

参 考 文 献

- [1] 凌善康、戴乐山, 计量学报, 2-2(1981), 117—124.
[2] 赵 琪、邓锡祥、孙丁文, 计量学报, 2-2(1981), 81—88.
[3] Zhao Qi, IMEKO Conference, TC-12, (1981).
[4] T. Quinn, Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry Vol. 4, Part 1, (1972).

- [5] J. P. Evans and G. W. Burns, Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry Vol. 3, Part 1, (1962), 313.
[6] D. J. Curris and G. J. Thomas, *Metrologia*, 4 (1968), 184.
[7] 李计谟、张锦德、苏金荣、陈德民、张少努, 计量学报, 2 (1981), 243—251.
[8] 王竹溪, 热力学, 高等教育出版社, (1962) 第二版, 167.
[9] J. Ancsin, *Metrologia*, 6 (1970), 53—56.

磁约束等离子体中杂质产生的机理

洪 明 苑

(中国科学院物理研究所)

一、引 言

磁约束等离子体中少量杂质的存在会引起强烈的辐射能量损失^[1], 从而影响等离子体的能量平衡, 也影响等离子体的电流分布、温度分布、以及稳定性和比压值, 甚至影响未来聚变堆的点燃条件和堆的增益。因此杂质的研究是核聚变等离子体物理的重要领域。从1976年至今, 国际上已经召开了五次核聚变装置中等离子体与表面相互作用的国际会议, 对杂质的产生、杂质在等离子体中的作用、杂质的控制进行了广泛的研究。本文将着重从等离子体与器壁表面相互作用方面对杂质产生的机理作综合分析。包括热解吸, 离子、电子、中性粒子和光子的诱导解吸, 化学反应, 热蒸发、溅射、电弧、起泡等过程对于杂质产生的影响。

磁约束等离子体的基本成分是氢及其同位素氘和氚, 其他成分均定义为杂质。按原子量、来源及其作用一般划分为轻杂质和重杂质。轻杂质或称低 Z 杂质, 如氮、碳、氮、氧、硅等。重杂质也称高 Z 杂质, 如铁、镍、铜、钼、钨等。下面分别叙述轻杂质和重杂质产生的机理。

二、轻杂质产生的机理

轻杂质主要来自器壁表面吸附的原子和分

子, 这些被吸附的物质可以通过热解吸、粒子轰击或化学反应等使其释放出来^[2]。

1. 热解吸

一般说来, 表面的吸附可以分为物理吸附和化学吸附。物理吸附来自范德瓦耳斯力, 具有低的结合能(≤ 0.5 eV)。化学吸附属于较高结合能(约几个 eV)的化学结合。弱结合的物质可以通过烘烤、增加原子或分子的动能, 使其从器壁表面释放出来, 这就是热解吸。解吸速率取决于烘烤温度。如结合能 1 eV, 当烘烤温度为 600 K 时, 表面吸附排空时间远小于 1 秒。而温度为 300 K 时, 这个时间需要 10 小时以上。随着表面温度升高解吸速率也增大, 达到最大值之后, 由于表面吸附物质浓度下降而减小。当表面加热到几百度高温时, 表面杂质浓度会因扩散出来或溶解于基体中而发生改变。

在磁约束等离子体中, 如果整个器壁表面覆盖着单层量级的吸附气体, 让这些气体全部释放出来并进入等离子体, 将会对等离子体产生严重的影响。假定杂质在表面均匀分布, 其等效杂质密度为 $2c/a_w$ 数量级。 c 为表面杂质密度, a_w 为真空室半径。在 $a_w = 25$ cm, $c = 5 \times 10^{14}$ cm⁻² 情况下, 等离子体中杂质密度将达 4×10^{13} cm⁻³。这种杂质完全释放的现象, 只当放电表面温度很高时才能发生。实际上, 托卡马克装置运转时, 不锈钢器壁升温是小的, 热解吸作用也是很小的。然而当等离子体

能量局部沉积时,会使器壁局部温度显著升温。因此,热解吸与等离子体的稳定性有着密切的联系。

对于结合能大于 2.5 eV 牢固结合的分子和原子,即使烘烤到 700 K,不管烘烤时间多长,也不能把它们释放出来。高的结合能正是实际真空系统中虽经烘烤仍保留吸附物质的原因。只有通过离子或电子轰击才能把那些吸附物质从表面释放出来。

2. 声解吸

声的振动可以使吸附在表面的分子如 CH_4 , CO , CO_2 和 H_2O 释放出来^[3]。因此可以用超声清洗真空室。

当托卡马克纵场加上时,线圈和支撑体的位移及振动可以导致声解吸。放电一开始,光谱观察到 $5 \times 10^{11}/\text{cm}^3$ 的氧和 $4 \times 10^{10}/\text{cm}^3$ 的碳,用声解吸是合适的^[4]。

3. 粒子和光子诱导解吸

粒子和光子诱导解吸起源于离子、原子、电子、光子与表面原子的相互作用。其过程与粒子的能量有关,并存在着起始的阈值。图 1 给出冲击粒子类型和能量与原子尺度的基本过程的关系^[5]。

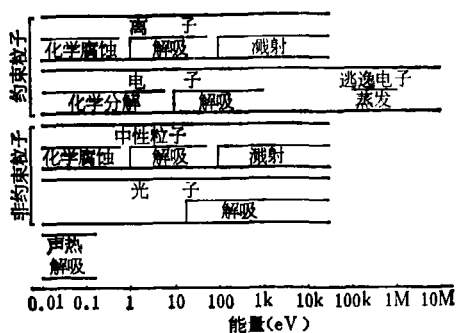


图 1 冲击粒子类型和能量与原子尺度基本过程的关系

(1) 高能离子和中性粒子的诱导解吸

前面已经在热解吸中提到,对于结合能比较高、结合比较牢固的物质必须靠粒子轰击才能解吸。当粒子轰击表面时,入射粒子的动量传递给表面的杂质原子,使杂质解吸出来。解吸速率与表面杂质密度、入射粒子的类型和能量有关。解吸截面依赖于杂质原子的结合能。

人射氢离子对于钨中的氮其有效截面为 $10^{-16} - 10^{-15} \text{ cm}^2$, 相当于一个单层表面密度时,解吸系数为 0.5 原子/离子。一般情况下,氢离子轰击表面的诱导解吸系数为 1—10 原子/离子。对于不同的金属表面、解吸产额没有显著变化^[5]。真空中不锈钢表面受离子轰击释放出的产物主要是 H_2 , CO 和少量的 CO_2 , CH_4 。图 2 给出 $^{15}\text{N}^+$ 轰击未经烘烤的不锈钢时,解吸系数与能量的关系^[6]。 CO 的解吸系数 ~ 10 原子/离子,但理论截面与实验结果不符合^[7]。对于表面密度大于一个单层,而且松散结合的表面气体,解吸产额是相当高的。

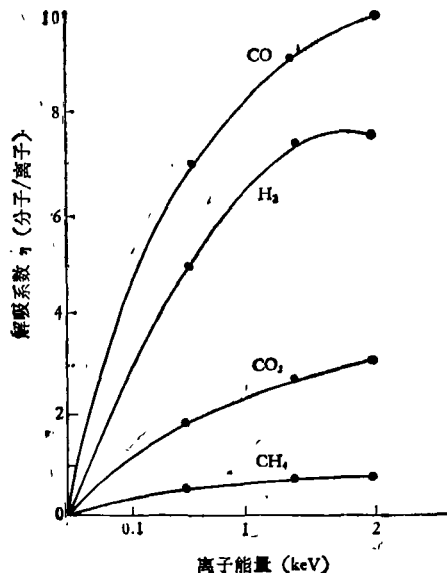


图 2 解吸系数与离子能量的关系 (材料: 未经烘烤的不锈钢, 离子: $^{15}\text{N}^+$)

(2) 电子诱导解吸

电子诱导吸附气体的解吸是一个活跃的研究领域。这种解吸是由原来吸附在表面的原子或分子遭受电子碰撞激发、变为非束缚态而离开表面。激发能的阈值 $\sim 10 \text{ eV}$ 。释放出来的物质可以是离子、也可以是非中性粒子。一般具有 1—10 eV 的能量,而中性粒子的解吸截面比离子的解吸截面约高二个数量级。

氧在钨表面的电子诱导解吸截面是电子能量的函数,对于松散结合的气体,解吸截面高达 10^{-17} cm^2 ,而对于化学吸附的气体,由于结合

比较牢固,解吸截面仅为 10^{-19} — 10^{-21} cm². 实际材料的解吸产额则相当高. 不同烘烤温度只改变其产额,而曲线的形状没有明显的变化.

(3) 光子的诱导解吸

光子解吸还没有像对电子诱导解吸那样广泛的研究过. 它是一种与纯粹热效应不同的激发过程. 大部分光子诱导解吸可能存在两级过程,即首先产生光电子,接着为电子诱导解吸^[2]. 光子诱导解吸的实验可以是可见光、紫外光和X射线. 入射光子能量 7 eV 及 12 keV 的试验,不锈钢的解吸系数均为 $\sim 10^{-3}$ 分子/光子^[8,9]. 在 4—7 eV 低光子能量区,产物主要是 CH₄, CO, 也观察到 H₂, H₂O 蒸汽和 CO₂. 在高能量区,产物以 O₂, CO, CO₂ 为主. 由于不锈钢表面有金属氧化层,从不锈钢得到的 CO 产额比从纯金属得到的产额 ($\sim 10^{-8}$ 分子/光子) 大几个数量级.

从上述结果可以看出,粒子诱导解吸中,解吸产额与粒子的类型和能量有关,并随表面杂质密度下降而减少. 因此,如果能够得到相当清洁的表面,而且离子诱导解吸已使杂质降到很低水平,那么电子和光子的作用将相当小.

4. 化学反应

Simonov 等^[10] 早已指出磁约束装置器壁化学反应产生杂质的重要性,但这一点直到不久前才受到注意. 这种过程产生杂质的机理是,来自等离子体的原子和离子与表面原子起化学反应,从而在表面上形成比原来原子结合能更低的分子,这些分子更容易被解吸. 在仅有热能情况下,表面会被气态物质化学腐蚀. 当存在高能离子时,会产生化学溅射. 化学溅射比物理溅射具有更高的溅射产额.

托卡马克装置一般用不锈钢真空室,氢等离子体与器壁表面化学反应过程类似图 3^[11]. 氢轰击器壁表面产生容易挥发的碳氢化合物,如 CH₄, C₂H₄, C₂H₆ 等,氢和氧结合产生 H₂O. 吸附在氧化层中含氧的剩余气体 CO, CO₂, H₂O 也会释放出来. 近表面区的金属氧化物可以被还原,如 $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}\uparrow$. FeO, Fe₂O₃ 比较容易还原,而 Cr₂O₃, TiO, Al₂O₃ 则

物理

是稳定的.

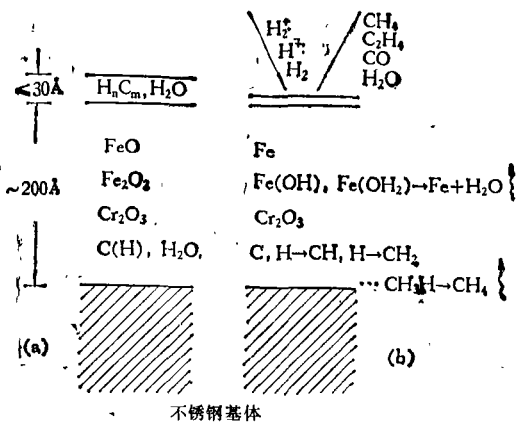


图 3 不锈钢表面化学反应示意图

(a) 辐照前; (b) 辐照后

托卡马克装置为了减少高 Z 杂质的影响,考虑用碳、碳化物和氧化物等低 Z 材料作为器壁. 磁压缩装置为了透磁性能好而采用玻璃、水晶、氧化铝材料的真空室. 因此,作为工作气体的氢与这些材料的化学反应是十分重要的. 放电中,一些耐火材料如碳、碳化硅、硼、碳化硼、氧化铝等,会与活泼气体发生化学反应. 碳和氧的主要产物为 CO, 碳和氢往往生成 CH₄ 等. 托卡马克和磁压缩放电时均有 CH₄ 反应物产生^[12,13].

用热原子束和高能离子束可以更好控制化学反应的实验参数,每个高能离子的化学反应产额比热原子几乎大二个数量级^[2].

三、重杂质产生的机理

托卡马克系统中,重杂质密度约为 10^{10} — 10^{11} /cm³. 由于重杂质在很高电子温度状态下仍不能完全剥离,因此有很强的线辐射功率损失,聚变堆要求对重杂质加以严格限制. 这些杂质主要的来源是等离子体与金属表面的相互作用,包括溅射,蒸发、起弧等.

1. 蒸发和热冲击

如果等离子体的能量沉积在器壁和隔板上,可以使表面加热以至蒸发或造成热冲击. 尤其是能量沉积发生在器壁表面很小的区域

(如隔板),局部温度会显著升高,由蒸发产生大量高Z杂质。表面蒸发速率主要依赖于表面温度。脉冲式热负荷会使表面温度比基体的温度高得多,当表面急剧加热时,也可能由于热冲击导致表面的破裂和剥落。锰有较好的脉冲热负荷性能,陶瓷和高铝瓷(Al_2O_3)在热冲击中容易破裂^[14]。

2. 溅射

溅射的基本物理机理是动量的转移过程。当高能离子或中性粒子入射在固体表面时,这些粒子与晶格原子产生碰撞级联,其结果使表面原子获得的能量超过结合能而产生溅射,从而使重杂质进入等离子体。溅射的产额与固体的升华能成正比,与入射离子到晶格原子的能量转移成正比,也与入射角度有关,同时对表面状态相当敏感。产生溅射的入射轻离子的能量阈值为几十 eV。当入射离子能量高于阈值时,溅射产额随能量近乎线性增长,轻离子能量在 1—10 keV 处,溅射产额达到最大值,然后随能量增加产额慢慢下降。由于轻离子动量转移比重离子小,所以产额比较低。如果杂质原子由于溅射或其他过程进入等离子体,然后又返回到器壁,将导致进一步溅射,也称自溅射过程。在这一过程中,杂质原子具有更大的质量,能量

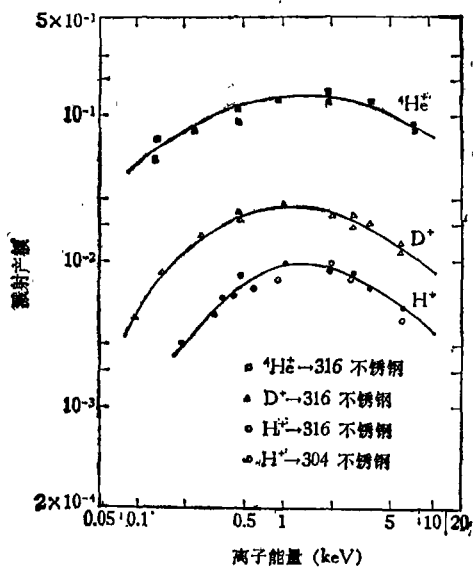


图4 溅射产额与离子能量的关系

转移更为有效,其溅射产额往往要比原来等离子体的离子溅射产额高很多^[2]。这样,自溅射会给等离子体带来比氢的溅射更多的杂质。

图4给出 H^+ , D^+ , He^+ 入射到不锈钢时的溅射产额^[15]。陶瓷的溅射产额与不锈钢的产额大致相同^[16]。

3. 起弧

人们早已认识到大电流快收缩放电中起弧是杂质的主要来源,后来在许多托卡马克装置的器壁表面上观察到弧迹,由于起弧喷射出来的金属原子、离子、熔融的和固态的粒子成为等离子体杂质来源之一。

在电弧中,表面腐蚀主要依赖于阴极材料和电荷转移量,对于给定的材料,腐蚀速率与电荷转移量成正比。表1给出几种电极材料的腐蚀速率^[17,18]。低熔点和低热导金属具有高的腐蚀速率。由起弧引起的杂质流见表2,每次放电中大约有 10^{16} — 10^{19} 个原子的杂质产生^[19]。

表1 起弧引起的腐蚀速率

元 素	腐蚀速率 ($\mu g \cdot C^{-1}$)		原子/电子
	[17]	[18]	
Ca	655	620	0.53—0.56
Zn	215	320	0.31—0.47
Al		120	0.43
Cu	115	130	0.17—0.19
Ni		100	0.16
C	17		0.14
Ag	150	140	0.12—0.13
Fe	73		0.12
Ti	52		0.10
Cr	40		0.074
Mo	47		0.05
W	62		0.032

表2 起弧产生的杂质流

装置名称	材 料	杂质流(原子/放电)
DITE	Mo	10^{19}
DITE	Ti	10^{19}
ISX	Al	10^{16}
PLT	W	(10^{16} — 10^{18} 原子/径迹)
PLT	C	3×10^{19}

在等离子体和固体表面接触的边界层中，由于来自等离子体的电子相对于离子具有更高的速度射到表面上，根据电荷守恒原理，表面往往相对于等离子体为负电性，形成层电位。层电位与电子温度和正离子与电子质量比有关。当电子温度足够高，以至于超过维持起弧的电位差时会发生单极弧，单极弧也产生金属杂质。

此外，金属和绝缘材料受到高剂量的入射离子流作用时，大量气体集中在表面会使表面起泡和产生“金属雪”，起弧，蒸发等所产生的宏观粒子也给等离子体带来杂质，一个半径 $10\mu\text{m}$ 的粒子可以产生 $10^{10}-10^{11}/\text{cm}^3$ 的原子杂质，大量的粒子比较小，一般半径为 μm 量级，很少有半径小于 $0.1\mu\text{m}$ 的粒子。

四、托卡马克放电中不同时刻的杂质源

上面我们已经叙述了磁约束系统中产生杂质的过程及机理，现在让我们统观托卡马克一次放电中各种过程在不同时刻的作用，参看图 5^[3]。

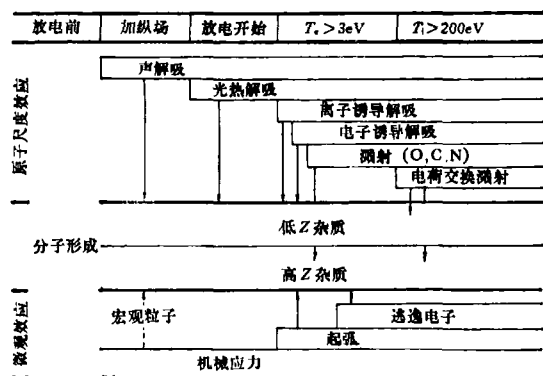


图 5 托卡马克放电中不同时刻杂质的来源

等离子体装置从“冷”的状态开始，粒子能量逐步增加，一旦粒子能量达到器壁表面释放过程的阈值，杂质开始从器壁释出。

第一阶段，放电前几分钟，由氢原子诱导化学反应生成分子。

第二阶段，加上纵场 B_T ，装置衬体的位移和振动会产生声解吸。

第三阶段，放电开始，氢和分子杂质分解和

离化，光和弱的热解吸使杂质增长。

第四阶段，在等离子体边界，电子温度达到 $\sim 3\text{eV}$ ，界面上建立层电位，冲击到器壁上的质子能量增加到几十 eV ，于是发生质子诱导解吸。当杂质离子具有 $\sim 100\text{eV}$ 能量时，杂质离子的溅射起更大的作用。电子温度分布的高能尾部产生电子诱导解吸。低能逃逸电子也可能使表面蒸发出原子，同时层电位足够大，以至于产生单极弧。

第五阶段，放电的平台区，离子温度达到 $T_i \geq 200\text{eV}$ ，电荷交换使中性粒子的溅射变得更为有效。

第六阶段，等离子体最后瓦解，剩余的能量沉积在器壁的局部区域，一些元素由蒸发而喷镀在器壁表面。真空室里有些生成分子的化学反应仍在进行。

等离子体中杂质产生机理的研究是一个很重要的领域。从等离子体与固体表面相互作用来看，它对于固体材料的研究也是十分重要的。等离子体的作用会改变材料的性能，国外相当重视利用等离子体进行材料处理的研究，并用等离子体聚合制备新材料。因此等离子体与固体表面的相互作用是一个重要学科方向，这方面的研究对于国民经济的发展将会起积极的作用。

参 考 文 献

- [1] C. Breton et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **19** (1978), 367.
- [2] G. M. McCracken et al., *Nuclear Fusion*, **19** (1979), 889.
- [3] P. Staib et al., *J. Nucl. Mater.*, **76/77** (1978), 78.
- [4] Equipe TFR, *Nuclear Fusion*, **15** (1975), 1053.
- [5] M. H. Achard, CERN Rep. ISRVA/76-34 (1976).
- [6] A. G. Mathewson, CERN Rep. ISRVA/76-5 (1976).
- [7] E. Taglauer et al., *Nucl. Instrum. Methods*, **149** (1978), 605.
- [8] G. W. Fabel et al., *Surf. Sci.*, **40** (1973), 571.
- [9] S. Brumbach et al., in *Engineering Problems of Fusion Research (Proc. 6th Symp. San Diego, 1976) San Diego* (1976), 1135.
- [10] V. A. Simonov et al., *Nucl Fusion Supplement Part 1, IAEA, Vienna* (1962), 325.
- [11] H. F. Dylla, *J. Nucl. Mater.*, **93/94** (1980), 61.
- [12] J. Burt et al., in *Plasma-Wall Interactions (Proc.*

- Int. Symp. Jülich 1976), Pergamon Press, Oxford (1977), 457.
- [13] W. Köppendörfer, *J. Nucl. Mater.*, **76/77** (1978), 418.
- [14] R. De, Coninck et al., *J. Nucl. Mater.*, **76/77** (1978), 629.
- [15] H. L. Bay, et al., *J. Appl. Phys.*, **48** (1977), 4722.
- [16] J. Bohdanský et al., *J. Nucl. Mater.*, **76/77** (1978), 163.
- [17] C. W. Kimblin, *J. Appl. Phys.*, **44** (1973), 3074.
- [18] A. A. Alyutto et al., *Sov. Phys.*, **20** (1965), 328.
- [19] G. M. McCracken, *J. Nucl. Mater.*, **93/94** (1980), 3.

表面增强喇曼散射效应的理论模型

张 兵 临

(郑州大学物理系)

表面增强喇曼散射是 Fleischmann-Hendra 等人于 1974 年发现的^[1], 1977 年被 Jeanmaire 和 Van Duyne 等人的实验所证实^[2]. 这一效应比正常喇曼散射增强 10^4-10^6 倍, 这引起了人们极大的兴趣. 为了解释这一效应, 近年来出现近 20 种理论模型^[3-12]. 这些模型均能解释这一效应的一些现象, 但是迄今尚未建立起能解释这一效应的全部现象的统一理论. 本文仅综述几种主要理论模型并作简单讨论.

一、关于理论模型的一般考虑

对于单个分子, 在频率为 ω 的光照下, 呈现正常喇曼效应的微分散射截面由 Kramers-Heisenberg 公式给出^[13]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_f^{\omega_i < \omega} \frac{e^4 \omega (\omega - \omega_f)^3}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 c^4} \times \left| \sum_i \left(\frac{\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{D}_{fi} \mathbf{e} \cdot \mathbf{D}_{il}}{\omega_i - \omega} + \frac{\mathbf{e} \cdot \mathbf{D}_{fi} \mathbf{e}_s \cdot \mathbf{D}_{il}}{\omega_i - \omega_f + \omega} \right) \right|^2$$

其中 l, f, i 脚标分别表示分子处于初态、终态和中间态. ω_i 为中间态跃迁频率, $(\omega - \omega_f)$ 为喇曼散射光频率, \mathbf{e}, \mathbf{e}_s 为人射光和散射光的单位偏振矢量. $\mathbf{D}_{fi}, \mathbf{D}_{il}$ 为电偶极矩阵元. 当入射光频率 ω 等于某一中间态频率 ω_i 时, 将具有大的散射截面, 即所谓共振喇曼效应.

分子吸附于金属表面而呈现喇曼散射增强尽管不同于单个分子的喇曼散射, 但是关于其

增强原因从 Kramers-Heisenberg 公式也可得到某些启发.

目前, 表面增强喇曼效应理论模型的建立一般遵循下列几条途径:

(1) 把吸附分子作为散射中心, 考虑到金属表面和吸附分子之间相互作用对吸附分子加以修正, 从而借助于 Kramers-Heisenberg 公式研究表面增强效应的原因. 或者可以认为, 由于金属和吸附分子之间相互作用所造成的分子电偶极矩增大引起散射截面增大, 或者可认为由于共振效应 ($\omega_i - \omega = 0$) 使散射截面增大.

(2) 把这种增强效应考虑为来自于吸附分子-金属的耦合系统散射中心.

(3) 归因于受调制的金属中自由电子的散射.

不管是哪一个理论模型必须解释包括 10^4 到 10^6 的增强因子在内的如下一些实验结果(或部分实验结果)^[14]:

(1) 表面增强喇曼散射呈现出 10^4-10^6 增强因子;

(2) 对于吸附于银表面的 50 多种分子和离子(有机和无机)观察到了表面增强喇曼效应;

(3) 在铜、金、汞、铂、镍等表面对于几种不同分子也观察到了表面增强喇曼效应;

(4) 金属基质可以是多晶、单晶或蒸发沉积薄膜;