

扰动角关联和角分布技术在金属缺陷研究中的应用

朱 升 云

(中国科学院原子能研究所)

超精细相互作用(HFI)是原子核核矩与核外电磁场的相互作用。通过超精细相互作用研究,能够得到原子核的核矩、自旋和原子核周围电荷分布等信息,而研究金属缺陷是超精细相互作用的一个重要应用。研究超精细相互作用的方法很多,用时间微分扰动角关联(TDPAC)和时间微分扰动角分布(TDPAD)方法研究金属缺陷,就是直接测量作用在杂质原子(探针核)上的超精细相互作用,所以灵敏度高,准确性好,是一种微观的研究方法。杂质原子捕获缺陷,引起作用于它的HFI的变化,在实验中可以观察到不同的HFI图象。缺陷种类、结构和它们在杂质原子周围分布不同,会引起不同的HFI变化。根据测得的HFI,可以确定缺陷种类和结构等静态特性和缺陷活动的动态特性。用核方法研究的金属缺陷中,最常遇到的是粒子轰击等产生的缺陷——空穴和填隙子,当缺陷浓度较高时,它们会复合成双空穴、双填隙子和其它直径可达 100\AA 的缺陷集团。缺陷会导致金属某些物理性质和局部电磁场的变化,从而形成了很多研究缺陷的方法^[1]。这些方法各有特点,彼此补充。例如,在电子照射过的铜电阻率等时退火测量中,发现在阶段 III 空穴和填隙子湮没,电阻率与缺陷积分浓度有关,得不到缺陷活动机制,因而对阶段 III 的解释有二种模型:单填隙子和双填隙子模型。TDPAC 测量肯定了单填隙子模型。

由于杂质原子放射性衰变特性与作用在其上的超精细相互作用有关,因此从杂质原子放射性衰变特性测量,可以了解超精细相互作用变化,获得缺陷信息。在不同晶格结构的金属中,有、无缺陷时杂质原子受到的各种超精细相

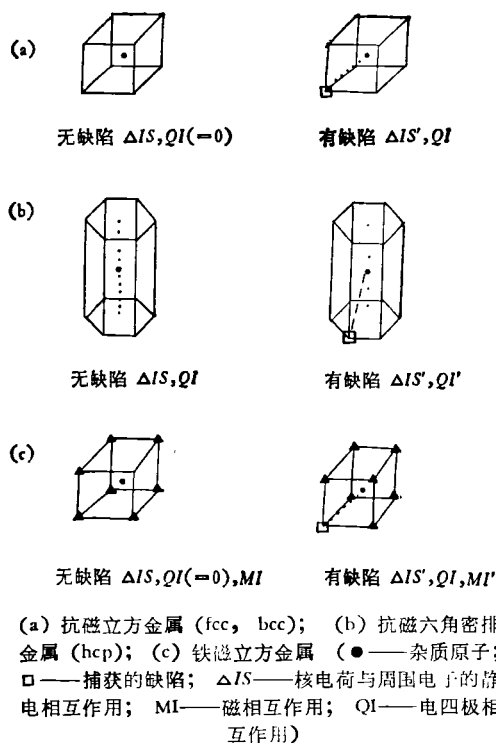


图 1 不同晶格结构金属中,有、无缺陷时杂质原子感受到的超精细相互作用

相互作用如图 1 所示。TDPAC 和 TDPAD 测量可以得到作用在杂质原子上缺陷产生的超精细相互作用强度、对称性和受到缺陷扰动的杂质原子的百分率。前者用于确定缺陷类型,后者研究缺陷迁移和退火等特性。

一、超精细相互作用

超精细相互作用可分为电、磁和电磁联合超精细相互作用。电超精细相互作用(QI)是核四极矩 Q 和电场梯度(EFG)的相互作用,

两者都是张量。电场梯度反映核周围电荷的分布状况。沿电场梯度张量主轴 Z 方向取坐标, 它的各个分量满足

$$V_{xy} = V_{xz} = V_{yz} = 0, \\ |V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|.$$

电超精细相互作用的哈密顿函数为

$$H_q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3I_z - I(I+1) \right. \\ \left. + \frac{\eta}{2} (I_+^2 - I_-^2) \right], \quad (1)$$

式中 $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ 是角动量算符, I 是核自旋, V_{zz} 是电场梯度的主成分, $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ 是电场梯度的轴不对称参数, 通常 $0 \leq \eta \leq 1$. $\eta = 0$ 时, 电场梯度为 Z 轴对称, 这时能级劈裂为

$$E_q = \frac{3M^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \cdot eQV_{zz} \\ = [3M^2 - I(I+1)] \cdot \omega_0 \hbar, \quad (2)$$

式中 M 是磁量子数, ω_0 为角进动基频, 它定义为

$$\omega_0 = \begin{cases} 3\omega_q & 2I = \text{偶数}, \\ 6\omega_q & 2I = \text{奇数}. \end{cases} \quad (3)$$

电超精相互作用强度常用四极相互作用耦合常数 ν_q 表示:

$$\nu_q = \frac{eQV_{zz}}{\hbar} = \begin{cases} \frac{2I(2I-1)}{3\pi} \omega_0 & 2I = \text{偶数}, \\ \frac{I(2I-1)}{3\pi} \omega_0 & 2I = \text{奇数}. \end{cases} \quad (4)$$

$n\omega_0$ 是 M 到 M' 的跃迁频率, $2I$ 为偶数和奇数时, n 分别为 $|M^2 - M'^2|$ 和 $\frac{1}{2}|M^2 - M'^2|$.

磁超精细相互作用 (MI) 是核磁矩和核外磁场 B 的相互作用。在磁超精细相互作用中, 核能级 M 次态劈裂为:

$$E_m(M+1) - E_m(M) = \hbar\omega_L, \quad (5)$$

式中 $\omega_L = -g\mu_N B/\hbar$ 是拉莫尔进动频率, g 是核 g 因子, μ_N 是核磁子。在磁性物质中, 缺陷引起局部磁场变化, 因此测量磁超精细相互作用, 可以确定缺陷。TDPAC 和 TDPAD 都是通过测量跃迁频率 ω_0 和 ω_L 来研究作用在

杂质原子上的超精细相互作用。

杂质原子同时受到电场和磁场的作用 (电磁联合相互作用), 这时哈密顿量是两者之和。在磁性物质中, 缺陷往往同时引起局部磁场和电场的变化, 杂质原子受到电磁联合扰动。如果缺陷引起实验上难以直接测量的极微弱的电超精细相互作用, 则可采用外加强磁场的电磁联合相互作用方法来测量^[2]。

二、TDPAC 和 TDPAD 实验测量

TDPAC 和 TDPAD 方法具有分辨率好、灵敏度高和能给出缺陷静态和动态特性等信息的特点。所以金属缺陷超精细相互作用研究常采用这二种方法。

1. TDPAC 测量

我们用 $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ 杂质原子来说明 TDPAC 测量原理。利用核反应反冲注入、离子注入、合金和扩散可将 ^{111}In 掺杂到金属中。 ^{111}In 的半衰期是 2.8 天, 它通过电子俘获退激到 ^{111}Cd 的 $I = 7/2$ 态, 释放 γ_1 , 跃迁到寿命 $\tau = 122\text{ns}$ 和自旋 $I = 5/2$ 的中间态, 然后释放 γ_2 跃迁到基态。 γ_2 相对 γ_1 是各向异性的。在某固定方向记录 γ_1 、 γ_2 的角关联函数为

$$W(\theta) = 1 + \sum_{k=2,4,\dots} A_k P_k(\cos\theta), \quad (6)$$

式中 A_k 是各向异性 (角分布) 系数, θ 是 γ_1 与 γ_2 之间的夹角, P_k 是勒让德多项式。在寿命 τ 内, 中间态受到超精细相互作用扰动, 导致角关联时间变化。多晶样品中扰动角关联函数为

$$W(\theta, t) = 1 + \sum_{k=2,4,\dots} A_k G_k(t) P_k(\cos\theta), \quad (7)$$

式中 $G_k(t)$ 是扰动因子, 它决定了扰动角关联的时间变化。在磁超精细相互作用和电超精细相互作用中, $k=2$ 的项是主要的, $k=4$ 以上的项可忽略。这样, 它们的扰动因子分别为

$$G_2(t)_{\text{MI}} = \cos(2\omega_L t), \quad (8.1)$$

$$G_2(t)_{\text{OI}} = \sum_n S_{2n} \cos(n\omega_0 t). \quad (8.2)$$

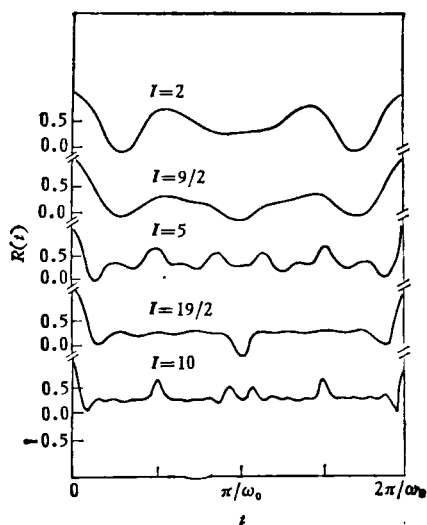


图2 多晶样品扰动因子 $G_2(t)$

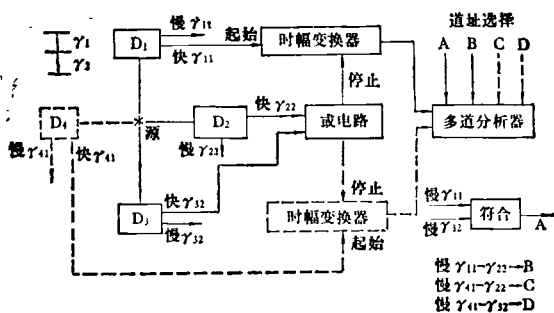


图3 简化四探测器和三探测器(去掉图中虚线部分)自旋转动测量实验方块图

E. Dafni 等^[3]计算和表列了 I 从 $\frac{1}{2}$ 到 20 的 S_{2n} 系数。图 2 画出 $I = 2, 9/2, 5, 19/2$ 和 10 的 $G_2(t)_{QI}$ 。单晶样品还需考虑晶轴方向, 所以分析变得复杂了, 但是可得到 EFG 取向。

实验中为了增强时间调制图象 (图 4 和图 5), 在较短的测量时间内获得好的统计性, 一般都作自旋转动测量。用二个相位差 90° 的探测器同时记录 r_2 (图 3)。在作 MI 测量时, 二个探测器相对 r_1 对称置于 $\pm 45^\circ$ 或 $\pm 135^\circ$; 在 QI 测量中, 置于 90° 和 180° 。探测器记录的延迟 r_2 时间谱为

$$I(\theta, t) = I_0 W(\theta, t) e^{-t/\tau}. \quad (9)$$

两个探测器的时间谱形成 $R(t)$ 函数(自旋转动谱)。 $R(t)$ 函数定义为二个探测器计数差与和

之比:

$$R(t) = \frac{I(\theta_1, t) - I(\theta_2, t)}{I(\theta_1, t) + I(\theta_2, t)}, \quad (10)$$

式中 $I(\theta, t)$ 是归一化以后的探测器净计数。图 4 和图 5 分别画出 MI 和 QI 测量的探测器时间谱和 $R(t)$ 谱。比起探测器直接记录的时间谱, 在 $R(t)$ 谱上可以看到明显增强的时间调制图象。

为了改善微分线性等, 常用四个探测器系统测量 QI (图 3)^[4]。探测器 1 和 4 记录 r_1 , 探测器 2 和 3 记录 r_2 , 这样同时得到二组 90° 和 180° 谱。相应的 $R(t)$ 函数为

$$R(t) = \{ [I_{12}(90^\circ, t) I_{43}(90^\circ, t)]^{1/2} - [I_{13}(180^\circ, t) \cdot I_{42}(180^\circ, t)]^{1/2} \} / \{ [I_{12}(90^\circ, t) I_{43}(90^\circ, t)]^{1/2} + [I_{13}(180^\circ, t) \cdot I_{42}(180^\circ, t)]^{1/2} \}. \quad (11)$$

若用更多的电子学仪器, 则同时可得到四组 90° 和 180° 谱。也可以采用三个探测器测量 (图 3, 去掉虚线部分), 将探测器 1 先后转动 90° (分别位于图 3 中探测器 1 和 4 位置), 或将探测器 2 和 3 换位作二次测量, 这就是转动三探头系统^[5], 效果与四探测器系统一样, 但是测量时间增加一倍。为了提高探测效率和作很低计数率测量, 现在有用八个探测器同时记录 56 组谱的谱仪。

最小二乘法用解析式拟合实验测量的 $R(t)$ 函数, 这样可以获得有关的超精细相互作用参数 ω_L , ω_0 和 A_1 等。经简单计算, MI 和 QI 的 $R(t)$ 解析式分别为

$$R(t)_{MI} \doteq \frac{3A_1}{4 + A_1} \cos(2\omega_L t - \phi), \quad (12)$$

$$R(t)_{QI} \doteq \frac{3A_2 G_2(t)}{4 + A_2 G_2(t)}, \quad (13)$$

式中 ϕ 是相角。杂质原子实际上感受多种扰动, 所以 (8.1) 和 (8.2) 式应改写为

$$G_2(t)_{MI} = f_0 + \sum_i f_i e^{-\alpha_i t} \cos(2\omega_i t), \quad (14)$$

表 1 缺陷超精细相互作用参数和缺陷结构

金属	ν_q (MHz)	η	ω_L (Mrad/s)	EFG 方向 $\langle hkl \rangle$	退火温度 (K)	阶段	缺陷结构
Ni (fcc)			39.9	-	300-600	III	三空穴
	54	0.2	40	$\langle 111 \rangle$	280-820	V	双空穴
Zn (hcp)	70	0.1		-	140-220	III	双或单空穴
Nb (bcc)	88	0		$\langle 111 \rangle$	200-350	III	单空穴
	105	0.65		-	270-400	III	双空穴
Pb (fcc)	28	1		-	<180	II	填隙子集团
Cu (fcc)	116	0		$\langle 110 \rangle$	200-300	III	单空穴
	181	0		-	180-320	III	空穴集团
	52	0		$\langle 111 \rangle$	350-750	V	平面空穴环
	47	0		$\langle 100 \rangle$	40-70	I	混合哑铃
	19	1		-	40-70	I	填隙子

$$G_i(t)_{QI} = \sum_n S_{zn} \left[f_0 + \sum_i f_i e^{-n\sigma_i t} \times \cos(n\omega_i^i t) \right], \quad (15)$$

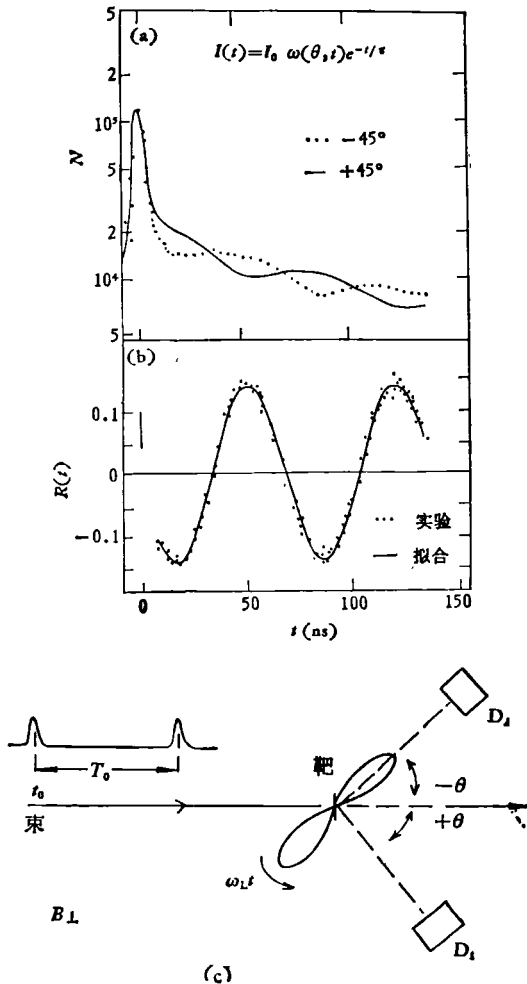
式中 f_0 是未扰动杂质原子百分率, f_i 是受到频率为 ω_i^0 或 ω_i^i 扰动的百分率, σ_i 是频率的分布宽度。

从金属缺陷的 TDPAC 研究可以得到: (1) 杂质-缺陷超精细相互作用参数 $\omega_i^0(\nu_i^0)$ 或 ω_i^i , 它们是识别缺陷的判据, 由它们还可以导出电场梯度 V_{zz} 和磁场 B ; (2) 研究缺陷动态特性的 f_0 和 f_i ; (3) 电场梯度的方向和对称性。为了获得更多的信息和更系统, 仔细地研究缺陷, 需作 $\omega_i^0, \omega_i^i, f_0$ 和 f_i 的温度变化测量。温度范围从液氩或液氮到金属熔化温度。文献 [1] 系统列出杂质原子 $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$, $^{100}\text{Pd}/^{100}\text{Rh}$ 和 $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$ 在各种金属中的缺陷超精细相互作用参数、缺陷类型和结构。表 1 列出 $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ 在 Ni, Zn, Nb, Pb 和 Cu 中的部分结果。

TDPAC 方法已对周期表中 40 多种金属的缺陷进行了研究。在立方金属中, 杂质原子只受到缺陷超精细相互作用, 所以研究缺陷一般都采用立方金属。可用于 TDPAC 研究的杂质原子是很有限的几种, 现在实验中一般都用 $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ 。目前, 理论上尚不能计算缺陷超精细相互作用参数, 只能由测量的参数获得缺陷信息。文献 [6,7] 对 fcc 金属中缺陷的捕获和捕获的缺陷特性作了系统研究, 并按 QI 频率对空穴缺陷作了分类。缺陷的 TDPAC 研究是微观的, 所以能成功地解释了许多有争议的实验结果。它证实了阶段 III 的单空穴迁移, 从而肯定了单填隙子模型。它发现, 在有些金属中杂质原子既捕获空穴又捕获填隙子。它解释了, 在较金属原子大的杂质原子只捕获空穴, 反之只捕获填隙子的假设上所不能解释的很多实验问题。现在缺陷的 TDPAC 研究已从纯金属扩展到合金, 从裸缺陷到气体缀饰的缺陷。

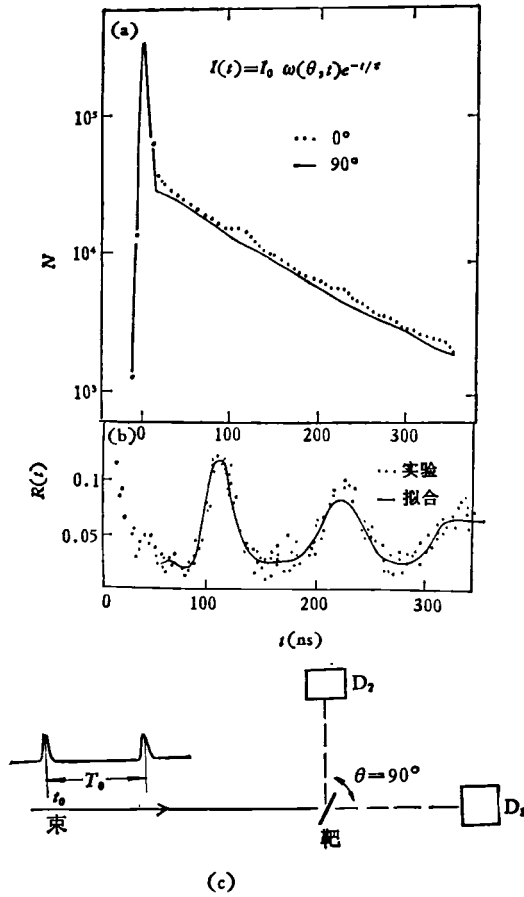
2. TDPAD 测量

与 TDPAC 不同,在 TDPAD 实验中,核反应直接产生具有一定核排列的同质异能态(相当于 TDPAC 的 ^{111}Cd 中间态),并反冲到待研究金属中。由于大的反冲能量,这些同质异能态既作为杂质原子又产生缺陷。同质异能态释放的 γ 射线在有、无扰动时的角分布分别与(7)和(6)式相同,不过这时角度 θ 是探测器和核反应入射束之间的夹角。TDPAD 是用加速器脉冲束做的在束实验(图 4 和图 5)。在束脉冲 t_0 时,核反应产生一定核排列的同质异能态,并反冲到金属中产生缺陷。在无束时间 T_0 ,测量核态退激 γ 射线,观察缺陷。实验测量也是



(a) 探测器时间谱; (b) $R(t)$ 谱; (c) 简化实验装置图(图中 N 为道计数, t 为延迟时间)

图 4 磁相互作用(MI)的 TDPAD 测量



(a) 探测器时间谱; (b) $R(t)$ 谱; (c) 简化实验装置图(图中 N 为道计数, t 为延迟时间)

图 5 电四极相互作用(QI)的 TDPAD 测量

采用自旋转动测量(图 4 和图 5)。在 MI 测量时,二个探测器对称放在与束成 $\pm 45^\circ$ 或 $\pm 135^\circ$ 处,外磁场方向垂直于入射束-探测器平面。也可用一个探测器测量,但这时需要改变磁场方向,作二次测量。QI 测量中,二个探测器分别放在与束成 0° 和 90° 处。与 TDPAC 相仿,也按(10)式形成 $R(t)$ 函数,用(12)或(13)式最小二乘法拟合,得到超精细相互作用参数。图 4 和图 5 分别画出原始时间谱和拟合的 $R(t)$ 谱。

E. Dafni 等通过外加强磁场,用电磁联合相互作用方法测量了 PoPb 系统中辐射损伤(缺陷)引起的微弱的 QI^[3]。实验方法与 MI 相同。MI 和 QI 是二个相互竞争的过程。电磁联合相互作用测量要满足强磁弱电条件:拉莫尔进动

频率 ω_L 必须远大于平均 QI 频率, 即 $\omega_L \gg I\omega_q$, 否则观察不到拉莫尔进动。这时杂质原子同时受到外加磁场和微弱的电场梯度作用, γ 射线角分布为

$$W(\theta, t) = 1 + \sum_{k_1, k_2, N} B_{k_1 k_2}^{NN} E_{k_1 k_2}^{NN}(I\omega_q t) \times \cos[N(\theta - \omega_L t)], \quad (16)$$

式中系数 B 与核排列(各向异性)和探测器立体角有关, $K_{\max} = 4$, 只有 B_{22}^{22} 和 B_{44}^{44} 是主要的。 E 是包络函数^[3], 它与 MI 无关, 只与 QI 有关。强磁弱电相互作用的自转动谱是随时间阻尼的拉莫尔进动谱(图 6), 阻尼包络线由 E 决定。这时 $R(t)$ 的解析式为

$$R(t) = [B_{22}^{22} E_{22}^{22}(I\omega_q t) + B_{44}^{44} E_{44}^{44}(I\omega_q t)] \cos(2\omega_L t + \phi), \quad (17)$$

式中 $B_{22}^{22} = 3a_2/(4 + a_2)$, $B_{44}^{44} = -\left(\frac{15}{6}\right)^{1/2} \frac{A_4}{A_2}$ 。 B_{22}^{22} , a_2 是经探测器立体角和时间分辨率修正的初始核排列, A 是(6)式的角分布系数, 相角 ϕ 是由探测器角度、磁场引起的束弯曲和 t_0 时刻的实验测定等决定。由(17)式最小二乘法拟合实验 $R(t)$ 可以获得 a_2 , ω_q , ω_L 和 ϕ 。在立方金属中, 捕获缺陷的杂质原子受到缺陷 EFG 作用。杂质原子受到强 EFG 扰动时, 其核排列会迅速丢失; 受到弱 EFG 作用时, 丢失部分核排列; 未受扰动的, 其核排列保持不变, 于是观察到幅度阻尼的拉莫尔进动, 阻尼的强弱由四极相互作用

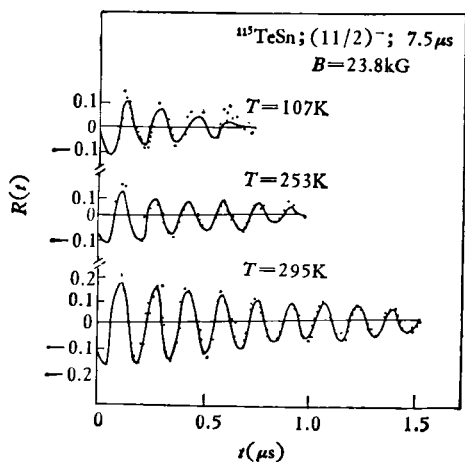


图 6 $^{113}\text{TeSn}$ 的电磁联合相互作用 TDPAD 谱

用强弱决定。核排列是温度相关的, 杂质原子在低温时受到较强的 EFG 作用, 较多的核排列丢失; 随着温度升高, 缺陷远离杂质原子, 捕获的缺陷也能离开杂质原子, 杂质原子受到的 EFG 作用逐渐变弱, 较多的核排列保存下来, 未受扰动的核的百分率增加(图 7, $^{69}\text{GeCu}$)。

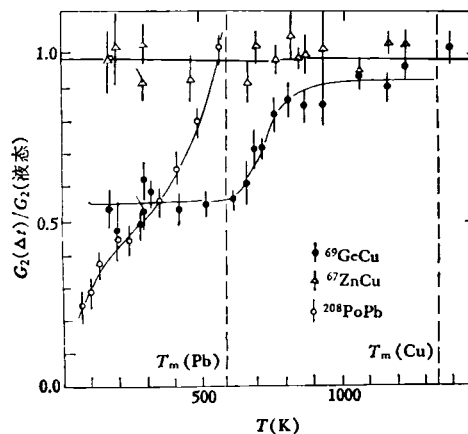


图 7 核排列的温度变化

迄今, 用 TDPAD 已对 20 多种金属辐射损伤产生的缺陷作了研究。对 Al, Cu, Pd, Ag, Pb 和 Ta 等立方金属中的缺陷已经作了系统研究, 测量了核排列丢失与基质金属、杂质原子、杂质浓度的关系。对 Zn, Cd, In, Sn 和 Bi 等非立方金属和铁磁性立方金属 Fe 中的缺陷也作了较全面的研究, 并仔细地研究了缺陷温度效应。图 7 画出了温度变化的三种基本情况: (1) 具有明显的退火阶段 ($^{69}\text{GeCu}$), 即从某温度起, 杂质原子不受任何扰动, 核排列全部保留下来; (2) 缓慢退火 ($^{208}\text{PoPb}$), 即杂质原子受到几种具有不同迁移能的缺陷 EFG 作用, 核排列随温度缓慢增加, 直到熔化温度 (T_m), 核排列才全部保留下来; (3) 杂质原子在任何温度都没有受到缺陷扰动 ($^{67}\text{ZnCu}$)。G. Schatz 等^[8] 通过核排列温度变化的测量, 导出缺陷迁移能, 从而确定缺陷种类和结构。

TDPAC 方法受到可用杂质原子的限制。串列加速器等重离子脉冲加速器能产生大量的可用同质异能态, 所以 TDPAD 方法已经更广泛 (下转第 91 页)