

## Глава 5. МЕТОД ДИФФУЗИОННОГО КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПРОФИЛЯ

### Содержание

<b>1. РАЗРУШАЮЩИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОНДА ПО ТОЛЩИНЕ ОБРАЗЦА</b>	<b>1</b>
<b>2. НЕРАЗРУШАЮЩИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПРОФИЛЯ</b>	<b>7</b>

Среди экспериментальных методов диффузии большую группу составляют методы определения распределения концентрации, диффундирующего вещества в исследуемом образце в зависимости от времени и температуры диффузионного отжига. При этом концентрация либо прямо измеряется химическими, спектроскопическими, рентгенографическими, электронографическими, радиометрическими и другими методами анализа, или же находится косвенным образом - путем изучения характера изменений некоторых физических свойств вещества, вызываемых проникновением диффундирующей примеси [1, 2]. Сюда относятся методы, основанные на измерении микротвердости, спекания, электропроводности, коэффициента термо-ЭДС и др. Данные методы, как правило, выполняются с разрушением образца, однако этот недостаток окупается их высокой информативностью, особенно при исследовании гетерогенных сред. Именно этим методом удалось обнаружить и интерпретировать различного рода аномалии, связанные с концентрационной, координатной и временной зависимостью коэффициента диффузии.

Применение радиоактивных индикаторов упрощает технику эксперимента и предоставляет набор неразрушающих способов восстановления пространственного распределения примеси. В этой главе мы остановимся на особенностях использования метода диффузионного концентрационного профиля в области изучения миграции в твердых телах газов, главным образом, - радиоактивных.

При определении коэффициентов диффузии анализом концентрационного профиля прежде всего проводят насыщение образца радиоактивным газом. Эксперименты осуществляют при различных краевых условиях, из которых наиболее часто распространена диффузия из постоянного источника: на границе образца задается постоянная концентрация или постоянный поток (например, при введении зондов методом ионной бомбардировки), а также диффузия из тонкого источника. Распределение концентрации  $C(x)$  можно найти или разрушающими методами, такими, как метод продольного или косоугольного среза, метод снятия слоев и др., либо неразрушающими способами, такими, как метод поглощения ионизирующего излучения, ядерная спектроскопия и др.

### **1. Разрушающие методы определения распределения зонда по толщине образца**

Введение радиоактивного газа в образец путем диффузии из постоянного источника можно осуществить с помощью аппаратуры, описанной в Гл.4. Затем алмазным диском или микротомом с образцов делают срез в направлении прохождения диффундирующего зонда. Продольные срезы приводят в контакт с ядерной фотоэмульсией и экспонируют на холоду. Проявленные автордиограммы фотометрируют вдоль диффундирующего фронта [3].

В рамках классической диффузии из постоянного источника в пластину толщиной  $H$  (при граничных условиях 1-го рода на обеих поверхностях пластины) распределение концентрации зонда описывается формулой [4]:

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \left\{ \operatorname{erfc} \frac{(2n-1) - \frac{2x}{H}}{2\sqrt{u}} + \operatorname{erfc} \frac{(2n-1) + \frac{2x}{H}}{2\sqrt{u}} \right\} = \quad (1)$$

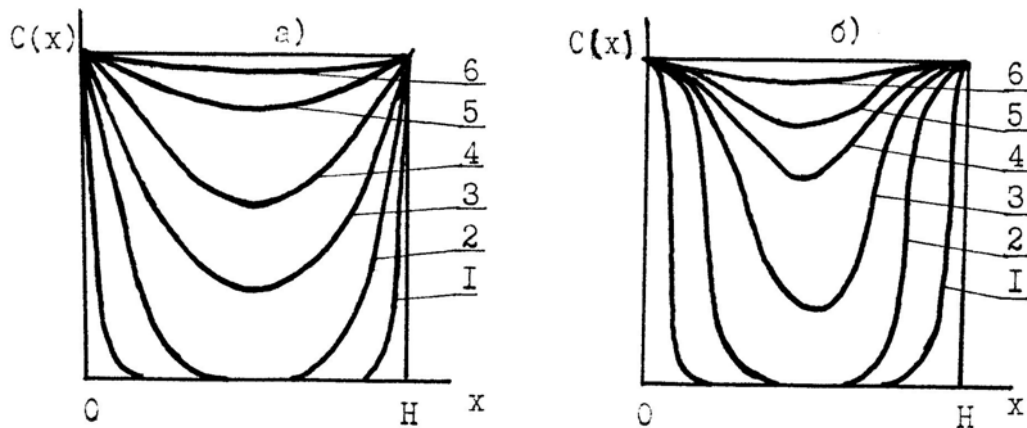
$$= 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{2m+1} \exp\left\{-(2m+1)^2 \pi^2 u\right\} \sin \frac{(2m+1)x}{H}$$

где  $u = \frac{Dt}{H^2}$ ,  $D$  - коэффициент диффузии,  $t$  - время диффузии,  $C_0$  - концентрация зонда на входной поверхности мембраны,  $x$  - координата. Здесь ряд в левой части уравнения быстро сходится при малых временах, а в правой - при больших.

При диффузии в полубесконечное тело:

$$C(x,t) = C_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2)$$

примеры концентрационных профилей при классическом механизме диффузии приведены на **рис.1а**, а при концентрационной зависимости  $D \propto C$  - на **рис.1б**.



**Рис 1.** Распределение концентрации зонда по толщине пластины при различных временах диффузии

а) Классический механизм

б) Диффузия при наличии концентрационной зависимости коэффициента диффузии вида:  $D = D^0 \exp(\alpha C)$   
Время,  $t = 0,09$  (1),  $0,5$  (2),  $1,0$  (3),  $2$  (4),  $3$  (5),  $5$  (6) сек.

Если диффундирующая примесь претерпевает радиоактивный распад с постоянной распада  $\lambda$ , то [5]:

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = 1 - \sum_{\nu=0}^{\infty} f(x) \frac{\lambda + \nu \exp[-(\lambda + \nu)t]}{\lambda + \nu} \quad (3)$$

где  $f(x) = \frac{4}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{2m+1} \cos \frac{(2m+1)\pi x}{H}$ ;  $\nu = \frac{\pi^2 D (2m+1)^2}{H^2}$ .

При диффузии короткоживущих изотопов в полубесконечную среду:

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = \frac{1}{2} \exp\left(-x \sqrt{\frac{\lambda}{D}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{\lambda t}\right) + \frac{1}{2} \exp\left(-x \sqrt{\frac{\lambda}{D}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{\lambda t}\right) \quad (4)$$

где  $\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erfc}z = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$ .

Из выражения (4) очевидно, что при больших временах диффузии в образце устанавливается экспоненциальное распределение концентрации:

$$C(x) = C_0 \exp\left(-x \sqrt{\frac{\lambda}{D}}\right) \quad (5)$$

На практике концентрационные профили, типа приведенных на **рис.1а**, возникают достаточно редко: как правило, диффузия осложнена различными побочными процессами. Например, в случае параллельной диффузии по двум независимым каналам (по дислокациям и по ненарушенной решетке) возможно возникновение концентрационных профилей, характеризующихся наличием глубоко проникающих "хвостов". Наоборот, наличие захвата диффузанта в ловушках приводит к сужению концентрационного профиля. Выпуклые кривые возникают при концентрационных и координатных зависимостях коэффициента диффузии, а также в некоторых специальных случаях диссоциативной диффузии [6, 8].

При наличии явных аномалий обработку результатов экспериментов по методу продольного среза обычно проводят методом Матано-Больцмана [9]. Согласно этому методу в случае диффузии из постоянного источника в полуограниченное тело, коэффициент диффузии в точке  $C_i$  кривой распределения концентрации можно найти по формуле:

$$D(C_i) = -\frac{1}{2t} \frac{dC}{dx} \Big|_{C_i} \int_0^{C_i} x dC \quad (6)$$

Тогда задача обработки результатов сводится к нахождению производной в точке  $C_i$ :  $\left(\frac{dC}{dx}\right)^{-1}$  и

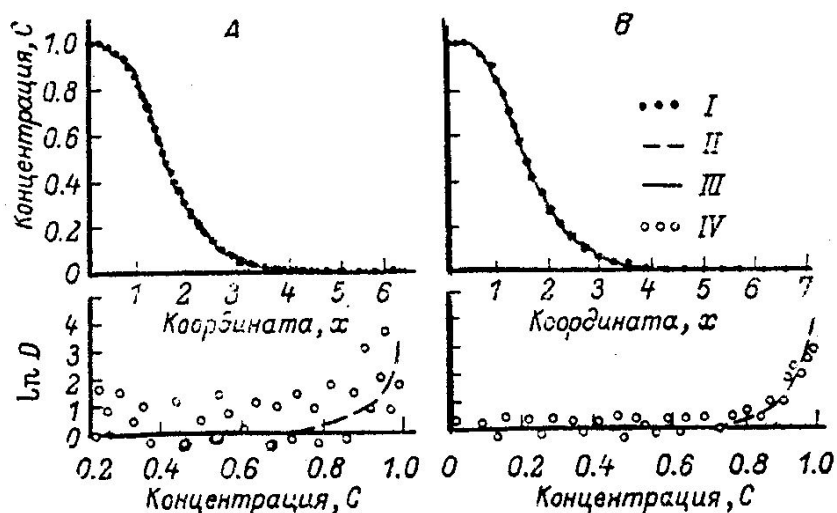
интеграла:  $\int_0^{C_i} x(C) dC$ . Принцип метода прост, но при его практической реализации приходится

сталкиваться со значительными трудностями [10]:

1) Поскольку расчеты включают графическое интегрирование, то серьезной проблемой является выбор шага по концентрации и метода интегрирования. Вычислительные операции трудоемки и требуют использования быстродействующих ЭВМ. Точность определения, особенно в крайних областях состава, невысока.

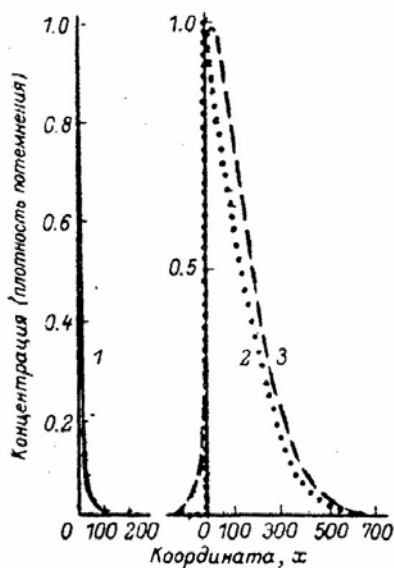
2) Если процесс интегрирования является корректной задачей, то дифференцирование относится к классу некорректно поставленных задач математической физики. Практически это означает, что при наличии статистических ошибок решение становится неустойчивым. Возникающие при этом трудности иллюстрирует **рис.2а**, на котором представлены результаты модельных расчетов [3]. В ходе моделирования сначала задавали  $D(C)$ , затем находили "идеальный" профиль  $C(x)$  и, наконец, получали "экспериментальный" профиль (путем наложения флуктуации различной величины). Испытание на этом "экспериментальном" массиве программ по методу Матано-Больцмана показало, что рассчитанные из  $C(x)$  значения  $D(C)$  сильно флуктуируют, и полученная при обработке функция  $D(C)$  практически не имеет ничего общего с исходной. Для преодоления указанной трудности, кривую фотометрирования подвергали сглаживанию сплайн-методом. В этом случае (**рис.2б**) удалось найти адекватную зависимость  $D(C)$ .

3) Серьезную проблему представляет переход от измеренной плотности потемнения АРГ к концентрационному профилю. Действительно, наличие пробега излучения, конечной толщины образца и слоя фотоэмульсии приводит к искажению формы кривой концентрация-координата диффузии. На **рис.3** приведена теоретическая кривая распределения зонда при классическом механизме диффузии и кривая плотности потемнения, которая будет получена экспериментально при использовании изотопа с низкоэнергетическим  $\beta$ -излучением [3]. Видно, что форма кривой фотометрирования не соответствует форме концентрационного профиля.



**Рис 2.** Концентрационные зависимости коэффициента диффузии, рассчитанные по профилю концентрации методом Матано-Больцмана.

I - истинное распределение концентрации, II - соответствующая ему концентрационная зависимость коэффициента диффузии, III - распределение концентрации при наложении 3% статистической ошибки (А) и при сглаживании концентрационной кривой сплайн-методом (В), IV - результаты расчета  $D(C)$  по методу Матано-Больцмана.



**Рис 3.** Искажение кривой распределения концентрации диффузанта из-за наличия пробега излучения при автордиографической регистрации

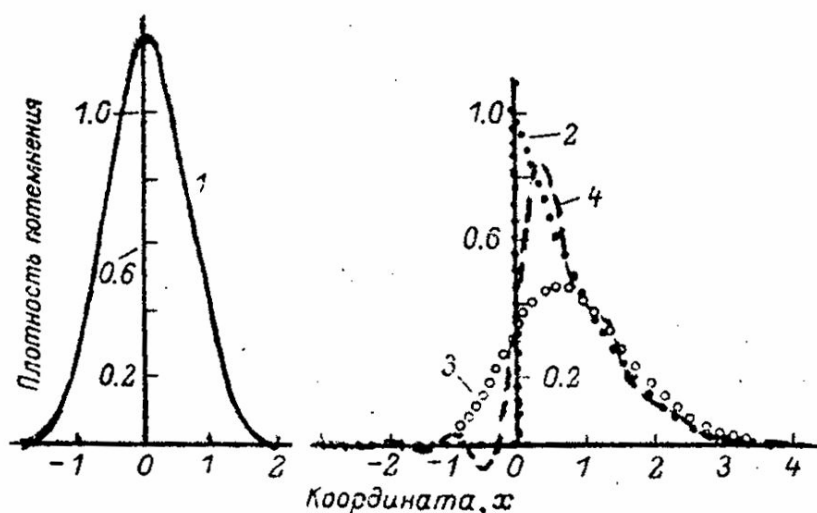
1 - распределение плотности потемнения от бесконечно тонкого источника, 2 - истинное распределение концентрации, 3 - искаженная кривая распределения концентрации.

В связи с этим приходится прибегать к методу восстановления истинной формы концентрационного профиля, основанному на решении интегрального уравнения Фредгольма 1-го рода:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} C(\xi)K(x-\xi)d\xi \quad (7)$$

где  $I$  – плотность почернения АРГ в некоторой точке,  $C(\xi)$  – истинный концентрационный профиль,  $K(x-\xi)$  – ядро уравнения Фредгольма, которое следует определить экспериментально: оно представляет собой кривую фотометрирования АРГ от бесконечно тонкого слоя изотопа, замурованного в толстый блок исследуемого материала и расположенного перпендикулярно к слою фотоэмульсии.

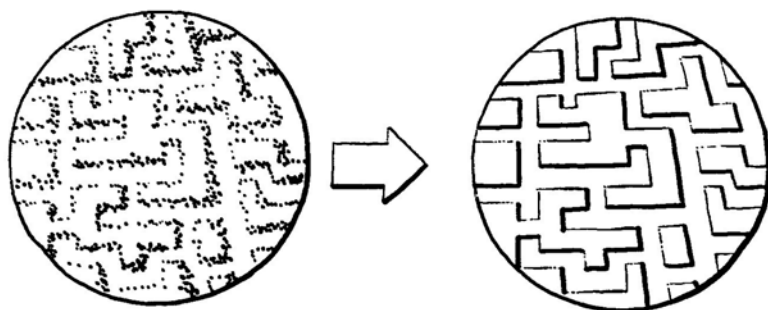
Решение Ур.7 проводится по стандартной программе. На модельных примерах при различных уровнях ошибки и ширины ядра (аппаратурной функции) были получены достаточно хорошие результаты по восстановлению кривых фотометрирования. Следует, однако, помнить, что рассматриваемый метод хорошо работает только тогда, когда ширина профиля концентрации  $C(x)$  в несколько раз превышает ширину функции  $K(x-\xi)$ . В тех случаях, когда ширина ядра сравнима с  $C(x)$ , в решениях возникает биения (рис.4), устранить которые невозможно. Поэтому время диффузии необходимо выбирать достаточно большим, чтобы указанный эффект был подавлен.



**Рис 4.** Восстановление кривой, распределения концентрации при сильном искажении (большая ширина функции отклика).

1 - функция отклика, 2 - истинное распределение концентрации, 3 - искаженная кривая распределения концентрации, 4 - кривая, полученная при восстановлении.

Применение функциональных масштабов и нелинейного МНК для обработки результатов экспериментов по методу продольного среза будет подробнее рассмотрено в Гл.9.



*Первым этапом пространственного восстановления распределения концентрационного поля диффундирующего радиоактивного зонда является обработка автордиограмм, сводящаяся к решению двумерного интегрального уравнения Фредгольма. Задача аналогична восстановлению фотографий, снятых «не в фокусе».*

При проведении экспериментов методом тонкого слоя одна из торцовых поверхностей образца насыщается (обычно с помощью ионных ускорителей) радиоактивный газом. Метод эффективен при работе с металлами, покрытыми прочным защитным слоем. Ускоренные ионы пробивают оксид и концентрируются, создавая в металле чрезвычайно тонкий слой метки. Окись препятствует обратному выходу газа из образца, и ситуация сводится к диффузии из бесконечно тонкого слоя в полубесконечное тело с отражающей границей на входе. Если на металле нет защитного слоя, то используют метод сэндвича. Газ вводят в поверхность фольги, которая запечатывается (методом прокатки или сварки по краям сэндвича) между двумя фольгами и отжигается.

После диффузионного отжига, боковая поверхность зачищается шлифованием или электролитическим травлением, и с помощью детектора радиоактивного излучения (счетчика

или фотопластинки) исследуется распределение активности вдоль поверхности среза. Часто используются косые срезы под углом от 20 до 1°.

Для исследования интенсивности излучения вдоль среза можно поступать следующим образом: установить свинцовый экран между образцом и счетчиком на некотором расстоянии от активного слоя (положение  $x_1$ ) и измерить при этом интегральную интенсивность излучения  $I_1$ . Затем экран переместить влево (рис.5) так, чтобы другой конец его В занял положение  $x_2$ , при котором интенсивность излучения этой части образца  $I_2$  равнялась бы  $I_1$  [11].

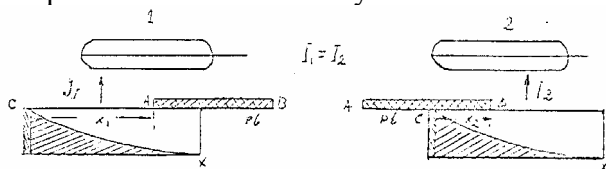


Рис 5. Схематическое расположение счетчика и образца в методе Кучинского [11].

Так как  $I_1=I_2$ , то:

$$\operatorname{erfc} y_1 + \operatorname{erfc} y_2 = 1 \quad (8)$$

где  $y_1 = \frac{x_1}{2\sqrt{Dt}}$ ;  $y_2 = \frac{x_2}{2\sqrt{Dt}}$  или  $\operatorname{erfc} y_2 + \operatorname{erfc} \frac{x_2}{x_1} y_2 = 1$ . Уравнение (8) может быть решено графически.

Поэтому, если известно  $y_1$  и время диффузионного отжига  $t$ , то коэффициент диффузии:

$$D = \frac{1}{t} \left( \frac{x_1}{2y_1} \right)^2 \quad (9)$$

Таким образом, определение коэффициента диффузии этим методом не зависит от коэффициента поглощения излучения материалом образца и первоначальной радиоактивности приповерхностного слоя. Однако, ширина концентрационного профиля должна быть большой, что требует больших времен диффузионного отжига.

Метод снятия слоев заключается в том, что после проведения диффузионного отжига образец секционируют на ряд тонких слоев. Распределение концентрации диффузанта определяют путем измерения или активности последовательно снятых слоев (дифференциальный вариант), или активности, оставшейся после снятия  $i$ -го слоя (интегральный вариант). Снятие

слоев производится механическим путем с помощью специальных приспособлений, химическим или электрохимическим способом. Для некоторых металлов удалось отладить методику снятия слоев толщиной в несколько постоянных решетки [12,13]. На рис.6 приведена аппаратура для снятия слоев металлов методом электрополировки [14].

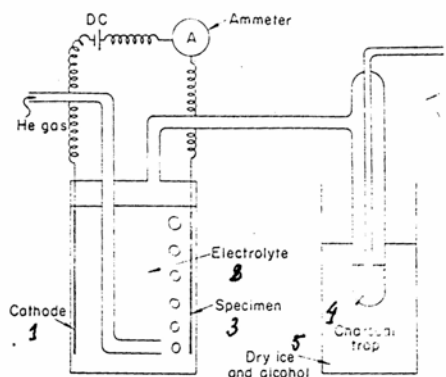


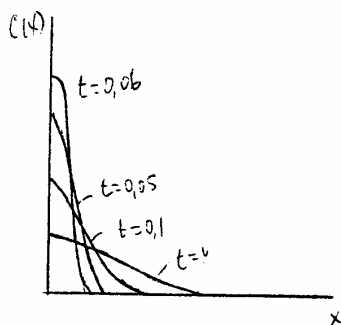
Рис 6. Экспериментальная аппаратура для метода снятия слоев

1 - катод, 2 - электролит, 3 - образец, 4 - охлаждаемая ловушка с активным углем, 5 - охлаждающая смесь (сухой лед и ацетон)

Содержание радиоактивного ксенона в снятом слое определяли с помощью ловушки с охлажденным активным углем, в которую собирался выделяющийся при травлении ксенон. Количество ксенона в ловушке измеряли спектрометрическим анализом 81 кэВ пика, связанного с распадом  $^{133}\text{Xe}$ . При диффузии из бесконечно тонкого слоя в полуограниченное тело с отражающей границей на входе в образец, распределение концентрации зонда по толщине образца (рис.7) описывается формулой:

$$C(x,t) = \frac{q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left\{-\frac{x}{4Dt}\right\} \quad (10)$$

где  $q$  – количество вещества в слое, отнесенное к единице площади слоя.



**Рис 7.** Диффузия из тонкого слоя в полуограниченное тело 1, 2, 3 и 4 - времена диффузии

Удельная активность слоёв, снятых на различных расстояниях  $x$  от граничной поверхности образца, имеет вид:

$$i(x,t) = \frac{const}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (11)$$

где  $t$  – время диффузионного отжига.

Построив по полученным экспериментальным данным зависимости  $\ln i(x,t)$  от  $x^2$ , получим прямую, уравнение которой:

$$\ln i(x,t) = const_1 - \frac{x^2}{4Dt} \quad (12)$$

откуда коэффициент диффузии:

$$D = \frac{1}{4t} \operatorname{tg} \alpha \quad (13)$$

где  $\alpha$  – угол наклона прямой.

В интегральном варианте удельная активность каждого последовательно снятого слоя определяется по разности интенсивности излучения образца до и после снятия каждого слоя. Интегральная активность образца  $I_1$ , оставшаяся после снятия слоя толщиной  $h$  (от граничной поверхности  $x=0$ ), выражается интегралом:

$$I = \int_h^{\infty} i(x,t) \exp[-\mu(x-h)] dx \quad (14)$$

где  $\mu$  – линейный коэффициент поглощения радиоактивного излучения материалом образца, а  $i(x,t) \sim C(x,t)$  задаётся решением диффузионного уравнения при соответствующих краевых условиях. В случае диффузии из бесконечно тонкого слоя имеем:

$$\ln\left(\mu I + \frac{dI}{dh}\right) = -\frac{h^2}{4Dt} + Const \quad (15)$$

Построив график зависимости логарифмического члена от  $h^2$ , можно по угловому коэффициенту прямой вычислить значение коэффициента диффузии. Значение  $dI/dh$  получают графическим дифференцированием экспериментальной кривой  $I = f(h)$ . Основную ошибку вносит неопределенность в знании  $\mu$ . Однако в двух случаях расчеты упрощаются: при использовании жестких  $\gamma$ -излучателей можно пренебречь членом  $\mu I$ , а при работе с мягким  $\beta^-$ -излучением – слагаемым  $dI_n/dn$ . В последнем случае интенсивность излучения пропорциональна концентрации диффундирующего вещества в слое образца, прилегающем к поверхности; и коэффициент диффузии можно найти по формулам (12 и 13).

## 2. Неразрушающие методы определения концентрационного профиля

Основной способ расчета  $C(x)$  без разрушения образца основан на измерении уменьшения в процессе отжига активности тонкого слоя радиоактивного зонда, внедренного в приповерхностную область изучаемого образца: при диффузии изотопа вглубь образца поглощение излучения увеличивается, и скорость счета, зарегистрированная с входной поверхности, уменьшается. Известны варианты, измеряющие возрастание активности с противоположной стороны образца, а также использующие изменение активности на входе и выходе. Для расчета коэффициента диффузии в отдельных экспериментах необходимо

определить коэффициент поглощения излучения  $\mu$ . Преимуществом метода является возможность многократного измерения коэффициента диффузии на одном и том же образце.

При диффузии из бесконечно тонкого слоя в полуограниченное тело:

$$I_{\text{пов}} = e^{-z} [1 - \operatorname{erf}(\sqrt{z})] = F = \frac{I_2}{I_1} \quad (16)$$

где  $I_{\text{пов}}$  - активность поверхности,  $z = \mu^2 Dt$ ,  $F = I_2/I_1$  - относительная интенсивность излучения после диффузионного отжига (для тела конечного размера  $F$  - функция толщины образца,  $H$ ).

При расчете коэффициента диффузии строят график зависимости  $F$  от  $z$  (рис.8), а затем на нем откладывают измеренные значения  $F$  и, зная  $\mu$ ,  $t$  и  $H$ , определяют  $D$ .

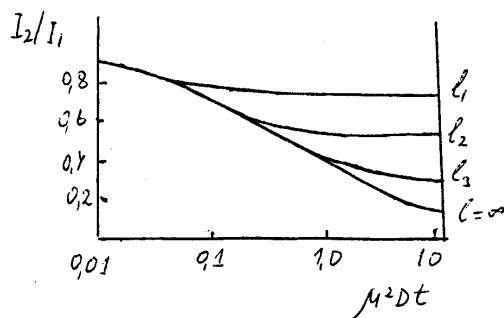


Рис 8. График зависимости  $F = f_2(\mu^2 Dt)$

Известны способы позволяющие избежать трудоемкого определения  $\mu$  [15]. С этой целью измеряется интенсивность  $\beta^-$  - излучения с одной ( $I_1$ ) из другой ( $I_2$ ) стороны пластинки. Коэффициент диффузии находят из соотношения:

$$\ln \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \ln \text{Const} - \frac{\pi^2 Dt}{H^2} \quad (17)$$

где  $\text{Const}$  - постоянная, связанная с поглощением.

Из наклона прямой зависимости  $\ln \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$  от  $t$  найдем  $D$ :

$$D = \frac{H^2}{\pi^2} \operatorname{tg} \alpha \quad (18)$$

где  $\alpha$  - угол наклона полученной прямой.

Методы, основанные на поглощении излучения, нашли широкое применение при изучении диффузии нелетучих примесей и самодиффузии. Однако, в области миграции газов они применяются мало, т.к. пригодны только для материалов с плотным поверхностным слоем, блокирующим обратную диффузию.

Ядерная спектроскопия дает другой неразрушающий способ определения концентрационного профиля. Так, альфа-спектрометрическим методом были исследованы распределения по глубине и кинетики миграции плутония-239 в пленочных образцах поливинилового спирта, полихлорвинила и других полимеров [16], используемых в качестве защитных и дезактивирующих покрытий. Для спектрометрии -излучения применяли кремниевый полупроводниковый детектор с разрешением 53 кэВ. Обработку  $\alpha$  -спектров осуществляли с помощью обратной матрицы поглощения, построенной по экспериментальным данным зависимости остаточной энергии  $\alpha$ -излучения от толщины стандартного поглотителя (например, воздуха). Глубинное разрешение метода составило 0,2 мг/см<sup>2</sup>. Этот способ возможно найдет применение и при исследовании диффузии радона.

#### Литература.

1. Болтакс Б.И.//Диффузии в полупроводниках, Изд-во физ.-мат. л-ры.
2. Crank J., Park B.S.//Diffusion in Polimers (London-N.Y.), Acad.Press (1960) 3.
3. Бекман И.Н., Бунцева И.М., Швыряев А.А.//Радиохимия 25 №2 (1983) 261.
4. Crank J.//The Mathematics Diffusion, London (1956).
5. Dankwerts P.V.//Trans.Farad.Soc., 46 4 (1950) 300.
6. Davies J.A., Brown P.//Mecargo M., Can.J.Phys.,41 (1963) 829.
7. Mayer Y.N., Ericson L., Ricrauk S.J., Davies//J., Can.J.Phys., 46 (1968) 663.



8. Купряжнин А.Я., Губанов В.А., Плетнев Р.Н., Швейкин Г.П.//Дефекты и диффузия газов в кристаллах, Свердловск: УВЦ АН СССР
9. Хауфе К.//Реакции в твердых телах и на их поверхности, Ж: И.Л., 1 (1962) 293.
10. Dosdale T., Morris и.Р.//Phyl. Mag., 42 (1980) 369.
11. Kuczynski G.//J.Appl.Phys., 19 (1948) 308.
12. Nagasaki R., Kawagaki S.//J.Nucl.Mater., 19 (1966) 90
13. Kawagaki S.//J. Nucl. Sci . Technol, \_4 (1967) 239
14. Грузин П.П.//ДАН СССР, 86 (1952) 289.
15. Грузин П.П., Литвин Ф.Ф.//ДАН СССР, 94, №1 (1954) 41, 1.
16. Кондратько М.Я., Симанавский Ю.М., Тимаков С.В.//В кн.: Диффузионные явления в полимерах. Тезисы докл. III Всесоюзн. конференции 15-1 ноября 1977 (Рига) 67.