

铯在单晶和多晶铝中的扩散和释放现象*

夏日源

(山东大学物理系离子束研究室)

一、引言

核裂变产物铯在金属中的扩散现象的研究是一个令人感兴趣的课题。新近 Matzke 等^[1]研究了铯在不锈钢中的扩散,其扩散系数随温度的变化关系为 $D \approx 0.3 \exp(-65000/RT)$ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ 。另外,铯与氧的结合可能是造成晶粒间界侵蚀作用的重要原因^[2-4]。因此,研究铯在金属中的迁移及其从表面处的释放过程,对弄清这种氧化侵蚀作用的机理,能提供必要的资料,而且还能直接给出铯在某些金属中的扩散系数。

二、实验技术和结果

衬底材料是经过仔细抛光和退火的(110)单晶和多晶铝片,用RBS和沟道技术检验试样的表面情况,将检验合格的铝片注入铯离子。注入是在室温下进行, Cs^+ 的能量为30keV,注入剂量范围从 10^{15}cm^{-2} 至 $6 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 。铯在铝中的深度分布是用2MeV的 $^4\text{He}^+$ 束RBS技术测量的。测量时采用两种几何安排,一是使 $^4\text{He}^+$ 束与衬底表面成 5° 掠角入射,二是 $^4\text{He}^+$ 束垂直于表面入射。固体探测器安放在散射角为 168° 的方向上,其能量分辨率为15keV(FWHM)。掠角入射的几何安排使深度分辨率有了很大的提高^[5],因此有足够的深度分辨率来详细地研究铯在铝的近表面层中的扩散过程。图1给出了 Cs^+ 注入后未经退火时测得的铯的2MeV

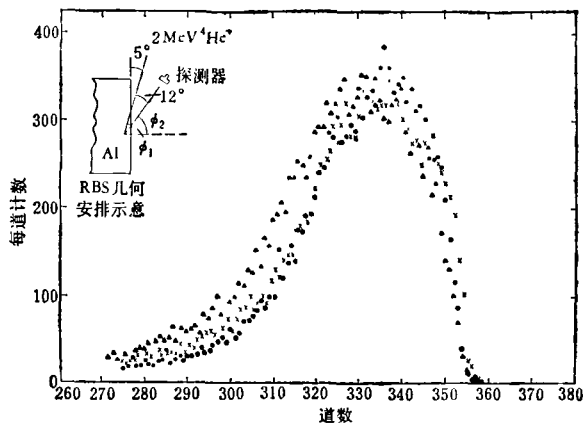


图1 能量30keV,剂量 $6 \times 10^{16} \text{ions/cm}^2$ 的铯离子注入铝衬底未退火时铯的2MeV $^4\text{He}^+$ 掠角RBS谱

- ▲ Cs^+ 沿 $\langle 110 \rangle$ 方向注入 Al 单晶;
- × Cs^+ 注入时从 $\langle 110 \rangle$ 偏 7° 角;
- Cs^+ 注入多晶 Al

$^4\text{He}^+$ 掠角入射 RBS 谱。由此能谱可以直接转换成铯浓度按深度的分布。

事实上能谱中每道对应的深度 δx 为

$$\delta x = \frac{\delta E}{\frac{K_{\text{Cs}}^2 \left. \frac{dE}{dx} \right|_F}{\cos \phi_1} + \frac{\left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} K_{\text{Cs}, E_0}^2}{\cos \phi_2}}, \quad (1)$$

式中 δE 是每道对应的能宽,这里为 $5 \times 10^3 \text{eV}$; K_{Cs}^2 是 $^4\text{He}^+$ 被铯原子散射的运动学反冲因子,这里 $K_{\text{Cs}}^2 \approx 0.8897$; $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0}$ 表示 $^4\text{He}^+$ 在向 Al 衬底内贯穿时单位路程上平均能量损失,

* 1979年10月10日收到。

$\frac{dE}{dx} \Big|_{\kappa_{Cs}^2 E_0}$ 表示 ${}^4\text{He}^+$ 被铯原子背散射之后, 在逸出衬底的过程中单位路程的平均能量损失, $\frac{dE}{dx}$ 可由 Ziegler 和 Chu 所给出的阻滞截面资料给出^[6]; ϕ_1 和 ϕ_2 分别为入射的 ${}^4\text{He}^+$ 束和出射的 ${}^4\text{He}^+$ 与衬底表面法线之间的夹角. 铯在某一深度的浓度 C 可以从铯原子背散射的 ${}^4\text{He}^+$ 产额 H_{Cs} 与铝衬底背散射的随机谱的高度 H_{Al} 进行比较, 得到

$$C = \frac{H_{Cs}}{H_{Al}} \cdot \frac{[S]_{Al}^{Cs}}{[S]_{Al}^{Al}} \cdot \frac{\sigma_{Al}}{\sigma_{Cs}} \cdot N_{Al}, \quad (2)$$

式中 $[S]_{Al}^{Cs}$ 表示在铝衬底中从杂质铯原子背散射的 ${}^4\text{He}^+$ 的能量损失参数; $[S]_{Al}^{Al}$ 表示被铝原子背散射的 ${}^4\text{He}^+$ 的能量损失参数, σ_{Al} 和 σ_{Cs} 分别表示 Al 和 Cs 原子对 ${}^4\text{He}^+$ 的微分弹性散射截面, 其值可以由 Rutherford 公式给出; N_{Al} 表示铝的原子密度.

由图 1 可见, 在多晶衬底和从 $\langle 110 \rangle$ 方向偏 7° 角注入的单晶衬底中, 铯的分布是类似的, 在表面下约 190 埃处有一个峰, 峰的深度对应于平均投影射程, 过了峰之后有一个指数形尾巴. 沿着 $\langle 110 \rangle$ 方向注入时铯离子贯穿得较深, 但分布的尾巴形状与别的试样相似.

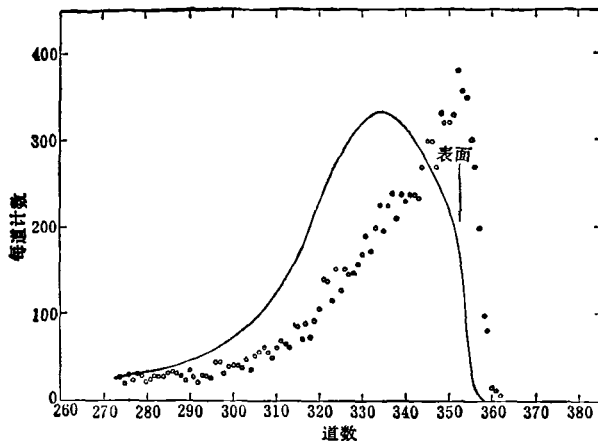


图 2 30KeV, 6×10^{16} ions/cm² 的 Cs⁺ 注入 $\langle 110 \rangle$ 单晶 Al (注入时从 $\langle 110 \rangle$ 偏 7° 角), 在 320°C 退火 30 分钟后测得的铯的 2MeV ${}^4\text{He}^+$ 掠角 RBS 谱, 实线表示未经退火时的 RBS 谱
— 注入后未经退火 ○ 在 320°C 下退火 30 分钟

测得未经退火的铯分布谱后, 在不同温度下进行半小时恒时退火, 每经一步退火, 前面描述的 RBS 测量重复一次, 以便得到经过每步退火之后铯在铝中的再分布, 以研究铯的扩散行为. 利用垂直入射的 RBS 谱确定铯的积分浓度为

$$C_{\text{int}} = \frac{A_{Cs}}{H_{Al}} \cdot \frac{\sigma_{Al}}{\sigma_{Cs}} \cdot N_{Al} \cdot \frac{\delta E}{[S]_{Al}^{Al}}, \quad (3)$$

这里 A_{Cs} 是 RBS 谱中杂质铯的峰下面积, 其他量的意义同前. 图 2 给出 30keV, 6×10^{16} cm⁻² 的铯离子注入 $\langle 110 \rangle$ 单晶铝试样, 在 320°C 下退火 30 分钟后测得的铯的 2MeV ${}^4\text{He}^+$ 掠角 RBS 谱. 为了比较, 图中的实线表示未经退火时的 RBS 谱. 可见经退火后铯向表面扩散 (能谱移向较高的道数). 图 3 给出进一步提高退火温度所测得的铯的 RBS 谱. 在多晶铝衬底的情况下, 也得到了十分类似的 RBS 谱. 从图 2 和图 3 可以看出, 在退火过程中, 铯首先向表面扩散并积累在表面附近. 当退火温度逐渐升高时铯峰的面积逐渐减小, 表明积累在铝表面附近的铯逃离衬底, 这个过程称为释放过程. 可以由此过程推演出铯在铝衬底中的扩散系数. 这里我们定义一个分数释放额

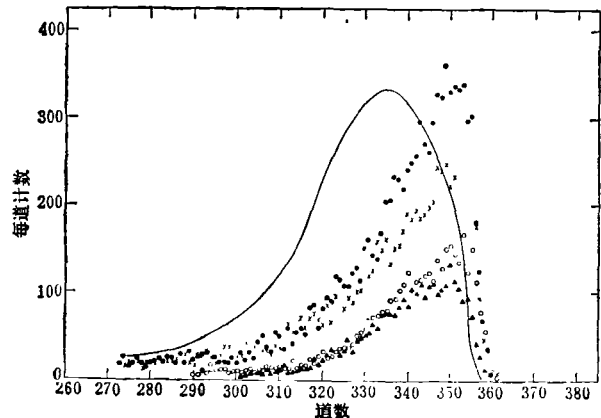


图 3 与图 2 相同的试样在提高退火温度后测得的铯的 2MeV ${}^4\text{He}^+$ 掠角 RBS 谱

— 未退火;
● 400°C
× 460°C
○ 520°C
▲ 590°C
} 下退火 30 分钟

$$F = \frac{N_d - C_{1M}}{N_d}, \quad (4)$$

这里 N_d 表示在衬底中的注入离子剂量, 即注入后未经退火时测得的铯积分浓度. 根据 Kelly, Matzke 和 Carter^[8,9] 的扩散理论处理, 在正常体扩散的情况下, 其扩散方程为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{\lambda^2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (5)$$

这里 C 是扩散着的杂质浓度, D 是扩散系数, t 是时间, x 是以原子层平均间距 λ 为单位的距离 ($\lambda \sim 2.5$ 埃). 在存在永久性陷阱中心的情况下, 扩散方程为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{\lambda^2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{D}{L^2 \lambda^2} C, \quad (6)$$

这里 L 是杂质跳到永久陷阱中心上去的扩散长度 (以 λ 为长度单位). 对于铯注入铝的情况, 我们选用一个峰值加一指数形尾巴分布来近似实际的注入杂质分布, 即规一化的微分初始浓度 C 可表达为^[7,8]

$$C = \frac{x}{\bar{R}_p} \exp\left(-\frac{x}{\bar{R}_p}\right), \quad (7)$$

这里 \bar{R}_p 为铯离子的平均投影射程. 在不存在陷阱中心的体扩散情况下, 可以计算出分数释放额 F 为^[7]

$$F = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_t}{\bar{R}_p^2}} - \left(1 - \frac{2D_t}{\bar{R}_p^2}\right) \cdot \exp\left(\frac{D_t}{\bar{R}_p^2}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{D_t}{\bar{R}_p^2}}\right), \quad (8)$$

对于正常的体扩散, 扩散系数随温度的变化可以用 Arrhenius 方程表示, 即

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (9)$$

这里 D 为指数前的系数, ΔH 为激活焓, 其单位为 cal/mol; 气体常数 $R = 1.98577$ cal/deg · mol; T 是以绝对温度表示的温度值. 在进行恒时退火时, 扩散时间 t 固定, \bar{R}_p 由离子注入条件决定, 那么变更温度 T , 根据 F 与 T 的关系曲线, 再利用 (8) 和 (9) 两式可以求出 D_0 和 ΔH . 其方法如下: 由 (8) 式可见, 分数释放额

F 是 $\frac{D_t}{\bar{R}_p^2}$ 的函数, 图 4 给出了 F 随 $\lg\left(\frac{D_t}{\bar{R}_p^2}\right)^{1/2}$ 的变化.

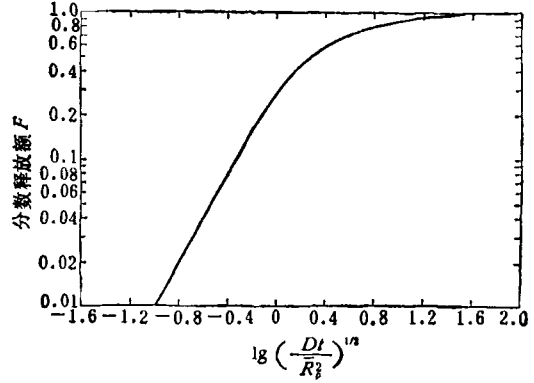


图 4 在初始分布为峰值加一指数尾巴的情况下, 正常体扩散的理论分数释放额 F 与 $\lg\left(\frac{D_t}{\bar{R}_p^2}\right)^{1/2}$ 的关系

设 $T = T_1$ 时 $F = F_1$, 对应的 D_t/\bar{R}_p^2 的值为 a_1 , 则由 (9) 式有

$$D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT_1}\right) \cdot \frac{t}{\bar{R}_p^2} = a_1, \quad (10)$$

同样, 当 $T = T_2$, $F = F_2$, $\frac{D_t}{\bar{R}_p^2}$ 的值为 a_2 , 则有

$$D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT_2}\right) \cdot \frac{t}{\bar{R}_p^2} = a_2, \quad (11)$$

由 (10), (11) 两式得

$$\Delta H = R \ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right) \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \text{ cal/mol}, \quad (12)$$

$$\ln D_0 = \frac{1}{2} \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{T_1 + T_2}{T_1 \cdot T_2} - \ln \frac{t}{\bar{R}_p^2} + \ln(\sqrt{a_1 \cdot a_2}), \quad (13)$$

(13) 式中 t 的单位为 sec, \bar{R}_p 的单位为 cm, D_0 的单位为 $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. 因此只要实验上测得了恒时退火条件下分数释放额 F 随退火温度 T 的变化, 选取不同温度对应的 F 值, 由图 4 求出相应的 $\frac{D_t}{\bar{R}_p^2}$ 值 a_1, a_2, \dots , 那么可以由 (12) 和 (13) 两式求出激活焓 ΔH 和指数前的因子 D_0 , 从而可以由 Arrhenius 方程 (9) 确定任意温度下的体扩散系数.

图 5 给出了能量为 30keV 的铯离子注入单晶和多晶铝, 注入剂量为 10^{16}cm^{-2} 和 6×10^{15}

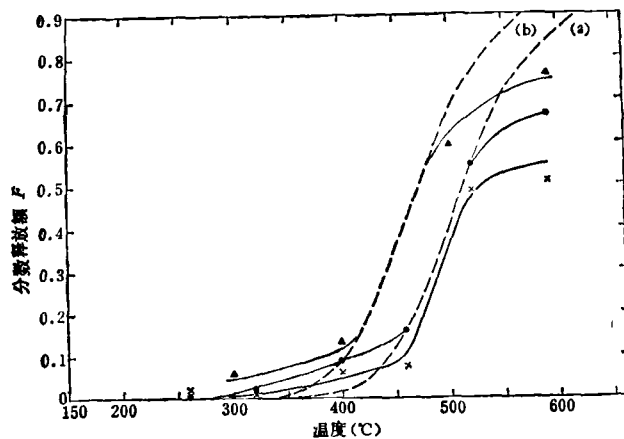


图5 30keV的铯离子注入铝衬底在不同温度下恒时退火30分钟测得的分数量释放额及理论释放额

- Cs⁺注入(110)单晶Al, 注入剂量 6×10^{16} ions/cm²;
- × Cs⁺注入多晶Al, 注入剂量 6×10^{16} ions/cm²;
- ▲ Cs⁺注入多晶Al, 注入剂量 1×10^{16} ions/cm²

cm⁻², 经30分钟恒时退火所测得的分数量释放额随退火温度的变化。图中的虚线表示由(8)式计算得到的理论释放曲线, 虚线(a)对应于 $\Delta H = 46500$ cal/mol, $D_0 = 0.02$ cm²·sec⁻¹, 可见对于剂量为 6×10^{16} cm⁻²的铯离子注入(110)铝的情况, 退火温度在460°C到520°C的范围内, 实验与理论符合得很好。虚线(b)对应于 $\Delta H = 44000$ cal/mol, $D_0 = 0.02$ cm²·sec⁻¹, 可见剂量为 10^{16} cm⁻²的铯离子注入多晶铝的情况下, 温度从420°C到500°C变化时, 实验与理论符合得较好。实验曲线与理论曲线重合部分用虚线表示。剂量为 10^{16} cm⁻²的情况下, 释放曲线(与剂量为 6×10^{16} cm⁻²的释放曲线相比)向低温方向移动。

对于铯离子注入单晶铝的情况, 我们由图5选取三个分数量释放额, $F_1 = 0.2$, $F_2 = 0.3$, $F_3 = 0.4$, 其对应的温度分别为 $T_1 = 741$ K, $T_2 = 758$ K, $T_3 = 773$ K, 将这三组值进行组

合, 由(12), (13)式和图4得到的平均 ΔH 和 D_0 值分别为 $\Delta H = 46200$ cal/mol, $D_0 = 0.014$ cm²·sec⁻¹。当然, 也可以用Arrhenius图确定 ΔH 和 D_0 , 我们用Arrhenius图得到的 $\Delta H = 46500$ cal/mol, $D_0 = 0.02$ cm²·sec⁻¹ (对注入剂量为 6×10^{16} cm⁻²时的情况)。可见两种方法得到的 ΔH 和 D_0 值符合得很好。当注入剂量为 10^{16} cm⁻²时, 两种方法得到的 $\Delta H = 44000$ cal/mol, $D_0 = 0.02$ cm²·sec⁻¹。所以我们可以说当铯离子注入剂量为 6×10^{16} cm⁻²时, 表观 ΔH 和 D_0 值可以表示为 $\Delta H = 46000$ cal/mol, $D_0 = 0.02$ cm²·sec⁻¹, 而剂量为 10^{16} cm⁻²时, $\Delta H = 44000$ cal/mol, $D_0 = 0.02$ cm²·sec⁻¹。关于这些值的进一步讨论, 我们将在别处给出。

作者对英国 Salford 大学 G. Carter 教授领导的固体中原子碰撞研究组的热情帮助(包括提供各种实验设备和试样), 以及我校数学系张景淮和杨洪等同志在数值计算中给予的帮助谨表深切感谢。

参 考 文 献

- [1] H. J. Matzke and G. Linker, *J. Nucl. Mat.*, **64**(1977), 130.
- [2] E. A. Aitken et al., *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **14**(1971), 176.
- [3] P. S. Maiya and D. E. Busch, *Met. Trans.*, **4**(1973), 663.
- [4] J. E. Antill et al., *J. Nucl. Mat.*, **56**(1975), 47.
- [5] J. S. Williams, *Nucl. Instr. and Meth.*, **126**(1975), 205.
- [6] J. F. Ziegler and W. K. Chu, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **13**(1974), 463—489.
- [7] H. J. Matzke, *Z. Naturforsch.*, **22a**(1967), 507.
- [8] R. Kelly and H. J. Matzke, *J. Nucl. Mat.*, **20**(1966), 171.
- [9] G. Carter et al., *Physics of Ionized Gases*, ed. B. Navinsek, (1976), 261—279.