

КИНЕТИКА ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО ДЕЙТЕРИЯ В Zr В ПРОЦЕССЕ ПОСТИМПЛАНТАЦИОННЫХ ОТЖИГОВ

В.В. Ружийский, Г.Д. Толстолицкая, И.Е. Копанец, А.В. Никитин, С.А. Карпов
Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий
Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина
E-mail: ruzhytskiy@kipt.kharkov.ua

Приведены результаты исследования кинетики процессов, происходящих в системе «цирконий-водород» в интервале температур от начала ухода атомов газа из профиля внедрения до начала выхода атомов из кристаллической решетки металла. Результаты получены при помощи методик ионной имплантации, термодесорбционной спектроскопии и ядерно-физических методов. Изучены процессы газовой выделенности, эволюция профилей распределения ионно-имплантированного до доз $0,2...2 \cdot 10^{21} \text{ D}_2^+ \cdot \text{м}^{-2}$ дейтерия и его перераспределение в объеме поликристаллического циркония при постимплантационных отжигах в интервале температур $T_{\text{комн}}...1300 \text{ }^\circ\text{C}$.

1. ВВЕДЕНИЕ

Цирконий и его сплавы благодаря малому сечению захвата тепловых нейтронов и высокой температуре плавления занимают важное место в ряду конструктивных материалов для ядерной энергетики [1-3]. Их высокая коррозионная стойкость при рабочих температурах теплоделяющих элементов обеспечивает надежную работу водо-водяных реакторов, охлаждаемых обычной водой под давлением, и корпусных реакторов с водой, кипящей в активной зоне.

В условиях длительной эксплуатации материалы конструктивных элементов подвергаются действию не только коррозионной среды, но и влиянию облучения продуктов радиолиза воды и примесей, продуктов деления топлива и т. д. Как следствие этих процессов, возникает одна из проблем ядерного материаловедения – наводороживание циркониевых элементов конструкции до концентраций, значительно превышающих равновесную ($\sim 20 \text{ мг/дм}^2$), и потеря ими эксплуатационных параметров, в значительной мере обусловленная развитием гидридной коррозии. В местах выпадения гидридов под влиянием градиентов температуры, концентраций и напряжений могут зарождаться трещины, способные распространяться на всю толщину оболочки твэла, нарушая ее целостность [4].

Для реакторов типа ВВЭР, в которых вода является теплоносителем и замедлителем нейтронов, поступление водорода в материал оболочки твэлов возможно также за счет нового механизма, обусловленного рассеянием быстрых нейтронов на протонах молекул воды [5]. Как показали расчеты авторов, в результате образуются быстрые протоны отдачи, энергия которых оказывается достаточной для имплантации в материал на значительную глубину ($\geq 200 \text{ мкм}$). При этом общее количество водорода, осажденного в

этом слое за топливную кампанию, составит порядка одного атомного процента.

Были выявлены особенности и закономерности взаимодействия водорода и его изотопов с цирконием и циркониевыми сплавами. Установлено, что абсорбированный или ионно-имплантированный водород, в зависимости от микроструктуры материала и условий проведения экспериментов, начинает интенсивно выходить из объема металла при температурах около $400...450 \text{ }^\circ\text{C}$. Полное удаление водорода происходит при отжиге до температур выше $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [6, 7]. В то же время, как было показано в работах [8, 9], из имплантированного слоя атомы дейтерия начинают уходить уже при температурах $\leq 200 \text{ }^\circ\text{C}$, следовательно, при этой температуре они обладают достаточной подвижностью для перемещения в кристаллической решетке металла.

Целью работы было детальное изучение процессов диффузии и перераспределения ионно-имплантированного дейтерия в объеме поликристаллического циркония при постимплантационных отжигах в интервале температур $T_{\text{комн}}...1300 \text{ }^\circ\text{C}$ и получение данных о кинетике процессов, происходящих в системе «Zr–водород» в интервале температур от начала ухода атомов газа из профиля внедрения до начала выхода атомов из кристаллической решетки металла.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Результаты получены при использовании комплекса методов: ионной имплантации, термодесорбционной спектроскопии и ядерно-физических (ядерных реакций).

Исследовались образцы размером $(12 \times 6 \times 0,1) \cdot 10^{-9} \text{ м}$ из холоднокатаной фольги йодидного циркония (чистотой 99,95 вес. %), очищенного зонной плавкой. Перед экспериментами образцы подвергались химической полировке в растворе состава: 45% HNO_3 , 10% HF и 45% H_2O . Исследование захвата, диффузии и десорбции

дейтерия при его имплантации моноэнергетическим пучком ионов проводилось на установке «Ант» [10]. Облучение мишеней велось пучком ионов D_2^+ с плотностью тока $j \sim 0,3 \text{ А/м}^2$ и энергией 12 кэВ. Дозы облучения составляли $1 \cdot 10^{20} \dots 3 \cdot 10^{21} \text{ D}_2^+ \cdot \text{м}^{-2}$. Перед имплантацией образцы подвергались отжигу при $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5...60 мин. Температура облучения поддерживалась на уровне $T \approx 30 \text{ }^\circ\text{C}$ и контролировалась хромель-алюмелевой термопарой, приваренной к образцу.

Отжиг образцов в интервале температур $T_{\text{комн}} \dots 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ осуществлялся прямым пропусканием тока при скорости увеличения температуры $6 \text{ К}\cdot\text{с}^{-1}$.

Анализ состава газовой среды в экспериментальной камере установки «Ант» проводился масс-спектрометром «Монополь».

Зависимости количества дейтерия, удерживаемого в металле при различных дозах имплантации, температурные интервалы удержания изучали при помощи методики термодесорбции в динамическом режиме, при котором давление газа в камере пропорционально скорости его десорбции из металла.

Распределение по глубине циркониевых образцов имплантированного дейтерия было измерено с помощью ядерной реакции $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$. Измерения были выполнены на электростатическом ускорителе ЭСУ-2 [11]. Энергетические спектры протонов измеряли при различных энергиях зондирующего пучка $^3\text{He}^+$ в диапазоне энергий 0,3...1,4 МэВ. Максимальная глубина анализа при этом составляет 2,5 мкм. Методика определения профиля залегания дейтерия в материалах подробно описана в [12].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны спектры термодесорбции (ТД) дейтерия, имплантированного в образцы из Zr до доз $2 \cdot 10^{20}$, $1 \cdot 10^{21}$, $2 \cdot 10^{21} \text{ D}_2^+ \cdot \text{м}^{-2}$. Диапазон доз был выбран с таким расчетом, чтобы в имплантированном слое не образовалась сплошная связная гидридная область, условия образования которой исследованы нами ранее [7].

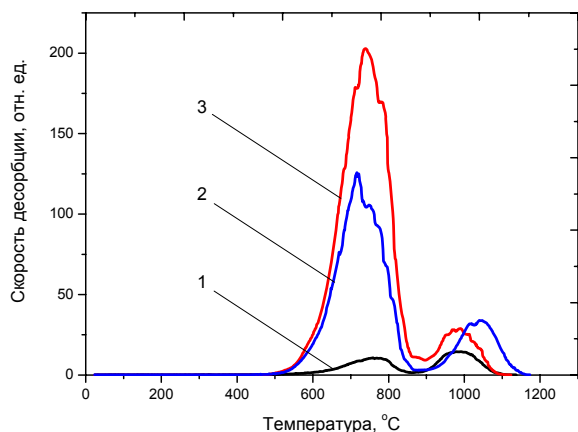


Рис. 1. Спектры термодесорбции дейтерия из Zr, имплантированного до доз $2 \cdot 10^{20}$ (1), $1 \cdot 10^{21}$ (2), $2 \cdot 10^{21} \text{ D}_2^+ \cdot \text{м}^{-2}$ (3)

Из рисунка видно, что в исследованном диапазоне доз спектр состоит из двух пиков. При минимальной дозе облучения газовыделение начинается с $T \approx 500 \text{ }^\circ\text{C}$, оба пика примерно равны по высоте. С ростом дозы температура начала десорбции снижается до $T \approx 450 \text{ }^\circ\text{C}$, высота первого, более низкотемпературного, пика значительно увеличивается по сравнению с высокотемпературным. Основное количество атомов дейтерия начинает выходить из металла в первом пике. При дозах, превышающих $(2 \dots 3) \cdot 10^{21} \text{ D}_2^+ \cdot \text{м}^{-2}$ (см. [7]), в низкотемпературном пике выделяется до 90...95 % внедренного дейтерия.

На рис. 2 приведены пространственно-концентрационные распределения дейтерия в Zr после имплантации при $T \approx 30 \text{ }^\circ\text{C}$ и последующих отжигов до температур, соответствующих началу, середине и концу первого и второго пиков газовыделения, без выдержек при этих температурах. Видно, что после имплантации при комнатной температуре атомы дейтерия концентрируются в слое толщиной $\sim 1300 \text{ \AA}$. Максимальная величина концентрации наблюдается у поверхности. Экспериментально наблюдаемая полуширина распределения примерно в полтора раза превышает расчетную, определенную с помощью программы SRIM [13].

За приповерхностным пиком концентрация дейтерия ниже порога регистрации.

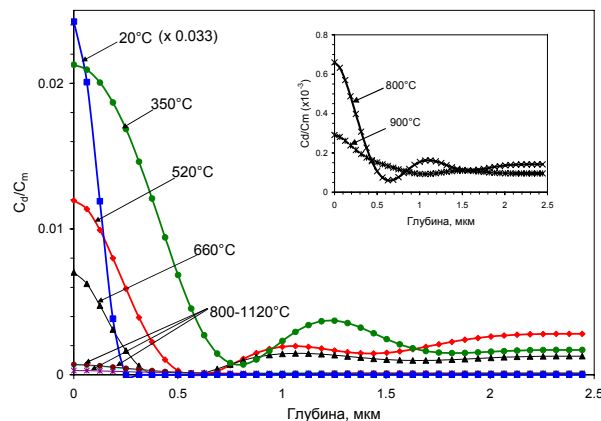


Рис. 2. Профили распределение дейтерия в цирконии, облученном при $T_{\text{комн}}$ до дозы $1 \cdot 10^{21} \text{ D}_2^+ \cdot \text{м}^{-2}$ и отожженном при 350...1120 °C (анализ со стороны облучения)

Изучение профиля внедрения после отжигов образцов не выявило его значительных изменений до температур $T \leq 200 \text{ }^\circ\text{C}$. Отжиги до более высоких температур (см. рис. 2) приводят к резкому уменьшению количества имплантированных атомов в слое внедрения и, в целом, в анализируемом слое. При температуре 350 °C это уменьшение составляет примерно 30 раз по сравнению с комнатной температурой, а при температуре 800 °C – три порядка. Особенностью распределения дейтерия после отжига при 350 °C является уширение профиля почти в два раза и появление «хвоста», концентрация в котором составляет 2000 артм. Отжиг при 520 °C (температура начала первого пика

газовыделения) приводит к уменьшению поверхностной концентрации дейтерия, сужению профиля и увеличению концентрации дейтерия в «хвосте» до 3000 аррм. После отжига до температуры первого максимума на кривой ТД (660 °С) полуширина распределения практически совпадает с той, что наблюдалась после облучения при $T_{\text{комн}}$, но приповерхностная концентрация уменьшается в 100 раз. Концентрация дейтерия на глубине 0,5...2,5 мкм составляет ~1500 аррм. Отжиг при температурах второго максимума ТД приводит к дальнейшему снижению концентрации дейтерия как в приповерхностной области, так и в «хвосте». Как видно из распределений, приведенных во вставке рис. 2, концентрация в «хвосте» составляет 100 аррм, что близко к пределу обнаружения примеси в методике ядерных реакций (50 аррм) [12].

На рис. 3 приведены пространственно-концентрационные распределения дейтерия для тыльной поверхности образца после отжига до температуры 350 °С, а также температур, соответствующих началу, середине и концу первого и второго пиков газовой выделению.

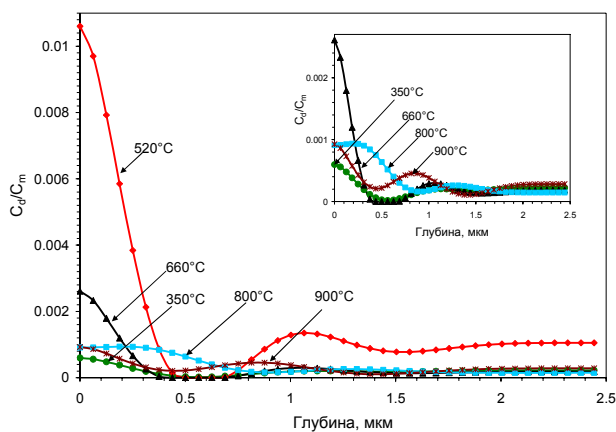


Рис. 3. Профили распределение дейтерия в цирконии, облученном при $T_{\text{комн}}$ до дозы $1 \cdot 10^{21} \text{ D}_2^+ \cdot \text{м}^{-2}$ и отожженном при 350...900 °С (анализ с тыльной стороны по отношению к облучаемой поверхности)

Как видно из рисунка, после отжигов до $T = 350$ °С с тыльной стороны образца фиксируется заметная концентрация дейтерия, составляющая примерно 200 аррм на глубине 1...2,5 мкм и ~1000...2000 аррм возле поверхности. При отжиге до $T = 520$ °С (температура начала выхода газа из Zr) концентрация в приповерхностной области и в области «хвоста» возрастает. В этом случае концентрация в глубине составляет ~1000 аррм, т. е. примерно в пять раз больше по сравнению с отжигом при 350 °С. Концентрация в приповерхностном слое превышает измеренные при других температурах отжига значения примерно на порядок. Дальнейший рост температуры образцов ведет к интенсивному газовой выделению из них дейтерия, что сопровождается уменьшением количества внедренных атомов в профилях, измеряемых с обратной стороны по отношению к

облучаемой поверхности. Сравнение данных, представленных на рис. 2 и 3, показывает, что при отжиге до $T = 520$ °С профили распределения дейтерия вблизи поверхности со стороны облучения и с тыльной от неё стороны практически совпадают.

На рис. 4 приведены температурные зависимости концентраций удержанного в образце дейтерия, полученные при обработке профилей распределения.

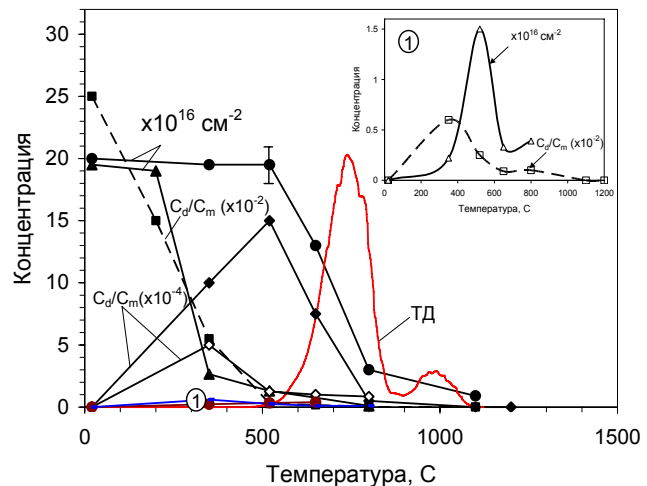


Рис. 4. Зависимость концентрации дейтерия на поверхности (■, □), в слое 2,5 мкм (▲, △), в «хвосте» (◆, ◇) со стороны имплантации (■, ▲, ◆) и тыльной по отношению к облучаемой поверхности (□, △, ◇), а также общая, удерживаемая по всему объему образца, (●). ТД – спектр термодесорбции

Из сопоставления полученных данных следует, что, несмотря на снижение концентрации дейтерия в зоне имплантации после отжига при температурах 350 и 520 °С, общее количество удерживаемого дейтерия остается неизменным в пределах ошибки ± 3 % за счет диффузии и роста концентрации дейтерия в «хвосте» (причем этот «хвост» хотя и уменьшается в интенсивности, но распределяется по всему образцу вплоть до тыльной стороны). И только выше 520 °С концентрации дейтерия на всех участках распределения по глубине начинают снижаться, коррелируя с началом газовой выделению. На основании этого можно полагать, что, высвободившись при температурах $T \geq 200$ °С из распределенных в слое 0...1300 Å ловушек радиационного и естественного происхождения, атомы дейтерия с дальнейшим повышением температуры мигрируют в кристаллической решетке металла и распределяются по объему образца, не покидая его до достижения температуры ~500 °С. До этой температуры фронтальная и тыльная поверхности образца блокируют десорбцию газа в вакуум, «запирая» подвижные атомы водорода в объеме ограниченной ими кристаллической решетки Zr. Эффективность «запирания» достаточно высокая.

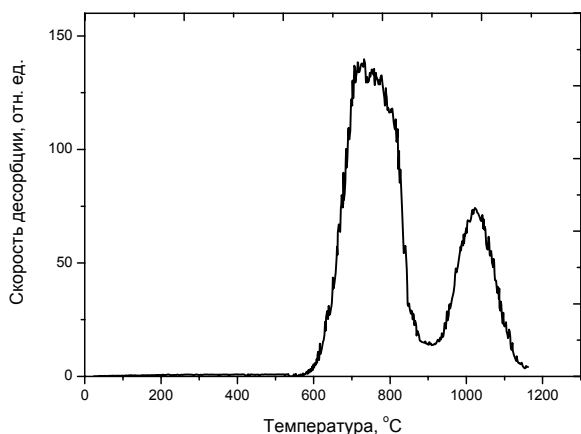


Рис. 5. Спектр термодесорбции дейтерия из Zr, выдержанного при $T \approx 440^\circ\text{C}$ в течение 60 мин после имплантации

На рис. 5 приведен спектр ТД дейтерия из образца, облученного ионами D_2^+ при комнатной температуре до дозы $1 \cdot 10^{21} \text{ D}_2^+ \cdot \text{м}^{-2}$ и выдержанного при $T \approx 440^\circ\text{C}$ в течение 60 мин. Как показали измерения, в образце остается не менее 90 % внедренных атомов газа.

Было выполнено сопоставление измеренных концентраций внедренного дейтерия с фазовой диаграммой Zr-H. На рис. 6 приведена часть диаграммы состояния системы Zr-H из работы [1], на которой пунктирной линией показано изменение содержания дейтерия в слое внедрения при увеличении температуры образца. В левой части рисунка для наглядности показан спектр ТД дейтерия из Zr, температурная шкала которого совмещена с температурной шкалой фазовой диаграммы.

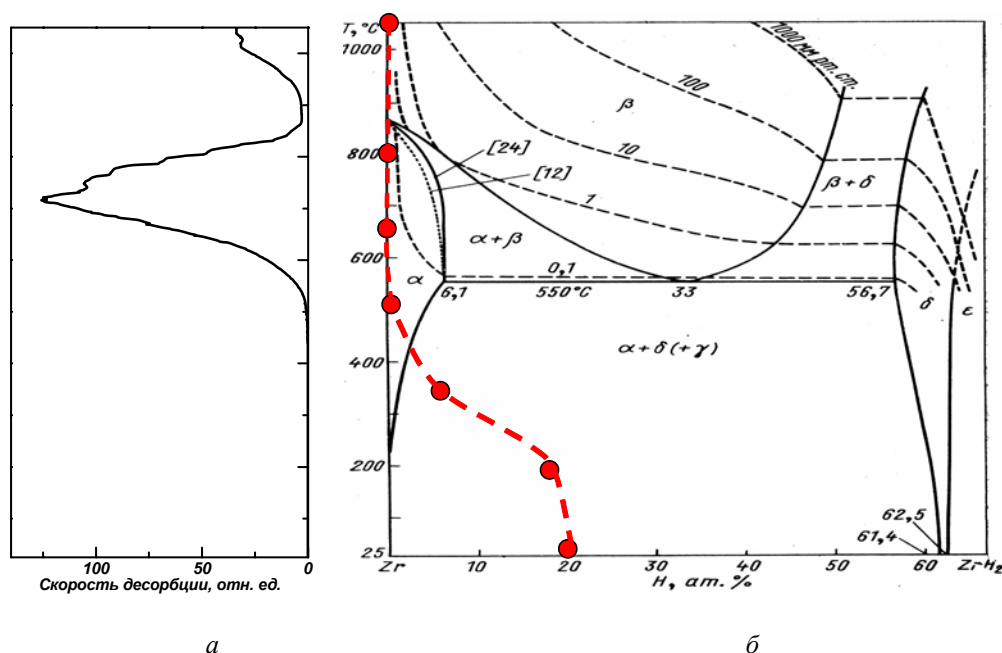


Рис. 6. Температурные зависимости скорости десорбции (а) и концентрации дейтерия в слое толщиной 2,5 мкм (пунктирная кривая на фазовой диаграмме Zr-H) (б)

Как видно из рисунка, газовыделение водорода из образца, имплантированного до дозы $1 \cdot 10^{21} \text{ D}_2^+ \cdot \text{м}^{-2}$, начинается после перехода микроструктуры металла из состояния смеси $\alpha + \delta(+\gamma)$ -модификаций гидрида циркония к α -Zr, когда концентрация водорода в анализируемом слое толщиной 2,5 мкм снижается до $\sim 5\%$. Температурный интервал первого пика ТД завершается в области температуры аллотропического перехода из α -Zr в β -Zr при $T \approx 860^\circ\text{C}$. Процесс выхода дейтерия из циркония на первой стадии десорбции, таким образом, осуществляется путем термостимулированного распада, локально образовавшегося в цирконии при облучении $\delta(\gamma)$ -гидрида, и перехода атомов водорода в решетку металла, из которой они десорбируются только после практически полного исчезновения вкраплений $\delta(\gamma)$ -гидрида. Как видно из рисунка, заметного газовыделения водорода из Zr

до достижения состояния твердого раствора его атомов в α -Zr не наблюдается.

Для определения влияния способа насыщения образцов водородом на процессы его удержания в объеме, кинетику и температурные интервалы газовыделения нами были выполнены эксперименты по бездефектному насыщению циркония дейтерием из газовой фазы. В этом случае исследуемый образец имел те же геометрические размеры и проходил стандартную подготовку, описанную выше. После обезгаживающего отжига и охлаждения в экспериментальную камеру напускали до давления $P = 8 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. ($P_{\text{остат}} \approx 5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.) дейтерий. Температуру образца поднимали до $T = 600^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре в течение 60 мин, затем температуру резко снижали до комнатной. На рис. 7 показан полученный после такой процедуры спектр ТД. Основные его характерные особенности – температура начала газовыделения, количество стадий, их

температурные интервалы близки или совпадают с особенностями десорбции из дейтерия, ионно-имплантированного в цирконий. Соотношения интенсивностей пиков при бездефектном насыщении металла и при радиационном воздействии на него совпадают для случая малых доз облучения (ср. с рис. 1).

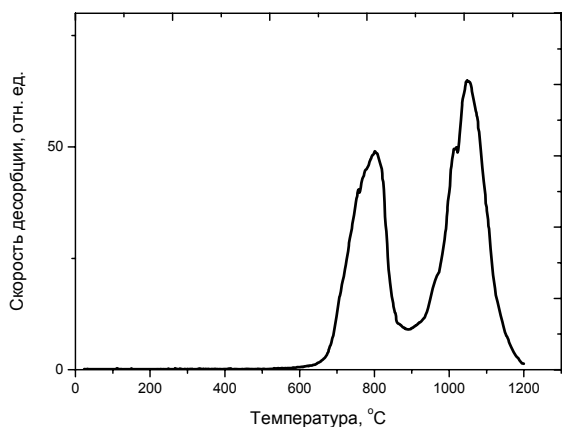


Рис. 7. Спектр термодесорбции дейтерия из циркония, насыщенного из газовой фазы при температуре образца $T \approx 600$ °C. Давление водорода составляло $8 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.

Проведенные нами предварительные исследования поведения ионно-имплантированного дейтерия в Hf показывают, что и для этого металла наблюдается подобная закономерность температурной эволюции распределений атомов дейтерия в объеме металла и десорбции из него.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение влияния отжига на распределение атомов дейтерия в Zr, ионно-имплантированном до доз в интервале $2 \cdot 10^{20} \dots 2 \cdot 10^{21}$ $D_2^+ \cdot m^{-2}$ с энергией 12 кэВ, позволило выделить три температурных интервала с различным поведением образовавшейся системы «металл–водород». Первый – это область температур от комнатной до $T \approx 200$ °C. В этом интервале профиль распределения внедренных атомов изменяется незначительно – водород удерживается ловушками радиационного или естественного происхождения в профиле пробега. К ловушкам нерадиационной природы можно отнести, согласно фазовой диаграмме, распределенные по объему слоя внедрения кластеры $\delta(\gamma)$ -гидрида.

Во втором интервале, в области температур 200...500 °C, наблюдается резкое падение концентрации в слое внедрения. Происходит распад локально распределенного по имплантированному слою $\delta(\gamma)$ -гидрида, возрастает подвижность атомов дейтерия, газ распределяется по толщине Zr вплоть до тыльной по отношению к облучаемой стороне образца. Этот процесс сопровождается переходом структуры материала в α -модификацию гидрида Zr. Усиление диффузионной подвижности дейтерия в решетке металла не сопровождается выходом из нее газа – процессы интенсивной миграции атомов

происходят в объеме металла и ограничиваются поверхностями.

Третий интервал температур: $T \approx 500$ °C... $T_{пл}$, характеризуется преодолением атомами дейтерия барьера на поверхностях образца и интенсивным газовыделением основной части дейтерия из объема α -модификации гидрида Zr. Вторая стадия десорбции газа из металла, согласно фазовой диаграмме, связана с выходом атомов дейтерия из перешедшего в β -модификацию гидрида циркония. Возможно, эти два процесса (фазовый переход и выход дейтерия) идут одновременно.

Сопоставление данных по дефектному и бездефектному насыщению циркония дейтерием показывает, что в основе механизмов, связанных с формированием в спектре десорбции дейтерия из Zr двух температурных стадий выхода газа, лежат процессы, слабо связанные с радиационным воздействием ускоренных до энергии 12 кэВ ионов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкленджа и Дж. Либовица. М.: «Атомиздат», 1973, 432 с.
2. Е.Г. Максимов, О.Л. Панкратов. Водород в металлах // УФН. 1975, т. 116, в. 3, с. 385-412.
3. Б.А. Колачев. Водородная хрупкость металлов. М.: «Металлургия», 1985, 217 с.
4. Е.О. Афанасьева, И.А. Евдокимов, В.В. Лиханский и др. Моделирование гидридного разрушения твэлов водоохлаждаемых реакторов // Атомная энергия. 2003, т. 95, в. 4, с. 275-283.
5. A.V. Gann, V.V. Gann. Generation of MeV energy protons in WWER reactor core // Problems of Atomic Science and Technology. Series "Nuclear Physics Investigations". 2009, №5, p. 30-32.
6. L.P. Tishchenko, T.I. Peregon, A.G. Koval. Deuterium and helium thermal desorption from surface layers of some metals // Functional Materials. 2001, v. 8, №2, p. 318-324.
7. Г.Д. Толстолуцкая, И.М. Неклюдов, В.В. Ружицкий, И.Е. Копанец, В.И. Бендилов, С.А. Карпов. Структурные изменения в Zr, индуцированные имплантацией низкоэнергетических ионов дейтерия // Научные ведомости. Сер. «Физика». 2001, №1(14), с. 54-59.
8. W. Moller, P. Borgesen, J. Bottiger. Temperature-dependent depth profiles of deuterons implanted into zirconium // J. of Nucl. Mater. 1978, v. 76/77, p. 287-290.
9. E.S. Hotston, G.M. McCracken. Trapping of energetic hydrogen ions in reactive metals // J. Nucl. Mater. 1977, v. 68, p. 277-285.
10. С.А. Карпов, И.Е. Копанец, И.М. Неклюдов, В.В. Ружицкий, Г.Д. Толстолуцкая. Сочетание метода ядерных реакций, термодесорбционной спектроскопии и двухпучкового облучения при исследовании поведения гелия и водорода в конструкционных материалах // Труды XIV Международного совещания «Радиационная физика твердого тела» (г. Севастополь, 5-10 июля 2004 г.), с. 592-596.

11. Л.И. Пивовар, К.М. Хургин, Г.Д. Толсто-
луцкая. Модернизированный компактный электро-
статический ускоритель на 2 МэВ // *Вопросы*
атомной науки и техники. Серия «Техника
физического эксперимента». 1985, в. 1(22), с. 12-17.

12. А.И. Жуков, Г.Д. Толсто-
луцкая, В.Ф. Рыбал-
ко и др. Определение профиля залегания дейтерия в

материалах по выходу продуктов ядерных реакций // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1992, в. 1(58), 2(59), с. 133-135.

13. www.srim.org. Version – SRIM-2006.02.

Статья поступила в редакцию 26.09.2012 г.

КІНЕТИКА ПЕРЕРОЗПОДІЛУ ІОННО-ІМПЛАНТОВАНОГО ДЕЙТЕРІЮ В Zr В ПРОЦЕСІ ПОСТІМПЛАНТАЦІЙНИХ ВІДПАЛІВ

*В.В. Ружицький, Г.Д. Толсто-
луцкая, І.Є. Копанець, А.В. Нікітін, С.О. Карпов*

Подано результати дослідження кінетики процесів, що відбуваються в системі «цирконій–водень» в інтервалі температур від початку виходу атомів газу з профілю впровадження до початку виходу атомів з кристалічної ґратки металу. Результати отримано за допомогою методик іонної імплантації, термодесорбційної спектроскопії та ядерно-фізичних методів. Вивчено процеси газовиділення, еволюція профілів розподілу іонно-імплантованого до доз $0,2...2 \cdot 10^{21} \text{ D}_2^+ \cdot \text{м}^{-2}$ дейтерію та його перерозподіл в об'ємі полікристалічного цирконію при постімплантаційних відпалах в інтервалі температур $T_{\text{кімн}}...1300 \text{ }^\circ\text{C}$.

KINETICS OF REDISTRIBUTION OF ION-IMPLANTED DEUTERIUM IN Zr IN THE PROCESSES OF THE POSTIMPLANTATION ANNEALING

V.V. Ruzhytskyi, G.D. Tolstolutskaia, I.E. Kopanets, A.V. Nikitin, S.A. Karpov

The results of research of processes kinetics that occur in the system «zirconium–hydrogen» in the temperature range from gas atoms escape from the implantation profile to the start of atoms release from the crystalline lattice of metal are presented. Results are obtained by the methods of ion implantation, thermodesorbption spectrometry (TD), nuclear-physical methods. The processes of gas release, evolution of depth profiles of ion-implanted to the doses $0.2 - 2 \cdot 10^{21} \text{ D}_2^+ \cdot \text{m}^{-2}$ deuterium and his redistribution in the volume of polycrystalline zirconium at the postimplantation annealing in the temperature range $T_{\text{room}}...1300 \text{ }^\circ\text{C}$ are studied.