Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 1, с. 8 – 12

Диффузия нерастворимого углерода в оксидах циркония

В. Б. Выходец[1], Т. Е. Куренных, А. Г. Кесарев, М. В. Кузнецов, В. В. Кондратьев, К. Хулсен[2] ∇□, У. Кестер[2] △+*

Институт физики металлов Уральского отд. РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

** Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620990 Екатеринбург, Россия*

∇ Institut für Festkörperphysik, Universität Jena, D-07743 Jena, Germany

□ Layertec GmbH, Ernst-Abbe-Weg 1, D-99441 Mellingen, Germany

+ CERN, ISOLDE, CH-1211 Geneva 23, Switzerland

△ Institut Laue Langevin, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

Поступила в редакцию 28 октября 2010 г.

Для интервала температур 900–1000 °C получены значения коэффициентов диффузии нерастворимого углерода в оксидах циркония. Данные по диффузии нерастворимых примесей отсутствуют в литературе, они актуальны для теории диффузии и ядерных технологий. Меченые атомы ^{13}C вводились в оксиды с помощью ионной имплантации, и исследовалась кинетика их выхода из образцов при отжиге на воздухе. Измерения выполнены с помощью методик ядерного микроанализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Энергия активации диффузии составила 2.7 эВ, а значения коэффициентов диффузии углерода оказались примерно на шесть порядков ниже, чем для самодиффузии кислорода в этих же системах. Полученный результат является показателем сильной аномалии диффузионных свойств углерода в оксидах. Как следствие, оксиды циркония противопоказаны для их использования в некоторых ядерных технологиях, в частности, в качестве материала источников для ускорителей короткоживущих изотопов углерода.

Введение. С помощью ядерных технологий в твердые тела могут быть введены нерастворимые примеси. Их диффузия практически не изучалась, поскольку методики для измерения коэффициента диффузии D ориентированы на наличие хотя бы низкой растворимости атомов в матрице. В связи с развитием ядерных технологий данные по диффузии нерастворимых примесей оказались актуальными для важных научных и технических приложений. В частности, в настоящее время ведутся исследования по изучению ядерных взаимодействий с участием ускоренных короткоживущих изотопов. Перспективным методом их получения [1, 2] является технология изотопного разделения в реальном времени (ISOL), лидером работ в этом направлении является подразделение CERN-ISOLDE в Европейской организации по ядерному сотрудничеству. При использовании технологии ISOL радиоактивные изотопы образуются внутри толстой мишени при ее облучении протонами с энергией ~ 1 ГэВ, далее осуществляется доставка изотопов на ускоритель радиоактивных ионов. Для короткоживущих изотопов время доставки должно быть минимизировано, в том числе обеспечена высокая скорость диффузии экзотических ионов в материале мишени [3]. Постановка настоящего исследования в основном обусловлена проблемами, возникшими в CERN-ISOLDE при получении радиоактивных изотопов углерода. Они образуются при облучении протонами кислородсодержащих мишеней. Эксперименты, выполненные в CERN, обнаружили очень низкую эффективность ISOL технологии при использовании в качестве мишени оксида ZrO_2: только 0.01% от образовавшихся при ядерных реакциях короткоживущих изотопов достигали ускорителя радиоактивных ионов [4].

Задачами работы были разработка методики для измерения коэффициентов диффузии нерастворимых примесей и получение соответствующих данных для систем оксиды циркония – углерод. На этой основе планировалось получить информацию о степени ответственности диффузионного этапа за низкую эффективность ISOL технологии в данном случае. Кроме того, в работе оценивались перспективы "углеродного" направления в ISOL технологии с точки зрения разработки материалов с высокой подвижностью в них атомов углерода. Считается [4], что такими материалами могут быть только оксиды металлов.

[1] e-mail: vykhod@imp.uran.ru

[2] Christian Hülsen , Ulli Koester.

Большая концентрация в них кислорода не была единственным аргументом при выборе материала мишени. Для функционирования ISOL технологии необходимы также высокие скорости диффузии радиоактивного атома в материале мишени и его десорбции из мишени в вакуум. Ожидалось, что диффузионные свойства оксидов будут благоприятны, так как многие из них характеризуются высокими значениями коэффициентов самодиффузии кислорода [5, 6]. В то же время атомарный углерод не обладает приемлемой летучестью при температурах эксплуатации мишеней ($\sim 1000\,^\circ$C). По этой причине в CERN-ISOLDE углерод переводили в летучие окислы CO или CO_2 [4]. Для их образования в вакуумную атмосферу, окружающую источник радиоактивных ионов, добавляли кислород. В такой среде большинство металлов и карбидов при повышенных температурах окисляются, поэтому по соображениям стабильности целесообразно использовать в качестве материала мишеней оксиды металлов.

Образцы и методики. Обычными условиями для получения надежных данных по диффузии в твердых телах является применение меченых атомов и прямых способов измерения их концентрационных профилей, сформированных при диффузионных отжигах образцов [7]. Диффузионный источник меченых атомов ^{13}C создавался с помощью ионной имплантации, ее использование позволяет вводить в образцы нерастворимые примеси. Предварительные исследования показали, что уровень значений D для углерода в оксидах циркония оказался очень низким. Это не позволяло в полном объеме реализовать традиционную схему эксперимента. В этих же опытах было установлено, что при отжигах на воздухе имплантированные атомы покидали образец, анализ кинетики этого процесса был положен в основу измерений значений D.

Исследования выполнены на оксидах двух типов. Образцы ZrO_2 были получены из микропорошка с использованием операций прессования и отжига при 1200 °C. Исследовалась также диффузия атомов ^{13}C в монокристаллах стабилизированного иттрием кубического оксида циркония (YSZ), содержащего 9.5 мол.% оксида иттрия. Оба оксида характеризуются высокими значениями коэффициентов самодиффузии кислорода из-за наличия в их кислородной подрешетке структурных вакансий. Они формируются по механизму зарядовой компенсации [5] при легировании катионной подрешетки неизовалентными примесями. В случае YSZ имело место целенаправленное легирование оксида ионами иттрия, а в ZrO_2 структурные вакансии присутствовали по причине неконтролируемого легирования этого оксида примесями. Особо чистый диоксид циркония, то есть без структурных вакансий, может быть получен только с помощью специальных технологий [6]. В настоящей работе они не применялись. В контрольных экспериментах была зафиксирована высокая скорость диффузии кислорода в обоих оксидах. Площадь поверхности образцов была около 2 см^2. Перед имплантацией образцы отжигались на воздухе при 1000 °C в течение 8 ч. По данным рентгеноструктурного анализа образцы были однофазными: моноклинная решетка у ZrO_2 и кубическая у YSZ. Энергия имплантируемых ионов ^{13}C при создании диффузионного источника была 60 кэВ, доза имплантации $1 \cdot 10^{17}$ ион/см^2, она измерялась с помощью цилиндра Фарадея. Образцы при имплантации специально не нагревались и не охлаждались. Диффузионные отжиги образцов проводили в кварцевой трубе на воздухе. Температура образцов измерялась хромель-алюмелевой термопарой с точностью $\pm 2\,^\circ$C.

Содержание атомов ^{13}C в образцах до и после отжигов определялось с помощью методики ядерного микроанализа (NRA). Использовался 2 МВ ускоритель Ван де Граафа и реакция $^{13}\mathrm{C}(d,p)^{14}\mathrm{C}$ при энергии частиц первичного пучка 900 кэВ. Диаметр пучка ускорителя составлял 1 мм. Измерение числа частиц первичного пучка, попавших на образец, выполнялось с помощью вторичного монитора [8] с точностью около 1%. Рабочая поверхность образцов устанавливалась перпендикулярно оси первичного пучка, угол регистрации продуктов ядерных реакций был 160°. Энергетические спектры продуктов ядерных реакций регистрировались с помощью кремниевого поверхностно-барьерного детектора площадью около 1 см^2.

Распределение атомов ^{13}C и их химическое состояние в диффузионном источнике определялось с помощью методики рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Исследования проводились на электронном спектрометре ESCALAB MK II. В качестве возбуждающего рентгеновского излучения использовалось излучение Mg K_α с энергией 1253.6 эВ. Шаг сканирования по энергии составлял 0.1 эВ. Вакуум в процессе анализа был 10^{-8} Па. Для получения данных, характеризующих глубинные слои имплантированной зоны, осуществлялось распыление поверхностных слоев материала ионным пучком Ar^+ с энергией 6 кэВ при токе пучка 20 мкА/см^2. XPS-спектры измерялись на исходной поверхности образца и после каждого этапа травления.

Характеристики зоны имплантации. Спектр продуктов ядерных реакций от имплантированных образцов ZrO_2 и YSZ в части, связанной с реакцией $^{13}C(d,p)^{14}C$, представлял собой узкий пик (рис.1), его

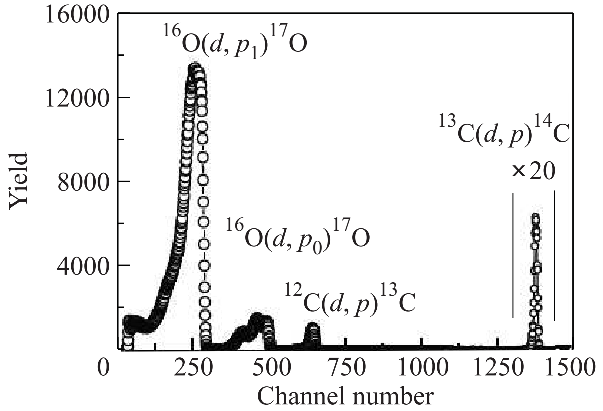

Рис.1. Спектр продуктов ядерных реакций при облучении дейтронами имплантированного образца оксида ZrO_2

энергетическая ширина практически не отличалась от аппаратурной линии. Количество имплантированных в образцы ионов ^{13}C, определенное с помощью цилиндра Фарадея, в пределах ошибки не отличалось от установленного при NRA. Это свидетельствует [9] об отсутствии заметного распыления материала мишени при имплантации. Диффузионные отжиги не приводили к уширению спектра. При увеличении времени отжига t наблюдалось уменьшение значения интеграла $I(t)$ по спектру реакции $^{13}C(d,p)^{14}C$. Эти результаты свидетельствовали о низких значениях коэффициентов диффузии углерода и о том, что атомы углерода при отжигах покидали образцы.

По данным XPS, цирконий и кислород в оксиде ZrO_2 на поверхности находились в степени окисления Zr^{4+} и O^{2-}, а состояния, соответствующие углероду, введенному в образец при имплантации, отсутствовали. Уже после 20 с ионной чистки (на глубине около 1 нм) появилось состояние C1s углерода при 283 эВ. С точки зрения энергетического положения, данная форма соответствовала углероду в решетке с ионным типом связи. Средняя концентрация углерода в зоне имплантации составила ~ 7 ат.%. В большей ее части распределение атомов углерода не сильно отличалось от прямоугольного. По данным XPS и NRA, значение толщины имплантированного слоя составило (157 ± 30) нм. С помощью методики XPS оказалось невозможным получить информацию о глубинных распределениях атомов ^{13}C на уровне, необходимом для измерения коэффициентов диффузии, и для этих целей она не применялась. Такой результат был связан с существенным изменением химического состава оксидов при их облучении ионами аргона.

Математическая модель. Значения D находили при обработке временной зависимости интеграла $I(t)$ по спектру реакции $^{13}C(d,p)^{14}C$. В связи с этим было получено решение второго уравнения Фика при начальных и граничных условиях, приближенно соответствующих эксперименту. В нем рассматривалась диффузия атомов примеси из тонкого слоя в полубесконечный образец, источник диффузии располагался вблизи внешней поверхности образца. Координатное распределение атомов примеси в источнике в начальный момент времени $t = 0$ описывалось функцией $C \equiv \varphi(x)$. Коэффициент диффузии D в уравнении

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1}$$

полагался не зависимым от координаты и времени. Предполагалось, что концентрация атомов примеси на поверхности образца ($x = 0$) в течение всего времени отжига равна нулю, тем самым моделировался процесс удаления атомов ^{13}C из образца. Решение этой задачи для распределения атомов примеси $C(x,t)$ в образце имеет вид [10]

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

Поток J атомов примеси, покинувших образец, в этом случае определяется выражением

$$J = -\int_0^\infty \frac{\varphi(x_0)x_0}{2\sqrt{\pi D t^3}} \exp\left(-\frac{x_0^2}{4Dt}\right) dx_0, \tag{3}$$

а число атомов, покинувших образец, находилось интегрированием этого потока по времени отжига. Для случая прямоугольного начального распределения получаем

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

где I_0 и $I(\tau)$ – интегралы по спектру реакции $^{13}C(d,p)^{14}C$ для исходного и отожженного образцов, $\tau = Dt/L^2$ – безразмерное время отжига, L – толщина диффузионного источника. Выражение типа (4) было получено также для начального гауссова распределения атомов примеси. При обработке результатов экспериментов была установлена слабая (на уровне 2%) зависимость значений D от конкретного вида функции $\varphi(x)$. На рис.2 приведена соответствующая выражению (4) зависимость $I(\tau)/I_0$.

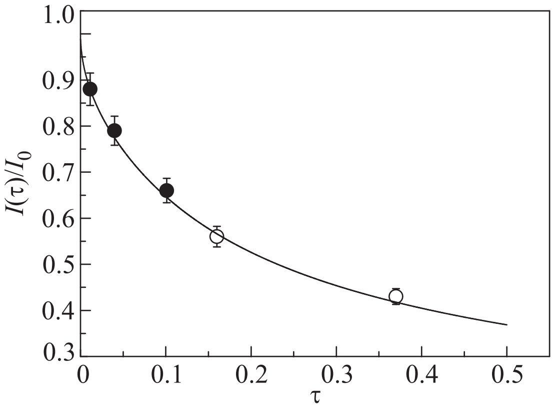

Рис.2. Зависимость отношения $I(\tau)/I_0$ от безразмерного времени τ для прямоугольного исходного распределения примеси в источнике: линия – выражение (4), точки – экспериментальные данные при 920 (•) и 1000 °C (○)

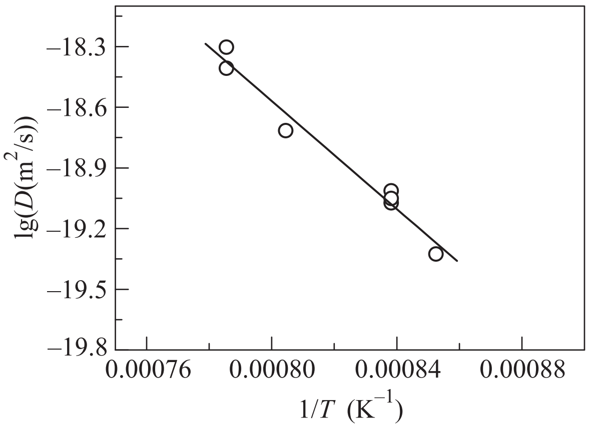

Рис.3. Температурная зависимость коэффициентов диффузии углерода в ZrO_2

Результаты и обсуждение. Образцы в состоянии после имплантации не удовлетворяли условию равенства нулю концентрации примеси на поверхности образца в течение всего времени отжига. Для обеспечения соответствующего условия, предусмотренного выражением (4), имплантированные образцы перед диффузионными исследованиями отжигались на воздухе при 900 °C в течение 1 ч. За это время из образцов уходило около 20% атомов ^{13}C. При использовании такой обработки опытные зависимости $I(\tau)/I_0$ (см. рис.2) удовлетворяли выражению (4). Продолжительность изотермических диффузионных отжигов была от 1 до 9 ч. Максимальная температура отжигов соответствовала условиям эксплуатации мишеней в технологии ISOL. Существенное расширение температурного интервала в рамках использованной методики оказалось невозможным: при температурах выше 1000 °C и ниже 900 °C времена отжигов становились неприемлемо малыми и большими. При 920 и 1000 °C было выполнено три и два измерения значений D. В этих случаях разброс значений D не превышал расчетную статистическую погрешность эксперимента. Она составила 10% и включала 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.

Результаты измерений коэффициентов диффузии для оксида ZrO_2 представлены на рис.3. Полученные данные описывались уравнением $D = D_0 \exp(-Q/kT)$. Значения энергии активации Q и частотного фактора D_0 составили: $Q = (2.66 \pm 0.20)$ эВ, $D_0 = 1.32 \cdot 10^{-8}$ м^2/с. Отклонения экспериментальных точек от средних значений и среднеквадратичные ошибки при измерениях коэффициентов диффузии были около 10%. Для оксида YSZ было выполнено только одно измерение – при 900 °C. Соответствующее значение D было в 6.7 раза выше, чем в ZrO_2. С точки зрения потребностей ISOL технологии, это различие непринципиально. Неприемлемо низкими для нее оказались значения коэффициентов диффузии углерода в обоих оксидах.

Таким образом, в работе, по меньшей мере для одного частного случая, решена задача измерения коэффициента диффузии для нерастворимой примеси легкого элемента в твердом теле. В основе использованного подхода было применение методик ионной имплантации, NRA и XPS. По воспроизводимости и точности результатов качество измерений оказалось близким к уровню [7], который достигается при постановке прецизионных диффузионных исследований в системах с высокой растворимостью атомов примеси.

Результаты данного исследования показали, что причиной очень низкого выхода радиоактивных ионов углерода в CERN-ISOLDE были диффузионные свойства систем, и объективно стоит задача разработки оксидных материалов, характеризующихся высокой подвижностью в них атомов углерода. Ранее подобная задача была решена для оксидных систем в отношении коэффициентов диффузии кислорода [5, 6]. Сильное увеличение значений D достигалось за счет неизовалентного легирования катионной подсистемы оксидов и формирования в их кислородной подсистеме структурных вакансий. Эффективность такого подхода оказалась очень высокой. Например, при 1000 °C в оксидах YSZ, содержащих структурные вакансии, значения коэффициентов самодиффузии кислорода находятся на уровне 10^{-11} м^2/с, а в очень чистом оксиде ZrO_2, содержащем только термически равновесные вакансии, – на уровне 10^{-16} м^2/с [6]. По результатам настоящей работы использование неизовалентного легирования в оксидах ZrO_2 и YSZ не привело к значениям коэффициентов диффузии углерода, приемлемым для ISOL технологии. Так, оксид ZrO_2 определенно содержал некоторое количество структурных вакансий, однако при 1000 °C для него было зафиксировано очень низкое значение коэффициента диффузии углерода – $5.0 \cdot 10^{-19}$ м^2/с. Для функционирования технологии ISOL на удовлетворительном уровне необходимо иметь оксид, для которого значение D будет по меньшей мере на шесть порядков выше. По имеющейся на сегодня информации не выглядит перспективной также ориентация на оксиды, в которых углерод растворим. Нам известна только одна работа [11], в которой изучалась диффузия углерода в оксиде, исследование проводилось на оксиде бериллия в интервале температур 1250–1800 °C. Полученное значение энергии активации диффузии (2.63 эВ) не отличалось от установленного нами для диффузии углерода в оксиде циркония. Уровень значений D в оксиде бериллия также не удовлетворяет потребностям ISOL технологии. Все эти результаты свидетельствуют о том, что механизм диффузии растворимого и нерастворимого углерода в оксидах имеет особенности, приводящие к сильному уменьшению значений D для углерода в сравнении с таковыми для самодиффузии кислорода. По нашему мнению, пока нет данных, которые позволили бы сформировать подход к синтезу оксидных материалов, характеризующихся приемлемой для технологии ISOL подвижностью в них атомов углерода. В связи с этим первоочередной является задача идентификации механизма диффузии углерода в оксидах.

Работа выполнена по плану РАН (тема # 01.2.006 13394) при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 08-03-00750.

1. U. Koester, Eur. Phys. J. A **15**, 255 (2002).
2. U. Koester, O. Arndt, E. Bouquerel et al., Nucl. Instr. Meth. B **266**, 4229 (2008).
3. K. Perajarvi, U. C. Bergmann, V. Fedoseyev et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **204**, 272 (2003).
4. U. Koester, U. C. Bergmann, D. Carminati et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **204**, 303 (2003).
5. R. Doshi, J. L. Routbort, C. B. Alcockm, Def. Dif. Forum **127–128**, 39 (1995).
6. U. Brossmann, G. Knoner, H. E. Schaefer et al., Rev. Adv. Mater. Sci. **6**, 7 (2004).
7. V. B. Vykhodets, T. E. Kurennykh, A. S. Lakhtin et al., Solid State Phenomena **138**,119 (2008).
8. V. N. Volkov, V. B. Vykhodets, I. K. Golubkov et al., Nucl. Instr. Meth. **205**, 73 (1983).
9. Y. Miyagawa, S. Nakao, M. Ikeyama et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **121**, 340 (1997).
10. В. С. Владимиров, Уравнения математической физики, М.: Наука, 1967.
11. В. П. Гладков, В. С. Зотов, Д. М. Скоров, Атомная энергия **34**, 290 (1973).