СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАДИАЦИОННО-УСКОРЕННОЙ ДИФФУЗИИ В РАЗЛИЧНЫХ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛАХ

В. А. Старостин

РНЦ "Курчатовский Институт" ,123182, Москва ,пл.Курчатова,д.1,e-mail:vastarostin@mail.ru

In this paper , lattice defects and vacancy diffusion coefficients for a variety of materials and temperatures have been calculated on the basis of a modified [3,5] model by V.V.Beloshitsky [2]. Arrhenius low enthalpies was defined as linear functions from temperature for Zr metal, PZT ceramic and Si. Anomalous behavior of YBCO high-temperature superconductor is discussed .

Введение .

В данной работе сделана попытка объединения различных косвенных экспериментальных данных по кинетике дефектов в металлическом Zr,PZT керамике,Si и ВТСП YBCO в широком интервале температур в рамках единой модели , развитой в наших работах [2,3,5,6,11,19,20] . Обработаны данные экспериментов [1,7,10,12–18,21-24] . Получены яркие общефизические закономерности . При обработке эксперимента [7] , нами также определено сечение ядерной реакции $Zr^{92}(p,n)Nb^{92m}$, которое оказалось существенно отличным от данных работ [8,9]. Это отличие , возможно , связано с вращением образца в эксперименте [7] . Определено и сечение ядерной реакции $Pb^{206}(p,n)Bi^{206}$ по [10].

Теоретическая модель.

Для объяснения дрейфа примеси на глубину, сильно превышающую ее пробег при имплантации, была применена модифицированная в [3,5] модель В.В. Белошицкого для этого процесса [2]. Кроме диффузионного переноса, предполагается захват примеси вакансиями. Заметим, что чисто диффузионное уравнение при наличии источника не дает решения с максимумом, расположенным дальше пробега ионов источника от границы. Важным моментом модели является ее неравновесность – диффузия происходит на фоне интенсивного рождения и аннигиляции дефектов. Эти процессы описываются следующей системой связанных уравнений :

$$\partial n_a / \partial t = D_a \partial^2 n_a / \partial x^2 - n_a n_v k_{cap} + n_c n_d k_{act} + F(x)$$

$$\partial n_c/\partial t = n_a n_v k_{cap} - n_c n_d k_{act}$$

$$\partial n_d/\partial t = D_{dv}\partial^2 n_d/\partial x^2 - n_c n_d k_{act} - n_v n_d k_{ann} + j_0 N \sigma_d \Theta(R_p - x + x_0)$$

$$\partial n_v/\partial t = D_{dv}\partial^2 n_v/\partial x^2 - n_a n_v k_{cap} - n_v n_d k_{ann} + j_0 N \sigma_d \Theta(R_p - x + x_0)$$

$$x_0 = -v_b t \quad , \quad \sigma_d = 3.52*10^{-16}\ cm^2 \ ,$$

где $\Theta(x)$ - единичная ступенька, N - плотность ядер мишени , σ_d - ориентировочное сечение образования дефекта , R_p – пробег , F(x) – источник (гауссиан при имплантации или $F(x,t) = j_0 N_{i0}\, \sigma_i(E_p(x))\, \Theta(R_p - x + x_0) \exp(-\lambda t)$, $E_p(x) = E_{p0}(1 - x/R_p)$ при трансмутационном легировании) и , наконец, D_a , D_{dv} , k_{cap} , k_{act}, k_{ann} - свободные параметры модели с очевидным физическим смыслом коэффициентов диффузии примеси и пар дефект- вакансия и скоростей квазихимических реакций захвата примеси вакансиями, активации примеси междоузлиями и взаимной аннигиляции вакансий и междоузлий соответственно . Условие на границе для примеси выбиралось нулевым исходя из эксперимента , что можно интерпретировать как ее испарение с поверхности образца . Для междоузлий и вакансий использовалось условие такое ,чтобы поток междоузлий вызывал смещение границы вещества со скоростью v_b (задача типа Стефана) . Начальные условия и условия на противоположной границе брались нулевые. Система уравнений при вышеописанных начальных и граничных условиях решалась численно на ЭВМ методом

конечных разностей . Значения свободных параметров модели подбирались методом наименьших квадратов так, чтобы наилучшим образом соответствовать экспериментальным профилям .

Закономерности при диффузии вакансий и междоузлий около точки α–β перехода в Zr .
В работе [1] исследована термодиффузия свинца в α–Zr в интервале температур от 823 ^{0}К до 1123 ^{0}К(температура α–β перехода Zr 1135 ^{0}К) . Из приведенных экспериментальных результатов видно , что ток ионов свинца (определенный по внедренной дозе) хорошо удовлетворяет закону типа Аррениуса с энтальпией 54869 кал/моль везде , кроме точки 1003 ^{0}К , где он примерно в 3.5 раза меньше нормального . Нами предложено определять профили концентрации дефектов и вакансий в цирконии ,созданные ионами свинца , разогнанными до энергии около 123 эВ поверхностным потенциалом циркония ,согласно неравновесной модели [2] ,модифицированной в [3] . Получены диффузионные коэффициенты и , соответствующие им по закону Аррениуса , энтальпии миграции дефектов (смотри таблицу 1) . Виден явный дискретный характер поведения энтальпий с квантом около 1022 кал/моль , что довольно близко , но значимо отлично от значения 1127 кал/моль из работы [4] ,полученного однако для миграции элементов пятого периода в серебро (свинец – элемент шестого периода).Из таблицы видно и закономерное поведение четности квантовых чисел .

Таблица 1.

Подогнанные энтальпии миграции пар Френкеля.

T, ^{o}К	n	ΔH_{dv} , cal/mol	H_{dv} , cal/mol
823	1	1012	38895
873	3	3046	40929
893	0	0	37883
953	0	11	37894
1003	4.5 *)	4676	42559
1058	10	10522	48405
1123	18	18396	56279

*) Точка фазового перехода смеси Pb–Zr .

Анализ радиационно–стимулированной диффузии изотопов ниобия , образованных в цирконии при облучении его протонами .
В рамках теоретической модели работы [5] , нами проведена обработка эксперимента [7] по трансмутационному легированию циркония изотопами ниобия на сканирующем протонном пучке энергии 15 МэВ током 0.1 мкА/см^2 в течении 2.5 часов . Полученные результаты приведены в таблице 2 . По диффузионному коэффициенту миграции циркония в цирконии (D_{dv} =837.7493· 10^{-11} см^2/с) и закону Аррениуса оценена энтальпия миграции дефектов H_{dv}=18674 кал/моль (температура предполагалась равной 580 ^{0}К). Отметим полную невозможность согласовать экспериментальные данные по изотопу Nb^{92m} работы [7] и экспериментальные данные по сечению реакции $Zr^{92}(p,n)Nb^{92m}$ [8,9] в модели [5] . Нами дополнительно грубо определено сечение этой ядерной реакции (смотри рисунок 1) . Видимое из рисунка 1 отличие, возможно , объясняется вращением образца в [7] .

Таблица 2

Подогнанные коэффициенты модели .

Iso-tope	D_a , $\frac{cm^2}{s} \cdot 10^{-11}$	k_{act} , $\frac{cm^3}{s} \cdot 10^{-23}$
Nb^{90}	14169.550	13480.470
Nb^{92m}	1721.945	3953.513
Nb^{95m}	12981.160	13469.250

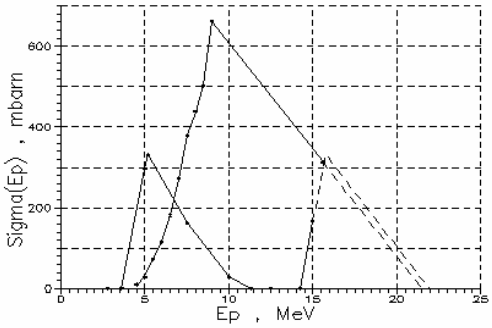

Рис. 1. Зависимость восстановленного сечения реакции $Zr^{92}(p,n)Nb^{92m}$ от энергии протона (два пика) в сравнении с данными работ [8,9] .

Самодиффузия в диэлектрике PZT .
Нами проведена обработка эксперимента [10] по модели [5]процесса трансмутационного легирования с учетом радиационно-ускоренной диффузии примеси и пар дефект-вакансия . Керамика $PbZr_{0.54}Ti_{0.46}O_3$ облучалась альфа-частицами с энергией 20 МэВ током 0.4 мкА/см^2 и протонами с энергией 15 МэВ током 0.1 мкА/см^2 . Имело место вращение образца . Моделировались профили залегания примесей из реакций $Ti^{48}(\alpha,n)Cr^{51}$, $Zr^{96}(\alpha,n)Mo^{99}$, $Zr^{90}(\alpha,n)Mo^{93m}$ и $Ti^{48}(p,n)V^{48}$, $Zr^{92}(p,n)Nb^{92m}$, $Zr^{90}(p,n)Nb^{90}$, $Pb^{206}(p,n)Bi^{206}$. Определялись коэффициенты самодиффузии (70934.61 и 60457.36 в единицах 10^{-11} см^2/с) и другие параметры модели [5] . Результаты приведены в таблице 3 .Были оценены и , неизвестные из библиотеки EXFOR ,сечения образования Mo^{99} ,

Mo^{93m} и Bi^{206}, график последнего приведен на рисунке 2. По закону Аррениуса определены энтальпии самодиффузии (20332 и 13747 кал/моль).

Таблица 3

Подогнанные коэффициенты модели .

Isotope	D_a, $\frac{cm^2}{s} \cdot 10^{-11}$	k_{act}, $\frac{cm^3}{s} \cdot 10^{-23}$	T_{eff}, K
Cr^{51}	30.83936	171.2558	870
Mo^{99}	15.46319	21414.71	870
Mo^{93m}	21.14248	283.2381	870
V^{48}	91.27899	94176.47	580
Nb^{90}	496.0296	94219.17	580
Nb^{92m}	1824.119	52935.0	580
Bi^{206}	1033.513	8034.059	580

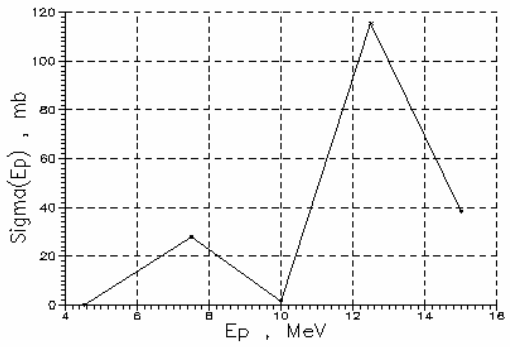

Рис. 2. Зависимость восстановленного сечения реакции $Pb^{206}(p,n)Bi^{206}$ от энергии протона .

Самодиффузия в кремнии .

Нами обработан ряд экспериментов по имплантации различных ионов в кремний при высокой температуре согласно модели В.В. Белошицкого [2], модифицированной в [3]. Результаты сведены в таблицу 4. Из таблицы 4 видны и дозовые зависимости энтальпии миграции дефектов для примесных ионов углерода и иттербия в кремнии, имеющие противоположный характер. Заметим, что иттербий мигрирует к поверхности, а углерод вглубь образца .

Таблица 4

Рассчитанные энтальпии самодиффузии для различных экспериментов .

Ion	T_{eff}, ^0K	H_{dv}, $\frac{cal}{mol}$	Ref.
Yb	488	27811*) 26877 24697	[11 ,17]
Na	638	35845	[12]
As	722	38703	[13]
Tm	906	50900	[14]
C	961	46377*) 46931 47058	[3,18]
As	1143	57164	[6]
Tl	1478	70591	[2]
As	1482	74154	[15]
Tl	1484	70064	[16]
As	1326	64610	[19]
As	1335	68151	[19]
As	913	47157	[19]
As	589	31937	[19]

*) Для чистого кремния (и далее рост концентрации примеси).

Сравнительный анализ роста энтальпий самодиффузии с температурой .

На основании вышеприведенных данных, нами построены линейные регрессионные зависимости вида $H_{dv}(T_{eff})=N*R*T_{eff}+H_{dv0}$ по методу наименьших квадратов. Здесь R=1.98584 кал/моль/К – универсальная газовая постоянная. Результаты сведены в таблицу 5 .

Таблица 5

Подогнанные параметры линейной регрессии.

Material	N	H_{dv0} ,cal/mol
Zr	30.5	–15125
PZT	11.5	483
Si	22.5	5780

Самодиффузия в YBCO ВТСП .

Нами исследовалась и самодиффузия в ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ по данным экспериментов [21-24] о профилях трансмутационно-легированных дейтонами 4 МэВ [21] и альфа-частицами 20 МэВ изотопов. Результаты сведены в таблицу 6. В отличие от самодиффузии в металлах, диэлектриках и полупроводниках, зависимость энтальпии от температуры выглядит как при гигантском фазовом переходе, охватывающем весь температурный интервал от абсолютного нуля до точки плавления около 1308 К (смотри рисунок 3).

Таблица 6

Рассчитанные энтальпии самодиффузии .

T_{eff}, ^0K	H_{dv}, $\frac{cal}{mol}$	Ref.
434	12386	[21]
621	22136	[22]
734	12217	[23]

870	20777	[24]

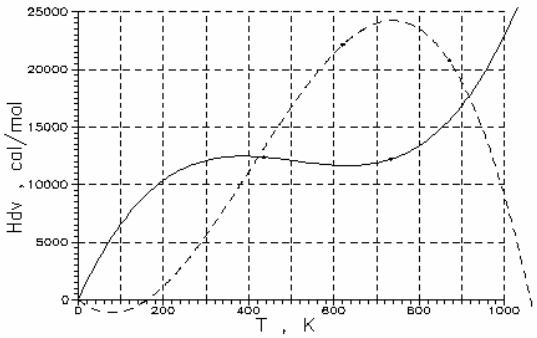

Рис. 3 . Предполагаемая зависимость энтальпии самодиффузии в ВТСП от температуры .

Выводы .

На основании единой модели выявлены общие закономерности поведения примесей в твердых телах с различными физическими свойствами . Показано , что энтальпии миграции примеси и дефектов изменяются дискретным образом . При обработке эксперимента [7] , нами также определено сечение ядерной реакции $Zr^{92}(p,n)Nb^{92m}$, которое оказалось существенно отличным от данных работ [8,9]. Это отличие , возможно , связано с вращением образца в эксперименте [7] . Определено и сечение ядерной реакции $Pb^{206}(p,n)Bi^{206}$ по данным [10]. Отметим , что вращение образца имело место и в этом эксперименте . Построены линейные регрессионные модели поведения энтальпий миграции пар дефект-вакансия с температурой для металла (Zr) , диэлектрика (PZT) и полупровод-ника (Si) . Показано существенное отличие в поведении энтальпии самодиффузии ВТСП
(YBCO) .

Список литературы .

[1] R.A. Perez, F. Dyment , “Appl. Phys.”,A68, (1999),pp.667-671.

[2] P.A.Aleksandrov,E.K.Baranova,V.V. Beloshitsky,K.D.Demakov,V.A.Starostin, ”Rad.Eff.”,v.88,pp.249-255,1986.

[3] В.А. Старостин, “ФиХОМ”, 5 , (1999), с.104-105.

[4] C.T. Tomizuka,L.Slifkin, ”Phys.Rev.” , v.96,pp.610-615,(1954).

[5] В.А. Старостин, “ФиХОМ”, 2 , (2000), с. 83-85.

[6] К.Д. Демаков , В.А. Старостин, “ЖТФ” , том 71 , вып. 4 , (2001) , с. 128-129 .

[7] В.А. Дидик,В.В. Козловский,Р.Ш. Малкович и др. , “ФиХОМ”, 1 , (2001), с. 17-19 .

[8] Е.Б. Скакун, В.Г. Батий, Ю.Н. Ракивненко и др.,”ЯФ”,том 46,вып.1(7), (1987) , с.28-39.

[9] K. Abe , A. Iizuka , A. Hasegawa et. al. , “J. of Nucl. Mater.” , v. 122&123 , (1984) , pp. 972-976 .

[10] В.А. Дидик,В.В. Козловский,Р.Ш. Малкович и др.,“ФТТ”,том 40 , вып. 12 , (1998),с.2189.

[11] В.А. Старостин, “ Кинетика ионов иттербия, имплантируемых в кремний ” , Аннотация доклада на XV Международную конференцию“Взаимодействие ионов с поверхностью”(ВИП-2001) , 27-31 августа , Звенигород, том 2 , с. 201.

[12] J.O. McCaldin , A.E. Widmer , “Proc. of the IEEE “ , v. 52 , 3 , (1964) , pp. 301-302 .

[13] F. Uesugi , Y. Kikuchi , K. Watanabe and I. Hashimoto , “Phys. Stat. Sol.”(a) , v. 177 , 2 , (2000) , pp. 331-339 .

[14] J.F. Gibbons , J.L. Moll , N.I. Meyer , “Nucl .Instrum . & Meth.” , v. 38 , (1965) , pp. 165-168 .

[15] Е. К. Баранова, private communication .

[16] К. Д. Демаков, private communication .

[17] Д.Э. Назыров , С.А. Гончаров , А.В. Суворов , “Письма в ЖТФ” , (2000), том 26, вып. 8, с.24-27.

[18] П.А. Александров,Е.К. Баранова, К.Д. Демаков и др., “ФТП” , (1987) , том 21 , вып. 5 , стр. 920-922 .

[19] К.Д. Демаков,В.А. Старостин,С.Г. Шемардов , “ЖТФ” , (2002) , (в печати) .

[20] V.A. Starostin , “Surface and Coatings Technology “, (2002) , (to be published) .

[21] В.А. Дидик,В.В. Козловский,Р.Ш. Малкович и др. , ” Металлофизика и новейшие технологии”,том 21, вып. 2 , (1999) , с. 40 .

[22] В.А. Шустров,В.А. Дидик,В.В. Козловский и др.,”Радиационное материаловедение”,т. 9, Харьков,(1991),с.138-141.

[23] В.А. Дидик, Р.Ш. Малкович,Е.А. Скорятина и др.,”Атомная энергия”,т. 77,вып.1,(1994), с.81-83.

[24] В.А. Дидик,В.В. Козловский,Р.Ш. Малкович и др.,“Атомная энергия”,т. 86,(1999),с.158.