На правах рукописи

# ГЫНГАЗОВ СЕРГЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ

# РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ДИФФУЗИОННОГО МАССОПЕРЕНОСА В ОКСИДНОЙ КЕРАМИКЕ

Специальность 01.04.07.-физика конденсированного состояния

## ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

*диссертации на соискание ученой степени* доктора технических наук

Томск-2011

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный консультант:	доктор физико-математических наук, профессор, Заслуженный деятель науки РФ Суржиков Анатолий Петрович		
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, профессор Смирнов Серафим Всеволодович		
	доктор физико-математических наук, профессор Булатов Марат Фатыхович		
	доктор физико-математических наук, профессор Потекаев Александр Иванович		

Ведущая организация: Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет)

Защита состоится « 23 » ноября 2011 г. в 15 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д.212.269.02 при ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу:634050, Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке ГОУ ВПО НИ ТПУ по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_ 2011 г.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д.212.269.02

д.ф.-м.н.

М.В. Коровкин

#### Общая характеристика работы

### Актуальность темы

Активация твердофазных процессов в неорганических материалах является актуальной задачей современной физики. Особую значимость этот вопрос приобретает при разработке технологий производства сложнооксидной керамики, когда альтернативы термическим методам воздействия практически не существует. Новые возможности улучшения качества керамических технологий может дать применение ускорителей электронов. На сегодняшний день в России разработаны и производятся ускорители с энергией электронов от 0.01 до 1÷2 мэВ, позволяющие одновременно осуществлять эффективный нагрев твердых тел до температуры плавления и выше и эффективно воздействовать на их дефектную структуру. Такой тип воздействия называется радиационно-термическим (РТ). Проведенные еще в 80-х годах учеными институтов химии твердого тела, ядерной физики СО РАН г. Новосибирска и университета политехнического Томского исследования показали перспективность РТ воздействия для осуществления твердофазного синтеза сложнооксидных соединений. Очевидно, что некоторых практическая реализация РТ технологий невозможна без проведения фундаментальных исследований РТ стимуляции диффузионного массопереноса в оксидных материалах, являющегося основой твердофазных процессов. В отличие от диэлектриков для металлов и полупроводников явление радиационностимулированной диффузии (РСД) давно установлено и достаточно хорошо изучено. Для диэлектриков систематические исследования В данном направлении до появления настоящей работы не проводились. Частично этот факт можно объяснить методическими трудностями изучения диффузии в сложнооксидных диэлектриках, изменение свойств которых в основном обусловлено диффузией кислорода, имеющемся в большом количестве в исходном материале. Методически очень трудно измерить малые изменения концентрации кислорода в оксидных материалах.

Такие точные методы изучения диффузии, как изотопный метод, метод ядерного микроанализа или недоступны для широкого круга исследователей в силу дороговизны оборудования, или не могут быть применимы для некоторых типов диэлектрических материалов особенно в условиях РТ обработки. Перспективны в этом плане косвенные методы, позволяющие изучать диффузионные процессы, например, по измерению проводимости. Очевидно, что для установления основных закономерностей высокотемпературной РСД в необходимо сложнооксидных диэлектриках проводить комплексные исследования, включающие измерения на модельных диэлектриках и реальных диэлектрических структурах, имеющих важное практическое значение. В качестве модельных традиционно используют щелочно-галоидные кристаллы (ЩГК), а в практическом плане большой интерес представляют литиевая ферритовая керамика, широко используемая в СВЧ технике, и керамика на основе диоксида циркония, которая находит широкое применение в виде

инструментальной керамики, газовых датчиков и твердых оксидных электролитов для топливных элементов водородной энергетики.

Таким образом, актуальность темы диссертационной работы определяется необходимостью теоретического и экспериментального изучения физической природы радиационного стимулирования высокотемпературной диффузии в неорганических диэлектрических материалах, разработки экспериментальных методов изучения диффузионных процессов в диэлектриках и решения практических задач реализации эффектов радиационно-термического воздействия на диэлектрические структуры.

### Цель и задачи диссертационной работы

Цель. Экспериментальное изучение высокотемпературной диффузии и радиационно-термических эффектов в оксидных диэлектриках при нагреве высокоинтенсивными электронными пучками с энергией от 0.01 до 2.0 мэВ, выявление и исследование эффектов модифицирования и радиационностимулированного диффузионного массопереноса, установление их физической природы и изучение влияния различных внешних факторов на их проявление. Для достижения цели в работе были поставлены и решались следующие задачи.

- Разработать методы и на их основе способы определения диффузионных констант примесей в неорганических диэлектриках с использованием техники вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и техники послойных измерений электропроводности.
- 2. Исследовать влияние высокоэнергетического (*E*=1÷2 мэВ) интенсивного электронного облучения на высокотемпературную диффузию различных катионных примесей в ЩГК.
- 3. Изучить особенности высокотемпературной диффузии кислорода в литийтитановых ферритах при **T** и **PT** отжигах при атмосферных условиях и в вакууме.
- 4. Исследовать влияние сильноточных пучков низкоэнергетических (*E*=0.01÷0.03 МэВ) электронов на структуру и свойства оксидных материалов.

### Научная новизна результатов работы состоит в том, что:

- 1. Разработан метод измерения диффузионных профилей в ионных диэлектриках с использованием техники **ВИМС** для масс-спектрометров типа MC-7201, позволяющий увеличить точность определения распределения диффузанта по глубине.
- 2. Разработан метод определения диффузионных параметров кислорода в поликристаллических оксидных материалах по данным электрических измерений, позволяющий определять как зернограничный, так и объемный коэффициенты диффузии кислорода.
- 3. Определены условия реализации РСД в ЩГК при нагреве высокоэнергетическими электронами и сделан вывод о возможности ускорения диффузионного обмена в сложнооксидных диэлектриках во время РТ обработки.

- 4. Впервые Li-Ti феррита определены ДЛЯ температурные границы окислительного и восстановительного отжигов при атмосферных условиях зависимости РТ воздействиях ОТ исходного при Т И И ИХ стехиометрического состава феррита.
- 5. Впервые определены диффузионные характеристики кислорода (коэффициенты зернограничной и объемной диффузии, энергии активации диффузии, предэкспоненциальные множители) в Li-Ti феррите состава Li<sub>0.649</sub>Fe<sub>1.598</sub>Ti<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.051</sub>O<sub>4-γ</sub> в температурной области (873-1073)К при атмосферном и вакуумном **T** и **PT** отжигах.
- 6. Установлено явление **РТ** ускорения диффузионного обмена кислородом поликристаллических ферритов с окружающей атмосферой при воздействии высокоэнергетическими электронами.
- 7. Установлены эффекты влияния ионизации окружающей атмосферы на эффективность протекания окислительно-восстановительных процессов в поликристаллических ферритах во время РТ отжига при атмосферных условиях или в вакууме, а также при ионно-плазменной обработке поверхности образцов во время термической обработки в вакууме.
- 8. Установлены эффекты ускоренного спекания керамики в пучке низкоэнергетических электронов и модифицирования приповерхностных слоев оксидной керамики под воздействием сильноточных пучков низкоэнергетических электронов (СПНЭ).

### Научно-практическая значимость полученных результатов

- 1. Разработаны и запатентованы простые в исполнении способы определения диффузионных параметров примесей в диэлектрических материалах методом **ВИМС** и кислорода в оксидных поликристаллических материалах методом электрических измерений, которые можно использовать для контроля диффузионных процессов при отработке технологических режимов диффузионных **T** и **PT** отжигов материалов такого рода.
- 2. Обнаруженные явления активации диффузионных процессов в диэлектриках при радиационно-термической и ионно-плазменной обработках могут быть использованы при разработке радиационных технологий изготовления и модифицирования диэлектрических материалов различного функционального назначения. На способы радиационно-термического спекания ферритовой керамики и модифицирования поверхности оксидных диэлектриков получены патенты РФ.
- 3. Обнаруженные эффекты модифицирования приповерхностных слоев оксидной керамики под воздействием импульсных СПНЭ могут успешно применяться для создания изделий из диэлектрических материалов с градиентными свойствами приповерхностных слоев, что подтверждено патентами РФ.

### Положения, выносимые на защиту

1. Измеренный с использованием техники **ВИМС** концентрационный профиль примеси в **ЩГК** содержит два участка. Первый до глубины не более 1 мкм соответствует вкладу приповерхностной диффузии, а второй на глубине

более 1 мкм достаточно точно характеризует объемную диффузию в исследуемом кристалле.

2. Для поликристаллических ферритов в локальной области измерения определяемая экспериментально величина энергии активации электрической проводимости  $E_a$  численно равна величине межзеренного потенциального барьера  $E_b$ . Формирование глубинного профиля величины  $E_a(x)$  во время проведения отжига поликристаллического феррита однозначно связано с изменением величины  $E_b$  по глубине образца в результате диффузии кислорода по межзеренной границе (МЗГ) и из МЗГ в объем зерен.

3. Эффект ускорения диффузионного массопереноса ионов металлов в ЩГК при **РТ** обработке электронами с энергией 1.4. -2 МэВ. Необходимым условием проявления данного эффекта является нахождение примеси изначально в оксидном состоянии.

4. Эффекты **РТ** ускорения диффузионного обмена кислородом с окружающей средой в поликристаллических ферритах при обработке мощными электронными пучками с энергией 1.4-2 МэВ при атмосферных условиях и в вакууме. Увеличение диффузионной активности кислорода происходит как за счет взаимодействия излучения с ферритом, так и за счет ионизации атмосферы излучением.

5. Эффекты ускоренного спекания оксидной керамики В пучке модифицирования низкоэнергетических электронов  $(\Pi H \Theta)$ И приповерхностных при обработке слоев керамических материалов сильноточными импульсными пучками низкоэнергетических электронов (СИПНЭ).

6. Разработанные на основании проведенных исследований способы определения диффузионных констант в ЩГК и оксидных поликристаллических материалах.

Достоверность полученных результатов. Степень достоверности полученных автором результатов подтверждается: получением их одновременно различными методами; большим объемом экспериментальных данных; верификацией экспериментальных данных при помощи сравнения измерениями, полученными с применением известных общепринятых методов; применением современных методов исследований; корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью; защищенностью методов исследования и измерений патентами РФ.

**Личный вклад автора.** Результаты, изложенные автором, получены лично автором или при его непосредственном участии в качестве генератора идей и руководителя научных работ, выполняемых в сотрудничестве с коллегами по работе в лаборатории ПНИЛ ЭДиП Томского политехнического университета. Автор сформулировал цель и задачи исследований, разработал методики для проведения измерений, проводил лично эксперименты и активно участвовал в их подготовке, анализе результатов и их обсуждении. Автором лично сформулированы основные положения и выводы диссертационной работы.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были изложены и обсуждены на конференциях: Международной конференции "Радиационная физика химия неорганических материалов" (Томск, 1999, И 2002): Всероссийской научной конференции "Перспективные материалы, технологии, 1997-2002); конструкции" (Красноярск, Международном конгрессе "International Congress on Radiation Physics and Chemistry of Condenced Matter, High Current Electronics, and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows" (Томск, 2000); Всероссийской научной конференции "Оксиды. Физико-химические свойства." (Екатеринбург, 1998, 2000); Межнациональном совещании "Радиационная физика твердого тела" (Севастополь, 1998-2011); конференции "Физико-химические Международной процессы В неорганических материалах" (Кемерово, 2001, 2004, 2007); Международных "Радиационно-термические процессы конференциях эффекты И неорганических материалах" (Томск, 1998 - 2010); Международной конференции "Физика твердого тела" (Усть-Каменогорск, 2002, 2010 г.) и др.

### Публикации.

По теме диссертации опубликовано 72 работы (32 статьи в центральных журналах, 15 патентов, 25 тезисов докладов и публикаций в сборниках трудов международных конференций).

#### Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, 6 глав основных результатов и списка цитируемой литературы из 233 названий. Общий объем диссертации 260 страниц, содержит 54 рисунка и 25 таблиц.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, представлены цель работы, научная новизна и практическая ценность полученных результатов, а также научные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** на основе литературных данных рассмотрены достижения экспериментальной радиационной физики, современное состояние представлений о диффузионных явлениях в ионных кристаллах и влиянии радиации на интенсификацию данных процессов. Рассмотрены методические вопросы изучения данных явлений. Показано, что высокотемпературная диффузия в радиационных полях в неорганических диэлектриках практически не изучена. Сформулированы недостатки существующих методов исследования диффузии кислорода в оксидных материалах, в том числе и в ферритах. Показано, что экспериментальные данные несут весьма ограниченную информацию о зернограничной диффузии кислорода.

На основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе даны характеристики объектов исследования, использованных источников ионизирующего излучения и рассмотрены некоторые вопросы тестирования и измерения параметров диэлектрических материалов. Модельные эксперименты проводились на кристаллах KBr и LiF. В качестве представителей сложнооксидной керамики выбраны циркониевая

(ЦК), корундо-циркониевая (КЦК) и Li-Ti поликристаллическая ферритовая керамики. Приведено описание используемых в работе электронных и плазменных источников. В работе использовались электронные ускорители: непрерывного действия ЭЛВ-6 и импульсный ИЛУ-6 (ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск). Энергия электронов - 1.4 МэВ и 2 МэВ, соответственно. Облучение керамики СИПНЭ в вакууме проводилось на установке «Соло» (ИСЭ СО РАН). Энергия электронов Е=15 кэВ. Ионно-плазменная обработку проводили в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления с накалённым катодом в ИСЭ СО РАН (г.Томск). В качестве рабочего газа использовались азот, кислород или аргон при давлениях (3-5)·10<sup>-1</sup> Па. Все перечисленные источники ионизирующего излучения позволяли нагревать исследуемые образцы до температур диффузионного отжига. Рассмотрены особенности измерения температуры в условиях радиационно-термического воздействия. Для снижения помех использована трехэлектродная термопара. Описывается разработанный способ измерения температуры при PT воздействии. Представлены взаимодействия результаты исследования кристаллов KBr с газовой средой при термическом отжиге в атмосферных условиях. Показано. что использование для отжига отдельного вида нагревательного оборудования может приводить к загрязнению исследуемых объектов продуктами выделения из огнеупорных материалов рабочей камеры. Выбор нагревательного оборудования проведен с учетом данных исследований.

Описаны общие особенности используемых в работе методов послойного анализа образцов. Построение концентрационных распределений примеси в диффузионных слоях в ЩГК проводили послойным анализом образцов методом ВИМС на масс-спектрометре МС7201М. Анализ диффузионных процессов в ферритах проводили по результатам послойных измерений температурных измерений объемной электрической проводимости  $\rho$  в диапазоне температур (300-600) К двухзондовым методом сопротивления растекания.

Приведено описание разработанного оригинального метода измерения диэлектрических характеристик ферритов, необходимых для последующего них диффузионных параметров. определения Приведены описания В разработанного сконструированного оригинального устройства лля определения содержания феррита в образцах и разработанного способа определения упругих напряжений в ферритах, которые были использованы в процессе подготовки образцов для диффузионных экспериментов.

Приведены результаты исследований процессов спекания ферритовой керамики. С использованием метода дилатометрии показано, что начало процесса уплотнения прессовки зависит от скорости нагрева. Чем медленнее нагревается прессовка, тем при меньшей температуре начинается ее уплотнение. При скорости нагрева 50 град/мин и выше процесс уплотнения прессовки заканчивается при достижении температуры спекания и при изотермической выдержке плотность образца практически не изменяется. Установлено, что степень уплотнения прессовки зависит от скорости нагрева. С

увеличением скорости нагрева прессовки степень ее уплотнения за время спекания уменьшается. Приводятся результаты исследований процессов газовыделения и газопоглощения при спекании и отжиге ферритовой керамики, полученных с использованием прибора синхронного термического анализа STA-409 (Германия), совмещенного с масс-спектрометром. Показано, что при спекании прессовки первоначальные временные изменения ее веса вызваны выгоранием органических добавок и влаги. Дальнейшие изменения веса на изотермической выдержки сталии И остывания с высокой степенью обусловлены вероятности процессами восстановления (на стадии изотермической выдержки) или окисления (на сталии охлаждения). потерей сопровождаемые или поглощением образцом кислорода, соответственно. Для спеченного образца литий-титанового феррита изменение веса при нагреве связано преимущественно с поглощением или потерей кислорода, поэтому изменение массы образца при температуре более 600 °C протеканием связывать следует однозначно окислительно-С восстановительного процесса. При этом характер изменения веса характеризует направленность данного процесса. Результаты масс-спектрометрии говорят о том, что направленность окислительно-восстановительных процессов в литийтитановых ферритах зависит от температуры. Эти результаты также дают примерные численные значения температурных границ смены направленности этих процессов. Приведены результаты структурного анализа ферромагнитных шпинелей, которые в дальнейшем были использованы для проведения диффузионных экспериментов. Регистрация дифрактограмм осуществлялась на дифрактометре ARL X'tra (Швейцария). Температура спекания образов была 1283 К и 1373 К. Показано, что для данных температур основной фазой является кубическая шпинель. В исследованном диапазоне температуры спекания литий-титанового феррита его фазовый состав, параметр решетки исследований идентичны. Результаты данной главы обосновывают корректность дальнейших исследований, основанных на предположении о том, что мы имеем дело с однофазной структурой, в которой изменения веса при нагреве до температуры близкой к температуре спекания обусловлены процессами обмена кислородом с окружающей средой.

В третьей главе рассмотрены оригинальные методы изучения диффузии в Описывается методология определения коэффициентов диэлектриках. диффузии в ЩГК методом ВИМС для масс-спектрометров типа МС-7201. Нейтрализация накопленного на диэлектрической пробе электрического заряда осуществляли наложением на образец молибденовой диафрагмы. Искажающее «эффекта кратера» сведено минимуму действие К путем подбора геометрических размеров пленки диффузанта, наносимой в виде островка круглой формы диаметром  $d_2$ , и отверстия диафграгмы диаметром  $d_1$ . При этом  $d_2$  выбирался исходя из установленного опытным путем соотношения  $d_2/d_1=0.6$ , при выполнении которого наблюдается максимальное подавления «эффекта кратера» без заметного снижения чувствительности измерений. Образец при проведении анализа располагали так, чтобы центр пятна пленки диффузанта и



Рис.1. Распределение интенсивности линий  $^{27}$ Al<sup>+</sup> (1,2) и  $^{39}$ K<sup>+</sup> (3) по глубине для не подвергавшихся диффузионному отжигу кристаллов KBr: 1 - с нанесенной на всю поверхность образцов пленкой Al (d<sub>2</sub>/d<sub>1</sub>>1); 2 – с пленкой Al в виде пятна (d<sub>2</sub>/d<sub>1</sub>=0.6).

центр сечения первичного пучка травящих ионов на поверхности образца совпадали. При помощи диафрагмы выделяли ионный пучок, характеризуемый высокой равномерностью плотности тока.

Типичные распределения примеси по глубине кристалла для образцов, исходных не подвергавшихся отжигу, С различными вариантами нанесения диффузанта пленки на поверхность, приведены на рис.1.  $d_2/d_1 = 0.6$ , Для случая, когда распределение измеренное примеси по глубине имеет вид кривой (точки 2, рис.1), при этом интенсивность сигнала быстро

спадает до фоновых значений на глубине примерно (0.2-0.3) мкм. Когда d<sub>2</sub>/d<sub>1</sub>>1 распределение примеси получается протяженностью до глубин порядка 2 мкм (точки 1, рис. 1), что не соответствует реальному распределению. Таким образом, применение предложенных технических приемов позволяет измерять с высокой точностью распределение примеси по глубине кристалла. Приведены описания двух модификаций данного способа, направленных на повышение качества измерений. Отработана точности И методология измерения коэффициентов приповерхностной и объемной диффузии катионных примесей в ионных кристаллах. Показано, что диффузионные профили, измеренные методом ВИМС, для всех типов исследуемых катионных примесей в ЩГК имеют неэлементарный характер и содержат два участка (рис.2), отвечающие за



приповерхностную объемную И диффузию. В приповерхностном слое протяженностью до 1 мкм от поверхности происходит торможение диффузии, что спецификой связано co протекания диффузионного процесса В сильно нарушенных приповерхностных областях ионных кристаллов. Определенные по коэффициенты начальному участку приповерхностной диффузии более чем порядок объемные на ниже, чем



в различном исходном химическом состоянии. Показано, что диффузия магния из оксидной и фторидной пленок характеризуется на два порядка более низкими значениями  $D_v$  в сравнении с процессом диффузии из металлической пленки в вакуумной среде. Эта разница обусловлена различной формой диффузионного проникновения примеси в кристалл, а именно, в связанном состоянии в виде малоподвижных стабильных молекулярных комплексов (пленки оксида и фторида магния) и в виде свободных ионов магния (вакуумный отжиг образцов с металлической пленкой).

Исследована высокотемпературная термическая гетеродиффузия катионов в приповерхностных слоях ЩГК из состава различных химических соединений.

Установлено существенное влияние химического состояния диффузанта на определяемые значения коэффициентов диффузии. Так для образцов KBr-Mg, подвергшихся вакуумному отжигу, коэффициенты диффузии имели на два порядка большие значения, чем при отжиге в воздушной среде. Похожий результат имеет место, если диффузия осуществляется на воздухе из состава пленок галоидных солей. Методом рентгенофлуресцентного анализа (РФЛЭДА) было показано, что данный энергодисперсионного результат хорошо объясняется утверждением, что диффузия из оксидного соединения (при отжиге на воздухе металлическая пленка быстро окисляется) осуществляется в связанном состоянии. Вероятнее всего, примесные катионы проникают в дефектные приповерхностные слои кристалла в комплексе с кислородом. По данным РФЛЭДА в кристалле со стороны нанесенной пленки Мд после отжига на глубине 1-2 микрон наряду с ионами Мд обнаруживаются ионы кислорода с концентрацией до 0.17 масс.%. И, наоборот, со стороны, где пленки диффузанта не было, наличие кислорода было на уровне разрешения прибора, т.е. крайне мало.

Представлен комплекс исследований электрофизических свойств поликристаллических ферритов и разработанный на их основе новый метод исследования диффузии поликристаллических ферритах В определения диффузионных констант В ферритах. Исследования проводились на пентаферрите лития (ПФЛ) и литий-титановом феррите. Установлено, что для температурном интервале (300-600)данных материалов К В электропроводность экспоненциально зависит от температуры с одним характерным для каждого образца значением энергии активации E<sub>a</sub>. Результаты частотных (0.5 - 2.5) ГГц измерений проводимости Li-Ti ферритовой керамики показали, что электрическая проводимость, измеренная на постоянном токе, отражает свойства поверхностных слоев зерен поликристаллического Li-Ti феррита. В этом случае величина  $E_a$  имеет высокое значение и определяется высотой зернограничного потенциального барьера. И, наоборот,  $E_a$ , измеренная на сверхвысоких частотах, намного меньше  $E_a$ , измеряемой на постоянном токе, и характеризует внутризеренную проводимость. На примере ПФЛ показано, что  $E_a$  в поликристаллическом феррите в существенной мере зависит от нестехиометрии по кислороду. Ее величина определяется высотой межзеренного потенциального барьера Е<sub>b</sub>, вследствие повышенной степени

окисления границы по отношению к зерну, а формирование глубинного профиля  $E_a(x)$  в поликристаллических структурах во время проведения отжига связано с изменением величины межзеренного потенциального барьера по глубине образца в результате диффузии из окружающей среды кислорода по межзеренным границам и из межзеренных границ в объем зерен.

Исследованы закономерности формирования электрических свойств Li-Ti



Рис. З Зависимости величины  $E_a$  в прессовке при  $t_{cn}=2$  час. на глубине 20 мкм (кривая 1), 500 мкм (кривая 2)

титановых ферритов в процессе спекания (рис. 3).

Как видно из рис. 3, плотность ферритов и электрические свойства в глубинных слоях феррита зависят от температуры спекания, a электрические свойства неравномерны по глубине в приповерхностных слоях. После удаления тонких слоев порядка 300 мкм образцы имеют равномерное распределение  $E_a$ по глубине. Установлено, термическая ЧТО обработка таких образцов изменением сопровождается  $E_a$ неравномерно по глубине. Характер

изменения зависит от температуры, состава и давления окружающей атмосферы и имеет диффузионную природу.

Однозначная связь величины  $E_a$  в ферритах с процессами диффузии кислорода подтверждена экспериментальными результатами по термической обработке в различных средах **ПФЛ** и Li-Ti ферритов с равномерным исходным значением  $E_a$  по глубине.

Методом измерения электропроводности в комплексе с данными по термогравиметрии (ТГ) и с применением техники закалки образцов изучено взаимодействие литий-титановых порошковых компактов с воздушной атмосферой в процессе их обжига. Установлено, что на стадиях нагрева и изотермической выдержки процесс обмена образцов с газовой средой носит восстановительный характер. На завершающей стадии охлаждения происходит изменение направленности процесса от восстановительного к окислительному. На основе анализа полученных закономерностей изменения электрической проводимости спеченных материалов в зависимости от режимов спекания и термического отжига в воздушной атмосфере и результатов ТГ установлены корреляционные связи между величиной  $E_a$  на различных участках ее глубинного распределения  $E_{a}(\mathbf{x})$  в образце после термической обработки с направленностью окислительно-восстановительного процесса на различных этапах обжига. Показано, что окислительные процессы на стадии охлаждения определяют формирование приповерхностных участков профилей  $E_{a}(\mathbf{x})$  и не оказывают значимого влияния на величину  $E_a$  объемных слоях спеченной керамики. Делается вывод о связи параметра  $E_a$  с эффективностью протекания



Рис. 4 Распределение энергии активации по глубине ферритовых образцов при термическом отжиге на воздухе в течение 2 ч. при различных температурах с последующей закалкой.



Рис. 5. Изменение массы ферритового порошка при первом (кривая а) и повторном (кривая б) нагревах. Скорость нагрева 2 К/мин, скорость охлаждения 10 К/мин

восстановительных процессов при спекании литий-титановых ферритов.

На рис.4 Представлены глубинные профили  $E_a(x)$ , сформированные образцах Li-Ti феррита в результате изотермического отжига при разных Т с последующей закалкой. Видно, что отжиг с *Т*=1073 К, начиная носит восстановительный характер, характеризуемый понижением E, относительно исходного значения  $E_{aucx}$ , которое возрастает С увеличением Т. Показано, что такого же типа зависимостями характеризуется процесс спекания образцов. Точные границы перехода окислительного процесса В восстановительный определены методом термогравиметрии В сочетании с масс-спектрометрией. На рис. 5 представлена дериватограммы ферритового порошка, изготовленного из спеченного при Т=1280 К в течение 2 образца. На часов них можно выделить участки, характеризующие окислительный процесс (Т≤980 К) и восстановительный процесс (Т≥980 К).

На рис. 6 показано изменение веса и выделение кислорода при нагреве феррита. Видно, что при Т≥980 К изменение веса однозначно связано с потерей кислорода.

Установлено, что температурная граница, при которой процесс взаимодействия феррита с воздушной средой испытывает переход из окислительного в восстановительный режим, может изменяться в зависимости от исходной нестехиометрии феррита. С понижением нестихиометрии она смещается в более высокотемпературную область и может изменяться от T=980 K до T=1070 K.

Показано, что путем подбора условий термической обработки возможно создавать образцы феррита с заданным значением  $E_a$  равномерно по глубине. При этом окисленные тонкие приповерхностные слои удаляют механической сошлифовкой. Такая техника была использована при приготовлении образцов для диффузионных опытов.



Рис.6. Выделение кислорода из Li-Ti феррита при нагреве

Далее приводится пример практической реализация метода определения коэффициентов зернограничной  $D_b$  и объемной  $D_v$ диффузии кислорода поликристаллических ферритах по результатам определения глубинных профилей величины Е<sub>a</sub>. В основу метода положена

в основу метода положена модель ферритовой поликристаллической керамики, рассматривающая феррит как совокупность высокопроводящих зерен, разделенных высокоомными межзеренными прослойками.

Разная степень окисления границ и объема зерен приводит к образованию области пространственного заряда, искривлению энергетических зон и образованию межзеренного потенциального барьера  $E_b$ , величина которого определяется соотношением диффузионных потоков в межзеренную прослойку из окружающей атмосферы и из межзеренной прослойки в объем зерна. Экспериментально показано, что в поликристаллических ферритах при достаточно мелкозернистой структуре образца, измеряемая экспериментально  $E_a$ , численно равна величине  $E_b$ . Поэтому измеряемую величину  $E_a$  можно рассматривать как параметр, характеризующий диффузионные процессы кислорода в объеме феррита.

С учетом численного равенства величин  $E_a$ , и  $E_b$ , используя классическую теорию искривления энергетических зон при адсорбции частиц на поверхности полупроводников, получено аналитическое выражение для энергии активации проводимости в феррите:

$$E_{a}(x) = \frac{\left[N_{i} + N(x)\right]^{\frac{4}{3}} \cdot E_{i}}{N_{i}^{\frac{4}{3}}} \quad [3B], \quad (1) \qquad \qquad N_{i} = \left[\frac{2 \cdot \varepsilon \cdot E_{i} \cdot N_{d}}{e}\right]^{1/2}, \quad (2)$$

где:  $N_i$  – концентрация кислорода на границе зерна до проведения отжига образца, см<sup>-2</sup>; N(x)-концентрация глубоких акцепторов кислорода, дополнительно внедренных в процессе отжига в межзеренную прослойку, см<sup>-2</sup>;  $E_i$  - энергия активации электропереноса до отжига, эВ;  $\varepsilon = \varepsilon_{\phi} \cdot \varepsilon_{o}$ ,  $\varepsilon_{\phi}$  - диэлектрическая проницаемость феррита,  $\varepsilon_{o}$ - электрическая постоянная; e - заряд электрона.

Как видно из выражения (1), информацию об истинном концентрационном профиле для продиффундировавших ионов кислорода можно косвенным образом получить из определенного экспериментально глубинного профиля величины  $E_a(x)$ . Для Li-Ti феррита  $N_d$  была определена по измерению термоЭДС в температурной области (300-570) К.

Диэлектрическая проницаемость ферритов измерялась путем измерения проводимости образцов емкости полной мостовым методом И ПО разработанному и описанному в гл.2 способу.



Рис. 7. Распределение Е<sub>а</sub> но глубине ферритового образца: 1 – до проведения отжига; 2 - после диффузионного отжига при T=1073 К в течение 4 часов.

Типичный экспериментально ВИД определенного глубинного профиля рис. 7.  $E_a(x)$ представлен на Установлено, что определения для диффузионных параметров кислорода результаты хорошие дает метод аппроксимации, когда концентрация N(x) в выражении (1) задается в виде решения диффузионного уравнения, в котором коэффициенты диффузии являются подгоночными параметрами.

Коэффициенты диффузии кислорода В феррите определялись путем аппроксимации экспериментально определенной  $E_a(x)$ зависимости (1) выражениями И (2),при

подстановке в (1) соответствующего решения диффузионного уравнения.

Аппроксимация осуществлялась на персональном компьютере типа IBM в математическом редакторе MathCAD PLUS 7.0 PRO с помощью встроенной программы genfit или Origin 5.0 Professional. Результат аппроксимации при T=1073 К представлен на рис. 7 сплошной линией.

Для доказательства достоверности получаемых с помощью предложенного коэффициентов диффузии метода кислорода, поставлены отдельные эксперименты по их сравнению со значениями, полученными методом изотопного обмена с использованием ядерного микроанализа.



8 Рис. Зависимость логарифма средней концентрации изотопа кислорода для 5-часового отжига. Послойный анализ.

Диффузионный отжиг при Т=1073 К проводился в кварцевой трубе в атмосфере кислорода, обогащенного на 80 % изотопом <sup>18</sup>О, при давлении 0.21 атм. Ядерный микроанализ проводился без разрушения образца до глубины 2 мкм с использованием 2 МэВ ускорителя Ван де Граафа.

> Участок 1 на рис. 8 характеризует концентрационный профиль <sup>18</sup>О, измеренный разрушения образца. Также, без c применением техники послойного анализа измерялась средняя концентрация изотопа в более глубоких слоях образца (рис. 8, участок 2). Общий вид профиля типичен для диффузии в поликристаллических структурах с развитой обусловлен сетью МЗГ участием И В диффузионном процессе как объемной, так и

зернограничной диффузии. Первый участок кривой на рис. 8 обусловлен в основном прямой объемной диффузией кислорода из окружающей атмосферы в объем зерен. Второй пологий участок следует связывать с преимущественным вкладом зернограничной диффузии, когда диффузант попадает в объем практически только из границ зерен. Для определения **D**<sub>v</sub> и **D**<sub>b</sub> использовали, наиболее точно описывающие эту ситуацию, модель и аналитическое решение, предложенное Уипплом. Кроме того, для сравнения была проведена оценка коэффициентов диффузии в рамках других решений диффузионных задач. Полученные таким образом коэффициенты диффузии изотопа кислорода при T=1073 К приведены в таблице 1. Они в пределах ошибки эксперимента хорошо согласуются с коэффициентами  $D_b$  и  $D_v$ , определенными при этой же температуре методом послойного измерения величины Е<sub>a</sub>. T=1073 K

				1-	1075 K	Гаолица Г
Решения	МЕТОД ЯМ			По профилю Е <sub>а</sub>		
	$D_{v}, D_{b},$		$\delta \cdot D_b$ ,	$D_{y}$ ,	$D_b,$	$\delta \cdot D_b$ ,
	см <sup>2</sup> /с	см <sup>2</sup> /с	см <sup>3</sup> /с	см <sup>2</sup> /с	см <sup>2</sup> /с	см <sup>3</sup> /с
Фика	$1.4 \cdot 10^{-13}$	-	-	-	-	-
Уиппла	$1.5 \cdot 10^{-13}$	$1.10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-14}$	-	-	-
Фишера	$1.4 \cdot 10^{-13}$	$1.4 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-14}$	$2.5 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-14}$

Таблица 1

Таким образом, было показано, что метод измерения электропроводности позволяет достаточно надежно определять коэффициенты как объемной, так и зернограничной диффузии кислорода в поликристаллических ферритах. Поэтому, все последующие эксперименты по изучению диффузии кислорода в ферритах при Т и РТ отжигах проводились с помощью предложенного и запатентованного метода послойного анализа электропроводности.

В четвертой главе приведены результаты комплексных исследований диффузии кислорода ферритах термической В использованием С разработанного метода и метода термогравиметрии. Рассмотрен вопрос влияния ионной обработки на эффективность протекания термической диффузии. Методом послойного измерения Е<sub>a</sub> исследована зернограничная диффузия кислорода в поликристаллических Li-Ti ферритах в области температур (873-1073)К. Установлено существование корреляционной связи между величиной межзеренного потенциального барьера и параметрами зернограничной диффузии кислорода в поликристаллических ферритах. Увеличение его приводит к росту энергии активации процесса диффузии. При этом коэффициент зернограничной диффузии увеличивается с ростом величины межзеренного потенциального барьера.

В качестве показателя исходной степени окисления межкристаллитных областей использовалась величина  $E_a$  в образце. Исследовалась зернограничная диффузии кислорода в поликристаллических Li-Ti ферритах с различной  $E_a$ , которая задавалась выбором температуры и времени спекания образцов (образцы 2-5 в таблице 2). Исследовалась также диффузия в образцах, изготовленных в заводских условиях (образец 1 в таблице 2). Все образцы согласно проведенному рентгенофазовому анализу имели одинаковый состав. В

					1
No	Температу	Время	Средний	Удельное	Энергия
Образца	p a	спекания	размер	электрическое	активации
	спекания		зерна	сопротивление	электрической
				при 300 К	проводимости
	Т, К	Ч	L ср, мкм	ρ, Ом·см	Еа, ЭВ
Nº 1	1280	2	15	109	0,69
Nº 2	1280	2	50	109	0,69
Nº 3	1380	2	50	106	0.5
<u>№</u> 4	1380	4	50	104	0.35
Nº 5	1380	7	50	103	0.27

пределах ошибок измерений образцы имели одинаковые пористость и плотность.

Таблица 2

В диффузионных экспериментах, из-за отсутствия прямых экспериментальных данных по ширине границы зерна, определяли не сам коэффициент диффузии  $D_b$ , а произведение  $\delta \cdot D_b$ , входящее в диффузионное уравнение (3).

Для испытуемых образцов температурные зависимости  $\delta D_b$  и  $D_v$ , удовлетворительно описываются следующими выражениями:

 $\delta \cdot D_b = 4.82 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-2.19/kT) - N_{21}; \delta \cdot D_b = 2.98 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-2.12/kT) - N_{22}$ 

 $\delta \cdot D_b = 6.80 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(-1.93/kT) - N_23; \ \delta \cdot D_b = 3.53 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(-1.85/kT) - N_24$ 

 $\delta \cdot D_b = 3.70 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(-1.61/kT) - N_{25}; D_v = 0.32 \cdot \exp(-2.52/kT) - N_{21} \cdot N_{25}.$ 

Из сопоставления результатов, полученных для группы образцов с №2-№5, следует, что существует определенная корреляционная связь между величиной  $E_a$  (то есть степенью окисления межзеренных границ) и коэффициентом зернограничной диффузии кислорода. Уменьшение  $E_a$  вызывает увеличение  $\delta \cdot D_b$ . При этом претерпевает изменение также энергия активации процесса диффузии кислорода по границам зерен. Она минимальна для низкоомной керамики, которой соответствуют образцы №5, и закономерно увеличивается при переходе к образцам керамики с максимальным значением  $E_a$ .

На основании этих опытов был выбран критерий подбора образцов для диффузионных опытов. Для сравнительных экспериментов образцы сортировались по равным значениям энергии активации в них, причем так, чтобы эта величина в пределах погрешности измерений совпадала для всех образцов для определенной серии экспериментов.

Проведено детальное исследование процессов газового обмена Li-Ti ферритов с окружающей атмосферой при термическом нагреве. Установлены температурных границы окислительно-восстановительных процессов для поликристаллических литий-титановых ферритов при нагреве в воздушной среде (парциальное давление кислорода P=0.21 атм.). Эксперименты проведены для ферритового порошка с различной исходной нестехиометрией по кислороду. Первая партия образцов имела исходную нестехиометрию характерную для внутренних слоев керамики поле процесса спекания, образцы второй партии были полностью стехеометричны по кислороду, что было достигнуто проведением окислительного отжига. Третья партия была сильно нестехиометрична по кислороду, что было достигнуто за счет их отжига в вакууме. Фазовое состояние исследуемого материала образцов всех партий

оставалось неизменным. Установлено следующее. В заданных условиях эксперимента нижняя температурная граница, при которой процесс взаимодействия литий-титанового феррита с воздушной средой испытывает переход из окислительного в восстановительный режим, соответствует T=780-800 °C. С увеличением степени исходной кислородной нестехиометрии феррита эта граница смещается в высокотемпературную область.

Изучена роль ионизации воздушной среды при **РТ** отжиге ферритов высокоэнергетическим электронным пучком на эффективность протекания диффузионно-контролируемых окислительных процессов. Роль ионизации атмосферы оценивалась путем сравнения диффузионных характеристик кислорода при проведении электронно-лучевого отжига с термическим отжигом в ионизованной с помощью электронного пучка атмосфере и отжигом в неионизованной среде в печи сопротивления. Коэффициенты диффузии для отжига в электронном пучке и в атмосфере, ионизованной при помощи электронного пучка в пределах ошибки измерений совпали и оказались равными зернограничный  $D_1$ =4·10<sup>-13</sup> м<sup>2</sup>/с и объемный  $D_2$ =5·10<sup>-15</sup> м<sup>2</sup>/с. При термическом отжиге в печи сопротивления эти коэффициенты имели следующие значения  $D_1$ =5·10<sup>-14</sup> м<sup>2</sup>/с и  $D_2$ =8·10<sup>-18</sup> м<sup>2</sup>/с. Влияние ионизации атмосферы подтверждено опытами по термическому отжигу в ионизованной при помощи тихого разряда атмосфере воздуха. Тем самым было показано, что ионизация атмосферы существенным образом влияет на диффузионную активность кислорода в ферритах.

Приведены результаты исследований диффузии кислорода в Li-Ti ферритах при одновременном термическом нагреве и воздействии на поверхность образцов ионами из плазмы газового разряда. Опыты проводились на образцах, характеризуемых разной степенью исходной нестехиометрии по кислороду. Показано, что ионно-плазменная обработка ферритов по своему воздействию на степень окисления приповерхностных слоев существенно отличается от отжига в атмосфере газов в отсутствии плазмы при низком давлении. Обработка плазмой кислорода влияет на направление процесса диффузии в образце, которое в общем случае зависит от парциального давления в окружающей атмосфере. Если в отсутствии плазмы отжиг при пониженном давлении кислорода является восстановительным, то при плазменной обработке наблюдалось окисление приповерхностных слоев. Результаты обработки в плазме кислорода объясняются следующим образом. Эффекты, вызванные этой обработкой, могут быть обусловлены действием двух факторов, а именно, ионизованным состоянием газовой среды и непосредственным воздействием их компонентов на поверхностные слои материала. В плазме происходит диссоциация молекул кислорода, в результате чего образуются химически активные компоненты, способные энергично вступать во взаимодействие с поверхностью обрабатываемого материала. Эффективность этого процесса увеличивается счет повышенной 3a энергии ИОНОВ, ускоренных В электрическом поле. В результате отпадает необходимость преодолевать поверхностный барьер при адсорбции.



Рис. 9 Температурные зависимости коэффициентов диффузии кислорода в феррите при его обработке в атмосфере и в плазме азота.

выражениями (3), (4):

$$\delta \cdot D_b^{g} = 4.87 \cdot 10^{-3} \exp\left[-\frac{2.41}{kT}\right], \left[\frac{\mathrm{cm}^3}{\mathrm{c}}\right]$$

$$D_v^{g} = 25.1 \exp\left[-\frac{2.83}{kT}\right], \left[\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{c}}\right]$$
(3)

В противоположность кислороду обработка плазмой азота и аргона, независимо от типа образцов, заметно ускоряет процесс восстановления феррита, то есть активизирует диффузию кислорода из образца в окружающую атмосферу. С применением разработанной методики произведена была оценка коэффициентов обратной диффузии кислорода из ферритовых образцов, вызванной восстановительным отжигом. Температурные зависимости коэффициентов диффузии представлены 9 на рис. И удовлетворительно описываются

$$\delta \cdot D_b^{p} = 6.5 \cdot 10^{-7} \exp\left[-\frac{1.4}{kT}\right], \left[\frac{\mathrm{cm}^3}{\mathrm{c}}\right]$$
$$D_v^{p} = 4.63 \cdot 10^{-3} \exp\left[-\frac{1.9}{kT}\right], \left[\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{c}}\right]$$
(4)

 $D_b^{g}$ ,  $D_b^{p}$  – коэффициенты зернограничной диффузии кислорода в феррите при его обработке в атмосфере газа и в плазме газового разряда, соответственно;  $D_v^{g}$ ,  $D_v^{p}$  – коэффициенты объемной диффузии кислорода.

Приведенные результаты указывают на то, что ионно-плазменная обработка поверхностных слоев феррита приводит к увеличению как объемной, так и зернограничной диффузии.

Стимулирующее действие плазмы азота (или аргона) на обратную диффузию кислорода объясняется следующим образом. Бомбардировка ускоренными ионами поверхности оксидного материала приводит к разрыву связи ионов кислорода с металлом, что ускоряет процесс десорбции кислорода. Особенно эффективно этот процесс должен протекать в ослабленных местах керамики, к каковым относятся границы зерен.

Таким образом, совокупность полученных главе 5 результатов В свидетельствует Li-Ti ферритах термический том, что нагрев 0 В сопровождается диффузионным обменом кислородом с окружающей атмосферой, направленность которого зависит от температуры, состояния окружающей атмосферы. Причем интенсивность процессов напрямую зависит от исходной нестехиометрии феррита.

<u>В пятой главе</u> приводятся результаты исследований воздействия высокоэнергетического электронного облучения на протекание диффузионно-контролируемых процессов в неорганических диэлектриках. Эксперименты

проводились на модельных кристаллах (ЩГК) и сложнооксидных соединениях (ферриты).

Представлены исследования диффузии гетеровалентных ионов Al<sup>3+</sup> и Mg<sup>2+</sup> из соответствующих металлических пленок в монокристаллы бромида калия в условиях интенсивного электронного облучения. Выявление радиационных эффектов осуществлялось сравнением с диффузией при тепловом нагреве с длительностями аналогичными температурами отжига. Построение И концентрационных профилей проведено методом ВИМС. По результатам данного эксперимента можно сделать следующие выводы. В условиях интенсивного электронного облучения происходит изменение эффективного коэффициента диффузии гетеровалентных примесей в монокристаллах бромида калия. Это изменение проявляется в увеличении энергии активации диффузии и увеличении частоты диффузионных скачков. Степень увеличения частоты диффузионных скачков коррелирует с величиной избыточного (по отношению к решетке) заряда примесного иона. Особо отмечено, что в данных условиях эксперимента сложно однозначно судить о механизме диффузии в условиях облучения, так как атомы металла на поверхности кристалла независимо от типа нагрева с высокой степенью вероятности переходят в связанное состояние вследствие интенсивного окисления. Чтобы учесть это обстоятельство, были проведены специальные исследования по выяснению влияния исходного состояния диффузанта на его диффузионную активность при РТ отжиге.

Рассмотрены случаи, когда диффузия осуществлялась в классическом варианте из пленок галоидных солей, из оксидной пленки, полученной путем окисления металла, и из металлической пленки во время отжига в вакууме. Из сравнения величин коэффициентов диффузии (таблица 3) определено, что диффузионный процесс резко замедляется, если примесный катион находится на поверхности образца в виде окисного соединения.

Таблица 3

Диффузионная пара	Температура и вид отжига	Коэффициент диффузии при термическом отжиге D <sub>T</sub> , см <sup>2</sup> /с
KBr-PbCl <sub>2</sub> *	T=773К В воздушной атмосфере	(2.5±0.6)×10 <sup>-9</sup>
KBr-MgO	T=883К В воздушной атмосфере	(2.9±1)×10 <sup>-12</sup>
KBr-Mg	T=883К В вакууме	(3.5±1)×10 <sup>-10</sup>
KBr-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T=883К В воздушной атмосфере	(3.5±0.7)×10 <sup>-12</sup>
LiF-MgF <sub>2</sub>	T=1073K В воздушной атмосфере	$4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{c}$
LiF-MgO	T=1073К В воздушной атмосфере	1.5·10 <sup>-11</sup> см <sup>2</sup> /с

Методом **РФЛЭДА** проведено исследование состава поверхностных слоев после диффузионного отжига диффузионной пары кристалл фторида лития - пленка оксида магния. Было получено подтверждение гипотезы о том, что диффузия гетеровалентных катионных примесей, находящихся в исходном состоянии в составе оксидов, происходит в комплексе с кислородом.

Проведено изучение действия интенсивного пучка электронов, обеспечивающего нагрев кристаллов, на диффузию магния в кристаллах фторида лития, осуществляемой из пленок MgF<sub>2</sub> и MgO. При диффузии магния металлической пленки кристаллы фторида из окисленной в лития радиационное воздействие способствовало заметному увеличению скорости диффузии. Измеренное для этой диффузионной пары значение D<sub>RT</sub>=7.5·10<sup>-11</sup>  $cm^2/c$  существенно превышает величину  $D_T = 1.5 \cdot 10^{-11} cm^2/c$ , полученную в режиме термического отжига образцов в печи сопротивления. Вместе с тем, интенсивный пучок электронов не приводил к какому-либо изменению скорости процесса, если диффузия магния осуществлялась из пленки MgF<sub>2</sub>. Это, видимо, связано с более высокой исходной диффузионной подвижностью катионов.

Приведены результаты исследований диффузии магния из галоидной соли в кристаллах LiF в условиях **PT** нагрева. Выбор диффузионной пары сделан с целью устранения действия различных побочных факторов, способных исказить или усложнить изучаемый процесс. Экспериментально определены коэффициенты **T** и **PT** диффузии для ионов магния:

$$D_T = 2.8 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{1.5}{kT}\right); \quad D_{RT} = 1.9 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{1.47}{kT}\right)$$
 (5)

Как видим, в измеренном температурном интервале нами не было замечено существенного отличия между значениями коэффициентов  $D_T$  и  $D_{RT}$ . Таким образом, радиация не оказывала заметного влияния на диффузию примеси магния во фториде лития. Отсутствие эффекта РСД в кристаллах LiF объяснено высокой исходной диффузионной активностью магния в области высоких температур и согласуется с выполненными оценками эффективности наиболее реальных механизмов РСД в ЩГК. Показано, что установленные отличие в эффектах воздействия радиации на диффузионный процесс в кристаллах LiF и KBr, не поддается интерпретации в рамках единого механизма диффузии примеси. Отсутствие эффекта РСД в кристаллах LiF объяснено высокой исходной диффузионной активностью магния в области высоких температур и согласуется с выполненными в рамках единого механизма диффузии примеси. Отсутствие эффекта РСД в кристаллах LiF объяснено высокой исходной диффузионной активностью магния в области высоких температур и согласуется с выполненными эффективности наиболее рамках единого механизма диффузии примеси. Отсутствие эффекта РСД в кристаллах LiF объяснено высокой исходной диффузионной активностью магния в области высоких температур и согласуется с выполненными оценками эффективности наиболее реальных механизмов РСД в ЩГК.

Приведены результаты исследований особенностей протекания окислительно-восстановительных процессов в Li-Ti ферритах в условиях **PT** отжига. Радиационные эффекты устанавливались сравнением диффузионных профилей  $E_a(x)$  и определенных по результатам их обработки диффузионных параметров кислорода в **PT** обработанных образцах с данными, полученными при термическом отжиге. Опыты проводились в воздушной атмосфере и в вакууме.

<u>РТ отжиг при атмосферных условиях.</u> Радиационно-термический отжиг образцов осуществлялся на электронном ускорителе, обеспечивающем непрерывный пучок электронов с энергией частиц 1.4 МэВ. По результатам обработки глубинных профилей  $E_a(\mathbf{x})$  определены выражения для

коэффициентов  $D_b$  и  $D_v$  диффузии для T (6) и PT (7) отжига ферритовой керамики:

$$D_{b}^{T} = 37.4 \cdot \exp\left[-\frac{1.99}{kT}\right] \qquad D_{b}^{RT} = 7.03 \cdot \exp\left[-\frac{1.57}{kT}\right] D_{v}^{T} = 0.125 \cdot \exp\left[-\frac{2.43}{kT}\right]^{(6)}, \qquad D_{v}^{RT} = 2 \cdot 10^{-4} \exp\left[-\frac{1.55}{kT}\right]^{(7)}$$

Результаты свидетельствуют о довольно значительном увеличении как зернограничного, так и объемного коэффициентов диффузии кислорода в условиях РТ нагрева ферритовой керамики электронным пучком. В сравнении с термическим способом нагрева, диффузионные процессы в керамике, находящейся в поле радиации, характеризуется пониженной эффективной энергией активации.

Полученные убедительным результаты являются доказательством радиационной стимуляции высокотемпературной диффузии и активации в условиях одновременного окислительных процессов воздействия на ферритовый материал мощного потока ускоренных электронов и высокой температуры. Обнаруженный эффект достигается за счет действия двух факторов: активации газовой среды электронным пучком и ускорения диффузионных процессов в матрице в поле излучения. Проведен анализ роли рассматриваемых литературе возможных механизмов радиационно-В стимулированной диффузии в обнаруженном явлении. Стимулирующее действие радиации на диффузию кислорода в поликристаллических ферритах объяснено в рамках поверхностно-рекомбинационного механизма.

Проведено сопоставление эффектов действия импульсного и стационарного пучков ускоренных электронов на диффузию кислорода в поликристаллических ферритах. **РТ** отжиги осуществлялись на электронных ускорителях ЭЛВ-6 и ИЛУ-6 (ИЯФ, СО РАН), обеспечивающих непрерывный и импульсный пучок электронов, соответственно. Рабочие параметры электронных пучков представлены в таблице 4.

Таблица 4

ИЛУ-6	ЭЛВ-6		
Энергия электронов	2 МэВ	Энергия электронов	1.4 МэВ
Плотность импульсного тока	$2 \text{ MA/cm}^2$	Плотность тока пучка	10÷25 мкА/см <sup>2</sup>
Длительность импульса	500 мкс		
Частота следования импульсов	4.5÷11.5 Гц		

Расчетные значения коэффициентов  $D_b$  и  $D_v$  при РТ и Т отжигах при T=1023 и T=1073 К, приведены в таблице 5.

Полученные результаты указывают на то, что нагрев ферритовой керамики, как непрерывным, так и импульсным электронным пучком интенсифицирует процесс зернограничной и объемной диффузии кислорода. При этом, несмотря на достаточно очевидное различие в характере воздействия импульсного и

23

непрерывного пучка на кристаллическую решетку, в пределах статистической погрешности измерений эффективность стимуляции диффузионного процесса оказалась практически одинаковой для используемых в экспериментах типов пучков. При анализе возможных механизмов **РТ** эффектов отдается предпочтение гипотезе об участии индуцированных радиацией медленно релаксирующих физических полей в стимуляции диффузии.

Таблица 5

Т, К	Тип образца	$D_v \over cm^2/c$	$D_b$ см $^2$ /с	$\delta \cdot D_b$ см $^3$ /с	$D_v \over cm^2/c$	$D_b$ см $^2$ /с	$\delta \cdot D_b$ см $^3$ /с
			РТ - ИЛУ-6			Т	
1023	No 1	$5 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-14}$
1073	JNOI	$8 \cdot 10^{-12}$	$6.8 \cdot 10^{-7}$	$6.8 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-13}$	5.10-8	$5 \cdot 10^{-14}$
1023	No 2	$5 \cdot 10^{-12}$	$3.5 \cdot 10^{-7}$	$3.5 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-13}$	3.10-8	$3 \cdot 10^{-14}$
1073	JNOZ	8·10 <sup>-12</sup>	5.10-7	$5 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-13}$	7.10-8	$7 \cdot 10^{-14}$
		РТ - ЭЛВ-6				Т	
1023	Ma 1	$5 \cdot 10^{-12}$	$2.7 \cdot 10^{-7}$	$2.7 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-13}$	3.10-8	$3 \cdot 10^{-14}$
1073	JUGI	$8 \cdot 10^{-12}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-13}$	$7.10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-14}$

<u>Электронное облучение в вакууме.</u> Приводятся результаты изучения влияния интенсивного пучка высокоэнергетических электронов на эффективность восстановительных процессов в ферритовой керамике в том же температурном интервале при пониженном давлении окружающей атмосферы.

Диффузионные отжиги производили в течение 2 часов как в режиме **T**, так и **PT** нагревов. **PT** отжиг осуществлялся в вакуумной среде ( $P=4\cdot10^{-4}$  мм.рт.ст.) на электронном ускорителе ЭЛВ-6 (ИЯФ, СО РАН), обеспечивающем непрерывный пучок электронов с энергией частиц 1.4 МэВ. Сравнительные эксперименты по **T** отжигу осуществлялись в тех же самых условиях, с той лишь только разницей, что в этом случае разогрев образцов осуществлялся за счет теплового излучения материала конструкции металлической ячейки и защитного металлического экрана, предохраняющего образец от воздействия электронного пучка.

Результаты экспериментов указывают на существенное отличие профилей  $E_a(x)$ , сформированных при **T** и **PT** отжигах. При прочих равных условиях поверхностный слой керамики, контактирующий со средой, после нагрева в вакууме электронным пучком характеризуется более высоким (рис.10, кривые 2,3) значением  $E_a$  по сравнению с **T** нагревом (рис.10, кривые 4,5). Заметно уменьшаются протяженности модифицированных облучением областей керамики. Наряду с этим возрастает крутизна профилей  $E_a(x)$ .

Совокупность приведенных результатов свидетельствует о том, что отличие профилей  $E_a(x)$  при термическом и радиационно-термическом отжиге имеет радиационную природу.



Рис. 10 Профили глубинного распределения  $E_{\sigma}$  в ферритовых образцах с исходным равномерным значением  $E_{\sigma}$ =0.6 эВ по глубине после восстановительного термического (2, 4, 5, 6) и радиационно-термического отжигов (1, 3) в вакууме при T=1023 К (1, 2) и T=1073 К (3, 4, 5, 6). 1, 3 – со стороны облучения, 2, 4 – обратная сторона плоскости облучения, 5, 6 – с обеих сторон образца, экранированного от воздействия электронов. Символы – эксперимент, линии

Символы – эксперимент, линии – расчетные кривые.

С использованием выражения (1) по измеренным профилям  $E_a(x)$  были рассчитаны коэффициенты зернограничной диффузии кислорода ( $D_b$ ). При этом изменение концентрации ионов кислорода на границе по глубине задавали в виде соответствующего решения уравнения диффузии по Фику (8).

$$N(x) = N_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_b \cdot t}}\right) \tag{8}$$

Данные расчета приведены в таблице 6.

Таблица 6.

Коэффициенты зернограничной диффузии кислорода в ферритах при термическом и радиационно-термическом восстановительных отжигах.

Температура отжига,	$D_{\rm b}, \ { m cm}^2/{ m c}$			
K	Т	РТ		
1023	(1.3±0.5)·10 <sup>-9</sup>	$(1.8\pm0.5)\cdot10^{-10}$		
1073	(2.9±0.5)·10 <sup>-8</sup>	$(2.4\pm0.5)\cdot10^{-9}$		

Как видно из данных, приведенных в таблице 6, **T** отжигу соответствуют почти на порядок более высокие численные значения  $D_b$ , чем при **PT** отжиге. Следовательно, в условиях облучения ферритов интенсивным пучком электронов в восстановительной среде происходит торможение процесса диффузии кислорода. Этот результат противоположен тому, что имеет место при диффузии кислорода в образец в режиме окислительного отжига. Т.е. наблюдается качественная аналогия в характере влияния плазмы кислорода и электронной обработки в вакуумной среде на эффективность протекания восстановительных реакций в поликристаллических ферритах. Наблюдаемый

эффект объяснен тормозящим действием десорбированного с поверхности феррита кислорода в результате его ионизации электронным пучком.

Таким образом, экспериментально показано, что радиационно-термический восстановительный отжиг в вакууме оказывает более слабое влияние на величину межзеренного потенциального барьера в поликристаллических ферритах по сравнению с чисто тепловым воздействием при прочих равных условиях. Установлено, что облучение ферритовой керамики интенсивным пучком ускоренных электронов в вакууме тормозит протекание в ней восстановительных процессов.

В заключительной части 5 главы приведены результаты исследований влияния окислительно-восстановительных процессов при **PT** спекании литийтитановых ферритов на их электрическую проводимость.

Термический обжиг проводили в печи сопротивления типа СНОЛ. **РТ** нагрев осуществляли в воздушной среде на электронном ускорителе ЭЛВ-6.



Рис. 11. Глубинные профили величины  $E_a$  в образцах литий-титанового феррита после различных видов термической обработки: спекание при T=1010 <sup>0</sup>C в течение 2 часов (кривые 1,2 - термическое, 4 – радиационно-термическое); РТ отжиг при T=1010 <sup>0</sup>C в течение 2 часов (кривая 3). Кривая 2 получена при тех же режимах охлаждения, что и кривая 4.

Одновременно с РТ обжигом проводили отжиг предварительно термическим способом спеченных образцов. Перед проведением РТ отжига образцы имели распределение равномерное  $E_{a}$ ПО глубине равное 0.68 эВ, что достигалось путем удаления этих образцов С сошлифовкой механической тонких приповерхностных слоев около 300 мкм, обладающих неравномерным  $E_{a}$ глубине, распределением ПО сформированным во время спекания.

Об изменении концентрации кислорода и характере процесса (окислительный или восстановительный) феррите В судили на основании изменения величины  $E_{a}$ И ee глубинного распределения  $E_a(x)$  в объемных слоях керамики (рис. 11)

Из графиков рис.11 видно, что значение величины  $E_a$  в глубинных слоях зависит от вида термической обработки. При **PT** обработке эта величина приблизительно на 0.1 эВ меньше, чем при **T** спекании. Причем **PT** отжиг образца, спеченного ранее и имеющего равномерное значение  $E_a$ =0.68 эВ по глубине, также приводит к понижению  $E_a$ на ту же величину.

Для температуры термической обработки 1100 °C характер изменения величины  $E_a$  в зависимости от видов обработки остается прежним. При этом в глубинных слоях по сравнению T=1010 °C значение величины  $E_a$  значительно ниже, что подтверждает сильную зависимость восстановительного процесса от

температуры в рассматриваемом ее интервале. То есть наблюдается эффект радиационно-термического воздействия.

Полученные экспериментальные свидетельствуют об данные интенсификации восстановительных процессов в литий-титановой ферритовой керамике во время спекания в пучке ускоренных электронов. Из этого следует, что при разработке **PT** технологий спекания ферритовой керамики необходимо уделять особое внимание качеству окислительных процессов на стадии за повышение стехиометрии по остывания. ответственных кислороду материала. Для улучшения качества РТ спеченных изделий спекаемого



Рис. 12. Глубинные профили величины  $E_a$  в образцах литий-титанового феррита после спекания при T=1100 <sup>0</sup>C в течение 2 часов. Кривая 1 при естественном охлаждении до комнатной темпратуры, кривая 2 при естественном охлаждении до T=850 <sup>0</sup>C и РТ отжиге при данной температуре в течение 1 часа с последующим естественным охлаждением.

предложено введение дополнительной операции промежуточного РТ изотермического отжига при температуре близкой к значению 800 °С. Эффективность данной операции иллюстрирует рис. 12. котором на представлены кривые изменения глубинного профиля величины  $E_a$  после спекания литий-титанового феррита при T=1100 °C. Из сравнения кривых рис.12 хорошо видно, что дополнительный РТ T=850  $^{0}C$ отжиг при приводит по сравнению c РТ спеканием К формированию в приповерхностном слое слоя протяженного С повышенным значением Ea. Естественно, что лля оптимизации этого процесса необходимо подбирать температуры РТ спекания и РТ

отжига. Это сделано в разработанном и запатентованном нами способе спекания ферритовых изделий. Таким образом, показано, что в процессе **РТ** спекания ферритовой керамики на стадии изотермической выдержки характерные для данных температур восстановительные процессы идут с большей интенсивностью по сравнению с процессами, протекающими при традиционном спекании в печи сопротивления, что обусловлено радиационной активацией восстановительных процессов.

В шестой главе представлены результаты исследований по влиянию сильноточных пучков низкоэнергетических электронов на процессы модифицирования И спекания керамических материалов. Приводятся результаты исследований влияния сильноточного импульсного пучка низкоэнергетических электронов (СИПНЭ) на приповерхностные слои ферритовой, корундоциркониевой и циркониевой керамик.

Образцы керамики изготавливались в виде таблеток диаметром (8-12) мм и толщиной (1.5-2) мм. До облучения поверхность образцов подвергалась либо шлифовке, либо специальной полировке. Облучение проводилось в вакууме одиночными импульсами пучка низкоэнергетических электронов со

следующими параметрами: E=15 кэВ, плотность тока в импульсе – 10-100 А/см<sup>2</sup>, длительность импульса – 30 мкс. Указанным параметрам соответствовала плотность энергии в импульсе P=4.5-10 Дж/см<sup>2</sup>. Число импульсов электронного пучка варьировалось от 1 до 10.

Выявление эффектов воздействия СИПНЭ проводилось путем сравнения свойств приповерхностных слоев образцов до и после воздействия на них данного вида обработки. При этом проводились исследования: микроструктуры поверхности; микротвердости; электрической проводимости. За морфологией поверхности следили методом оптической микроскопии.

Ферритовая керамика. Электронная обработка позволяет выявить микроструктуру керамики. При этом границы зерен были достаточно хорошо выражены (рис.13). Одновременно в отдельных участках наблюдались микрократеры. Картина не изменялась кардинально с увеличением числа импульсов до N=10. Более того, зерна удается наблюдать и при облучении неполированной поверхности.

Таким образом, один из установленных эффектов действия используемого электронного пучка на ферритовую керамику заключается в полировке и травлении ее поверхности, что позволяет выявлять микроструктуру объекта. При этом средний размер зерен в приповерхностных слоях существенно уменьшался до l<sub>cp</sub>≈20 мкм по сравнению с исходным средним размером l<sub>cp</sub>≈50

Изучено влияние СИПНЭ на изменение микротвердости приповерхностных



Рис.13. Оптические микрофотографии поверхности Li-Ti керамики после обработки одиночным импульсом электронного пучка.

свойств ферритовой керамики. Установлено существование зависимости измеряемой микротвердости ОТ величины нагрузки индентор на за счет упругого восстановления отпечатка (масштабный эффект). Показано, что зависимости от количества В импульсов электронного воздействия измеренное значение микротвердости может, уменьшаться как (одноимпульсное облучение), так и (10)импульсов) возрастать по отношению к исходному состоянию образца. Анализ результатов проведен c учетом вклада упругого

восстановления отпечатка индентора в эффекты радиационного радиационного изменения микротвердости керамики.

значительное



Рис.14. Температурные зависимости тока электрической проводимости феррита. 1,2 - до и после обработки электронным пучком, соответственно; 3,4 - отжиг на воздухе облученного образца при T=670K и T=720K, соответственно.

изменение электрической проводимости приповерхностных слоев Li-Ti ферритов в результате обработки СИПНЭ.

Ha рис.14 приведены температурные зависимости электропроводности облученных образцов ферритовой керамики. Видно, что электронная обработка (N=10) вызывает ее увеличение на порядков. При этом несколько активации Е, энергия снижается электропереноса. Таким образом, поверхностные слои высокоомной ферритовой керамики переходят в высокопроводящее состояние.

### Циркониевая и корундоциркониевая керамики.

Интенсивный быстрый нагрев и охлаждение приповерхностных слоев керамики в условиях облучения СИПНЭ вызывает в них появление значительных механических

напряжений и, как следствие этого, образование сетки трещин (рис. 15), в результате чего структура поверхности приобретает фрагментарный характер. При этом после обработки в керамике сохраняются остаточные напряжения, которые в пределах отдельного фрагмента облученной керамики характеризуются неоднородным распределением.

40

При определении микротвердости циркониевой керамики в области малых нагрузок на индентор существенным является учет влияния процесса упругого восстановления отпечатка на измеряемую характеристику. Воздействие на

СИПНЭ приводит керамику К изменению фазового состава диоксида циркония (рис.16) вследствие структурной перестройки моноклинной фазы тетрагональную  $(M \rightarrow$ T). В Наиболее вероятной причиной М-> Т перехода создание является В кристаллической решетке числа дополнительного нестехиометрических вакансий кислорода И наличие В приповерхностном слое остаточных сжимающих механических напряжений



Рис.15 Микрофотография поверхности циркониевой керамики после обработки СИПНЭ, полученная с помощью оптического микроскопа.



Рис.16 Фрагменты рентгенограмм  $ZrO_2$ : а- исходное состояние после спекания;

б - после обработки СИПНЭ с плотностью тока в импульсе 18 А/см<sup>2</sup> (N=2). Обработка циркониевой керамики СИПНЭ вызывает возрастание электропроводности ее приповерхностных слоев (рис.17), что указывает на увеличение концентрации нестехиометрических кислородных вакансий, определяющих ионный транспорт в данном материале.



Рис.17 Электропроводность циркониевой керамики, измеренная по методу сопротивления растекания (1-3) и двухэлектродным методом - 1<sup>′</sup> 1 – до облучения; 2- после облучения СИПНЭ с плотностью тока в импульсе 18 А/см<sup>2</sup> (N=2); 3- последующий термический отжиг

облученного образца в воздушной среде при T=600 К, t=10 мин.

Для корундоциркониевой керамики (КЦК) в дополнение к указанным проявлениям воздействие СИПНЭ сопровождается испарением алюминиевой фазы в тонком приповерхностном слое, что подтверждено методами: электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), ВИМС и дифрактометрии. Изменение механических свойств КЦК рентгеновской исследовано методом наноиндентирования. Установлено, что обработка КЦК вызывает уменьшение модуля Юнга, а также нанотвердости СИПНЭ приповерхностных слоев образцов. Делается вывод о том, что основную ответственность за обнаруженные эффекты модифицирования механических приводящие свойств несут процессы, формированию керамики к приповерхностного слоя с измененным по отношению к объему образца фазовым составом. После электронной обработки приповерхностные слои характеризуются пониженным содержанием корундовой фазы. При этом тфаза диоксида циркония полностью трансформируется в тетрагональную фазу.

Исследовано влияние СИПНЭ на КЦК керамику с различной исходной пористостью θ (θ≈18. 5% и 5%). В результате проведенного исследования установлено, что механические характеристики КЦК и характер их изменения под действием СИПНЭ зависят от исходной пористости образцов. Обработка  $(\theta=5\%)$ СИПНЭ низкопористой керамики вызывает уменьшение микротвердости, нанотвердости, модуля Юнга, что связано с изменением фазового состава приповерхностных слоев. Воздействие СИПНЭ на керамику с повышенным содержанием пор (( $\theta \approx 18.5\%$ ) вызывает увеличение прочностных характеристик приповерхностных слоев. Данный эффект объяснен существенным уплотнением приповерхностных слоев керамики за счет их оплавления под действием электронного пучка и быстрой последующей кристаллизации.

Таким образом, для рассмотренных видов керамик при воздействии СИПНЭ наблюдаются характерные изменения в тонких приповерхностных слоях, заключающиеся изменении микроструктуры, фазового В состава И электропроводности. Указанные изменения могут быть использованы для модифицирования поверхности таких материалов с целью создания проводящих покрытий, градиентных свойств, повышения износостойкости, упрочнения. Характер проявления такого воздействия указывает на то, что в данном случае действие электронного облучения проявляется В виде эффективного нагревания тонких приповерхностных слоев. При этом роль радиационного дефектообразования несущественна.

Далее в главе 6 рассмотрен вопрос спекания керамики с использованием пучков низкоэнергетических электронов (ПНЭ). Приводятся результаты выполненных экспериментов по спеканию циркониевой керамики ПНЭ. Показано, что при разогреве компактов ПНЭ достигаются такие же значения плотности и микротвердости керамических образцов, что и при термическом спекании, но за более короткие времена нагрева и изотермической выдержки.

### Основные результаты и выводы

Проведено комплексное исследование воздействия мощного электронного излучения в широком диапазоне энергий (0.01÷2) Мэв на диэлектрические и керамические структуры. При этом получены следующие результаты.

1. Проведена адаптация метода **ВИМС** для изучения гетеродиффузии в ионных диэлектриках. Для серийного прибора МС7201С решены проблемы нейтрализации поверхностного заряда, накапливаемого на пробе и действия «эффекта кратера». Отличительной особенностью разработанной методики являются использование металлической диафрагмы и нанесение диффузанта в виде островка тонкой пленки. Нейтрализация заряда происходит за счет нейтрализации вторичными электронами с поверхности диафрагмы, а минимизация искажающего действия «эффекта кратера достигается за счет оптимизации соотношения геометрических размеров диаметров диафрагмы и островка по отношению к диаметру травящего пучка ионов. 2. Определены условия эксперимента и разработана методика анализа экспериментальных диффузионных профилей, позволяющие наиболее точно определять коэффициенты диффузии примеси в ионных кристаллах. Показано, что условия эксперимента должны приводить к формированию профиля распределения чужеродных атомов глубиной не более 5 мкм. В этом случае регистрируемый методом ВИМС профиль состоит из двух участков. Первый характеризует диффузию в приповерхностном менее 1 мкм слое кристалла с нарушенной структурой, где диффузия сильно тормозится. Второй участок характеризует объемную диффузию в кристалле. Определяемые по нему значения коэффициентов диффузии соответствуют истинным значениям объемной диффузии в ЩГК. \

3. Изучено влияние исходного химического состояния примесных катионов на их диффузионные характеристики в кристаллах бромида калия и фторида лития. Показано, что коэффициенты объемной диффузии иновалентных примесей при диффузии из оксидных пленок металлов на несколько порядков меньше, чем диффузия данных катионов, осуществляемая из состава галоидных солей. Данный экспериментальный факт объяснен реализацией различных механизмов и формы проникновения диффузанта в объем кристалла.

Впервые изучено влияние исходного химического состава диффузанта на 4. диффузии изовалентных И гетеровалентных катионов процессы при высокотемпературной радиационно-термической обработке. Обнаружен эффект радиационно-стимулированной диффузии в ЩГК для диффузии из состава окисла. Отсутствие эффекта радиационно-стимулированной диффузии для случая, когда диффузия идет из состава солей, объяснено высокой диффузионной подвижностью катионов в области высоких температур и проведенными оценками эффективности возможных механизмов радиационностимулированной диффузии в исследованных условиях облучения.

5. В работе проведены систематические исследования электрической проводимости Li-Ti ферритовой керамики. Установлены закономерности изменения объемной электрической проводимости Li-Ti ферритов В зависимости от условий спекания и последующей термической обработки. С термогравиметрических измерений привлечением данных И рентгеноструктурного анализа показано, что электрические свойства ферритов однозначно связаны с их стехиометрией по кислороду, а измеряемая экспериментально величина энергия активации электрической проводимости  $E_a$ и ее изменение по глубине образца  $E_a(\mathbf{x})$  могут быть использованы для оценки интенсивности протекания степени окисления И окислительновосстановительных процессов. Показано, что неоднородность электрических свойств ферритовых образцов по глубине обусловлена направленностью и интенсивностью протекания данных процессов в объеме образцов. При этом образцов сопровождается уменьшением электрической окисление проводимости и увеличением энергии активации электрической проводимости И. наоборот, восстановительный процесс сопровождается увеличением

электрической проводимости и уменьшением энергии активации электрической проводимости.

6. Разработан новый метод изучения диффузии кислорода в ферритах, использующий в качестве основы существование корреляционной связи между изменением содержания кислорода в ферритах и их проводимостью. Показано, что при определенных условиях измерений проводимости величина  $E_a$ численно равна высоте межзеренного потенциального барьера, определяемого, в свою очередь, избыточным содержанием кислорода в межзеренной прослойке по отношению к объему зерна, а формирование глубинного профиля  $E_a(\mathbf{x})$  в процессе термической обработки происходит в результате диффузии кислорода по межзеренным границам и объему зерен. Получено аналитическое выражение, устанавливающее связь между величиной  $E_a$  и концентрацией продиффундировавшего в межзеренную прослойку кислорода на заданной глубине образца феррита и определены границы применимости данного выражения.

Проведена проверка точности определения коэффициентов диффузии по 7. предложенному методу, основанному на послойном измерении  $E_a$ , путем сравнения с аналогичными параметрами, определяемыми методом ядерного определять концентрационные профили микроанализа, позволяющим кислорода прямым точностью. Показано, методом с высокой что предложенный метод обладает приемлемой точностью определения диффузионных параметров в ферритах.

8. Впервые для Li-Ti феррита определены коэффициенты зернограничной и объемной диффузии кислорода при диффузионном отжиге в температурном интервале (800-1180) К.

9. Установлены температурные интервалы изменения направленности процесса кислородного обмена в литий-титановых ферритах при нагреве на атмосфере. Окислительный процесс преобладает при температуре ниже, чем (1050-1070) К. При превышении данной границы наблюдается восстановительный процесс. Положение данной границы смещается в сторону повышения температуры с повышением исходной нестехиометрии феррита.

Установлены эффекты влияния радиационно-термического нагрева при 10. атмосферных условиях и в вакууме пучком высокоэнергетических электронов эффективность протекания диффузионного обмена литий-титановой на керамики кислородом с окружающей атмосферой. Установлены эффекты одновременной активации зернограничной и объемной диффузии кислорода при радиационно-термическом нагреве электронным пучком при атмосферных условиях в температурном интервале (800-1380) К. Показано, что активация происходит в результате воздействия на поверхность образца ионизованной пучком атмосферы и непосредственного воздействия на объем образца электронного излучения. При этом роль последнего процесса является преобладающей. Стимулирующее действие радиации объяснено в рамках поверхностно-рекомбинационного механизма. Показано, что аналогичная обработка в вакууме приводит к торможению диффузии кислорода из образца,

вызванному воздействию на поверхность десорбированного с поверхности кислорода, находящегося в ионизованном состоянии в поле радиации. Установлено, что радиационно-термическое спекание в пучке ускоренных высокоэнергетических электронов при атмосферных условиях приводит к активации восстановительного процесса на стадии изотермической выдержки. Улучшение электрических свойств спекаемой керамики можно достичь введением дополнительной операции выдержки под облучением при температуре (1050-1070) К.

Изучено действие ионно-плазменной обработки 11. на эффективность протекания окислительно-восстановительных процессов в поликристаллических ферритах. Показано, что высокотемпературная обработка плазмой аргона или азота заметно увеличивает восстановительные процессы за активизации десорбции кислорода с обрабатываемой плазмой счет поверхности. И, наоборот, воздействие плазмой кислорода активизирует по сравнению с тепловой обработкой в вакууме при тех же парциальных давлениях кислорода протекание окислительных процессов вследствие стимуляции плазмой окислительного процесса на поверхности феррита.

Впервые 12. изучено действие сильноточного импульсного пучка низкоэнергетических электронов на приповерхностные слои оксидной керамики. Показано, что импульсный нагрев в вакууме приводит к модифицированию тонких приповерхностных слоев керамики, заключающемся в частичном изменении фазового и элементного состава, образовании блочной структуры, в результате появления сетки микротрещин или травления проводимости поверхностного межзеренных границ, повышении слоя. Указанные изменения имеют тепловую природу.

13. Показано, что **ПНЭ** перспективно использовать для спекания керамики. Показано, что спекание керамики низкоэнергетическими электронами по сравнению с термическим спеканием дает возможность снизить времена разогрева и изотермической выдержки при сохранении качества спекаемой керамики, что дает перспективу создания технологию снижающую себестоимость изделий из керамики при сохранении ее высокого качества.

14. Предложенные методы исследований и обработки диэлектрических материалов защищены патентам РФ (32-49).

Основные результаты работы опубликованы в следующих научных трудах.

- 1. Суржиков А.П., Притулов А.М., Гынгазов С.А., Полякова Т.С. Применение метода измерения температурной зависимости электрической проводимости для изучения диффузии кислорода в поликристаллических ферритах // Перспективные материалы. 1998. №4. С. 66-69.
- 2. Суржиков А.П., Пешев В.В., Притулов А.М., Гынгазов С.А. Зернограничная диффузия кислорода в поликристаллических ферритах // Известия ВУЗов. Физика. –1999. №5. С. 64-69.
- 3. Суржиков А.П., Притулов А.М., Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н. Исследование диффузии кислорода в li-Ti ферритах // Перспективные материалы. 1999. №6. С. 90-94.
- 4. Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Чернявский А.В., Притулов А.М. Исследование радиационно-стимулированной диффузии иновалентных примесей в ионных кристаллах // Перспективные материалы. 2000. №1. С. 30-34.
- 5. Суржиков А.П., Притулов А.М., Гынгазов С.А. Радиационностимулированные процессы в спекаемых ферритах, инициируемые мощным пучком ускоренных электронов // Известия ВУЗов. Физика. – 2000. – №7. – С. 92-93.
- 6. Суржиков А.П., Пешев В.В., Гынгазов С.А. Электрофизические свойства Li-Ti феррита // Перспективные материалы. 2000. № 6. С. 66-69.
- 7. Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Франгульян Т.С., Чернявский А.В. Исследование взаимодействия кристаллов КВг с газовой средой при высокотемпературном отжиге в атмосферных условиях // Перспективные материалы. 2002. №3. С. 20-24.
- Гынгазов С.А., Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Чернявский А.В. Применение метода ВИМС для исследования гетеродиффузии в щелочногалоидных кристаллах // Известия ВУЗов. Физика. – 2002. – №8. – С. 20-25.
- 9. Суржиков А.П., Пешев В.В., Гынгазов С.А. Температурные зависимости электрофизических свойств Li-Ti феррита // Известия ВУЗов. Физика. 2000. №10. С. 49-52.
- 10.Суржиков А.П., Лысенко Е.Н., Гынгазов С.А., Франгульян Т.С. Определение коэффициентов диффузии кислорода в поликристаллических литийтитановых ферритах // Известия ВУЗов. Физика. – 2002. – №10. – С. 59-66.
- 11.Суржиков А.П., Чернявский А.В., Гынгазов С.А., Франгульян Т.С. Исследование диффузии магния в кристаллах фторида лития методом ВИМС // Известия ВУЗов. Физика. 2002. № 12. С. 67-72.
- 12.Суржиков А.П., Лысенко Е.Н., Гынгазов С.А., Франгульян Т.С., Коваль Н.Н., Гончаренко И.М., Григорьев С.В. Влияние ионно-плазменной обработки на окислительно-восстановительные процессы в литий-титановых ферритах // Перспективные материалы. 2003. №4. С. 62-69.

- 13.Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н., Франгульян Т.С. Влияние ионизации атмосферы на диффузию кислорода в поликристаллических ферритах при электронном облучении // Известия ВУЗов. Физика. – 2003. – № 9. – С. 60-65.
- 14..Суржиков А.П., Лысенко Е.Н., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А. Действие радиационно-термической обработки на диффузию кислорода в поликристаллические ферриты // ФиХОМ. 2003. №6. С. 5-10.
- 15.Суржиков А.П., Чернявский А.В., Гынгазов С.А., , Франгульян Т.С. Диффузия магния в кристаллах LiF в условиях радиационно-термического нагрева // Перспективные материалы. – 2004. – №2. – С. 77-82.
- 16.Суржиков А.П. Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н., Франгульян Т.С. Зернограничная диффузия в поликристаллических ферритах с различной величиной межзеренного потенциального барьера // Известия ВУЗов. Физика. 2004. № 3. С.82-86
- 17. Суржиков А.П. Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н., Франгульян Т.С. Влияние радиационно-термического отжига на протекание восстановительных реакций в поликристаллических ферритах // Перспективные материалы. 2004. №5. С. 74-79
- 18.Surzhikov Frangulyan Ghyngazov A.P., T.S., S.A., Lysenko E.N., Koval N.N., Goncharenko I.M., Devyatkov V.N. Modification of Ferrite Ceramics Properties by Intensive Pulsed beam of Lowenergy Electrons // Eurasian Physical Technical Journal. – 2004. – Vol.1. – №2. – P. 34-39.
- 19.Ghyngazov S.A. Surzhikov A.P., Frangulyan T.S., Chernyavskii A.V. Hightemparature Thermal and Radiation Thermal Heterodiffusion of Cations from Different Chemical Compounds into Alkali-halide Crystals // Eurasian Physical Technical Journal. – 2005. – Vol.2, №.1(3). – P.3-5.
- 20.Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А., Коваль Н.Н., Девятков В.Н. Изменение микротвердости ферритовой керамики при облучении сильноточным импульсным пучком низкоэнергетических электронов // Известия Томского политехнического университета. 2005. т.308. № 7. С. 23-27
- 21.Surzhikov A.P., Frangulyan T.S., Ghyngazov S.A., Koval N.N., Devyatkov V.N. Change of oxide ceramics microhardness under action of high current pulsed beam of low energy electrons. // J. of Guangdong non-ferrous Metals. - Гуан-Чжоу, – 2005. – т. 15. – № 2-3. – Р. 129-131
- 22.Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А., Мельников А.Г., Коваль Н.Н., Девятков В.Н. Модифицирование свойств циркониевой керамики сильноточным пучком низкоэнергетических электронов // Перспективные материалы. 2006. №4. С. 58-64.
- 23.Chernyavski A.V., Surzhikov A.P., Gyngazov S.A., Frangulian T.S. Radiation-Thermal Diffusion Of Cationic Impurities In Sub-Surface Layers Of Ionic Crystals // Известия вузов. Физика. – 2006. – т. 49. – № 10 (Приложение). – С. 281-284.

- 24.Ghyngazov S.A., Surzhikov A.P., Franguljan T.S., Chernyavsky A.V., Melnikov A.G., Koval N.N., Devjatkov V.N., GrigorjevS.V. Modification of aluminazirconia ceramics properties by high current beam of low-energy electrons // Известия вузов. Физика. – 2006. – т. 49. – № 8 (Приложение). – С. 354-357.
- 25.Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н., Гальцева О.В. Исследование электропроводности пентаферрита лития // Известия ВУЗов. Физика. 2006. № 5. С. 48-51.
- 26.Гынгазов С.А. Исследования процессов взаимодействия литий-титановой ферритовой керамики с воздушной средой методом термогравиметрии // Известия вузов. Физика. т. 50. 2007. № 2 (Приложение). С. 23-27
- 27.Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н., Петюкевич М.С., Франгульян Т.С.
  Взаимодействие литий-титановой ферритовой керамики с воздушной атмосферой в процессе ее спекания // Известия вузов. Физика. т. 50. 2007, № 2 (Приложение). С. 35-40.
- 28.Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А., Коваль Н.Н. Индуцированные сильноточным импульсным пучком низкоэнергетических электронов структурно-фазовые изменения в приповерхностных слоях корундо-циркониевой керамики // Перспективные материалы. – 2008. – № 3. – С. 73-79
- 29.Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н., Франгульян Т.С. Влияние окислительно-восстановительных процессов при спекании литий-титановых ферритов ни их электрическую проводимость // Известия вузов. Физика. 2008. № 11/2. С. 58-64
- 30.Гынгазов С.А., Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Чернявский А.В. Радиационно-термическая диффузия магния в приповерхностных слоях фторида лития // Известия вузов. Физика. 2008. № 11/2. С. 10-113.
- 31.Surzhikov A.P., Frangulyan T.S., Ghyngazov S.A., Koval N.N., Structural-phase transformations in near-surface layers of alumina-zirconium ceramics induced by low-energy high-current electron beams // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2009. – B 267. – P. 1072–1076
- 32.Патент РФ №2184371. Суржиков А.П., Притулов А.М., Никифоренко И.В., Гынгазов С.А. Способ неразрушающего контроля упругих напряжений в ферритовых изделиях.
- 33.Патент РФ №2169914. Суржиков А.П., Притулов А.М., Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н. Способ определения диффузионных констант в поликристаллических телах.
- 34.Патент РФ №2180109. Суржиков А.П., Притулов А.М., Гынгазов С.А., Чернявский А.В. Способ послойного анализа тонких пленок. Опубл. 27.02.02. Бюл. №6
- 35.Патент РФ №2205381. Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Франгульян Т.С., Чернявский А.В.Способ определения концентрации металлосодержащих аэрозолей в воздушной атмосфере. Опубл.27.05.2003. Бюл. №15.

- 36.Патент РФ №2168156. Суржиков А.П., Притулов А.М., Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н., Шабардин Р.С. Способ измерения максимальной температуры объекта при нагревании его облучением электронным пучком.
- 37.Патент РФ № 2229115. Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Франгульян Т.С., Чернявский А.В. Способ послойного анализа тонких пленок. Опубл. 20.05.2004. Бюл.№14.
- 38.Патент РФ № 2229116. Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Франгульян Т.С., Чернявский А.В. Способ послойного анализа тонких пленок. Опубл. 20.05.2004. Бюл. №14.
- 39.Патент РФ № 2239182. Гынгазов С.А., Суржиков А.П., Пронота Н.В. Устройство для определения содержания феррита в материале. Опубл. 27.10.2004 Бюл. №30.
- 40.Патент РФ №2243533. Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Франгульян Т.С., Воскресенский А.В. Способ выявления микроструктуры керамических материалов. Опубл. 27.12.2004. Бюл. №36
- 41.Патент РФ №2260787. Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н., Франгульян Т.С. Способ определения диффузионных констант в поликристаллических материалах. Опубл. 20.09.2005 Бюл. №26
- 42.Патент РФ № 2254292. Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н., Франгульян Т.С. Способ получения ультрадисперсной двуокиси кремния. Опубл. 20.06.2005.
- 43.Патент РФ № 2255344. Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Малышев А.В. Способ определения диэлектрических характеристик поликристаллических материалов, в частности ферритов. Опубл. 27.06.2005.
- 44.Патент РФ № 2289118. Гынгазов С.А., Суржиков А.П., Франгульян Т.С. Способ определения диффузионных констант в поликристаллических материалах. Опубл. 2006.12.10.
- 45.Патент РФ №2287403. Гынгазов С.А., Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Усманов Р.У. Способ изготовления ферритовых изделий. Опубл. 20.11.2006. Бюл. №32
- 46.Патент РФ № 2287503. Гынгазов С.А., Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Мельников А.Г., Коваль Н.Н., Девятков В.Н., Григорьев С.В. Способ повышения износостойкости поверхности изделий из керамики на основе диоксида циркония. Опубл. 20.11.2006. Бюл. №32
- 47.Патент РФ №2337894. Гынгазов С.А., Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гончаренко И.М., Девятков В.Н., Григорьев С.В. Способ повышения износостойкости поверхности изделий из керамики на основе диоксида циркония. Опубл. 10.11.2008. Бюл. №31.
- 48.Патент РФ № 2338180. Гынгазов С.А., Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Петюкевич М.С. Способ определения диффузионных констант в поликристаллических материалах. Опубл. 10.11.2008. Бюл. №31.
- 49.Патент РФ №2410200. Гынгазов С.А., Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Лысенко Е.Н. Способ изготовления ферритовых изделий. Опубл. 27.01.2011. Бюл. №3.