

УДК 539.219.3

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

*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}C в оксидах циркония. Постановка исследования связана с задачей разработки материалов для мишеней ускорителей, использующих технологию изотопного разделения on-line. Диффузионный источник атомов ^{13}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}C в образце, при этом использовалось решение второго уравнения Фика для соответствующих начальных и граничных условий. Концентрации изотопа ^{13}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 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}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}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}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}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 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}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 $^{\circ}\text{C}$.

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/см². 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° . Энергетические спектры протонов регистрировались с помощью кремниевого поверхностно-барьерного детектора площадью около 1 см² 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 σ при имплантации составило $1.09 \cdot 10^{17}$ ат. ^{13}C /см². 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 σ 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}C для различных участков поверхности одного и того же образца. Практическое совпадение значений σ , 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].

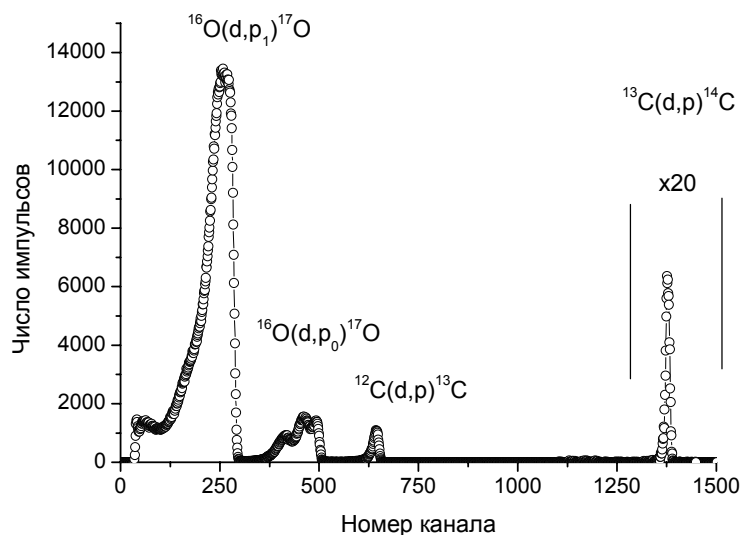


Рис. 1. Спектр продуктов ядерных реакций при облучении дейтронами имплантированного образца оксида ZrO_2

Имплантация атомов ^{13}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}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/см². 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 10⁻⁸ 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.

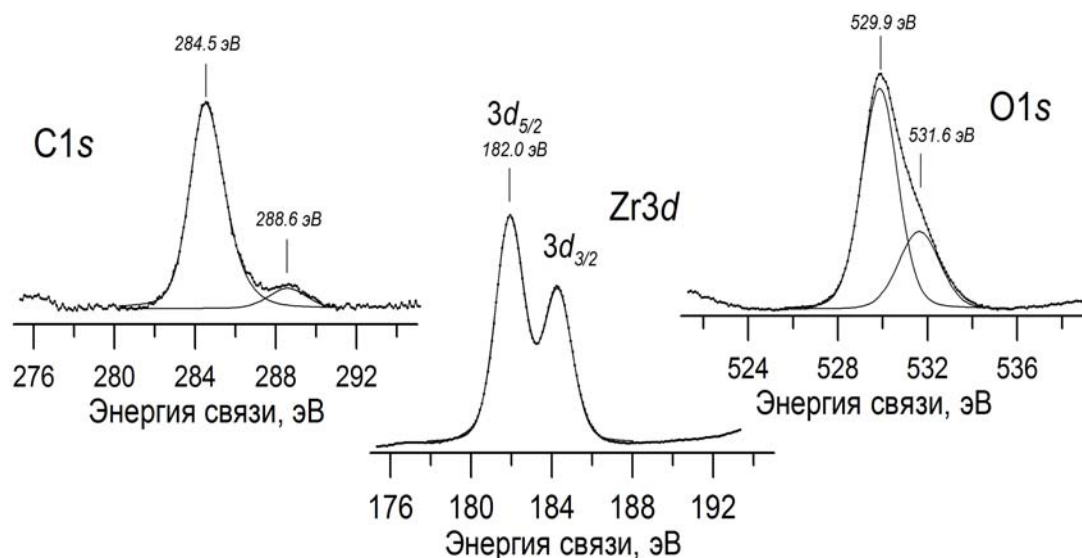


Рис.2 Спектры C1s-углерода, Zr3d-циркония и O1s-кислорода поверхности оксида ZrO₂, имплантированного углеродом

Видно, что весь цирконий на поверхности находится в степени окисления Zr⁴⁺. Атомы кислорода присутствуют в двух химических формах: основное состояние при 529.9 эВ отвечает состоянию кислорода в диоксиде ZrO₂, 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 Ar^+ в спектре Zr3d появились дополнительные состояния со стороны низких энергий связи. Новый дуплет $\text{Zr3d}_{5/2,3/2}$ был сдвинут на ~ 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 Zr^0 . Речь идет именно о восстановлении 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 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 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 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 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 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 – ZrO_2C_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 ~ 6.7 ат.% (для формульной записи $\text{ZrO}_{2-x}\text{C}_x$) и ~ 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.

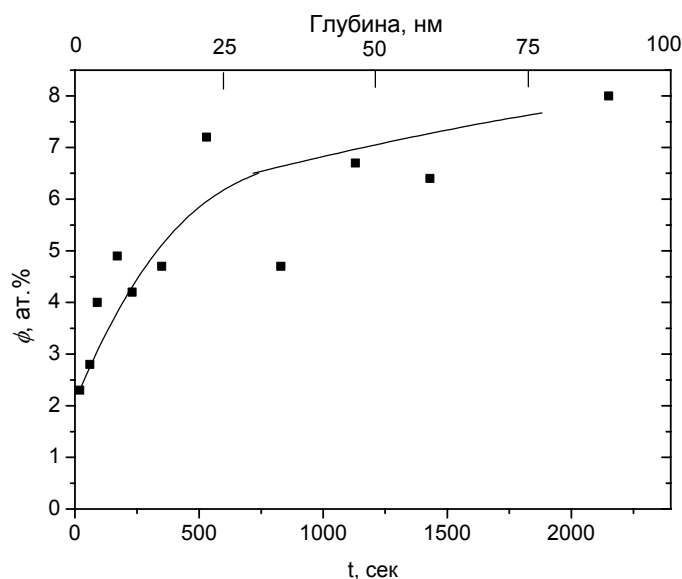


Рис.3 Зависимость концентрации атомов ^{13}C от времени ионной бомбардировки

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./см² при ориентации на скорость распыления 2 нм/мин и $0.70 \cdot 10^{17}$ ат./см² в случае 3 нм/мин. Напомним, что всего в образец было введено 10^{17} ат./см². 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}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}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}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}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 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°C для кубического оксида циркония, стабилизированного иттрием, выполняется. Для оксида 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 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°C .

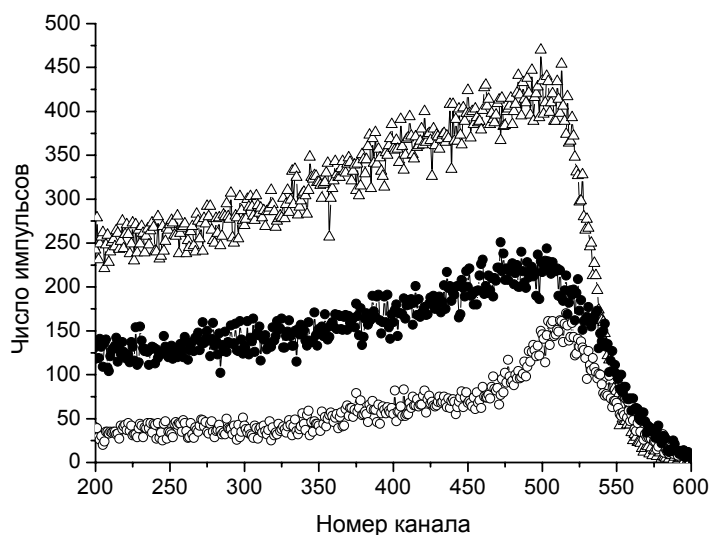


Рис. 4. Спектры продуктов ядерной реакции $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ для имплантированного (светлые кружки) и неимплантированного (темные кружки) образца YSZ и эталона (треугольники).

Наличие узкого пика в высокоэнергетической части спектра на рис. 4 свидетельствовало о том, что имплантированный слой служил барьером для проникновения атомов ^{18}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}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}C в оксиде циркония: толщина - около 150 нм; средняя концентрация ионов ^{13}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}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}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 ~ 1 мкм для реакций с высокими тормозными способностями материала мишени для продуктов ядерных взаимодействий (обычно это α -частицы) и ~ 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 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}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}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 α -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}C при отжиге будут сопровождаться соответствующими изменениями профилей изотопа кислорода ^{16}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 ZrO_2C_x . При таком допущении можно было провести измерение концентрационного профиля изотопа ^{16}O , и, используя его, вычислить профиль изотопа ^{13}C . Для измерения концентраций изотопа ^{16}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 τ 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

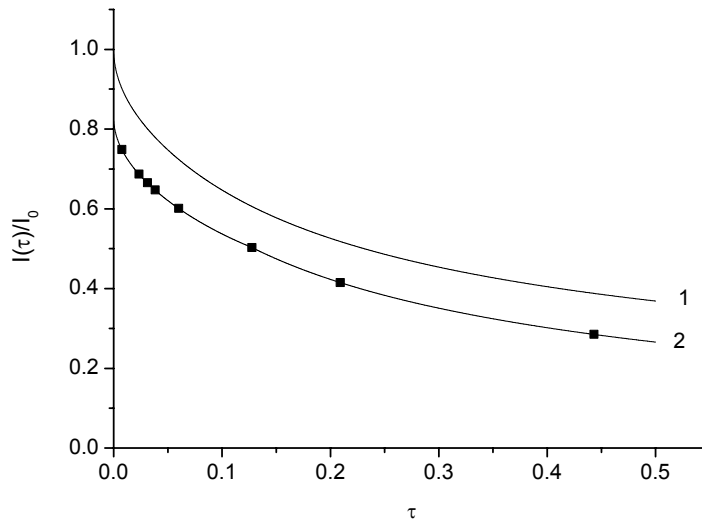


Рис. 5 Зависимость отношения $I(\tau)/I_0$ от безразмерного времени τ для прямоугольного исходного распределения примеси в источнике, 1- $\alpha(T,t) = 1$, 2- $\alpha(T,t) = 0.83$

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 τ_i - значение безразмерного времени для i -го отжига. В этом случае безразмерное время τ в выражении (11) имеет вид

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

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}C с помощью подхода, изложенного выше, это можно попытаться сделать, используя следующие соображения. Будем для неширокого интервала значений безразмерного времени от τ_1 до τ_2 искать решение задачи о диффузии в условиях, когда радиационные дефекты оказывают влияние на зависимость $I(\tau)$, в виде

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

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 τ_1 до τ_2 образец покидают значительно меньше меченых атомов, чем в диапазоне от 0 до τ_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 τ/t должны быть одинаковыми для идентичных образцов. Далее, исходя из этого условия, с помощью уравнения (14) определяется значение коэффициента α . 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

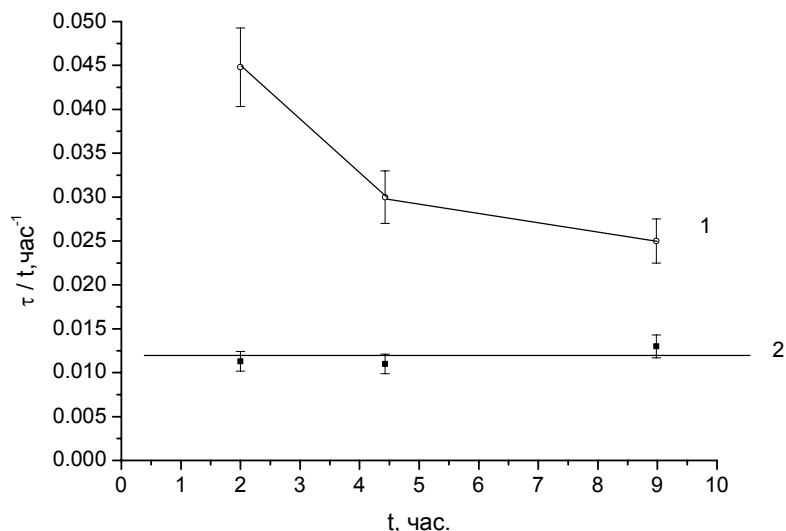
При выполнении этой части работы все отжиги образцов проводились на воздухе. Все остальные условия опытов (измерение и стабилизация температуры отжига, характеристики диффузионного источника и условия регистрации продуктов реакции $^{13}\text{C}(d,p)^{14}\text{C}$) не отличались от описанных в разделах 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}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 $5 \cdot 10^{-19}$ м²/с. В основном исследования проведены на оксиде ZrO_2 с моноклинной решеткой и только в одном случае на 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}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 τ/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 τ/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}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}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}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 τ , 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, $D_0 = 1.32 \cdot 10^{-8}$ м²/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 τ/t от времени диффузионного отжига t при 920°C .

Таблица

Коэффициенты диффузии углерода в оксидах циркония

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Время отжига, час.	Коэффициент диффузии D , $\text{м}^2/\text{с}$
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 $10^{-11} - 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$. 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 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 $10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$. В нем диффузия осуществлялась с участием термически равновесных вакансий. Исследуемый в данной работе оксид 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.

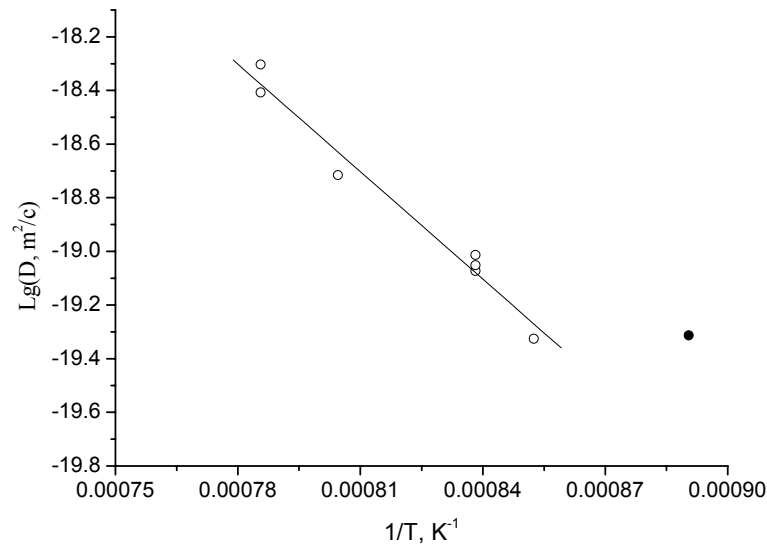


Рис. 7 Температурная зависимость коэффициентов диффузии углерода в ZrO_2 .

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.

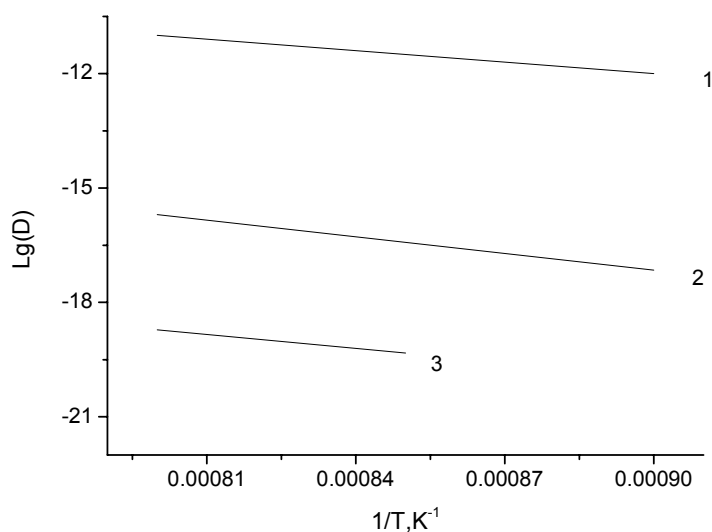


Рис. 8. Температурная зависимость коэффициентов диффузии кислорода и углерода в оксидах циркония. 1,2 - коэффициенты диффузии кислорода в оксидах YSZ и ZrO_2 [15, 9]; 3 - коэффициенты диффузии углерода в ZrO_2 (результаты настоящей работы)

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} м²/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 $2 \cdot 10^{-19}$ м²/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 $5 \cdot 10^{-19}$ см²/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, β -Ti. В нем и подобных ему металлических системах для атомов легких элементов реализуется междоузельный механизм диффузии. Для углерода уровень значений коэффициентов диффузии в

β -Ti можно проиллюстрировать таким примером: $D \approx 10^{-10}$ м²/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 $D \approx 10^{-19}$ м²/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 ZrO₂ [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., Fedossev 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 ⁹Li+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: C¹³(d, p)C¹⁴, 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 ZrO₂ // 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 ¹³C // 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 ¹⁸O Atoms in Nanocrystalline Oxide LaMnO_{3+d} // JETP Letters, 2008, V.87, No. 2, P. 115–119.

Статья поступила в редакцию 2 ноября 2009 г.