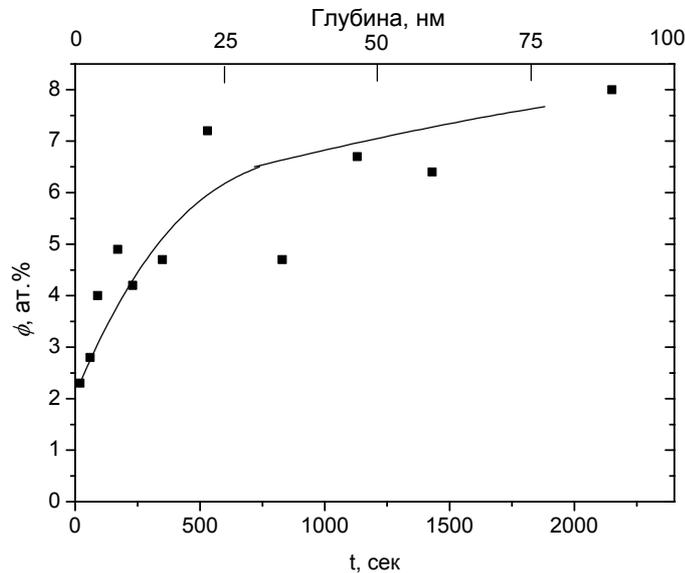


Рис.3 Зависимость концентрации атомов  $^{13}C$  от времени ионной бомбардировки

На рис. 3 приведена полученная зависимость концентрации атомов  $^{13}C$  от времени ионной бомбардировки, шкала глубин на этом рисунке соответствует скорости распыления 2.5 нм/мин. Исследования на больших глубинах не проводились из-за существенного изменения химического состава оксикарида под действием ионного пучка. Следствием этого могли быть большие погрешности в шкале глубин на рис. 3. Расчеты показали, что в исследованном с помощью РФЭС – методики слое содержалось около половины имплантированных атомов  $^{13}C$ :  $0.47 \cdot 10^{17}$  ат./см<sup>2</sup> при ориентации на скорость распыления 2 нм/мин и  $0.70 \cdot 10^{17}$  ат./см<sup>2</sup> в случае 3 нм/мин. Напомним, что всего в образец было введено  $10^{17}$  ат./см<sup>2</sup>. Средняя концентрация атомов  $^{13}C$  в зоне имплантации составила около 7 ат.%. Для оценок можно принять, что такое же значение средней концентрации характерно и для всего имплантированного (а не только исследованного) слоя. Строго говоря, такое предположение справедливо в случае, когда во время имплантации не происходит распыления мишени и диффузии атомов на расстояния, существенно превышающие длину пробега имплантированных ионов в материале образца [7]. В итоге, в указанных приближениях значение толщины имплантированного слоя составило 150 нм. Погрешность в ее определении вряд ли превышала 20%. Расчеты с помощью программы TRIM-1995 дают близкое значение – 128 нм. В этой программе игнорируется эффект распыления материала мишени и диффузия атомов во время имплантации. Сопоставление значений 150 и 128 нм дает основание предполагать, что погрешность в определении толщины имплантированного слоя не превышала 20%.

### 2.3 Дефектность кристаллической решетки и структура зоны имплантации

Одним из наиболее чувствительных методов для получения информации о концентрации точечных дефектов в материале является исследование его диффузионных свойств. Учитывая это, представляло интерес провести измерения и сопоставить значения коэффициентов диффузии кислорода в образцах оксида циркония до имплантации и непосредственно в имплантационном слое. Если в имплантационном слое они будут выше, то это будет однозначно свидетельствовать об образовании при имплантации структурных вакансий в кислородной подрешетке оксида. Соответствующий эксперимент был организован следующим образом. Были проведены диффузионные отжиги имплантированных и неимплантированных образцов в кварцевой трубе в атмосфере кислорода, обогащенного на 80% изотопом  $^{18}\text{O}$  в течение  $t = 15$  минут при  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Температура измерялась хромель – алюмелевой термопарой с точностью  $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  и поддерживалась постоянной примерно с такой же точностью. В зоне расположения образца градиенты температуры были менее  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Охлаждение образцов до комнатной температуры после отжигов производилось быстрее, чем за 1 мин. Время выхода на температуру отжига составляло несколько минут. Давление кислорода в кварцевой трубке было 0.3 атм. Отжигались как спеченные образцы, так и монокристаллы YSZ. После отжигов с помощью методики ядерного микроанализа измерялись спектры продуктов ядерной реакции  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . Энергия частиц первичного пучка (протонов) составляла 762 кэВ. В других отношениях условия ядерно-физических экспериментов не отличались от описанных в разделе 2.1.

Выбранное очень короткое время отжига не типично для диффузионных исследований. Тем самым, на корректное измерение коэффициентов диффузии кислорода с помощью методики меченых атомов мы не ориентировались. В этом опыте ставилась задача на качественном уровне оценить влияние углерода, содержащегося в имплантированном слое, на подвижность в нем атомов кислорода. Для этого нужно было обеспечить условия, при которых была бы гарантирована стабильность углеродной подсистемы в имплантированном слое. При реализованных условиях отжига (15 минут при  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) это достигалось: после отжига не наблюдалось каких-либо изменений в спектре продуктов ядерных реакции  $^{13}\text{C}(d,p)^{14}\text{C}$ . В то же время при более высоких температурах ( $850 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) отжиги на воздухе или в кислороде приводили к значительному уменьшению содержания углерода в имплантированных образцах. Подробные количественные характеристики этого процесса будут изложены в разделе 3.3.

На рис. 4 представлены спектры реакции  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  для YSZ. Для спеченного образца они были аналогичными. Для сравнения на рис. 4 приведен также спектр для эталонного образца с постоянной по глубине концентрацией изотопа  $^{18}\text{O}$ . Отличия спектров для имплантированных и неимплантированных образцов оказались существенными. Для имплантированных образцов они характеризовались наличием узких пиков в высокоэнергетической части спектра (при больших номерах каналов анализатора). Для неимплантированных образцов такая особенность отсутствовала. Интерпретация полученных данных не вызывала затруднений. Они однозначно свидетельствовали о высоких значениях коэффициентов диффузии кислорода в неимплантированных образцах и в той части имплантированных образцов, в которых отсутствовали атомы  $^{13}\text{C}$ . На это указывает характер зависимости числа зарегистрированных импульсов от номера канала в соответствующих частях спектров на рис. 4. Во всех случаях (для имплантированного, неимплантированного и эталонного образцов) форма спектра соответствовала примерно постоянной по глубине в образцах концентрации атомов  $^{18}\text{O}$ . Речь идет о глубинах, до которых измерения с помощью методики ядерного микроанализа могли быть сделаны без разрушения образцов. При реализованных в работе условиях эксперимента (энергии частиц первичного пучка - дейтронов 900 кэВ и химическом составе образца, соответствующем формуле  $\text{ZrO}_2$ ) эта глубина  $h \approx 1.5$  мкм. На основе этих данных с помощью соотношения  $2 \cdot (D_0 t)^{1/2} > h$  может быть грубо оценена ниж-

няя граница значений коэффициентов диффузии  $D$  кислорода в неимплантированных участках оксида циркония. Это приводит к значениям  $D > 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ . По литературным данным [9] такое соотношение при  $450^\circ\text{C}$  для кубического оксида циркония, стабилизированного иттрием, выполняется. Для оксида  $\text{ZrO}_2$  с моноклинной решеткой имеет место гораздо более сложная ситуация. Во многих работах были получены не согласующиеся друг с другом результаты: значения коэффициентов диффузии кислорода различались на несколько порядков [9,10]. Скорее всего, такие данные являются отражением более общей проблемы, характерной для диффузионных исследований в оксидах. Она состоит в том, что значения коэффициентов диффузии кислорода сильно зависят от неконтролируемого легирования катионной подсистемы оксидов. В очень чистых материалах концентрация кислородных вакансий оказывается низкой, и, соответственно, в этих случаях получают низкие значения коэффициентов диффузии [9]. Напротив, в оксидах, содержащих даже малое количество примесей, концентрация кислородных вакансий, образующихся по механизму зарядовой компенсации, оказывается высокой. В этих объектах высокими оказываются и значения коэффициентов диффузии кислорода [10]. Судя по полученным результатам, в исследуемом в данной работе оксиде  $\text{ZrO}_2$  с моноклинной решеткой концентрации атомов примесей в катионной подрешетке и кислородных вакансий оказались высокими. Это обусловило высокие значения коэффициентов диффузии кислорода, по оценкам, как отмечалось,  $D > 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$  при  $450^\circ\text{C}$ .

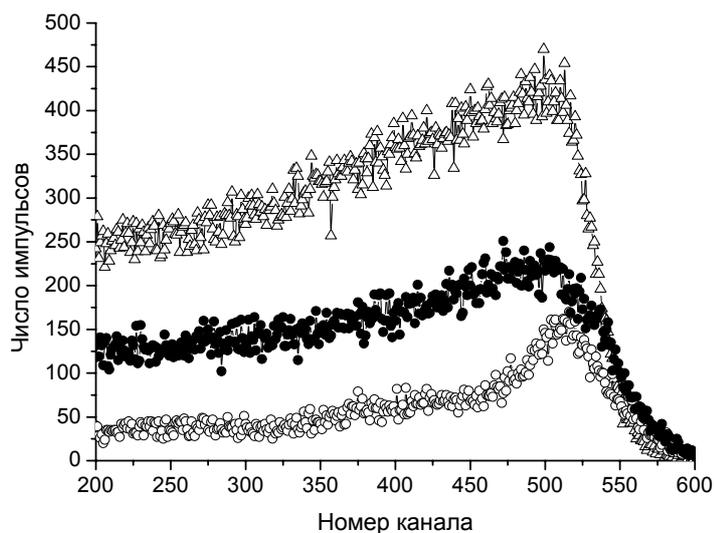


Рис. 4. Спектры продуктов ядерной реакции  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  для имплантированного (светлые кружки) и неимплантированного (темные кружки) образца YSZ и эталона (треугольники).

Наличие узкого пика в высокоэнергетической части спектра на рис. 4 свидетельствовало о том, что имплантированный слой служил барьером для проникновения атомов  $^{18}\text{O}$  в глубинные слои образца. Этот результат был неожиданным. Выше отмечалось, что формирование структурных вакансий во время имплантации могло привести не к уменьшению, а к увеличению коэффициентов диффузии кислорода. Если это и происходило, то зарегистрировать соответствующее влияние оказалось невозможным на фоне другого, более сильного, эффекта. По этой причине вопрос об образовании при имплантации структурных дефектов и их влиянии на подвижность кислорода остался открытым. В то же время, данные о

влиянии имплантации углерода на диффузию кислорода были полезными в другом отношении. В разделе 2.1 отмечалось, что важной характеристикой диффузионного источника атомов  $^{13}\text{C}$  является его структурное состояние (однофазный материал или частицы карбида циркония в оксидной матрице). При однофазной структуре влияние углерода на подвижность ионов кислорода будет осуществляться через взаимодействие точечных дефектов (атомов углерода и структурных кислородных вакансий). Это влияние может быть негативным и очень сильным, например, в случае, если атомы углерода и структурные кислородные вакансии образуют малоподвижные комплексы. Напротив, для двухфазного образца логично предположить, что уменьшение эффективных коэффициентов диффузии кислорода в зоне имплантации будет обусловлено тем, что частицы второй фазы (карбида) выступают в качестве механического препятствия при миграции ионов кислорода. При низкой концентрации углерода в зоне имплантации (на уровне 7 ат.%) это влияние, очевидно, будет очень слабым. На основании представленных соображений можно заключить, что при имплантации была сформирована однофазная структура.

Таким образом, были установлены следующие основные параметры диффузионного источника атомов  $^{13}\text{C}$  в оксиде циркония: толщина - около 150 нм; средняя концентрация ионов  $^{13}\text{C}$  составляет около 7 ат.%; источник непосредственно прилегает к поверхности образцов; кристалл Zr-O-C является однофазным, и в нем доминирует ионный тип связи.

### 3 Диффузия атомов $^{13}\text{C}$

#### 3.1 Методы исследования

Во введении отмечалось, необходимыми условиями получения надежных данных по диффузии в твердых телах является использование меченых атомов и прямых способов измерения их концентрации [4]. Еще одно важное условие состоит в необходимости измерений координатных распределений меченых атомов с глубиной в образце (концентрационных профилей), сформированных при проведении диффузионных отжигов. Несколько худшую репутацию имеет подход, при котором определение коэффициентов диффузии основано на анализе зависимости концентрации меченых атомов от времени отжига образца. В связи с этим, был проведен анализ различных методов, с помощью которых концентрационные профили или временные зависимости могли быть измерены, а также выполнены опытные проверки результатов анализа. Ситуация осложнялась тем, что в литературе отсутствуют данные по диффузии в системах, аналогичной исследуемой, т.е. уровень значений коэффициентов диффузии был не известен. К сожалению, также отсутствуют работы, в которых для измерения коэффициентов диффузии использовалась реакция  $^{13}\text{C}(\text{d,p})^{14}\text{C}$  или другие реакции на изотопе  $^{13}\text{C}$ . В основном на данном этапе работы были получены отрицательные результаты, поэтому дадим их только краткое описание.

Обычно определение коэффициентов диффузии  $D$  с помощью ядерного микроанализа основано на измерении концентрационных профилей меченых атомов, полученных без разрушения образца [4]. Типичная глубина в образце, до которой можно выполнить измерения без разрушения образца, составляет  $\sim 1$  мкм для реакций с высокими тормозными способностями материала мишени для продуктов ядерных взаимодействий (обычно это  $\alpha$ -частицы) и  $\sim 5$  мкм при низких тормозных способностях (обычно это протоны). На таком же уровне должно быть и значение характерного параметра диффузионных уравнений  $2 \cdot (Dt)^{1/2}$ . Приведенные значения глубин анализа являются усредненными, при оценках нужно также учитывать зависимость тормозных способностей от энергии частиц. Ориентируясь на максимальные значения времен диффузионных отжигов  $t$  порядка  $10^4 - 10^5$  с, получаем, что с помощью такой методики и реакции  $^{13}\text{C}(\text{d,p})^{14}\text{C}$  можно было выполнить измерения коэффициентов диффузии углерода при их значениях на уровне  $(10^{-15} - 10^{-16}) \text{ м}^2/\text{с}$  или выше. Сама возможность измерения коэффициентов диффузии на том или ином уровне будет на-

ходить отражение в уширении после проведения отжига спектра продуктов реакции  $^{13}\text{C}(\text{d,p})^{14}\text{C}$  на рис. 1 в сторону каналов с меньшими номерами. Было проведено две серии соответствующих экспериментов. В первой из них образцы отжигались при температуре около  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  на воздухе. Отжиги не приводили к уширению спектра протонов из реакции  $^{13}\text{C}(\text{d,p})^{14}\text{C}$ . Это указывало на более низкие значения коэффициентов диффузии углерода в  $\text{ZrO}_2$ , чем приведенные выше. В то же время отжиги приводили к существенному уменьшению суммы числа зарегистрированных импульсов от реакции  $^{13}\text{C}(\text{d,p})^{14}\text{C}$ . Механизм этого процесса, скорее всего, состоял в том, что атомы углерода диффундировали к внешней поверхности образца, взаимодействовали с молекулами кислорода с образованием углекислого газа и покидали образец. В этих условиях практически было невозможно проводить аналогичные эксперименты при больших временах отжига или при более высоких температурах, поскольку диффузионный источник атомов  $^{13}\text{C}$  быстро истощался. С учетом этого, во второй серии опытов отжиги проводили в атмосфере с низким парциальным давлением кислорода. Достигалось это с помощью различных приемов. В одном варианте образцы помещали в негерметичный титановый контейнер, заполненный титановой стружкой, и отжиги проводили при форвакуумной откачке. В другом варианте контейнер со стружкой герметизировали с помощью аргонно-дуговой сварки, перед герметизацией контейнер заполняли аргоном. Контейнер при таких отжиге находился в вакууме или в аргонной атмосфере. Во всех этих случаях явление истощения диффузионного источника при отжиге удавалось в большей или меньшей степени подавить. Отжиги при низких парциальных давлениях кислорода проводились при  $970$ ,  $1200$  и  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При  $970$  и  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  отжиги продолжительностью до нескольких часов не привели к уширению пика продуктов ядерной реакции. При  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  мы столкнулись с другим явлением: была зафиксирована потеря оксидом примерно половины содержащегося в нем кислорода. Это было установлено с помощью методик ядерных реакций и резерфордского обратного рассеяния. По этой причине результаты исследования концентрационного профиля в углеродной части спектра уже не представляли интереса.

Таким образом, в оксиде циркония оказалось невозможным определить коэффициенты диффузии углерода, базируясь на измерении концентрационных профилей с помощью реакции  $^{13}\text{C}(\text{d,p})^{14}\text{C}$ . Для интервала температур  $970 - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  это было связано с низкими значениями коэффициентов диффузии углерода в оксиде (они оказались меньше  $10^{-16}\text{ м}^2/\text{с}$ ), а при  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  во время отжига в «бескислородной» атмосфере происходило разложение оксида. Нами была сделана также попытка использовать для измерения концентрационных профилей изотопа  $^{13}\text{C}$  реакцию  $^{13}\text{C}(\text{d},\alpha_0)^{11}\text{B}$  [11]. Ее применение имеет определенные перспективы из-за более высоких тормозных способностей материала мишени для  $\alpha$ -частиц в сравнении с таковыми для протонов. Однако и в этом случае был получен отрицательный результат, что было связано с низким сечением реакции  $^{13}\text{C}(\text{d},\alpha_0)^{11}\text{B}$ .

Определенные надежды в измерении низких значений коэффициентов диффузии нами связывались с использованием еще одного подхода. Можно было предполагать, что изменение концентрационных профилей изотопа  $^{13}\text{C}$  при отжиге будут сопровождаться соответствующими изменениями профилей изотопа кислорода  $^{16}\text{O}$ . Например, принять, что концентрации кислорода и углерода при любой координате в образце жестко связаны друг с другом в рамках формульной записи  $\text{ZrO}_{2-x}\text{C}_x$  или  $\text{ZrO}_2\text{C}_x$ . При таком допущении можно было провести измерение концентрационного профиля изотопа  $^{16}\text{O}$ , и, используя его, вычислить профиль изотопа  $^{13}\text{C}$ . Для измерения концентраций изотопа  $^{16}\text{O}$  целесообразно было использовать реакцию  $^{16}\text{O}(\text{d,p}_1)^{17}\text{O}$  [12]. Оценки показывали, что метрологические характеристики этой реакции и ускорительного комплекса в целом позволяли рассчитывать на измерение концентрационных профилей при значениях коэффициентов диффузии углерода  $D > 6 \cdot 10^{-19}\text{ м}^2/\text{с}$ . Ожидаемая погрешность измерений коэффициентов диффузии в этом случае была высокой (около 100%). Выполненные эксперименты, однако, показали, что и такая

низкая точность измерений оказалась недостижимой. Выяснилось, что отжиги приводили к неконтролируемым изменениям химического состава образцов. Они для индекса кислорода в формульной записи  $ZrO_{2-x}C_x$  или  $ZrO_2C_x$  были на уровне 2-3% в сравнении с составом, предполагаемым в теоретической модели. В этом случае погрешность при вычислении концентрационного профиля изотопа  $^{13}C$  оказывалась неприемлемо высокой.

Таким образом, в рамках методики ядерного микроанализа не было найдено удовлетворительного способа измерения концентрационных профилей изотопа  $^{13}C$ , сформированных при диффузионных отжигах. По этой причине для определения коэффициентов диффузии углерода далее использовались данные по зависимости от времени отжига содержания меченых атомов  $^{13}C$  в образце. Отжиги проводились на воздухе, т.е. создавались условия, при которых атомы  $^{13}C$  покидали образец. Для измерения поверхностной плотности меченых атомов в образце использовалась реакция  $^{13}C(d,p)^{14}C$ . В следующем разделе представлена математическая модель обработки первичных данных.

### 3.2 Математическая модель

Решалась задача о диффузии атомов примеси из тонкого слоя в полубесконечный образец. Источник диффузии (в нашем случае это был имплантированный слой) располагался вблизи внешней поверхности образца и непосредственно к ней примыкал. Координатное распределение атомов примеси в источнике в начальный момент времени  $t = 0$  описывалось функцией  $C \equiv \varphi(x)$ . Среда считалась однородной и стабильной, т.е. коэффициент диффузии  $D$  в уравнении диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (1)$$

не зависел от координаты и времени. Предполагалось также, что на поверхности образца ( $x = 0$ ) в течение всего времени отжига концентрация атомов примеси равна нулю. Тем самым постулировалось, что скорость удаления атомов примеси из образца (в нашем случае это, вероятно, связано с реакцией окисления атомов углерода) была много больше скорости доставки атомов примеси к поверхности образца. Решение этой задачи для распределения атомов примеси  $c(x,t)$  в образце имеет вид [13]

$$c(x,t) = \int_0^{\infty} \frac{\varphi(x_0)}{2\sqrt{\pi Dt}} \left\{ \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right] - \exp\left[-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}\right] \right\} dx_0. \quad (2)$$

Поток  $j$  атомов примеси, покинувших образец, в этом случае определяется выражением

$$j = -\int_0^{\infty} \frac{\varphi(x_0)x_0}{2\sqrt{\pi Dt^3}} \exp\left(-\frac{x_0^2}{4Dt}\right) dx_0. \quad (3)$$

Общее число атомов, покинувших образец, находится интегрированием этого потока по времени отжига образца, и число  $N(t)$  атомов примеси, оставшихся в образце к моменту времени  $t$  определяется выражением

$$N = \int_0^{\infty} \varphi(x_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}}\right) dx_0. \quad (4)$$

Для дальнейшего анализа были выбраны три типа начальных распределений атомов примеси:

- распределение Гаусса, центрированное на поверхности образца

$$\varphi(x) = \frac{2}{L\sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{x}{L}\right)^2\right], \quad (5)$$

- экспоненциальное распределение

$$\varphi(x) = \frac{N_0}{L} \exp\left(-\frac{x}{L}\right), \quad (6)$$

- прямоугольное распределение

$$\varphi(x) = \begin{cases} N_0/L, & 0 \leq x \leq L \\ 0, & x > L \end{cases}, \quad (7)$$

где  $L$  – характерное значение ширины диффузионного источника. В случае прямоугольного распределения  $L$  – толщина источника. Распределения (5-7) удобны тем, что при их использовании выражения для  $N(t)$  могли быть получены в аналитическом виде. Они имели следующий вид:

$$N(t) = N_0 \left[ 1 - \frac{1}{\pi} \operatorname{arccctg} \left( \frac{1 - 4Dt/L^2}{4\sqrt{Dt/L^2}} \right) \right], \quad (8)$$

$$N(t) = N_0 \exp\left(\frac{Dt}{L^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{Dt}}{L}\right), \quad (9)$$

$$N(t) = N_0 \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{L}{2\sqrt{Dt}}\right) + \frac{2}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \exp\left(-\frac{L^2}{4Dt}\right) - \frac{2}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \right] \quad (10)$$

для распределений, задаваемых формулами (5, 6 и 7), соответственно.

Выражения (8-10) легко могут быть адаптированы на случай применения методики ядерного микроанализа и реакции  $^{13}\text{C}(\text{d,p})^{14}\text{C}$ . Как отмечалось в разделе 3.1, в экспериментах не наблюдалось уширения пиков продуктов этой реакции после отжигов. В этом случае с высокой степенью точности можно принять, что величина  $N(t)$  в формулах прямо пропорциональна интегралу  $I$  по спектру продуктов реакции  $^{13}\text{C}(\text{d,p})^{14}\text{C}$ . Тогда, например, выражение (10) может быть приведено к виду

$$\frac{I(\tau)}{I_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2\sqrt{\tau}}\right) + 2\sqrt{\frac{\tau}{\pi}} \exp\left(-\frac{1}{4\tau}\right) - 2\sqrt{\frac{\tau}{\pi}}, \quad (11)$$

где  $I_0$  – значение интеграла по спектру реакции для исходного образца, а безразмерное время  $\tau$  определено как

$$\tau = \frac{Dt}{L^2}. \quad (12)$$

Адаптация выражений (8,9) к условиям эксперимента может быть сделана аналогичным образом. На рис 5 приведена зависимость отношения  $I(\tau)/I_0$  для прямоугольного исход-

ного распределения примеси в источнике. Для других распределений зависимости  $I(\tau)/I_0$  носят похожий характер. В экспериментах иногда имеет смысл на одном и том же образце проводить диффузионные отжиги при различных температурах, эти отжиги могут следовать друг за другом. В общем случае решения уравнения (1) при известном характерном масштабе  $L$  и неизменных граничных условиях есть суперпозиция частных решений

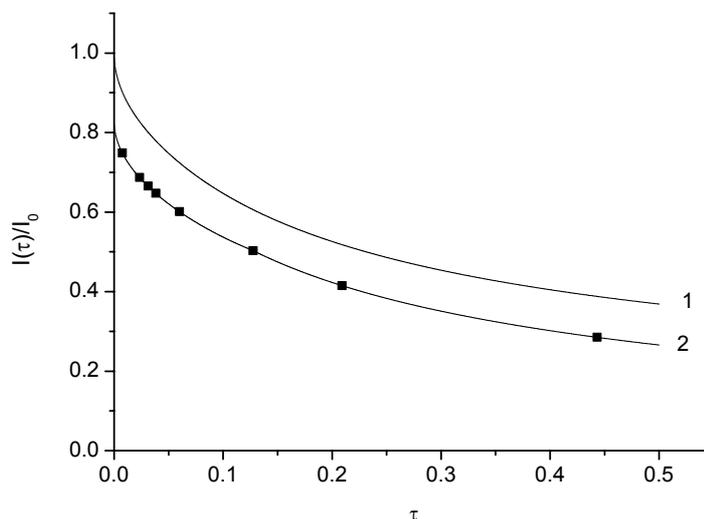


Рис. 5 Зависимость отношения  $I(\tau)/I_0$  от безразмерного времени  $\tau$  для прямоугольного исходного распределения примеси в источнике, 1-  $\alpha(T, t) = 1$ , 2-  $\alpha(T, t) = 0.83$

вида  $A_k \sin(kx/L) \exp(-k^2 \tau)$ . Если проводится несколько следующих друг за другом отжигов ( в том числе при различных температурах) решения уравнения (1) будут аналогичной суперпозицией частных решений вида  $A_k \sin(kx/L) \exp(-k^2 \sum_{i=1}^n \tau_i)$ , где  $\tau_i$  - значение безразмерного времени для  $i$ -го отжига. В этом случае безразмерное время  $\tau$  в выражении (11) имеет вид

$$\tau = \frac{\sum_{i=1}^n D_i t_i}{L^2}, \quad (13)$$

где  $D_i$  и  $t_i$  коэффициенты диффузии и времена для  $i$ -го отжига.

В разделе 2.3 обсуждался вопрос о формировании структурных вакансий в кислородной подрешетке оксида при имплантации и о возможном влиянии этого явления на коэффициенты диффузии. При анализе данных по диффузии кислорода в разделе 2.3 по этому вопросу не удалось получить информацию. При измерении коэффициентов диффузии изотопа  $^{13}\text{C}$  с помощью подхода, изложенного выше, это можно попытаться сделать, используя следующие соображения. Будем для неширокого интервала значений безразмерного времени от  $\tau_1$  до  $\tau_2$  искать решение задачи о диффузии в условиях, когда радиационные дефекты оказывают влияние на зависимость  $I(\tau)$ , в виде

$$I(\tau)/I_0 = \alpha(T, t) \cdot \chi(\tau) \quad (14)$$

где  $\alpha(T, t) \leq 1$  – коэффициент, учитывающий уход из образца некоторого количества меченых атомов за счет диффузии по радиационным дефектам,  $T$  – температура отжига образца,  $\chi(\tau)$  – правая часть выражения (11) и аналогичных уравнений для других начальных распределений имплантированных атомов. Выражение (14) соответствует предположению, что в интервале времен от  $\tau_1$  до  $\tau_2$  образец покидают значительно меньше меченых атомов, чем в диапазоне от 0 до  $\tau_1$ , речь здесь идет об уходе из образца атомов источника за счет диффузии по радиационным дефектам. Значения коэффициентов  $\alpha(T, t)$ , соответствующих различным экспериментальным условиям, могут быть определены опытным путем. Для этого должно быть проведено несколько отжигов (минимум два) различной продолжительности при одной и той же температуре. В соответствии с уравнением (12) отношения времен  $\tau/t$  должны быть одинаковыми для идентичных образцов. Далее, исходя из этого условия, с помощью уравнения (14) определяется значение коэффициента  $\alpha$ . Соответствующая процедура может быть проведена для различных температур и времен отжига образцов. Точность такого способа определения коэффициентов  $\alpha(T, t)$ , вряд ли будет высокой, поскольку при этом предъявляются повышенные требования к образцам и воспроизводимости режимов отжига. Поэтому наибольшего доверия будут заслуживать результаты, при которых значения коэффициентов  $\alpha(T, t)$  близки к 1, что равнозначно удалению с помощью радиационных дефектов небольшой доли имплантированных атомов.

### 3.3 Экспериментальные данные

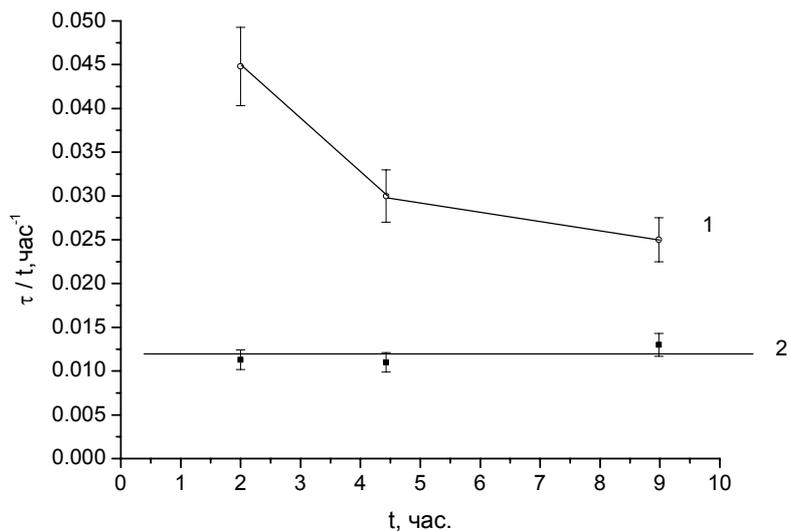
При выполнении этой части работы все отжиги образцов проводились на воздухе. Все остальные условия опытов (измерение и стабилизация температуры отжига, характеристики диффузионного источника и условия регистрации продуктов реакции  $^{13}\text{C}(d,p)^{14}\text{C}$ ) не отличались от описанных в разделах 2.1, 2.2 и 2.3. Всего было выполнено 9 измерений коэффициентов диффузии углерода в интервале температур 850 – 1000 °С. Времена отжигов составляли от 1 до 9 часов. При более низких и более высоких температурах параметры зависимостей интеграла по спектру реакции  $^{13}\text{C}(d,p)^{14}\text{C}$  от времени отжига образцов были неудовлетворительными для определения из них коэффициентов диффузии. Выражалось это в том, что вне интервала 850 – 1000 °С скорость ухода атомов  $^{13}\text{C}$  из образцов была неприемлемо высокой или низкой. В результате, измерения коэффициентов диффузии были осуществлены в довольно узком диапазоне их значений, примерно, от  $5 \cdot 10^{-20}$  до  $5 \cdot 10^{-19}$  м<sup>2</sup>/с. В основном исследования проведены на оксиде  $\text{ZrO}_2$  с моноклинной решеткой и только в одном случае на  $\text{YSZ}$ . Обработка первичных кинетических данных проводилась с использованием всех трех рассмотренных выше распределений имплантированных атомов в диффузионном источнике. Для Гауссова и прямоугольного распределений были получены практически совпадающие значения коэффициентов диффузии. Для экспоненциального они были систематически и примерно в 4 раза выше. Этот результат представлялся вполне естественным, поскольку распределения  $\varphi(x)$ , задаваемые выражениями (5 и 7), носят близкий характер, а распределение (6) от них заметно отличалось. Вполне очевидно, что экспериментально установленная зависимость  $\varphi(x)$  (см. рис. 3) по своему характеру лучше соответствует прямоугольному и Гауссову распределениям. Учитывая это и слабую чувствительность конечных результатов к виду зависимости  $\varphi(x)$  в рамках определенного класса функций, в дальнейших расчетах можно было использовать формулы (5 или 7) вместо экспериментально установленной зависимости, представленной на рис. 3. Мы ориентировались на прямоугольное распределение атомов  $^{13}\text{C}$  в источнике, и, при обработке первичных данных использовали выражения (11-14).

На рис. 6 проиллюстрирована процедура определения коэффициента  $\alpha(T, t)$  в выражении (14). Для примера на рис. 6 представлены зависимости  $\tau/t$  от времени диффузионного отжига  $t$  при 920 °С. Кривая 1 соответствует величине коэффициента  $\alpha(T, t)$  в формуле (14), равному единице, а кривая 2 – его значению 0.83. Видно, что в первом случае наблюдаются

значительные изменения величины  $\tau/t$  при варьировании времени отжига в интервале от 2 до 9 ч. Во втором эти изменения лежат в пределах статистической ошибки эксперимента. Она составила около 10%. Это значение погрешности включает в себя вклады, связанные с ошибками в измерении температуры, дозы облучения образцов в ядерно-физических экспериментах и статистикой счета импульсов при определении интегралов  $I(\tau)$  и  $I_0$ . Основным был вклад, обусловленный погрешностью в измерении температуры отжига, он составил 6%. Столь же удовлетворительные результаты были получены и для других температур отжига, лежащих в интервале 900 – 1000 °С. В этом диапазоне значения коэффициента  $\alpha(T, t)$  составили от 0.72 до 0.83. Соответствующий результат может быть интерпретирован следующим образом. При очень коротких временах отжига в интервале температур 900 – 1000 °С около 25% атомов  $^{13}\text{C}$  покидали образец за счет диффузии по радиационным дефектам, созданным во время имплантации. В течение этого же времени радиационные дефекты отжигались, в дальнейшем они участия в переносе атомов примеси не принимали. Скорость диффузии остальных 75% имплантированных атомов  $^{13}\text{C}$  в основном определяли равновесные точечные дефекты образца. Результаты по определению коэффициента  $\alpha(T, t)$  можно считать удовлетворительными в том смысле, что он несильно отличался от 1, т.е. можно говорить об относительно слабом влиянии радиационных дефектов на кинетику процесса удаления атомов  $^{13}\text{C}$  из образца при отжигах. На рис. 5, наряду с теоретической кривой  $I(\tau)/I_0$  (выражение 11), приведена также соответствующая зависимость, определяемая формулой (14), т.е. учтена поправка на диффузию по радиационным дефектам. Точками на этой кривой показаны экспериментальные значения отношений  $I(\tau)/I_0$  и безразмерного времени  $\tau$ , которые соответствовали выполненным в работе экспериментам. Отметим, что в опытах при 850 °С кинетические зависимости  $I(\tau)/I_0$  не описывались с помощью единого, при различных временах отжига, значения коэффициента диффузии, как это было получено для других температур. Фактически это означало, что процессы диффузии по радиационным и равновесным дефектам в данном случае разделить не удалось. По этой причине полученные значения коэффициентов диффузии при 850 °С могли оказаться завышенными.

Кинетические зависимости, аналогичные представленным на рис. 5, могли быть обусловлены не только чисто диффузионными процессами. В случае двухфазной структуры зоны имплантации будет иметь место более сложное явление, включающее также процесс растворения карбидов в оксидной матрице. Тогда вид зависимости  $I(\tau)/I_0$  будет определяться не только значениями коэффициентов диффузии углерода, но и скоростью растворения карбида [14]. Учитывая результаты, полученные в разделе 2.3, этот вариант можно из рассмотрения исключить и ориентироваться на чисто диффузионный механизм.

Экспериментальные данные по коэффициентам диффузии углерода представлены в таблице и на рис. 7. В интервале 900 – 1000 °С температурная зависимость коэффициентов диффузии углерода подчинялась уравнению Аррениуса  $D = D_0 \exp(-Q/kT)$ . Значения энергии активации  $Q$  и частотного фактора  $D_0$  были  $Q = 2.66 \pm 0.20$  эВ,  $D_0 = 1.32 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с. Отклонения экспериментальных точек от средних значений и среднеквадратичные ошибки при измерениях коэффициентов диффузии были близки друг к другу (около 10%). Воспроизводимость результатов измерений была на таком же уровне. Для 850 °С опытное значение  $D$  в 2.5 раза превышало расчетное из зависимости  $D = D_0 \exp(-Q/kT)$ . Как отмечалось выше, это, вероятно, обусловлено участием радиационных дефектов в массопереносе в данном случае. На рис. 7 этот результат показан залитым кружком, он был исключен при обработке данных с помощью уравнения Аррениуса. Из таблицы видно, что при 850 °С коэффициент диффузии в кубическом оксиде циркония, стабилизированном иттрием, оказался в 6.7 раза выше, чем в оксиде с моноклинной решеткой.

Рис.6. Зависимости  $\tau/t$  от времени диффузионного отжига  $t$  при  $920^{\circ}\text{C}$ .

## Таблица

## Коэффициенты диффузии углерода в оксидах циркония

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Время отжига, час.	Коэффициент диффузии $D$ , $\text{m}^2/\text{c}$
1000	1.0	$5.0 \cdot 10^{-19}$
1000	5.0	$3.9 \cdot 10^{-19}$
970	1.0	$1.9 \cdot 10^{-19}$
920	2.0	$9.7 \cdot 10^{-20}$
920	4.43	$8.5 \cdot 10^{-20}$
920	8.98	$8.9 \cdot 10^{-20}$
900	1.0	$4.7 \cdot 10^{-20}$
850	1.0	$4.9 \cdot 10^{-20}$
850 (YSZ)	1.0	$3.3 \cdot 10^{-19}$

## 3.4 Обсуждение результатов

Для кислорода в недопированном углеродом оксиде ранее во многих работах [9] был установлен вакансионный механизм диффузии. Вакансии могли быть структурными и термически равновесными. Первому случаю соответствовали низкие значения энергии активации и высокие значения коэффициентов диффузии, во втором – наоборот. Эти положения можно проиллюстрировать, например, данными из работы [13], см. также рис. 8. Для кислорода в YSZ, содержащем 9.5 мол.% оксида иттрия, энергия активации диффузии составляла 1.1 эВ, а значения коэффициентов диффузии при  $780 - 1000^{\circ}\text{C}$  находились в диапазоне  $10^{-11} - 10^{-12} \text{m}^2/\text{c}$ . В этом оксиде диффузия осуществлялась при участии структурных вакансий, которые образовывались по механизму зарядовой компенсации при легировании катионной подрешетки ионами иттрия. Для очень чистого оксида  $\text{ZrO}_2$  с моноклинной решеткой энергия активации была 2.3 эВ, а коэффициенты диффузии в том же интервале температур имели значения от  $10^{-16}$  до  $10^{-17} \text{m}^2/\text{c}$ . В нем диффузия осуществлялась с участием термически равновесных вакансий. Исследуемый в данной работе оксид  $\text{ZrO}_2$ , как отмеча-

лось в разделе 2.3, содержал значительное количество примесей в катионной подрешетке и, соответственно, структурных кислородных вакансий, поэтому для него характерны промежуточные, в сравнении с приведенными выше примерами, значения коэффициентов диффузии кислорода.

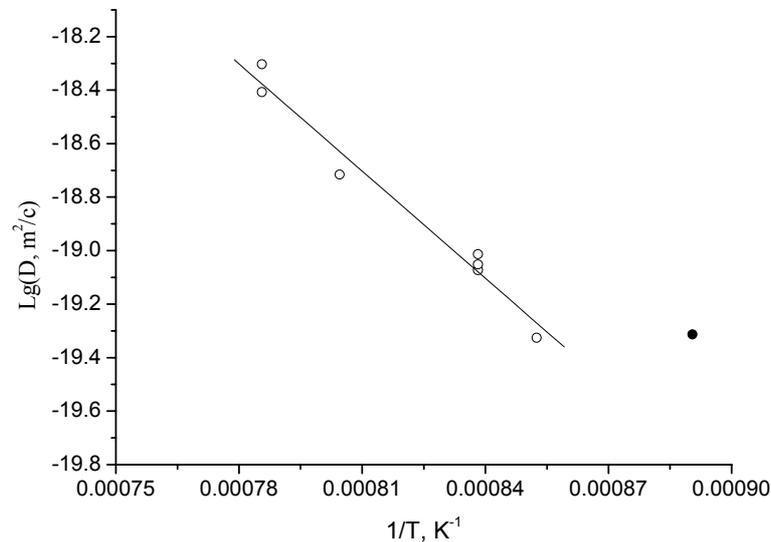


Рис. 7 Температурная зависимость коэффициентов диффузии углерода в  $ZrO_2$ .

В настоящем исследовании установлен существенно более низкий уровень значений коэффициентов диффузии углерода, чем в приведенных выше примерах. При  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  они оказались примерно на два порядка ниже, чем для кислорода в очень чистом оксиде  $ZrO_2$ , в котором диффузия осуществлялась с участием термически равновесных вакансий. Другим результатом, на котором мы основывались при идентификации механизма диффузии углерода и кислорода, был тот факт, что присутствие ионов углерода в оксиде приводило к уменьшению подвижности ионов кислорода (раздел 2.3). Учитывая это, можно предположить вакансионный механизм для миграции как ионов кислорода, так и углерода с участием вакансий кислородной подрешетки, осложненный образованием сильной связи между ионами углерода и кислородными вакансиями. В этом случае энергии активации для диффузии кислорода в допированном и недопированном углеродом оксидах будет различаться на величину энергии связи  $E_b$  иона углерода с вакансией. В рамках такой модели перемещение иона углерода в решетке будет возможно только при наличии у него вакансии в первой координационной сфере, а температурная зависимость коэффициентов диффузии кислорода и углерода определится выражением

$$D \sim c_v \exp[-(E_m + E_b)/kT], \quad (15)$$

где  $c_v$  – концентрация структурных или термически равновесных вакансий в подсистеме легкого элемента оксикарида,  $E_m$  – энергия миграции иона кислорода.

С помощью выражения (15) на качественном уровне можно объяснить основные результаты выполненных экспериментов. Так, существенно более низкие значения коэффициентов диффузии кислорода в допированном углеродом оксиде  $ZrO_2$  (в сравнении с недопированным) обусловлены множителем  $\exp[-(E_b)/kT]$ . Он же определяет низкий уровень

значений коэффициентов диффузии для углерода. Наконец, различие примерно в 7 раз коэффициентов диффузии углерода в  $ZrO_2$  и YSZ (см. раздел 3.3) может быть связано с разным уровнем концентрации  $c_v$  структурных вакансий в этих оксидах. Конечно, выражение (15) носит исключительно оценочный характер. В приведенных выше рассуждениях, в частности, игнорируется возможное влияние содержания углерода на концентрацию структурных вакансий, а также различие энергий миграции для атомов кислорода в оксидах с кубической и моноклинной решеткой. Принимая во внимание полученное в работе значение энергии активации  $Q = 2.66$  эВ для диффузии углерода и учитывая, что энергия миграции ионов кислорода в оксидах обычно имеет значение, близкое к 1 эВ [17], получаем для энергии связи ионов углерода с вакансией  $E_b \approx 1.7$  эВ.

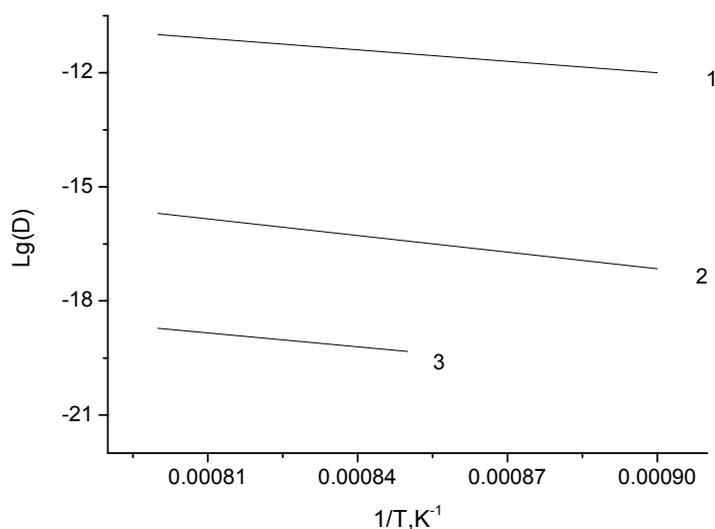


Рис. 8. Температурная зависимость коэффициентов диффузии кислорода и углерода в оксидах циркония. 1,2 - коэффициенты диффузии кислорода в оксидах YSZ и  $ZrO_2$  [15, 9]; 3 - коэффициенты диффузии углерода в  $ZrO_2$  (результаты настоящей работы)

В разделе 3.1 сообщалось о неудачных попытках измерения концентрационных профилей углерода в оксиде циркония. Установленный в разделе 3.3 очень низкий уровень значений диффузионных констант для углерода свидетельствует об объективном характере этих затруднений. Более того, появились основания считать, что с помощью других известных методик исследования, основанных на измерении концентрационных профилей меченых атомов в образце, определить значения коэффициентов диффузии в данном случае было нереально. В литературе известны примеры, когда были измерены значения коэффициентов диффузии меченых атомов кислорода в оксидах на очень низком уровне ( $10^{-22}$  м<sup>2</sup>/с). Это было сделано с использованием для анализа концентрационных профилей методики вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) [9]. У ВИМСа существенно более высокое разрешение по глубине в образце, чем у методики ядерного микроанализа, что и обусловило его преимущество в этом смысле. Однако в работе [9] и в настоящем исследовании использовались очень различающиеся по своим характеристикам диффузионные источники. В [9] это был источник, который обеспечивал поступление большого числа атомов диффузанта в образец (атомы  $^{18}O$  поступали из газовой фазы). Кроме того, в начальный момент времени в образце практически не было меченых атомов. В нашем случае мы, напротив, имели дело с источником ограниченной мощности (имплантированными атомами  $^{13}C$ ), и

они были введены в образец до начала диффузионного отжига. В случае нерастворимой примеси это был, вероятно, единственно возможный вариант постановки исследования. При этом толщина и мощность имплантационного источника не могли быть изменены в широких пределах. Легко показать, что эти различия в характеристиках источников принципиальны для выполнения измерений концентрационных профилей и коэффициентов диффузии. Для их корректного измерения необходимо, чтобы глубина диффузионной зоны хотя бы в несколько раз превышала толщину диффузионного источника. Если принять для оценок значение глубины диффузионной зоны 0.3 мкм (толщина диффузионного источника была 0.15 мкм) и время отжига  $10^5$  с, получаем для нижнего предела измеряемого с помощью методики ВИМС коэффициента диффузии углерода  $2 \cdot 10^{-19}$  м<sup>2</sup>/с. Видно, что использованная в настоящей работе методика в среднем обеспечила проведение измерений на более низком уровне значений коэффициентов диффузии ( $5 \cdot 10^{-20}$  до  $5 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>/с). Таким образом, можно заключить, что применение вторичной ионной масс-спектрометрии не позволило бы в нашем случае улучшить метрологический уровень исследований с точки зрения уровня значений  $D$ . Хотя, конечно, результаты по коэффициентам диффузии, полученные с помощью измерения концентрационных профилей, обычно считаются более достоверными, чем таковые из кинетических зависимостей.

#### 4 Заключение

Оксиды металлов рассматривались как перспективные материалы для мишеней ускорителей, использующих технологию изотопного разделения on-line (ISOL). Во-первых, это было связано с высокой концентрацией кислорода в оксидах. Во-вторых, предполагалось, что для них может быть обеспечен приемлемый уровень подвижности ионов углерода, образующихся при облучении мишеней протонами или дейтронами высоких энергий. Ориентиром в этом смысле могли служить высокие значения коэффициентов диффузии кислорода в некоторых оксидах, например, в YSZ. Данные этой работы показывают, что такие предположения были ошибочными. Косвенно об этом же свидетельствовала низкая эффективность технологии ISOL в случае изотопов легких элементов. В настоящей работе не удалось в полном объеме обеспечить для меченых атомов прецизионный уровень измерений коэффициентов диффузии. Выразилось это в основном в том, что коэффициенты диффузии углерода были определены из кинетических зависимостей, а не из концентрационных профилей. Тем не менее, можно утверждать, что возможные систематические ошибки могли привести к получению только завышенных, а не заниженных значений  $D$ . Это связано с участием радиационных дефектов, созданных при имплантации, в диффузионных процессах, т.е. заключение о неблагоприятном для материалов мишеней ускорителей низком уровне подвижности углерода в оксиде в любом случае сохранит свою силу.

Конечно, не исключено, что для некоторых оксидных систем будут получены другие соотношения диффузионных констант кислорода и углерода. Нам, однако, представляется более вероятным, что установленные в работе закономерности носят общий характер и обусловлены формированием сильной связи между ионами углерода и структурными кислородными вакансиями в решетке оксида. По этой причине мы считаем, что оксиды металлов противопоказаны для использования их в качестве базовых материалов для мишеней ускорителей типа ISOL. С учетом этого, в дальнейших исследованиях по этому вопросу предлагается переориентироваться на системы с невакансионным механизмом диффузии и высокой подвижностью атомов углерода, в которых уровень концентраций кислорода был бы достаточно высоким.

Перспективными в этом отношении могут оказаться твердые растворы кислорода в металлах с объемно-центрированной кубической (оцк) решеткой, например,  $\beta$ -Ti. В нем и подобных ему металлических системах для атомов легких элементов реализуется междоузельный механизм диффузии. Для углерода уровень значений коэффициентов диффузии в

$\beta$ -Ti можно проиллюстрировать таким примером:  $D \approx 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с при 1000 °С [16]. Это даже немного выше, чем для кислорода в кубическом оксиде циркония, стабилизированном иттрием. Напомним, что для диффузии углерода в оксиде циркония было получено  $D \approx 10^{-19}$  м<sup>2</sup>/с. На фоне столь сильного различия в значениях диффузионных констант уже не имеет особого значения тот факт, что в твердых растворах кислорода в металлах с оцк решеткой концентрация кислорода в десятки раз меньше, чем в оксидах. Например, в твердом растворе Ti-O в пересчете на единицу массы вещества содержится в ~ 25 раз меньше кислорода, чем в оксиде ZrO<sub>2</sub> [16]. Предложение об изменении ориентации при разработке материалов для мишеней ускорителей, использующих технологию изотопного разделения on-line, нуждается в экспериментальной проверке.

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01.2.006 13394) при частичной поддержке РФФИ № 08-03-00750.

## Литература

1. Perajarvi K., Bergmann U.C., Fedoshev V. et.al. Studies of release properties of ISOLDE targets // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., 2003, B204, P.272-277.
2. Jeppesen H.B., Arnes F., Bergmann U.C. et. al. Experimental investigation of the <sup>9</sup>Li+d reaction at REX-ISOLDE // Nucl. Phys., 2004, A738, P.511-514.
3. Koster U., Arndt O., Bergmann U.C. et. al. ISOL beams of neutron-rich oxygen isotopes // Eur. Phys. J., 2005, a25, P.729-731.
4. Vykhodets V.B., Kurennykh T.E., Lakhtin A.S., Fishman A.Ya. Diffusion of Light Elements in BCC, FCC and HCP Metals // Solid State Phenomena, 2008, V. 138, P.119-132.
5. Volkov V.N., Vykhodets V.B., Golubkov I.K. et.al. Accurate light ion beam monitoring by backscattering // Nucl. Instrum. Methods, 1983, V. 205, P.73-77.
6. Marion J.B. and Weber G. Compound Nucleus Effects in Deuteron Reactions: C<sup>13</sup>(d, p)C<sup>14</sup>, Phys.Rev. // 1956, V. 103, P.167-171.
7. Miyagawa Y., Nakao S., Ikeyama M. et.al. High fluence implantation of nitrogen into titanium: fluence dependence of sputtering yield, retained fluence and nitrogen depth profile // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., 1997, B121, P.340-344.
8. Распыление под действием бомбардировки частицами. Под редакцией Бериша Р. и Витмака К. М: Мир, 1998. -551 с.
9. Brossmann U., Knöner G., Schaefer H.-E., Würschum R. Oxygen diffusion in nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> // Rev. Adv. Mater. Sci., 2004, V. 6, P.7-11.
10. Кофстад П., Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. М: Мир. 1975. – 397 с.
11. Colaux J.L., Thomé T., Terwagne G. Cross section measurements of the reactions induced by deuteron particles on <sup>13</sup>C // Nucl. Instrm. Meth., 2007, B254, P.25-29.
12. Amsel G., Samuel D., Microanalysis of the stable isotopes of oxygen by means of nuclear reactions // Anal. Chem., 1967, V. 39, P.1689-1698.
13. Владимиров В.С. Уравнения математической физики. М.: Наука. 1967. - 436 с.
14. Попов В.В. Моделирование превращений карбонитридов при термической обработке сталей. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 380с
15. Solmon H., Monty C., Filal M., Petot-Ervas G. et.al. Ionic Transport Properties of Ytria-Doped Zirconia // Solid State Phenomena, 1995, V.41, P.103 – 112.
16. Фромм Е.,Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. М.:Металлургия, 1980.-712 с.
17. Vykhodets V.B., Vykhodets E.V., Gizhevskii B.A. et.al. Grain Boundary Self-Diffusion of Tracer <sup>18</sup>O Atoms in Nanocrystalline Oxide LaMnO<sub>3+d</sub> // JETP Letters, 2008, V.87, No. 2, P. 115–119.

Статья поступила в редакцию 2 ноября 2009 г.