

材料中 He 深度分布演化的 Monte Carlo 模拟研究*

周宇璐¹⁾²⁾ 李仁顺¹⁾ 张宝玲¹⁾ 邓爱红²⁾ 侯 氢^{1)†}

1) (四川大学原子核科学技术研究所, 辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064)

2) (四川大学应用物理系, 成都 610064)

(2010 年 7 月 6 日收到; 2010 年 10 月 9 日收到修改稿)

基于 He 泡生长的迁移-合并机理, 用 Monte Carlo 方法模拟了对材料进行等温退火过程中 He 深度分布的演化, 探讨了不同参数对这一演化的影响. 研究表明: 材料中 He 泡的初始浓度和尺寸将影响 He 深度分布的变化, 而退火温度则对演化速率起重要作用但对最终的 He 深度分布影响较小; 随着反应的进行, 整个系统的演化是逐渐趋缓的.

关键词: He, 深度分布, Monte Carlo 模拟

PACS: 07.05.Tp, 61.72.sh

1. 引言

He 在材料中的行为一直是核能技术领域关注的重要问题. 材料中 He 引入的方式有多种, 如储氚材料中氚的聚变产生³He, 核反应堆中的中子辐照诱发(n, α)反应造成 He 的累积, 磁约束聚变堆托卡马克装置的第一壁会不断受到逃离等离子区的 α 粒子轰击等. He 在材料中的溶解度很低, 在晶格中能通过多种方式发生迁移扩散, 倾向于与空位结合形成 He-空位团簇, 并逐步演化为 He 泡. 当 He 泡进一步长大, 它的存在将对材料局部甚至整体的性能产生影响, 并可能引发安全性问题.

关于材料中 He 泡的长大机理, 一般认为是多种机理共同作用的结果, 而在不太高的温度下, 迁移-合并机理占主导^[1,2]. 迁移-合并机理认为: He 泡通过体扩散、表面扩散、蒸气输运等方式以整体形式在基体中发生迁移, 迁移速率与 He 泡大小、温度等参数密切相关, 当两个 He 泡相遇时合并成一个大的 He 泡.

目前用于计算材料中 He 行为的方法有很多^[3-10], 其中 Monte Carlo 方法由于其所能描述的时空尺度较大, 也被广泛用于这一领域的研究. 基于 He 泡生长的迁移-合并机理, Evans^[7] 用 Monte Carlo 方法对含 He 的铜样品进行等温退火过程中 He 泡

的演化进行了模拟研究, 计算结果验证了实验中^[11] 所观察到的超大 He 泡的出现, 其半径可能是 He 泡平均半径的几十倍甚至上百倍. 郑晖^[8] 用 Monte Carlo 方法模拟 He 泡在 Pd 中的生长, 并对实验数据进行反演计算, 得到 He 泡半径与迁移速率的关系.

在实验方面, 热解析法是研究材料中 He 行为的重要方法之一. 其手段是通过对样品进行加热, 记录系统中气体的释放速率. 一般在热解析谱中可以观察到若干个释放峰. 目前关于它们的解释大都基于化学脱附模型, 即认为是不同状态下的 He 解离引起的^[12-14]. 然而, 热解析法是一种间接的测量方法, 脱附模型仅是一种唯象的数学描述, 并不是对真实物理过程的描述. 李仁顺等^[15] 通过解析计算发现, 仅在 He 的随机扩散机理下, He 在材料中初始深度分布的不同也可能使热解析谱中出现若干个释放峰, 说明对释放峰的解释存在多种可能.

基于 He 泡生长的迁移-合并机理, 我们建立了一套用于模拟材料中 He 行为的 Monte Carlo 程序, 并用其对等温退火过程中 He 泡的演化进行了模拟计算. 由于 He 的深度分布是实验上较关注的物理参数之一, 并可通过增强质子背散射谱、前向反冲谱等实验方法对其进行直接测量, 因此本研究重点讨论了 He 深度分布这一参量的演化情况. 通过模拟发现, He 泡浓度、He 泡半径等因素都会对 He 深度分布的演化产生影响. 这些结论对热解析谱等实

* 国家自然科学基金(批准号:10775101, 10775102)和国家国际热核聚变实验反应堆计划专项(批准号:2009GB106004)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: qhou@scu.edu.cn

验结果的分析也具有指导意义.

2. 模拟方法

假设材料基体是厚度为 h_0 的薄膜,模拟盒子尺寸为 $a_0 \times a_0 \times h_0$,在深度方向(h_0 方向)采用非周期性边界条件,其他方向采用周期性边界条件.初始 He 泡数为 N_0 ,平均半径为 r_0 ,He 泡沿深度方向上按一定分布随机放置.He 泡状态是满足理想气体状态方程的球体,且泡内气压与表面张力达到平衡.因此 He 泡半径 r 与泡中气体原子数 n 满足^[16]

$$r^2 = (3k_B T / (8\pi\gamma))n, \quad (1)$$

其中 k_B 是 Boltzmann 常数, T 是绝对温度, γ 是表面自由能.

He 泡在基体中能通过体扩散、表面扩散和蒸气输运 3 种方式发生迁移,其中占主导的是表面扩散^[17,18],即基体原子沿 He 泡表面移动引起 He 泡的整体运动.He 泡的扩散系数 D_b 与表面扩散系数 D_s 的关系满足

$$D_b = 3\Omega^{1/3} D_s / 2\pi r^4, \quad (2)$$

其中 Ω 是基体原子的体积. D_s 的表达式为

$$D_s = D_0 \exp(-E_s / (k_B T)), \quad (3)$$

式中 D_0 是表面扩散系数的前系数, E_s 是表面扩散激活能.需要指出的是,由于 D_s, D_0, E_s 这些参数并无直接准确的实验测量和计算方法,在本文的模拟中, D_s 取 Willert 等^[19]由实验计算得到的 973 K 下 He 泡在 Cu 中表面扩散系数的均值 $8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, E_s 取 1eV,并由此得到 D_0 . 这些参数的取值在数量级上与大部分文献保持一致,从而保证计算结果在定性分析上的正确性.

考虑各向同性的材料,在三维的情况下,经过时间步长 δ_t 后 He 泡的位置改变量 l ,方向随机选择,且有

$$l = \sqrt{6D_b \delta_t}. \quad (4)$$

由(2)式可知扩散系数与 He 泡半径之间存在依赖关系,从而造成不同的 He 泡经相同的时间 δ_t 后的位置改变量 l 不同,因此需要对每个 He 泡的 l 进行分别计算.

经过时间步长 δ_t 后,需要判断是否有 He 泡发生合并.判断标准是当两个 He 泡的质心距小于其半径之和时,认为它们不可逆地合并成一个大的 He 泡,大 He 泡中的原子数取合并前两个 He 泡的原子数之和,半径按(1)式计算,质心取合并前两个 He 泡的重心

处. δ_t 的选取应该足够小以保证绝大多数合并事件都被计算在内,经过验证时间步长应满足关系^[20] $\delta_t < 1/(50D_{b\max} C_b^{2/3})$,式中 C_b 是当前 He 泡浓度,由于 $D_b \propto 1/r^4$, $D_{b\max}$ 是当前最小 He 泡的扩散系数.在每个 δ_t 内,还要判断是否有 He 泡已经迁移至表面发生释放,He 泡释放后不再参与之后的运动.

随着时间的演化,模拟盒子中的总 He 泡数会由于合并而减少.为了保证样本的统计性,我们参考了 Evans^[7]的扩充盒子技术,即当总 He 泡数小于初始值的 1/4 时,将盒子在非深度方向上复制相同的 4 个,此时模拟空间中的 He 泡浓度不变,而体积变为原来的 4 倍,从而保证总 He 泡数基本不变.

在系统演化的每个时间步长 δ_t 中,要判断某一 He 泡能否与其他泡发生合并,需遍历系统中所有的 He 泡.而对于两个相距很远的 He 泡,它们在“较长一段时间”(可能是几十个甚至上百个 δ_t)的迁移过程中相遇的概率是极其微小以致可以忽略的,若每个 δ_t 都要判断是否合并,将耗费大量的计算时间.因此我们引入分子动力学中的邻居列表的概念:对某一 He 泡,判定只有在某截断半径范围内的 He 泡为其邻居,判断合并的发生只需顺序查找其邻居即可.经过一段时间演化后,He 泡间的相对位置发生改变,这时需更新邻居列表.引入邻居列表后,计算时间得以大大缩短.

3. 模拟结果

基于以上模型,我们对等温退火过程中 He 泡的演化进行了 Monte Carlo 模拟.模拟盒子的大小为 $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm}$,初始 He 泡浓度沿深度方向呈高斯分布,这主要与实验中通过离子注入法引入 He 所形成的分布类似.由于重点考察退火过程中 He 深度分布的变化特征,因此需尽量减少其他因素(主要是 He 的释放)对该分布的影响,因此 He 泡初始分布区域距自由表面较远,高斯分布的峰值深度为 500 nm,通过验证 5000 s 后通过表面释放的 He 不超过总数的 2%,由此可认为 He 的释放对 He 分布变化的影响很小.

模拟中以初始 He 泡数 $N_0 = 10000$ 、初始 He 泡半径 $r_0 = 0.35 \text{ nm}$ 、退火温度 $T = 973 \text{ K}$ 的条件作为参照,通过改变模拟参数 N_0, r_0 和 T ,以研究这些参量对 He 深度分布变化的影响.需要说明的是,虽然我们的模拟不针对某一特定的实验,但模拟条件的设定在数量级上与大部分实验保持一致,而相关物

理参数取经验值.

3.1. 初始 He 泡浓度对 He 深度分布的影响

实验中通过离子注入法将 He 引入材料后,离子能量和注量、晶格缺陷等因素将会使材料中产生不同的 He 分布,所形成 He 泡的浓度和大小也不尽相同,此处我们首先考察 He 泡浓度对 He 分布变化的影响.在模拟条件中,初始 He 泡半径 $r_0 = 0.35$ nm,在 973 K 下等温退火 5000 s,初始 He 泡数 N_0 分别取 10000, 21000 和 30000,对应着不同的 He 泡浓度,峰值处相应的 He 浓度约为 3.0×10^{20} , 6.5×10^{20} , $9.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. 图 1 展示了 He 浓度 C_{He} 随深度 d 变化的情况.

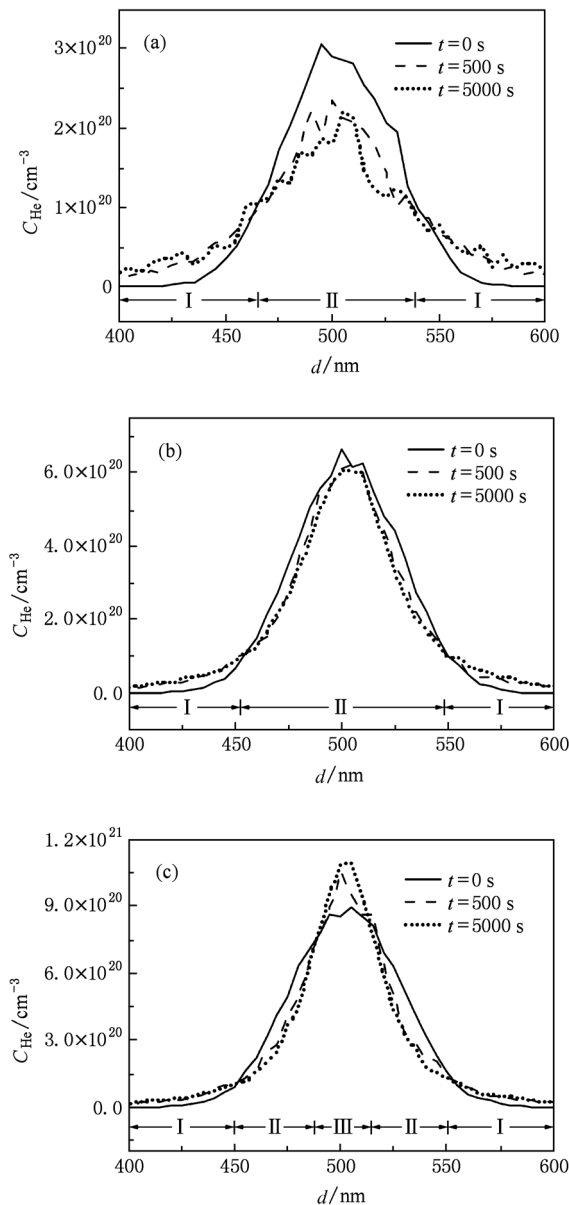


图 1 当 N_0 取不同值, $r_0 = 0.35$ nm, $T = 973$ K 时, He 深度分布随时间的演化 (a) $N_0 = 10000$, (b) $N_0 = 21000$, (c) $N_0 = 30000$

首先,根据图 1 中 He 深度分布随退火时间的变化特征,我们可将材料按深度大致划分为区域 I、区域 II 和区域 III (仅图 1(c)), 初始 He 浓度由低到高的排列次序为区域 I、区域 II、区域 III. 可以看出,当 $N_0 = 10000$ 时(图 1(a)),在整个演化过程中 He 分布的宽化十分明显,表现为区域 II 中的 He 浓度不断减小,经过 5000 s 后峰值处的 He 浓度已较初始时下降了 29%,而区域 I 中的 He 浓度则保持上升. 当 N_0 增大至 21000 时(图 1(b)),可看到 He 分布变化已经很小,区域 II 的 He 浓度仅有微小下降,区域 I 中 He 浓度的上升也较图 1(a) 趋缓. 而当 $N_0 = 30000$ 时(图 1(c)),He 分布的变化又变得明显,但表现为区域 I 上升、区域 II 下降、区域 III 上升,5000 s 后峰值处的 He 浓度较初始时上升了 22%.

由以上模拟结果可知,材料中 He 泡浓度的大小将影响 He 深度分布的变化. 为了更好地分析以上结果,我们作出系统经 5000 s 演化后 He 泡平均半径 R_{AV} 的深度分布,如图 2 所示. 从图 2 可看到,该参数呈高斯分布的形态,随初始泡浓度 N_0 的增大,区域 I 的 He 泡半径差别不大,而区域 II 中 He 泡半径增大明显. 下面就结合这一参数来分析图 1 中 He 分布变化的原因.

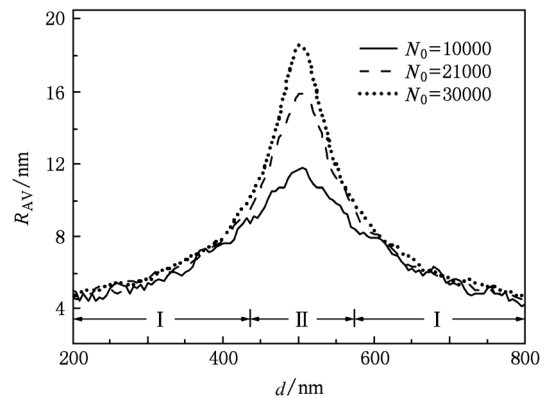
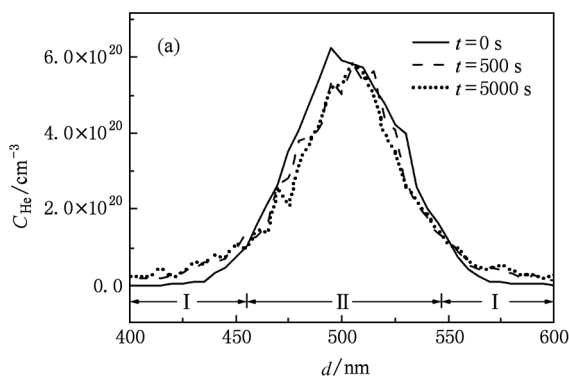


图 2 当 N_0 取不同值, $r_0 = 0.35$ nm, $T = 973$ K 时,系统演化 5000 s 后 He 泡平均半径的深度分布

当初始 He 泡浓度较小时(图 1(a)),He 泡在本层中发生合并的概率不高,且合并生成的 He 泡不会太大,由于 He 深度分布的变化由 He 泡在各层间的扩散作用决定,在浓度梯度的影响下,整体表现为不断有 He 泡由区域 II 扩散至区域 I. 当初始 He 泡浓度增大至一定值时(图 1(b)),观察图 2 可知,与区域 I 相比,区域 II 中已形成较大的 He 泡.

由(2)式可知 He 泡的扩散系数与其半径的 4 次方成反比,因此 He 泡扩散系数 $D_{bII} > D_{bIII}$,且区域 II 中 He 泡浓度较大使得反应更易在本层中进行,这些因素均不利于区域 II 中的 He 泡扩散出来. 同时值得注意的是,由于 $r_I < r_{II}$,则每个 He 泡中所含原子数 $n_I < n_{II}$,说明从区域 II 扩散出的每个 He 泡将携带更多的 He 原子. 单位时间内由区域 II 中扩散出去的 He 泡数不多,但每个泡所包含的 He 原子较多;扩散进入区域 II 的 He 泡数较多,但每个泡所包含的 He 原子较少. 当满足一定条件时,二者平衡使得单位时间内进出区域 II 的总 He 原子数相等,从而 He 分布基本保持不变. 当初始 He 泡浓度进一步增大(图 1(c)),峰值附近区域 III 中的 He 泡已相当大, D_{bIII} 极小以致可认为 He 泡基本不动,而区域 II 中相对小的 He 泡不断扩散至区域 III,同时也由于浓度梯度扩散至区域 I,因而浓度变化整体表现为区域 I 上升、区域 II 下降、区域 III 上升.

由以上所述可知,He 泡浓度是决定 He 深度分布变化的因素之一. 当 He 泡浓度较小时,峰值附近 He 浓度下降;He 泡浓度增大,可能出现 He 分布不变;当 He 泡浓度增大到一定值时,峰值区域 He 浓度上升,而该区域附近则浓度下降. 在系统演化的过程中,各区域中生成的 He 泡大小和浓度差异是 He 分布变化的关键.



其次,我们从图 1 中还可观察到,无论初始 He 泡浓度如何选取,He 深度分布的演化总是在逐渐趋缓的,即在前 500 s 变化明显,在之后的时间里变化相对小. 这主要是由于随着反应的进行,材料中 He 泡半径增大,使得扩散系数减小,而由我们的可视化软件也可直接追踪观察到 500 s 后 He 泡的位置基本保持不变,从而使得 He 深度分布的变化逐渐趋缓.

3.2. 初始 He 泡半径对 He 深度分布的影响

下面我们讨论初始 He 泡半径对 He 深度分布变化的影响. 在图 1(a) 的模拟条件中,我们改变初始 He 泡半径 r_0 的取值,即由 0.35 nm 增大至 0.5 和 0.6 nm,其他模拟条件不变. 图 3 展示了改变 r_0 后的模拟结果. 综合图 1(a) 和图 3 可以看到,He 泡半径对材料中 He 深度分布变化的影响与 He 泡浓度的影响相似,随着初始 He 泡半径的增大,高斯分布峰值处的 He 浓度逐渐呈现下降-不变-升高的过程,而这一现象的出现并不难解释. He 泡的半径和浓度这两个因素决定了材料中 He 泡的初始构型,二者对系统演化的共同作用在于它们会直接影响材料中尤其是峰值附近区域 He 泡的碰撞概率,从而形成大小不同的 He 泡,并在各层 He 泡浓度差异的共同影响下使得峰值及其附近区域 He 浓度发生变化.

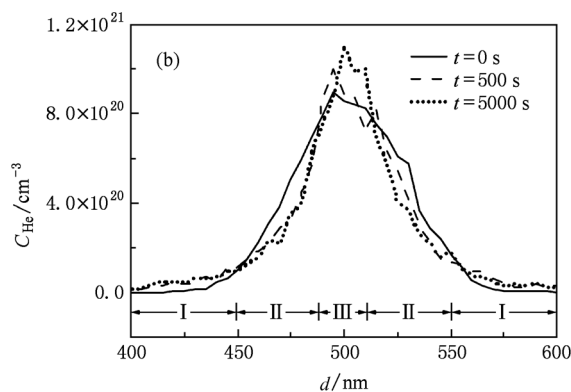


图 3 对 $N_0 = 10000$, $T = 973$ K, r_0 取不同值时,He 深度分布随时间的演化 (a) $r_0 = 0.50$ nm, (b) $r_0 = 0.60$ nm

3.3. 退火温度对 He 深度分布的影响

以上得出材料中 He 泡的初始构型将明显影响 He 分布的变化,那么作为实验中的另一重要参量的退火温度 T 是否也具有同样作用呢? 我们模拟了 $N_0 = 10000$, $r_0 = 0.35$ nm, 退火温度 T 分别取 773, 973 和 1173 K 情况下的演化. 需要指出的是,在以

上模拟条件中,He 泡的初始构型即 N_0, r_0 相同,但由(1)式可知每个泡中所含原子数 $n_0 \propto \frac{1}{T}$,表明在低温时同样半径的 He 泡中将含有更多的 He 原子. 因而温度的差异会造成初始 He 浓度不同,如果此时依然计算 He 浓度这一参量将不具备可比性. 这里我们将 He 浓度与温度的乘积 $C_{He}T$ 作为观察对象,如此可以直接对比不同温度下 He 深度分布的演化.

模拟结果如图 4 所示,从图中可看到系统在 773 K 下退火 4100 s、在 973 K 下退火 190 s 以及在 1173 K 下退火 30 s 后得到的深度分布信息及 He 泡半径分布几乎相同. 这一现象说明,在 He 泡初始构型相同的情况下,退火温度仅影响系统演化的速率,并不影响系统演化的整体趋势. 这是由于初始构型相同使得 He 泡间合并概率相同. 由(1)式知,

半径为 r_1 和 r_2 的两个 He 泡合并后形成新 He 泡的半径 r' 为

$$r' = (r_1^2 + r_2^2)^{1/2}, \quad (5)$$

说明 He 泡半径的变化与温度无关,如此便可保证 He 泡分布在不同退火温度下的演化趋势相同. 不同之处在于演化的速率,He 泡在高温下扩散系数更大,使得系统演化得更快.

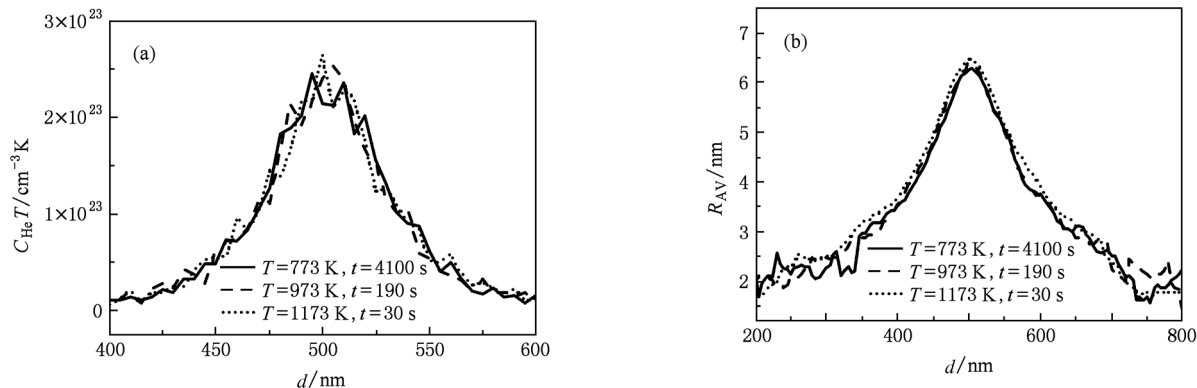


图 4 对 $N_0 = 10000$, $r_0 = 0.35$ nm, 在不同温度 T 下演化一定时间后 $C_{\text{He}}T$ 和 He 泡半径的深度分布 (a) $C_{\text{He}}T$ 的深度分布, (b) He 泡平均半径的深度分布

4. 讨 论

通过以上计算,我们得到材料中 He 泡的构型(即浓度和大小)及退火温度对 He 深度分布演化的影响. 虽然我们模拟的是 He 深度分布的信息,但可以预期这些结果对 He 泡在材料中整体分布的演化同样具有指导意义,如体材料中不同区域的 He 泡构型差异将造成 He 分布的不同变化等.

本文的研究工作对实验也具有一定指导意义. 以上所有的模拟条件与实验值在数量级上是一致的,如图 1(b) 中的初始条件 $r_0 = 0.35$ nm, $N_0 = 21000$, $T = 973$ K, 峰值处对应的 He 浓度约为 $6.5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, 以基底是 Cu 为例,则对应的 He 原子所占比例是 0.66%, 这些条件都是实验上可以实现的. 通过模拟发现 He 的深度分布不随时间变化,说明通过 He 泡自身的扩散这一方式到达表面释放的 He 很少,当对这一条件的样品进行热解析实验时,如果在加热的过程中仍能观察到释放峰的出现,说明有 He 原子或很小的 He 原子团簇从大 He 泡中解离出来,再通过快速扩散释放. 后一过程可通过随机

扩散理论描述^[15]. 如何将本文的模拟与随机扩散理论结合来获得有关 He 解离的信息(如解离能等),我们将在以后的工作中加以研究.

5. 结 论

基于 He 泡生长的迁移-合并机理,本文通过 Monte Carlo 方法模拟了等温退火过程中材料中 He 深度分布的演化,得到材料中 He 泡浓度高和半径大的区域更有利于保持甚至升高该处的 He 浓度,而高的退火温度有利于材料中 He 泡演化的快速进行. 随着反应的进行,He 深度分布的演化逐渐趋缓. 这些结果对热解析等实验的分析也具有一定的指导意义.

本文主要考虑的是迁移-合并机理下 He 泡的演化,实际上 He 泡的生长主要通过两种方式:迁移-合并和 Ostwald 熟化. 但一般认为,在不太高的温度下,迁移-合并占主导^[1,2],而熟化机理主要在高温下起作用. 本文的模拟条件中温度均不太高,由此可认为迁移-合并机理对 He 泡的生长影响较大. 而关于高温范围内 Ostwald 熟化对 He 泡生长的影响,将在今后的工作中讨论.

- [1] Luklinska Z H, von Bradsky G, Goodhew P J 1985 *J. Nucl. Mater.* **135** 206
- [2] Carsughi F, Kesternich W, Schwahn D, Ullmaier H, Schroeder H 1992 *J. Nucl. Mater.* **191—194** 1284
- [3] Wang J, Hou Q, Sun T Y, Long X G, Wu X C, Luo S Z 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 093510
- [4] Chen M, Wang J, Hou Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1149 (in Chinese) [陈敏、汪俊、侯氢 2009 物理学报 **58** 1149]
- [5] Wang J, Hou Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6408 (in Chinese) [汪俊、侯氢 2009 物理学报 **58** 6408]
- [6] Schwartz A J, Wall M A, Zocco T G, Wolfer W G 2005 *Philos. Mag.* **85** 479
- [7] Evans J H 2004 *J. Nucl. Mater.* **334** 40
- [8] Zheng H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 389 (in Chinese) [郑晖 2007 物理学报 **56** 389]
- [9] Hou Q, Zhou Y L, Wang J, Deng A H 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 084901
- [10] Sharafat S, Takahashi A, Nagasawa K, Ghoniem N 2009 *J. Nucl. Mater.* **389** 203
- [11] Galindo R E, van Veen A, Evans J H, Schut H, de Hosson J T M 2004 *Nucl. Instrum. Meth. B* **217** 262
- [12] Vedenev A I, Lobanov V N, Starovoitova S V 1996 *J. Nucl. Mater.* **233—237** 1189
- [13] Oliviero E, Beaufort M F, Barbot J F, van Veen A, Fedorov A V 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 231
- [14] Ono K, Arakawa K, Shibasaki H, Kurata H, Nakamichi I, Yoshida N 2004 *J. Nucl. Mater.* **329—333** 933
- [15] Li R S, Zhou Y L, Zhang B L, Deng A H, Hou Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 046604 (in Chinese) [李仁顺、周宇璐、张宝玲、邓爱红、侯氢 2011 物理学报 **60** 517 046604]
- [16] Gruber E E 1967 *J. Appl. Phys.* **38** 243
- [17] Nichols F A 1969 *J. Nucl. Mater.* **30** 143
- [18] Evans J H, van Veen A, Finnis M W 1989 *J. Nucl. Mater.* **168** 19
- [19] Willert L E, Shewmon P G 1970 *Metall. Trans.* **1** 2217
- [20] Zhou Y L, Hou Q, Wang J, Deng A H 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 090202

Monte Carlo simulations of the evolution of helium depth distribution in materials *

Zhou Yu-Lu¹⁾²⁾ Li Ren-Shun¹⁾ Zhang Bao-Ling¹⁾ Deng Ai-Hong²⁾ Hou Qing^{1)†}

1) (Key Laboratory for Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

2) (Department of Applied Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(Received 6 July 2010; revised manuscript received 9 October 2010)

Abstract

Based on the migration-coalescence mechanism for helium bubble growth in a material, the evolution of helium depth distribution during annealing is simulated by the Monte Carlo method. The factors that influence the evolution are studied. The results show that the initial concentration and radius of the helium bubble can affect the evolution of He depth distribution, while the annealing temperature has influence only on the evolution rate but little on the final depth distribution of helium. It is also shown that the evolution of the system turns to slow down gradually with the annealing time going.

Keywords: helium, depth distribution, Monte Carlo, simulation

PACS: 07.05.Tp, 61.72.sh

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10775101, 10775102) and the National Magnetic Confinement Fusion Program for the International Thermonuclear Experimental Reactor of China (Grant No. 2009GB106004).

† Corresponding author. E-mail: qhou@scu.edu.cn