

На правах рукописи

Чернявский Александр Викторович

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДИФФУЗИЯ КАТИОНОВ
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ В УСЛОВИЯХ
РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск-2004

Работа выполнена в проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники диэлектриков и полупроводников Томского политехнического университета.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор, заслуженный деятель науки РФ
Суржиков Анатолий Петрович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Яковлев Виктор Юрьевич

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Нефедцев Евгений Валерьевич

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

Защита состоится 23 июня 2004 г. в 15 часов **на заседании**
диссертационного совета Д 212.269.02 при Томском политехническом универси-
тете по адресу: 634050, г.Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
Томского политехнического университета.

Автореферат разослан 20 мая 2004 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Коровкин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Явление диффузии лежит в основе широкой гаммы процессов, определяющих реальную структуру и термодинамическое состояние твердых тел. Поэтому умение управлять диффузионным потоком открывает широкие перспективы в плане создания новых твердотельных технологий и получения материалов с уникальными заданными свойствами. В этом плане одним из наиболее эффективных приемов направленного влияния на диффузионный перенос в твердых телах следует считать радиационное воздействие.

До настоящего момента явление радиационно-стимулированного массопереноса было достоверно установлено и достаточно изучено в металлах и полупроводниках, что позволило разработать множество перспективных современных технологических процессов получения, как самих материалов данных классов, так и изделий на их основе.

Изучение диффузии в ионных диэлектриках под воздействием радиации к моменту постановки данного исследования ограничивалось исключительно узким кругом работ, в большей части из которых использовались источники ионизирующего излучения невысокой мощности. Системных работ по исследованию явления радиационно-стимулированной диффузии (РСД) при интенсивном электронном облучении в ионных диэлектриках практически не проводилось. При этом вопрос о возможности стимуляции диффузии ионизирующей радиацией, особенно в представляющей наибольший практический интерес области высоких температур, остается дискуссионным.

В последние годы получило активное развитие новое направление, связанное с разработкой новых прогрессивных методов радиационно-термического (РТ) спекания и модифицирования свойств керамических материалов с помощью интенсивных потоков ускоренных частиц. В отличие от распространенных в современном материаловедении традиционных радиационных методов, в основе которых лежат раздельно либо тепловые, либо радиационные эффекты, в процессах такого типа эти эффекты чрезвычайно взаимосвязаны, что позволяет выделить их в разряд нетрадиционных и рассматривать их как новое направление в радиационном материаловедении.

В большинстве работ, посвященных этой тематике, в основу положена гипотеза о возможности реализации явления РСД в диэлектрических материалах в условиях совместного воздействия высоких температур и высокоинтенсивных радиационных полей. В результате многолетних исследований выполненных в ТПУ, ИХТТМ и ИЯФ СО РАН (г. Новосибирск) были установлены важные как в научном, так и прикладном направлении РТ эффекты значительной активации ряда диффузионно-контролируемых твердофазовых реакций, таких как синтез сложнооксидных соединений, спекание оксидной керамики. Однако механизмы ускорения этих процессов остаются до настоящего времени невыясненными.

Только выявляя физическую сущность процесса, положенного в основу нового технологического процесса, и разрабатывая методы математического описания реальных процессов, всегда можно оказать существенную помощь в выборе путей дальнейшего развития прогрессивной технологии и добиться оптимальных

результатов. В силу этих соображений вопросы подвижности точечных дефектов и примесей, неравновесности реальных объектов приобретают ключевую роль во многих вариантах реализации радиационных технологий. Поэтому изучение особенностей протекания диффузионных процессов в ионных структурах в интенсивных радиационных полях приобретает в целом характер фундаментальной проблемы.

Таким образом, актуальность темы диссертационной работы определяется необходимостью решения фундаментального в области радиационной физики конденсированного состояния вопроса о возможности стимулирования высокотемпературной диффузии в материалах с ионным типом связи интенсивными потоками ионизирующей радиации.

Твердофазовые гетерогенные взаимодействия достаточно сложны и многообразны. Значительное место среди них занимают процессы легирования материалов методами диффузии, сопровождающиеся в простейшем случае образованием твердых растворов. Другой класс процессов включает реакции твердофазового взаимодействия, результатом которых является синтез нового соединения. Протекают они в несколько стадий, важнейшей из которых, а зачастую и лимитирующей скорость синтеза, является доставка по диффузионному механизму реагирующих компонентов в зону реакции. Данная работа посвящена изучению воздействия интенсивного электронного облучения (с энергией частиц от 1.4 до 2.0 МэВ), мощность которого позволяла достигать температур диффузионного отжига за счет радиационного разогрева образцов, на эти два типа практически важных диффузионных процессов.

На основании изложенного цель и задачи работы формулируются следующим образом.

Цель работы. Установить характер влияния интенсивного пучка высокоэнергетических электронов на скорость протекания в материалах с ионным типом связи высокотемпературных диффузионных процессов легирования и твердофазового синтеза сложнооксидных соединений.

Для достижения цели в работе были поставлены и решались следующие задачи:

1. Разработать методологию определения коэффициентов гетеродиффузии в ионных диэлектриках с использованием техники вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС).
2. Исследовать действие радиационно-термической обработки на высокотемпературную гетеродиффузию в щелочно-галоидных кристаллах (ЩГК) различного типа катионных примесей, отличающихся зарядовым состоянием и находящихся в составе различных химических соединений.
3. На примере реакций взаимодействия оксидов исследовать закономерности влияния радиационно-термического воздействия на диффузию, лимитирующую твердофазовый синтез сложнооксидных соединений.

Научная новизна работы состоит в том, что:

1. Разработана методология корректного измерения диффузионных профилей в ионных диэлектриках с использованием техники ВИМС для определенного типа масс-спектрометров. Разработанная методика послойного анализа позволяет уве-

личить точность определения координаты исследуемого слоя, снизить влияние краевого эффекта кратера при измерении концентрационных распределений диффузанта по глубине.

2. Установлен эффект РТ интенсификации высокотемпературных диффузионных процессов в диэлектрических материалах при облучении интенсивным пучком высокоэнергетических электронов. Эффект радиационной стимуляции характерен для определенного типа процессов диффузионного легирования ЩГК иновалентными примесями, находящимися в составе оксидов, а также для диффузионных процессов, лимитирующих твердофазовый синтез шпинели в реакциях взаимодействия оксидов типа $\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3$.

3. Впервые во фториде лития определены диффузионные характеристики ионов магния, которые используются в качестве активирующей примеси при изготовлении термолюминесцентных дозиметров ионизирующего излучения.

Научно-практическая ценность.

1. Разработан и запатентован простой в исполнении способ определения диффузионных параметров ионов примеси в диэлектрических материалах методом ВИМС. Преимущество данного метода заключается в возможности определения коэффициентов как приповерхностной, так и объемной диффузии примесей в различных структурах.

2. Обнаруженный эффект радиационной активации диффузии может быть использован при разработке радиационных технологий изготовления и модифицирования ионных соединений разного функционального назначения.

Результаты исследований важны для развития физических представлений о механизмах стимулирования радиацией диффузионного массопереноса и ряда диффузионно-контролируемых твердофазовых процессов, таких как синтез сложнooksидных соединений в условиях их нагрева пучком высокоэнергетических электронов. Это, в конечном счете, позволит определить выбор путей дальнейшего совершенствования прогрессивной технологии и добиться оптимальных результатов.

Полученные результаты могут использоваться в учреждениях и организациях, занимающихся как научными исследованиями в области физики твердого тела, физической химии и химии оксидных систем (НИИ "Домен" г.Санкт-Петербург, Институт химии твердого тела УрО РАН и др.), так и разработкой составов и технологий изготовления керамики широкого класса назначений и ее производством (НПО "Вымпел" г. Москва).

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Радиационно-термический нагрев ЩГК высокоэнергетическими электронами вызывает увеличение коэффициентов высокотемпературной (при температурах более 0.7 температуры плавления) диффузии примесей магния и алюминия, осуществляемой из оксидного состояния.

2. Радиационно-термическое воздействие не изменяет скорость высокотемпературной диффузии изовалентных и гетеровалентных катионов в ЩГК, осуществляемой из галоидных солей, что связано с изначально высокой диффузионной подвижностью катионов.

3. Радиационно-термическая обработка высокоэнергетическими электронами ускоряет диффузионную стадию взаимодействия в твердофазовых реакциях в химических системах $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$. Коэффициенты диффузии катионов в этом случае увеличиваются от 2 до 10 раз по сравнению с коэффициентами диффузии для процессов, протекающих в отсутствии радиационного фактора.

4. Разработанная оригинальная методика послойного анализа диэлектрических материалов, заключающаяся в использовании системы, состоящей из металлической диафрагмы на поверхности образца и центрированной по отношению к ней пленки диффузанта островкового типа, нанесенной на образец, позволяет снизить влияние краевого эффекта кратера и измерить диффузионный профиль примеси без существенных искажений.

Достоверность полученных в диссертации результатов и обоснованность научных положений подтверждается: согласованностью результатов при измерении диффузионных характеристик различными методами; достаточным объемом экспериментальных данных; применением современных методов исследований; корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью.

Личный вклад автора.

Результаты, изложенные в диссертации, получены лично автором или при его непосредственном участии в сотрудничестве с коллегами по лаборатории ПНИЛ ЭДиП Томского политехнического университета. Автор формулировал цели и задачи исследований, разрабатывал методики для проведения измерений, проводил эксперименты и расчеты по определению диффузионных характеристик, обобщал результаты и делал выводы.

Апробация работы.

Основные результаты диссертации были изложены и обсуждены на следующих научных конференциях: Всероссийской научной конференции "Перспективные материалы, технологии, конструкции" (Красноярск, 1999-2002); XI Международном совещании "Радиационная физика твердого тела" (Севастополь, 2001.); Международной конференции "Физико-химические процессы в неорганических материалах" (Кемерово, 2001); Международных конференциях "Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах" (Томск, 1998, 2000, 2002); VII Международной конференции "Физика твердого тела" (Усть-Каменогорск, 2002); XII Международной конференции «Радиационная физика и химия в неорганических материалах» (Томск, 2003) и др.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 36 работ (6 статей в центральных журналах, 2 патента, 2 положительных решения о выдаче патента, 26 тезисов докладов и публикаций в сборниках трудов конференций).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и списка используемой литературы из 102 наименований. Общий объем диссертации 140 страниц, содержит 35 рисунков и 6 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 теоретические представления о диффузионных явлениях в ионных кристаллах в отсутствии внешних воздействий при постоянных давлениях и температурах, показана взаимосвязь коэффициентов диффузии с плотностью и подвижностью участвующих в процессе дефектов. Кратко описаны существующие теории радиационно-стимулированной диффузии в ионных структурах. Рассмотрены результаты экспериментальных исследований по влиянию различных видов излучений на диффузионные свойства ионных кристаллов и воздействию радиационно-термического нагрева на протекание твердофазовых реакций в оксидах. Показано, что высокотемпературная диффузия в радиационных полях в неорганических диэлектриках практически не изучена.

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

Во второй главе представлено описание основных экспериментальных методик.

При изучении влияния радиационно-термического воздействия на гетеродиффузию в ионных структурах в качестве модельных объектов исследования использовались щелочно-галогидные кристаллы KBr и LiF. Диффузия осуществлялась из нанесенных на поверхность образцов термическим испарением в вакууме пленок либо галогидных солей соответствующих диффузантов, либо металлических пленок. В качестве диффузантов использовались примесные катионы натрия, магния и алюминия.

Диффузия, контролирующая твердофазовый синтез тройных оксидных соединений, изучалась на примере реакций взаимодействия между простейшими оксидами $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$.

Изотермические диффузионные отжиги на воздухе проводились в радиационно-термическом и термическом режимах при одинаковых условиях (скорость разогрева и охлаждения, длительность выдержки образцов). Для РТ отжига в работе использовались электронные ускорители: непрерывного действия ЭЛВ-6 и импульсный ИЛУ-6 (производства ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск). Энергия электронов - 1.4 МэВ для ЭЛВ-6 и 2 МэВ для ИЛУ-6. В РТ экспериментах для измерения температуры образцов использовалась трехэлектродная термопары платина-платинородий или хромель-алюмель. Мощность поглощенной дозы - (5-40) кГр/с.

При постановке РТ диффузионных экспериментов значительное внимание было уделено исследованию глубинного распределения температуры при нагревании образцов ЩГК электронным пучком и решению проблемы минимизации температурных градиентов в конкретных условиях опытов. Существенного улучшения равномерности температурного поля в образцах удалось добиться с помощью тепловых экранов. В последующих экспериментах облучаемые образцы раз-

мещались в ячейке из легковесного шамота. Со стороны облучения ячейка накрывалась радиационно-прозрачным тепловым экраном.

Представлены результаты исследования взаимодействия 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 совсем из огнеупорных материалов рабочей камеры. Поэтому при проведении термического диффузионного отжига ЦГК нами использовалась лабораторная печь МПЛ-6, обеспечивающая достаточный уровень чистоты газовой среды в своем рабочем объеме.

Изучение концентрационных распределений примеси в диффузионных слоях в ЦГК проводилось послойным анализом образцов методом ВИМС на масс-спектрометре MS7201M. Анализ размера и структуры диффузионной зоны в исследованиях взаимодействия простейших оксидов производился с помощью оптических приборов: микроскопы МИМ-7, ММУ-ЗУ4.2, микроинтерферометр МИИ-11.

В третьей главе описывается методология определения коэффициентов диффузии в ЦГК методом ВИМС для определенного класса масс-спектрометров.

Применение метода ВИМС для изучения диффузии в ЦГК требует учета ряда основных факторов, которые могут приводить к искажению измеряемых диффузионных профилей. К таким факторам относится накопление заряда на пробе при проведении послойного анализа, краевой эффект кратера. Кроме того, важно было определить экспериментальные условия, при которых можно надежно определять именно объемные, а не приповерхностные коэффициенты диффузии примеси.

Для нейтрализации заряда использовалась молибденовая диафрагма (с отверстием диаметром d_1), размещенная на поверхности образца. Экспериментально было показано, что разрешение по массам не отличается для металлических мишеней из титана и образцов щелочно-галогидных кристаллов с размещенной на их поверхности диафрагмой.

Использование несфокусированного широкого пучка первичных ионов, имеющего неравномерное распределение плотности тока по сечению, приводит к тому, что эмитирующими вторичные ионы являются также стенки образующегося в процессе анализа кратера травления. Удельный вклад стенок кратера в полном сигнале вторичных ионов велик, что приводит к искажению истинного распределения анализируемых элементов по глубине образца. Для решения проблемы кратера в данной работе предложен новый методологический подход, апробированный на примере изучения гетеродиффузии ионов магния и алюминия в кристаллах бромида калия.

Для снижения эффекта кратера пленка, содержащая диффузانت, наносилась на образец в виде островка круглой формы диаметром d_2 . Этот диаметр был меньше диаметра первичного пучка ионов и диаметра отверстия диафрагмы d_1 . Образец при проведении анализа точно устанавливался в центральную часть области падения первичного пучка. В этой части неравномерностью плотности тока по сечению можно пренебречь.

С помощью указанных мер обеспечивается плоскопараллельное стравливание диффузионной зоны. Типичные распределения примеси по глубине кристалла для исходных образцов, не подвергавшихся отжигу, с различными вариантами нанесения пленки диффузанта на поверхность, приведены на рис.1.

Для образцов, когда пленка примеси нанесена не на всю поверхность, измерено распределение примеси по глубине в виде кривой (точки 2, рис.1), при этом

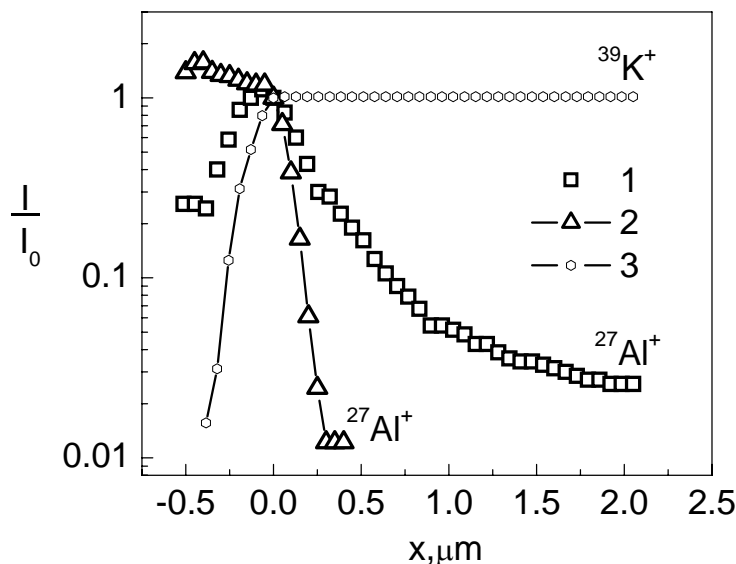


Рис.1. Распределение интенсивности линий $^{27}\text{Al}^+$ (1,2) и $^{39}\text{K}^+$ (3) по глубине для не подвергавшихся диффузионному отжигу кристаллов KBr:

1 - с нанесенной на всю поверхность образцов пленкой Al ($d_2/d_1 > 1$);

2 - с пленкой Al в виде пятна ($d_2/d_1 = 0.6$).

интенсивность сигнала быстро спадает до фоновых значений на глубине примерно (0.2-0.3) мкм. В то же время, когда пленка примеси нанесена на всю поверхность образца, получено затянутае распределение примеси до глубин порядка 2 мкм (точки 1, рис. 1). Таким образом, с помощью предложенных технических приемов возможно достоверное измерение распределения примеси по глубине кристалла. Существенное подавление эффекта кратера достигнуто нами за счет выбора соотношения между d_1 и d_2 .

На разработанную в работе методику послойного анализа диэлектрических

образцов, позволяющую измерять не искаженные действием побочных факторов диффузионные профили получен патент РФ [2].

Приповерхностный слой материалов находится в особом физико-химическом состоянии, и его свойства отличаются от объема. Учет указанного обстоятельства приобретает особую важность и актуальность, поскольку при использовании метода ВИМС, как правило, зондированию подвергаются весьма тонкие слои образцов, начиная с приповерхностных.

Для обоснованного выбора участка концентрационного профиля, в пределах которого может быть оценен объемный коэффициент диффузии примеси, первоначально были осуществлены эксперименты по термической диффузии ионов натрия в бромиде калия, относительно которой в литературе имеются данные, полученные методом радиоактивных изотопов. Образцы, с нанесенной на поверхность тонкой пленкой хлорида натрия толщиной 0.4 мкм, подвергались изотермическому отжигу на воздухе в температурном интервале (723-883) К, который соответствовал области собственной диффузии. Длительность отжига подбиралась с целью получения достаточно глубоких, но измеримых в

наших условиях профилей (до 8 мкм). Измеренный профиль распределения примеси по глубине кристалла, полученный после диффузионного отжига при температуре 813 К, приведен на рис.2.

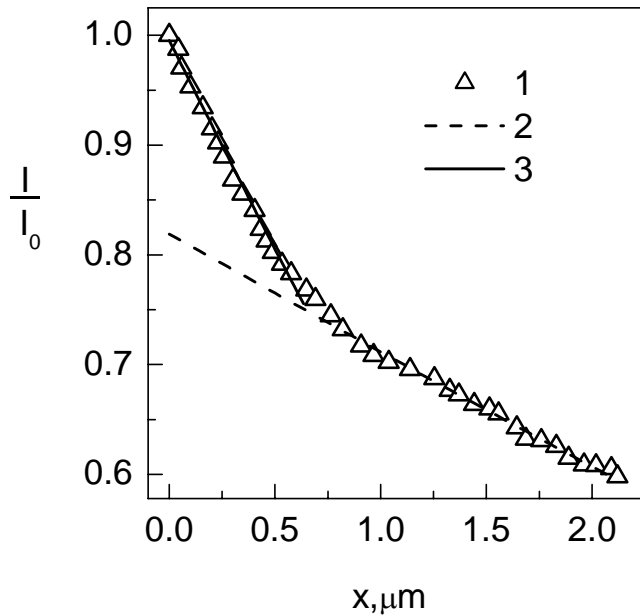


Рис.2. Распределение примеси Na по глубине кристалла KBr после диффузионного отжига при температуре $T=813\text{K}$ (1 – экспериментальные точки, 2,3 – расчетные аппроксимирующие кривые).

Качественно такой же вид имеют профили для образцов, отожженных при других температурах, а также для других примесей или кристаллов. Они состоят из двух участков, которые аппроксимируются теоретическими кривыми с различными значениями коэффициентов диффузии.

Численные значения коэффициентов диффузии определялись аппроксимацией экспериментальных профилей решением уравнения Фика для диффузии из области с постоянной концентрацией в полубесконечный кристалл. В этом случае решение уравнения Фика имеет вид:

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

Как видно из экспериментальных данных, приведенных в таблице 1, для приповерхностного слоя, (толщиной, примерно, до 1 мкм), контактирующего с пленкой диффузанта, расчетное значение коэффициента диффузии (D_s) всегда было почти на один порядок меньше, чем значение, соответствующее второму участку профиля, охватывающему диапазон глубин, примерно, от 1 до 5 мкм.

Таблица 1

Режим отжига	Коэффициенты диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$			По литературным данным D_v , $\text{см}^2/\text{с}$
	D_s , $x=(0-1) \mu\text{m}$	D_v , $x=(1-5) \mu\text{m}$	D_s , $x=(5-8) \mu\text{m}$	
$T=813\text{K}$	1.9×10^{-11}	1.7×10^{-10}	—	2.8×10^{-10}
$T=853 \text{ K}$	—	1.0×10^{-9}	3.9×10^{-9}	8.7×10^{-10}

Кроме того, величина D_s также была на порядок меньше, чем объемный коэффициент диффузии иона натрия в бромиде калия (D_v), измеренный методом радиоактивных изотопов. Таким образом, в приповерхностном слое происходит торможение диффузии. Вместе с тем, значение коэффициента диффузии, вычисленное по второму участку профиля, удовлетворительно совпадает с величиной D_v , измеренной другими авторами методом радиоактивных изотопов.

Таким образом, получение и измерение более глубоких профилей при изучении диффузионных процессов в ионных кристаллах с помощью используемого

нами масс-спектрометра представляется нецелесообразным. В связи с этим значения D_v определялись по участкам профиля с координатой x от 1 мкм до (4-5) мкм.

В исследованном температурном диапазоне коэффициенты приповерхностной и объемной диффузии примеси натрия описывались следующими выражениями (здесь и далее в тексте значения коэффициентов диффузии приведены в $\text{см}^2/\text{с}$, а энергия активации в эВ):

$$D_v^{Na} = 7.3 \cdot \exp\left(-\frac{1.68}{kT}\right) \quad D_s^{Na} = 1.7 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(-\frac{0.47}{kT}\right)$$

Получено удовлетворительное совпадение значений коэффициентов объемной диффузии D_v с величинами, измеренными другими авторами.

Диффузионный процесс катионов Na, Al и Mg в приповерхностных слоях ЩГК характеризуется аномально низкими значениями предэкспоненциального фактора D_{0s} и энергия активации.

Четвертая глава посвящена изучению влияния интенсивного электронного облучения на процессы диффузионного легирования ЩГК катионами, отличающимися зарядовым состоянием, формой вхождения в решетку и механизмом диффузии в ней. Кроме того, рассмотрен важный вопрос о влиянии исходного химического состояния диффузанта на их диффузионную активность и ее изменение в поле радиации. С этой целью ставились два типа экспериментов. В одном из них диффузия примесей осуществлялась из пленок их галоидных солей, а в другой из металлических пленок, которые при отжиге в воздушной среде окислялись. Принципиальная разница заключалась в том, что в последнем случае диффузанта находился в сильно связанном состоянии (в составе молекулы оксида), что должно было, по нашему предположению, приводить к значительному понижению скорости его тепловой диффузии. Для РТ обработки ЩГК использовался ускоритель ЭЛВ-6. При плотности тока пучка $(1-3.5) \text{ мкА/см}^2$ достигалась температура диффузионного отжига (573-1073) К.

В первой серии опытов реализована классическая схема диффузионных экспериментов, при которой диффузанта находился в составе галоидной соли соответствующих металлов.

Приводятся результаты изучения в условиях облучения высокоинтенсивным пучком ускоренных электронов диффузии изовалентных катионов натрия в кристаллах KBr, позволившие сделать заключение о неэффективности вакансионного механизма радиационной стимуляции диффузии, предложенного Динсом и Дамаком. Данный вывод основывается на следующих данных:

1. Показано, что в широком интервале температур, охватывающем как область собственной (II), так и структурно-чувствительной (I) диффузии в бромиде калия, интенсивный пучок электронов не способен изменить диффузионную активность ионов натрия (рис 3).

Температурные зависимости коэффициентов радиационно-термической (D_{RT}) и термической диффузии (D_T) ионов Na в KBr в температурном интервале (763-883) К, соответствующем области собственной диффузии, практически совпадают и описываются следующими выражениями:

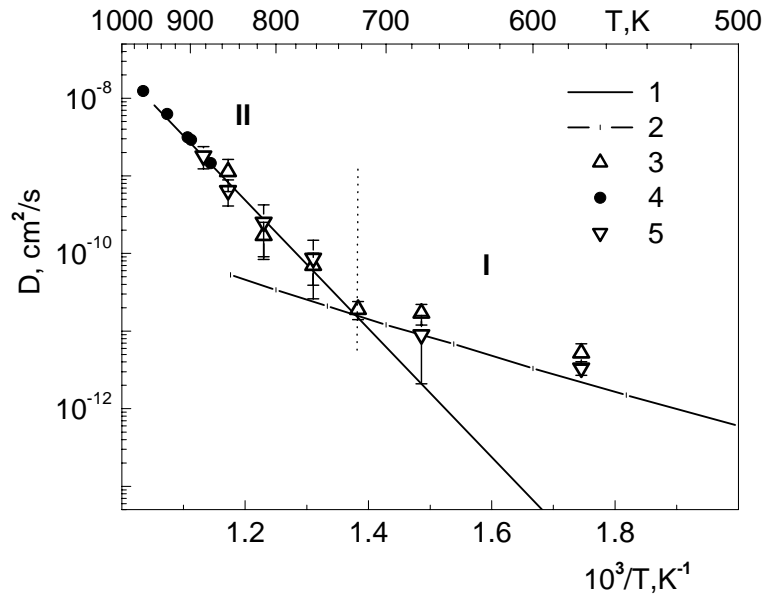


Рис.3. Температурные зависимости коэффициентов диффузии ионов Na в KBr:

- 1,2 – коэффициенты термической диффузии, рассчитанные для собственной и примесной области, соответственно;
- 3,5 – экспериментальные коэффициенты диффузии для термического и радиационно-термического отжига, соответственно;
- 4 – коэффициенты диффузии по литературным данным.

температурной области концентрация радиационных вакансий оказывается меньше концентрации тепловых и структурных вакансий катионов.

Изучено действие РТ обработки на диффузию многовалентных катионов в ЩГК. Наличие избыточного заряда предполагает повышенную эффективность взаимодействия таких ионов с элементарными электронными возбуждениями в условиях облучения. Для такого рода примесных катионов актуальным является вопрос о возможности стимуляции их диффузии за счет реализации рекомбинационных механизмов. Решение его осуществлено на примере изучения процессов диффузии ионов магния в кристаллах LiF, на поверхность которых наносилась пленка MgF₂.

В работе впервые экспериментальным путем установлена температурная зависимость термических коэффициентов диффузии магния (рис.4) в температурном интервале (923-1073) K:

$$D_T^{Mg} = 2.8 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{1.5}{kT}\right)$$

Привлекая известные литературные данные по самодиффузии и проводимости легированных магнием кристаллов LiF, в рамках термодинамического подхода осуществлена оценка частоты тепловых скачков магния. Расчеты показали, что в температурном интервале (800-1000) K в LiF частота тепловых скачков ω_2 изменяется в пределах от $(2.3 \cdot 10^5 - 2.3 \cdot 10^6) \text{ с}^{-1}$.

$$D_T^{Na} = 7.3 \cdot \exp\left(-\frac{1.68}{kT}\right)$$

$$D_{RT}^{Na} = 3 \cdot \exp\left(-\frac{1.62}{kT}\right)$$

2. Сопоставлены расчетные значения равновесной концентрации дефектов Шоттки, концентрации катионных вакансий примесного и радиационного происхождения в кристалле KBr в температурном интервале облучения (400-900) K. Расчеты плотности радиационных вакансий основывались на кинетической модели процесса, предложенной Динсом и Дамаском. Показано, что в пределах заданных значений скорости генерации радиационных дефектов (10^{-3} и 10^{-9} с^{-1}) в исследованной

Важным условием эффективной работы рекомбинационных механизмов стимуляции диффузии является превышение темпа электронно-дырочной рекомбинации и аннигиляции экситонов непосредственно на или в окрестности диффузанта над частотой ω_2 термостимулированных скачков примеси в области высоких температур. Частота рекомбинаций на диффузante в кристаллах LiF в сходных условиях облучения по данным Анненкова Ю.М. составляет величину, равную $6.6 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$ при $T=800 \text{ К}$ и $2.3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ при $T=1000 \text{ К}$.

На основании сопоставления расчетных значений ω_2 и частоты рекомбинаций на диффузante делается вывод о несостоятельности рекомбинационного механизма радиационной стимуляции диффузии гетеровалентных катионных в ЩГК. Этот вывод подтвержден экспериментально при изучении диффузии ионов магния в условиях нагрева кристаллов LiF электронным пучком. Полученные результаты приведены на рис.4. В соответствии с законом Аррениуса температурная зависимость коэффициентов диффузии описывается следующим выражением:

$$D_{RT}^{Mg} = 1.9 \cdot 10^{-3} \cdot \exp \left(-\frac{1.47}{kT} \right).$$

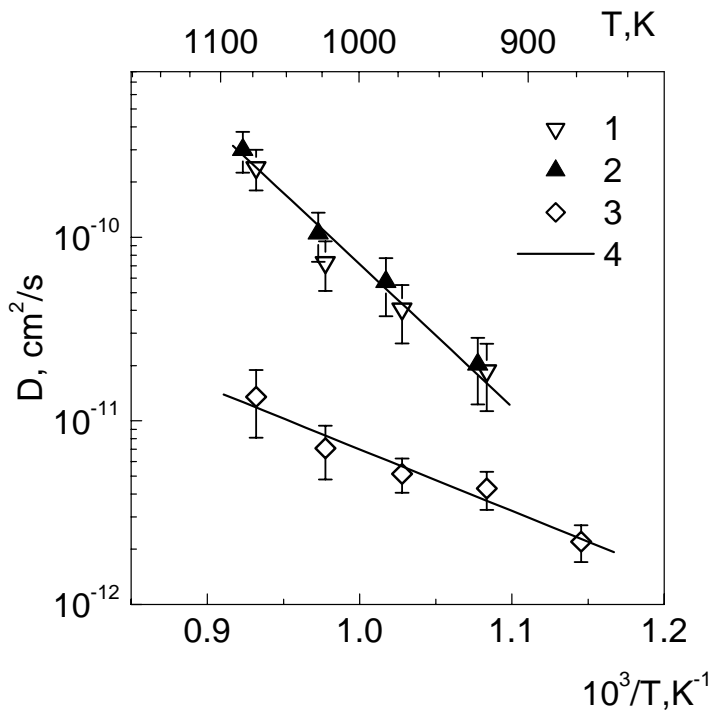


Рис.4. Температурные зависимости коэффициентов диффузии ионов магния в кристаллической решетке LiF: 1,2 – диффузия из пленки MgF_2 при термическом и радиационно-термическом отжигах, соответственно; 3 – диффузия из металлической пленки магния, при термическом отжиге; 4 – аппроксимирующие прямые.

В измеренном температурном интервале не было замечено существенного отличия между значениями коэффициентов D_T и D_{RT} .

Аналогичный результат получен в отдельных опытах по изучению радиационно-термической диффузии ионов свинца в кристаллах KBr.

По итогам этого цикла исследований можно сделать заключение о том, что пучки ускоренных электронов повышенной интенсивности не способны активизировать процессы гетеродиффузии катионов различной валентности, протекающие в ЩГК в области высоких температур. При этом отсутствие эффекта радиационного ускорения высокотемпературной гетеродиффузии в ЩГК связано с изначально высокой термической подвижностью ионов.

Во второй серии экспериментов реализованы условия, приводящие к намеренному понижению исходной диффузионной активности примесных катионов в

ЩГК. С этой целью на поверхность кристаллов наносились тонкие металлические пленки Al и Mg. Во время отжига в воздушной среде эти пленки окислялись, и диффузия примеси в образцы фактически происходила из тугоплавкого оксида, что создавало определенную затрудненность для диффузионного процесса.

Доказательства существенного влияния химического состояния катионных примесей на их диффузионные характеристики основываются на следующих экспериментальных результатах.

1. Согласно данным, приведенным в таблице 2, в случае диффузии из окисленных металлических пленок коэффициенты диффузии иновалентных катионов в бромиде калия имеют почти на два порядка меньшие значения по сравнению с величинами характерными для образцов, которые отжигались в вакууме, когда исключалась возможность протекания процессов окисления металла.

Таблица 2

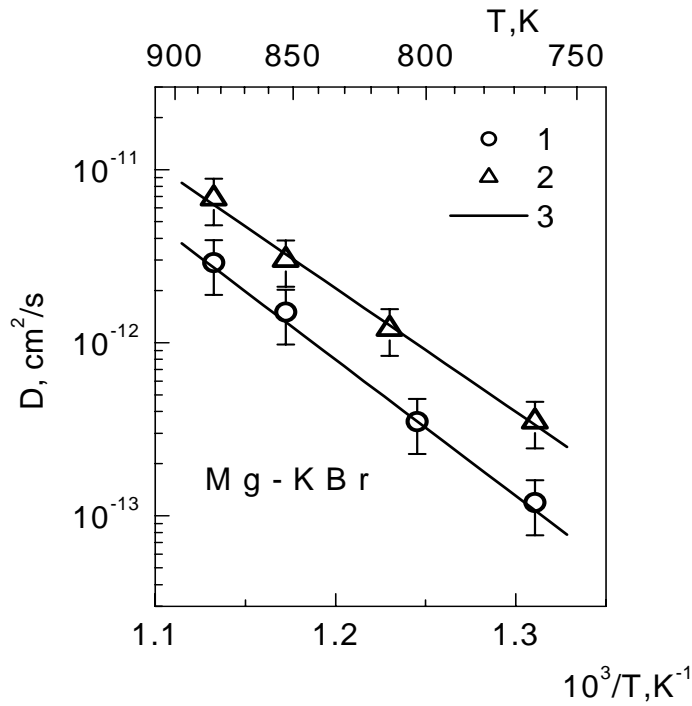
Диффузионная пара	Температура и вид отжига	Коэффициент диффузии при термическом отжиге D_T , $\text{см}^2/\text{с}$
KBr-Mg	T=883K В воздушной атмосфере	$(2.9 \pm 1) \times 10^{-12}$
KBr-Mg	T=883K В вакууме	$(3.5 \pm 1) \times 10^{-10}$
KBr-Al	T=883K В воздушной атмосфере	$(3.5 \pm 0.7) \times 10^{-12}$

2. В экспериментах с кристаллами фторида лития с нанесенной на поверхность пленкой металлического магния коэффициенты диффузии (рис.4, точки 3) имеют меньшие значения, по сравнению с коэффициентами диффузии (рис.4, точки 1 и 2) для диффузионной пары LiF-MgF₂.

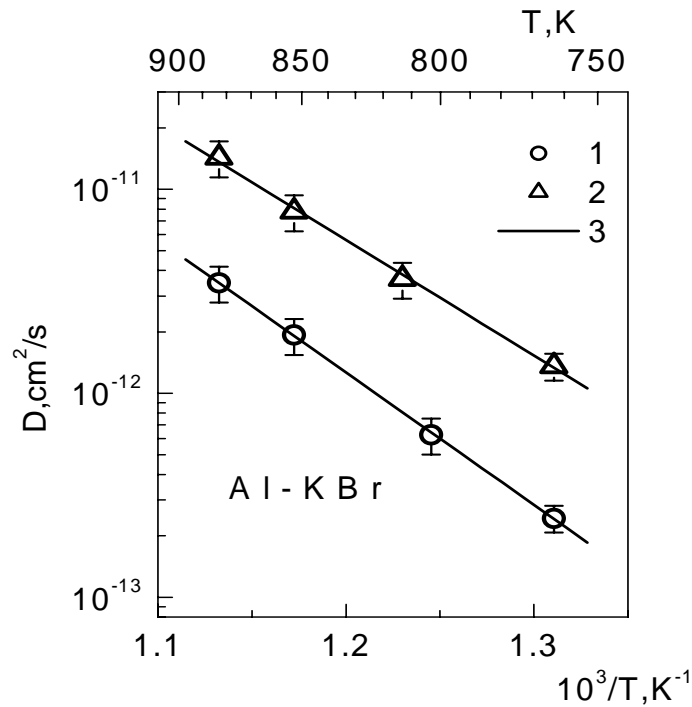
Таким образом, диффузионный процесс резко замедляется, если примесный катион находится на поверхности образца в сильно связанном состоянии в виде окисного соединения. Диффузия примеси из такого состояния чрезвычайно затруднена из-за значительно более высокой силы химической связи металла с кислородом и более низкой диффузионной подвижности ионов в оксидной пленке при заданных температурах отжига. Результаты анализа позволили сделать заключение о том, что исследуемые примеси диффундируют в кристаллах в связанном состоянии, возможно, в виде сложных молекулярных комплексов, характеризующихся малой диффузионной активностью.

В работе изучено влияние интенсивного электронного пучка на скорость протекания такого рода медленных диффузионных процессов в ЩГК. С этой целью проведен сравнительный анализ диффузии иновалентных катионов Mg и Al при термическом и радиационно-термическом отжиге в воздушной среде диффузионных пар кристалл KBr- металлическая пленка.

Температурные зависимости (рис.5) экспериментальных значений коэффициентов диффузии D_{RT} и D_T примесей Mg и Al для диффузионных пар KBr-Mg и KBr-Al в соответствии с законом Аррениуса описываются следующими выражениями:



а)



б)

Рис.5. Температурные зависимости D_T и D_{RT} ионов магния (а) и алюминия (б) в бромиде калия:
1,2 - коэффициенты диффузии для термического и радиационно-термического отжига, соответственно;
3 - аппроксимирующие прямые.

$$D_T^{Mg} = 3.05 \cdot 10^{-3} \exp \left(-\frac{1.6}{kT} \right)$$

$$D_T^{Al} = 8.1 \cdot 10^{-5} \exp \left(-\frac{1.29}{kT} \right)$$

$$D_{RT}^{Mg} = 7.6 \cdot 10^{-4} \exp \left(-\frac{1.42}{kT} \right)$$

$$D_{RT}^{Al} = 3.85 \cdot 10^{-5} \exp \left(-\frac{1.13}{kT} \right)$$

Результаты указывают на интенсификацию диффузии многовалентных катионов в бромиде калия при мощном облучении. Диффузия исследуемых примесей в объеме образца в процессе облучения протекает с пониженной энергией активации.

Для большей убедительности был измерен также коэффициент радиационно-термической диффузии магния в условиях нагрева электронным пучком диффузионной пары LiF-Mg при фиксированной температуре $T = 1110$ К. Значение D_{RT} (равное $7.5 \cdot 10^{-11}$ см²/с) существенно превышает величину D_T (равную $1.5 \cdot 10^{-11}$ см²/с), полученную в режиме термического отжига образцов в печи сопротивления. Таким образом, при диффузии магния из окисленной металлической пленки в кристаллы фторида лития радиация также заметно ускоряет процесс.

Полученные результаты имеют существенное значение, так как указывают на принципиальную возможность радиационно-термической активации диффузионного процесса в ионных структурах. При этом эффект ра-

диационной стимуляции гетеродиффузии в ЦГК характерен для диффузионных процессов, протекающих с достаточно малой скоростью.

В пятой главе приводятся результаты исследований воздействия радиационно-термической обработки на протекание диффузионно-контролируемых процессов взаимодействия оксидов металлов в твердой фазе.

Изучение влияния электронного облучения на диффузию, лимитирующую твердофазовый синтез сложнооксидных соединений со структурой шпинели, построено на принципе взаимодействия контактирующих таблеток исходных оксидов диффузионных пар с плоской границей раздела фаз. Эксперименты проводились по методикам, разработанным в институте химии твердого тела и механохимии (СО РАН, г. Новосибирск). О характере и величине диффузионной подвижности ионов судили по скорости образования продукта реакции.

Диффузионно-контролируемая реакция синтеза алюмината никеля была исследована при температурах (1373-1573) К, феррита цинка – (1473-1623) К. Радиационно-термические отжиги производились на ускорителе ИЛУ-6 в режиме облучения: импульсный ток (250-400) мА; частота импульсов (10-25) с⁻¹.

Для исследования синтеза алюмината никеля эксперименты проводились следующим образом. На полированные пластинки кристаллов оксида алюминия наносилась термическим испарением в вакууме пленка никеля толщиной (0.25-0.30) мкм, которая затем окислялась в атмосфере воздуха до NiO при температуре 1073 К, недостаточной для образования шпинели. Затем осуществлялся при более высоких температурах твердофазовый синтез соединения в режимах термического и радиационно-термического нагрева. Чтобы судить о первоначальной границе раздела между оксидами часть поверхности монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в виде узкой полосы шириной (2-3) мм оставляли свободной от NiO, для чего на операции напыления никеля она защищалась экраном.

Измерение толщины слоя шпинели, образовавшейся на стороне NiO, проводили с помощью микроинтерферометра МИИ-11. Кинетика роста слоя шпинели в условиях облучения также как и при термическом нагреве подчинялась параболическому закону $x^2 \sim Kt$. Исходя из этого закона, были рассчитаны величины параболической константы скорости образования K и установлены их температурные зависимости, которые для радиационно-термических (K_{RT}) и обычных (K_T) способов нагрева образцов имеют вид (энергия активации приведена в эВ):

$$K_T = 2.7 \times 10^5 \exp\left(-\frac{5}{kT}\right) \quad K_{RT} = 1.8 \times 10^6 \exp\left(-\frac{5}{kT}\right) \quad [\text{см}^2/\text{с}]$$

Во всём исследованном температурном интервале наблюдается примерно пятикратное превышение значений K_{RT} над K_T . Энергия активации процесса шпинелеобразования в обоих случаях имеет одно значение, что подчеркивает единый механизм реакции. Видно, что наблюдаемый эффект можно отнести на счет увеличения предэкспоненты в температурном выражении параболической константы скорости, указывая тем самым на увеличение частоты скачков катионов.

Скорость реакции образования NiAl_2O_4 определяется диффузией катионов Al^{3+} . Для этого случая термодинамическая теория твердофазных реакций дает следующее выражение, связывающее среднее значение коэффициента диффузии лимитирующих реакцию ионов с параболической и рациональной константами скорости реакции K' ($K' = K/\sqrt{2}\tilde{V}$, где \tilde{V} – эквивалентный объем шпинели):

$K' = z_i \cdot C_i \cdot \bar{D}_i \cdot \frac{4\Delta G}{3RT}$, где z_i , C_i , \bar{D}_i - заряд иона, его эквивалентная концентрация и среднее значение коэффициента диффузии соответственно; ΔG - свободная энергия образования NiAl_2O_4 . О величине эффекта ускорения диффузионных процессов при радиационном воздействии на систему $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ можно судить по результатам, представленным в таблице 3.

Таблица 3

	Т, К	K, см ² /с	$D_{\text{Al}^{3+}}$, см ² /с
Печь	1373	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-13}$	$2,4 \times 10^{-15}$
	1423	$(5,2 \pm 0,8) \times 10^{-13}$	$1,0 \times 10^{-14}$
	1473	$(2,1 \pm 0,2) \times 10^{-12}$	$4,2 \times 10^{-14}$
	1523	$(8,2 \pm 1,0) \times 10^{-12}$	$1,7 \times 10^{-13}$
	1573	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-11}$	$3,1 \times 10^{-13}$
Эл. пучок	1373	$(6,8 \pm 0,8) \times 10^{-13}$	$1,3 \times 10^{-14}$
	1423	$(3,6 \pm 0,4) \times 10^{-12}$	$7,1 \times 10^{-14}$
	1473	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^{-11}$	$2,3 \times 10^{-13}$
	1523	$(4,5 \pm 0,4) \times 10^{-11}$	$9,6 \times 10^{-13}$
	1573	$(1,8 \pm 0,1) \times 10^{-10}$	$3,8 \times 10^{-12}$

Отличительной особенностью взаимодействия между ZnO и Fe_2O_3 является отсутствие заметной растворимости оксида железа в ZnO . Так по литературным оценкам она составляет при (1520-1580) К всего (0.05-0.07) ат.%. Поэтому синтез феррита цинка принято рассматривать как процесс, протекающий за счет одностороннего перемещения через решетку продукта только катионов Zn^{2+} .

Образцы готовились в виде таблеток прессованием под давлением 5000 Н/см². Далее производили отжиг в течение 6 часов при 1523 К. Таблетки оксида железа изготавливались большего диаметра, чем таблетки ZnO . В радиационно-термических экспериментах диффузионная пара составлялась так, что действие электронного пучка приходилось со стороны ZnO . Чтобы обеспечить распределение профиля энергетических потерь в объеме диффузионной пары с максимумом энерговыделения в области близкой к границе раздела между реагентами, образцы сошлифовывались до значений массовой толщины 0.4 г/см². Для обеспечения более плотного контакта между таблетками их рабочие плоскости полировались с помощью алмазной пасты; окончательная доводка производилась при крупности абразива (1-3) мкм.

Во всех случаях после диффузионного отжига таблетки, составляющие диффузионную пару, легко отделялись друг от друга. Рентгенофазовый анализ прилегающих поверхностей разделенных таблеток для всех видов отжига показал:

1) на стороне ZnO не происходит образование ZnFe_2O_4 ; рентгеновский спектр из одних рефлексов, характерных для кристаллов оксида цинка;

2) образование феррита цинка происходит на таблетке оксида железа.

Это подтверждает известный механизм взаимодействия в данной системе - одностороннюю миграцию катионов цинка. Поэтому анализ кинетики процесса шпинелеобразования проводился путем микроскопического исследования плос-

кости перпендикулярного сечения таблеток оксида железа со слоем образовавшегося продукта реакции. Для чёткого выявления положения границы раздела фаз ZnFe_2O_4 - Fe_2O_3 исследуемую поверхность полировали и подвергали химическому травлению. Электронно-зондовый анализ с помощью установки JXA-5A "JEOL" подтвердил правильность оценки размеров диффузионной зоны, определенной оптическим методом, который являлся основным в работе. Константа скорости реакции рассчитывалась, исходя из параболического закона роста слоя феррита цинка: $x^2 \sim Kt$.

Средние значения коэффициентов диффузии ионов цинка рассчитывали, исходя из механизма реакции с использованием выражения: $K' = z_i \cdot C_i \cdot \bar{D}_i \cdot \frac{\Delta G}{RT} \cdot \text{Pe}$.

Результаты расчетов константы скорости реакции и коэффициентов диффузии представлены в таблице 4. Как и для алюмината никеля наблюдается активация диффузионного транспорта в реакции образования феррита цинка.

Таблица 4

	Т, К	K, см ² /с	D, см ² /с
Печь	1573	$(1,9 \pm 0,4) \times 10^{-8}$	$1,8 \times 10^{-10}$
	1623	$(6,3 \pm 0,8) \times 10^{-8}$	$6,1 \times 10^{-10}$
Эл. пучок	1473	$(1,0 \pm 0,3) \times 10^{-8}$	$8,8 \times 10^{-11}$
	1523	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-10}$
	1573	$(3,6 \pm 0,2) \times 10^{-8}$	$3,4 \times 10^{-10}$
	1623	$(2,6 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-9}$

Таким образом, совокупность полученных результатов показывает, что воздействие интенсивного пучка ускоренных электронов ускоряет твердофазовый синтез сложнооксидных соединений. При этом эффект обусловлен увеличением диффузионной подвижности катионов по сравнению с процессами, протекающими без воздействия ионизирующего излучения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Выполнен комплекс исследований, направленных на адаптацию методики ВИМС применительно к задачам изучения гетеродиффузии в ионных диэлектриках. Решены проблемы нейтрализации поверхностного заряда, накапливаемого на пробе при ионном травлении, а также краевого эффекта кратера, которые приводят к искажению измеряемых диффузионных профилей.

Разработанная оригинальная методика измерения диффузионных профилей в ионных диэлектриках позволяет надежно оценивать коэффициенты гетеродиффузии с помощью достаточно простых технических решений. Они заключаются в использовании системы, состоящей из расположенной на поверхности образцов металлической диафрагмы и центрированной по отношению к ней пленки диффузанта островкового типа, нанесенной на поверхность. Диаметры пленки и диафрагмы оптимизированы по отношению к диаметру травящего пучка ионов.

2. Выполнены детальные исследования измеряемых методом ВИМС профилей распределения чужеродных ионов, охватывающего достаточно широкий диа-

пазон расстояний от поверхности ЩГК с целью выбора участка, по которому можно корректно определять объемные коэффициенты диффузии. Показано, что протяженность анализируемого концентрационного профиля не должна превышать ~ 5 мкм, так как на больших глубинах происходит искажение его формы за счет существенного усиления роли неоднородности травления.

3. Установлен неэлементарный характер измеренных диффузионных профилей. Для всех исследуемых примесных катионов в ЩГК они содержат два участка, которым соответствуют различные коэффициенты диффузии. В приповерхностном слое протяженностью до 1 мкм от поверхности происходит торможение диффузии, что связано со спецификой протекания диффузионного процесса в сильно нарушенных приповерхностных областях кристаллов. Определенные для этого участка коэффициенты приповерхностной диффузии более чем на порядок ниже, чем объемные коэффициенты диффузии, вычисленные по более глубокому участку.

4. Изучено влияние исходного химического состояния примесных катионов на диффузионные характеристики гетеровалентных примесей в кристаллах бромида калия и фторида лития. Установлено, что при диффузии из состава галоидных солей пленок, нанесенных на поверхность образцов, коэффициенты объемной диффузии иновалентных примесей более чем на (1-2) порядка превышают значения, получаемые в диффузионных экспериментах с использованием окисленных металлических пленок. Полученный результат объясняется различными механизмами и формой диффузионного проникновения примеси в кристалл в сопоставляемых случаях.

5. Изучено влияние радиационно-термической обработки высокотемпературную диффузию изовалентных и гетеровалентных катионов в ЩГК, осуществляемую из галоидных солей. Экспериментально установлено, что интенсивный пучок электронов не способен изменить диффузионную подвижность ионов примеси. Отсутствие эффекта радиационно-стимулированной диффузии в ЩГК объяснено высокой исходной диффузионной подвижностью катионов в области высоких температур и согласуется с выполненными оценками эффективности возможных механизмов РСД в исследованных условиях облучения.

6. Экспериментальные исследования влияния радиационно-термической обработки ионных соединений показали, что воздействие интенсивными пучками ускоренных электронов стимулирует высокотемпературную диффузию, осуществляемую из оксидного состояния примесей магния и алюминия в ЩГК, а также ускоряет диффузионную стадию взаимодействия в твердофазовых реакциях в системах $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$. Диффузионная подвижность катионов в этом случае увеличивается от 2 до 10 раз по сравнению с процессами, протекающими без воздействия ионизирующего излучения.

Основные публикации по теме диссертации:

1. Патент РФ №2205381. Способ определения концентрации металлосодержащих аэрозолей в воздушной атмосфере. / Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Франгульян Т.С., Чернявский А.В. // МПК 7 G01N 15/00 21/88, Оpubл.27.05.2003 г. Бюл. №15.
2. Патент РФ № 2180109. Способ послойного анализа тонких пленок. / Суржиков А.П., Притулов А.М., Гынгазов С.А., Чернявский А.В. // МПК 7 G01N23/00, Оpubл. 27.02.02 г. Бюл. № 6.
3. Способ послойного анализа тонких пленок. / Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А., Чернявский А.В. // Решение о выдаче патента на изобретение. Заявка № 2002135655/28(037426) от 26.12.2002. МПК 7 G01N 23/22.
4. Способ послойного анализа тонких пленок. / Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А., Чернявский А.В. // Решение о выдаче патента на изобретение. Заявка № 2003108771/28(009294) от 28.03.2003. МПК 7 G01N 23/00.
5. Суржиков А.П., Притулов А.М., Гынгазов С.А., Чернявский А.В. Исследование радиационно-стимулированной диффузии иновалентных примесей в ионных кристаллах. // Перспективные материалы, 2000.-№1.-с.30-34.
6. Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Чернявский А.В. Исследование высокотемпературной диффузии ионов Na в бромиде калия в мощных радиационных полях. // Перспективные материалы, 2001, № 3, с.24-29.
7. Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Франгульян Т.С. Чернявский А.В. Исследование взаимодействия кристаллов KBr с газовой средой при высокотемпературном отжиге в атмосферных условиях. // Перспективные материалы, 2002, № 3, с.20-23.
8. Гынгазов С.А., Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Чернявский А.В. Применение метода ВИМС для исследования гетеродиффузии в щелочногалоидных кристаллах. // Изв. вузов. Физика. № 8, 2002, с.20-25.
9. Гынгазов С.А., Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Чернявский А.В. Исследование диффузии магния в кристаллах фторида лития методом ВИМС. // Изв. вузов. Физика. № 12, 2002, с.67-72.
10. Чернявский А.В. Применение метода вторично-ионной масс-спектрометрии при исследовании диффузии гетеровалентной примеси в ионных кристаллах. // Перспективные материалы, технологии, конструкции: Сб.науч.тр./ Под ред. Проф. В.В.Стацеры; ГАЦМиЗ. Красноярск, 1999. – Вып.5. - 556 с.
11. Surzhikov A.P., Pritulov A.M., Ghyngazov S.A., Chernyavski A.V. Radiation-enhanced diffusion of aliovalent impurity in KBr. // Proceedings of 1st International Congress on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter, High Current Electronics, and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, Vol. 1, 24-29 September 2000, Tomsk, Russia. p.452-453.
12. Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Чернявский А.В. Радиационно-термическая диффузия катионов в кристаллах бромида калия. // Тез. докл. 2-й межд. конф. "Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах". 14-19 августа 2000 г., Томск. С.136-139.

13. Гынгазов С.А., Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Чернявский А.В. Исследование природы дефектов, возникающих при высокотемпературном отжиге в кристаллах KBr. // Физико-химические процессы в неорганических материалах: Тезисы докладов Восьмой международной конференции: В 3 т. Т.1. – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2001. с.104-105.
14. Бочкарев И.Г., Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н., Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Чернявский А.В. Диффузионный массоперенос в ионных диэлектриках в условиях мощного электронного облучения. // Труды XI Межнационального совещания «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь, 25-30 июня 2001 г.), под редакцией д.ф.-м.н., проф. Бондаренко Г.Г., М., НИИ ПМТ МГИЭМ (ТУ), 2001 г. - 542 с. с.517-522.
15. Гынгазов С.А., Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Чернявский А.В. Исследование высокотемпературной диффузии катионных примесей в ионных кристаллах в поле мощного электронного пучка. // Физика твердого тела: Материалы VII Международной конф., 5-7 июня 2002 г. / ВКГТУ. – Усть-Каменогорск, 2002. с. 204-206.
16. Суржиков А.П., Анненков Ю.М., Гынгазов С.А., Франгульян Т.С. Чернявский А.В. Исследование диффузии в кристаллах фторида лития. // Труды XII международного совещания «Радиационная физика твердого тела». (Севастополь, 1-6 июля 2002 г.) – под ред. д.ф.-м.н. Бондаренко Г.Г. Москва- 2002. С.109-114.
17. Гынгазов С.А., Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Чернявский А.В. Действие ионизирующей радиации на диффузию магния в кристаллах фторида лития. // Труды III Международной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». – Томск: Изд. ТПУ, 2002 г. с.280-282.
18. Чернявский А.В., Суржиков А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А. Диффузия магния в кристаллах LiF в условиях радиационно-термического нагрева. // Proceedings of 12th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials, 23-27 September, 2003, Tomsk, Russia. p.452-453.
19. Чернявский А.В. Диффузия магния в кристаллах фторида лития. // INTERMATIC-2003. Материалы Международной научно-практической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», 9-12 июня 2003 г., г.Москва.- М.:МИРЭА, 2003, - 416 с. с.89-91.
20. Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Франгульян Т.С. Чернявский А.В. Диффузия магния в кристаллах LiF в условиях радиационно-термического нагрева. // Перспективные материалы, 2004, №2, с.77-82.