

电子束辐照下的注氘铝的结构变化

李杰 高进 万发荣

The change of microstructure in deuterium-implanted aluminum under electron irradiation

Li Jie Gao Jin Wan Fa-Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 026102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.026102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.026102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I2>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高功率脉冲电子束辐照 SiO₂ 的光学和激光损伤性能

Optical properties and laser damage performance of SiO₂ irradiated by high-power pulsed electron beam

物理学报.2014, 63(24): 246103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.246103>

稀土 La 对 bcc-Fe 中 Cu 扩散行为影响的第一性原理研究

First-principles study of the effect of lanthanum on the Cu diffusion mechanism in bcc-Fe

物理学报.2014, 63(24): 248101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248101>

拉伸试验测试金属韧性的不确定性: 中温脆性和应变速率脆性

Measurement uncertainty of metallic ductility in tensile tests: intermediate temperature embrittlement and strain rate embrittlement

物理学报.2014, 63(22): 228101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.228101>

不同加载条件下位错和溶质原子交互作用的数值模拟

Simulations of the interactions between dislocations and solute atoms in different loading conditions

物理学报.2014, 63(22): 228102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.228102>

基于镍-63 硅基辐伏能量转换结构初探

Investigation of a energy conversion silicon chip based on ⁶³Ni radio-voltaic effect

物理学报.2012, 61(17): 176101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.176101>

电子束辐照下的注氘铝的结构变化*

李杰 高进 万发荣†

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

(2015年7月9日收到; 2015年10月14日收到修改稿)

利用离子加速器在室温下对纯铝注入氘离子或氢离子, 然后在透射电镜中对注氘铝或注氢铝中的气泡进行电子束辐照, 发现在电子束辐照下气泡会长大、破裂. 随着气泡的变化, 选区电子衍射花样中出现了表示多晶存在的衍射环. 这表明电子束辐照气泡时, 发生某种放热现象, 从而使附近的铝先熔化后再凝固, 由单晶变为多晶.

关键词: 氘气泡, 铝, 电子束辐照, 微观结构

PACS: 61.80.Fe, 81.05.Bx, 68.37.Lp, 61.80.-x

DOI: 10.7498/aps.65.026102

1 引言

铝中氢及其同位素在辐照下出现的一些特殊现象, 曾引起人们的特别关注. 以前为了避免中子辐照产生的装置放射性, 曾设想采用铝和铝合金为核装置的主要结构材料. 当时为了研究铝与等离子体的相互作用, 而将氢同位素注入到铝中. Kamada等在上述研究基础上, 利用踪迹探测器 CR-39, 在氘离子注入后的铝中观察到了由于 200 或 400 kV 的电子束轰击所产生的高速粒子. 该实验发现不仅在氘-氘 (D-D) 之间, 而且在质子-质子 (p-p) 之间, 如果满足某种条件, 就有可能出现核聚变反应. 这一现象的特点在于, 考虑到入射电子束的能量与氘原子或氢原子碰撞过程中的能量迁移, 这些核反应不是电子束的反跳所引起的 D-D 或 p-p 之间的直接碰撞所造成的^[1].

Kinoshita 等在对注有氘离子的纯铝进行透射电镜观察时, 发现在电子束辐照的瞬间, 氘气泡表面的固态铝发生熔化. 当熔化铝再次凝固时, 则形成了多晶. 而对注氢铝进行实验时, 虽然注氢同样能在纯铝中形成隧道状氢气泡结构, 但不会观察到

电子束辐照引起的上述多晶化现象. 该论文作者认为是氘原子在电子束辐照下发生了氘-氘核聚变反应^[2-5].

确认上述实验的真伪性, 具有重要的意义. 但是, 人们多关注的是氘气泡或氢气泡的结构^[6,7], 而氘气泡在电子束辐照下出现的这种放热现象的再现性, 一直没有得到上述论文作者之外的人们的确认.

另一方面, 声致发光 (sonoluminescence) 的研究长期以来也吸引着许多人. 该实验由于涉及的是透明液体中的气泡的发光现象, 易于观察, 但其机理依然不很明确^[8-12]. 受此实验现象的启发, 人们有理由认为, 固体材料中可能也存在类似的“气泡发光”现象, 只是由于固体材料的不透明性而不为我们所知. 因此, 铝中氘气泡在电子束辐照下发生的奇特现象, 值得进一步深入研究.

2 实验方法

试样采用纯度为 99.999%、厚度为 0.1 mm 的纯铝片. 将其冲成直径为 3 mm 的圆片, 再利用电解双喷仪 (电解液为 75% 的甲醇和 25% 的硝酸) 制

* 国家自然科学基金 (批准号: 59971010) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20010008003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wanfr@mater.ustb.edu.cn

备成透射电镜用薄膜样品. 利用离子加速器, 对透射电镜用薄膜样品进行氢离子或氘离子注入. 离子注入时的加速电压为 30 kV, 注入剂量为 $(4-5) \times 10^{17}$ 离子/cm², 注入温度为室温. 利用 SRIM (stopping and range of ions in matter) 程序计算了氢离子或氘离子在铝样品中的分布. 发现加速电压为 30 kV 的氢离子或氘离子在铝中的注入深度分布的峰值分别约为 300 和 380 nm. 而这个深度处于 200 kV 透射电镜能够观察的厚度范围(纯铝样品大概为 500 nm 左右)之内. 离子注入后的样品放入液氮内保存, 以减少由于氢或氘扩散而引起样品内的氢、氘逃逸. 采用加速电压 200 kV 的透射电镜, 对离子注入后的样品进行室温下的电子束辐照, 同时进行原位观察.

3 实验结果和讨论

图 1 表示对注氘样品进行电子束辐照时的结构变化. 辐照时电子束的束斑为正常观察时的扩

展状态, 束斑尺寸约为 800 nm. 图 1(a) 为电子束辐照时间为 0 min 的结构, 即经过氘离子注入后在样品中形成的微观结构. 从图 1(a) 可以看出, 氘离子注入后, 在纯铝样品中产生了大量的小气泡. 随着电子束辐照时间增加, 小尺寸的氘气泡逐渐聚集成大泡, 进而发生大泡破碎. 与此同时, 从电子束辐照前(图 1(f)) 和辐照 30 min 后(图 1(g)) 的选区电子衍射花样中可以看出, 电子束的辐照导致形成了多晶衍射环. 从这一现象可以推测, 利用电子束对氘气泡进行辐照时, 由于某种原因, 发生了放热反应. 这些放热反应不仅使原来单个分离的氘气泡发生结合、破裂等一系列变化, 而且使氘气泡附近的部分单晶铝发生熔化, 而后重新凝固, 从而形成了多晶铝. 为了分析多晶电子衍射环与明场像中斑点状区域的对应关系, 进行了暗场像观察实验. 从图 2 可以看出, 利用衍射环得到的暗场像(图 2(b)) 中的明亮衬度像与明场像(图 2(a)) 中的黑色衬度像存在着对应关系. 也就是说明场像中的这些黑色衬度像对应着电子束辐照时形成的多晶颗粒.

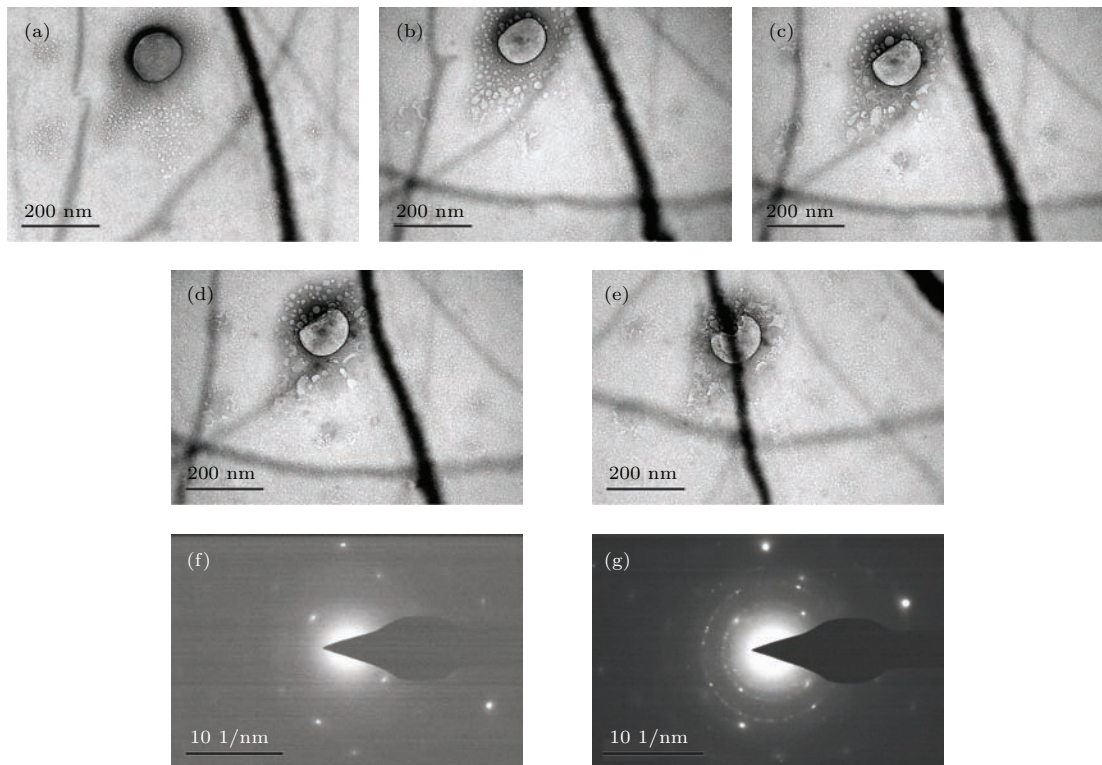


图 1 注氘铝在扩展大束斑电子束不同时间辐照下的微观结构变化与选区电子衍射花样变化 (a) 0 min; (b) 10 min; (c) 15 min; (d) 20 min; (e) 30 min; (f) 0 min; (g) 30 min

Fig. 1. Changes of microstructure and selected-area electron diffraction pattern in deuterium-implanted aluminum under irradiation of electron beam of an extended large spot irradiation time: (a) 0 min; (b) 10 min; (c) 15 min; (d) 20 min; (e) 30 min; (f) 0 min; (g) 30 min.

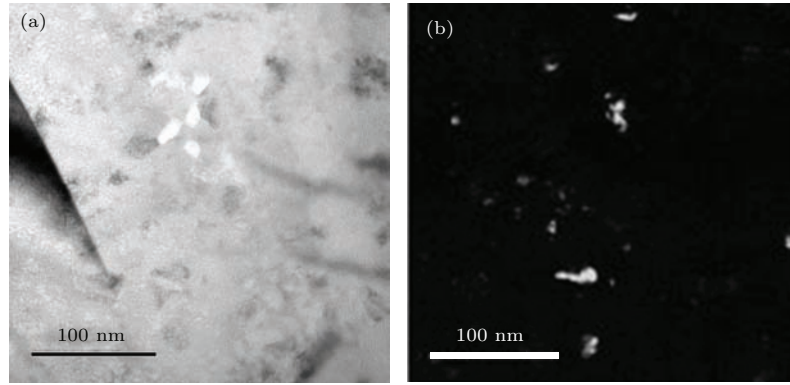


图2 (a) 是斑点状区域的明场像; (b) 是利用选区电子衍射环形成的暗场像
 Fig. 2. Bright-field image (a) of deuterium-implanted and electron irradiated aluminum, and its dark-field image (b) formed by a electron diffraction ring.

与注氘铝一样, 对于注氢铝也进行了类似的电子束辐照实验. 从图3中可以看出, 氢泡的形态在电子束辐照下也会变化, 而且对比电子束辐照前后的选区电子衍射花样, 也可发现电子束辐照导致形成了多晶环. 与注氘铝中观察到的现象基本一致.

在文献[5]中, 电子束辐照引起的铝的多晶化现象只会出现在注氘铝中, 而不会出现在注氢铝中, 而本实验则表明, 无论是注氘铝或注氢铝, 都会

出现这一现象.

文献[5]认为这种多晶化现象产生的原因是在电子束的辐照下, 氘气泡内的氘原子发生了氘-氘核聚变反应, 该聚变反应产生的热量使得氘气泡附近的单晶铝发生熔化, 然后冷却凝固成多晶. 由于本实验在注氢样品中也同样观察到这一多晶化现象, 从而表明这一现象与氘-氘核聚变可能没有关系.

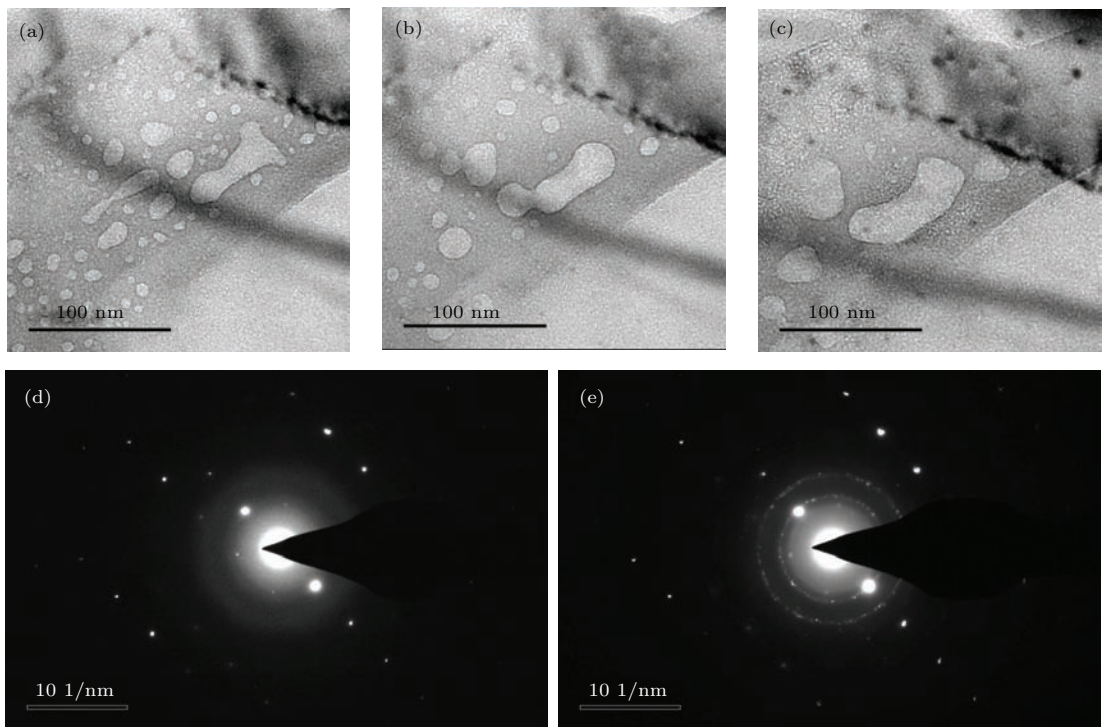


图3 注氢铝在扩展大束斑电子束不同时间辐照下的微观结构变化与选区电子衍射花样变化 (a) 5 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 0 min; (e) 30 min

Fig. 3. Changes of microstructure and selected-area electron diffraction pattern in hydrogen-implanted aluminum under irradiation of electron beam of an extended large spot irradiation time: (a) 5 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 0 min; (e) 30 min.

文献[5]中的 photo. 4表明, 注氙铝样品在室温放置 24 h 以上时, 所注入的氙气会逸出样品, 从而不再能观察到电子束辐照下的多晶化现象. 然而, 出现这种情况的原因也可能是由于该注氙铝中的氙由于离子注入过程中产生的高温已经大部分逃逸的缘故. 从该图中可以观察到晶向清晰的空洞(void), 说明氙离子注入时的样品温度曾达到了形成空洞所需的较高温度. 有报道说, 铝的最大辐照肿胀温度, 即空洞形成最多的温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ [13] 或更低[14]. 当注入离子束流值较高时, 样品温度有可能达到这个数值.

本实验与文献[5]的一个较大的区别在于, 本实验所引起的多晶化现象, 需要经历几十分钟的较长时间的电子束辐照才能出现, 而文献[5]所报道的多晶化现象则几乎是在电子束辐照的瞬间(几十秒)即可观察到. 本课题组由于此前将重点放在这一电子束辐照瞬间的实验观察上, 因此很长时间一直未能够观察到这种电子束辐照引起的多晶化现象[15]. 另外, 文献[5]认为注氙铝中形成的隧道结构, 是电子束辐照引起铝多晶化的必要条件, 而注氙量较低时在铝中只能形成单个的氙气泡[3]. 然而, 本研究结果表明, 即使没有隧道结构, 也可观察到电子束辐照引起的多晶化现象.

值得注意的是, 这种多晶化现象在只有离子辐

照的情况下不会出现. 例如, 图 1(a), (f) 的照片表示的是氙离子注入之后、电子束辐照之前的状态, 此时没有观察到多晶衍射环. 样品此前已经承受了近 10 h 的氙离子注入. 在此氙离子注入过程中, 在纯铝中不断形成氙气泡, 但后注入的氙离子对之前形成的氙气泡的辐照效应却不会在该纯铝样品中引起多晶化现象.

然而, 这种电子束辐照引起的铝的多晶化, 是否只是电子束的加热现象, 即是否在没有注入氙或氢的情况下也会发生呢?

图 4 是未注入氙或氢的纯铝在扩展大束斑电子束辐照下的变化. 从该图可以看出, 即使长达 40 min 的电子束辐照也不会出现多晶化. 这说明该多晶化现象并不是电子束的加热效应引起的, 而确实与所注入的氙或氢有关. 从该图中还可以看出, 在电子束辐照下, 样品中形成了许多位错环. 这些位错环是电子束辐照产生的间隙原子点缺陷聚集而成的. 从此现象可知, 200 kV 的电子束辐照足以在铝中产生辐照点缺陷. 根据这一辐照缺陷的形成条件, 可以推算出纯铝产生辐照点缺陷的初级撞击能量 E_d 约为 12 eV. 同时, 本实验在 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 三个入射方向均观察到了这种位错环缺陷. 电子束辐照时产生的点缺陷间隙原子注入到氙气泡中, 有可能对其之后的变化产生影响.

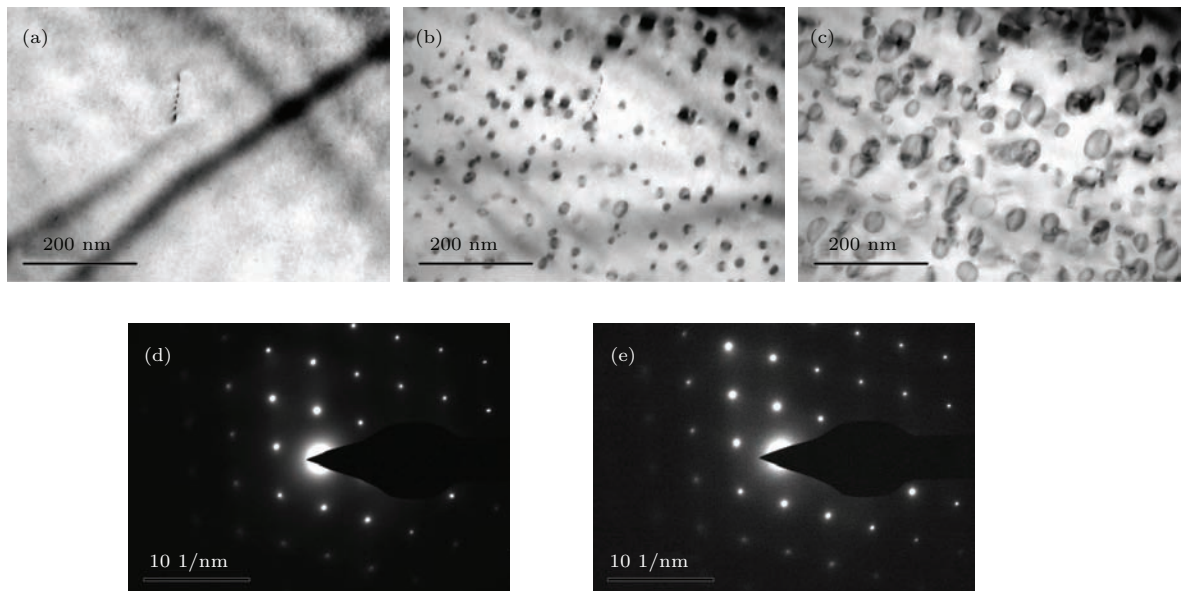


图 4 未经离子注入的纯铝在扩展大束斑电子束不同时间辐照下的微观结构变化与选区电子衍射花样变化 (a) 0 min; (b) 10 min; (c) 30 min; (d) 0 min; (e) 30 min

Fig. 4. Changes of microstructure and selected-area electron diffraction pattern in aluminum without ion implantation under irradiation of electron beam of an extended large spot irradiation time: (a) 0 min; (b) 10 min; (c) 30 min; (d) 0 min; (e) 30 min.

为了证明这种铝多晶化现象与电子束的加热效应无关, 将透射电镜的电子束的束斑会聚成尺寸约为 20 nm 的小束斑, 以增强入射的电子束流强度. 图 5 表示对于没有注入氩离子或氢离子的纯铝

进行高强度的会聚电子束辐照的结果. 从图 5(b) 看出, 会聚电子束击穿纯铝样品, 形成了一个直径约为 20 nm 的小洞. 即使如此, 从与其对应的选区电子衍射花样中, 也没有发现多晶衍射环.

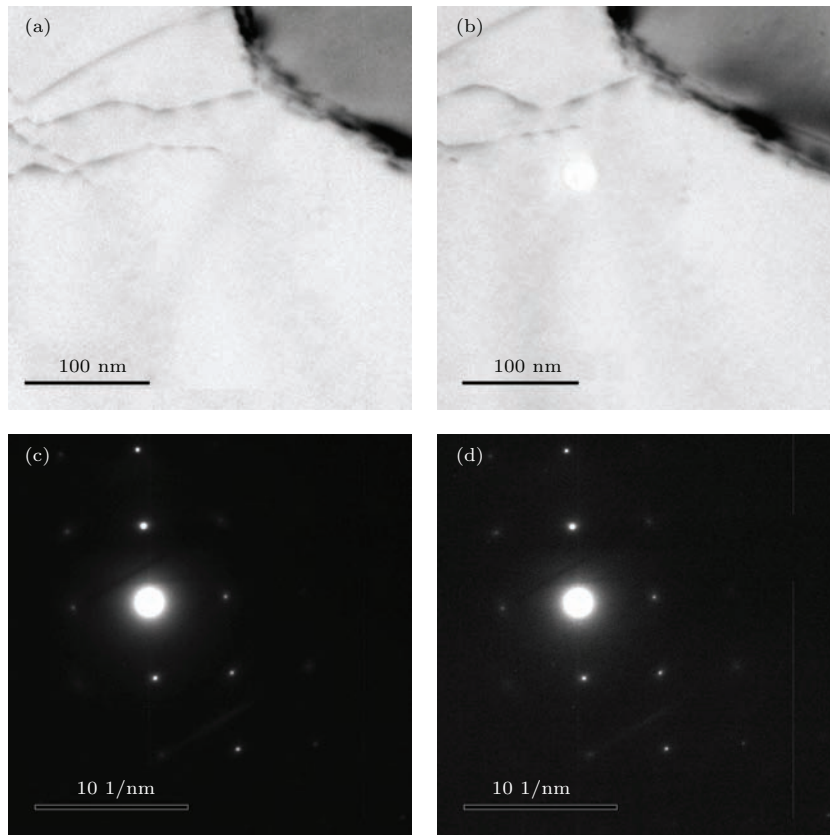


图 5 未经离子注入的纯铝在会聚小束斑电子束不同时间辐照下的微观结构变化与选区电子衍射花样变化 (a), (c) 0 min; (b), (d) 1 min

Fig. 5. Changes of microstructure and selected-area electron diffraction pattern in aluminum without ion implantation under irradiation of electron beam of a condensed small spot irradiation time: (a), (c) 0 min; (b), (d) 1 min.

如果对注氩样品进行高强度的会聚小束斑电子束的辐照, 在观察到多晶化现象的同时, 也可观察到电子束击穿样品后形成的小孔(图 6).

注氩铝或注氢铝在透射电镜中的电子束辐照下出现的这种放热现象, 是什么原因引起的? 如果是某种核反应, 是否会伴随 X 射线的释放? 曾有预言, 在氢气或氩气的此类反应中, 有可能会放出能量为 25 keV 的 X 射线^[16]. 本研究利用透射电镜的能谱装置, 在电子束辐照引起的多晶化过程中, 对 X 射线进行了探测. 除了铝样品的特征 X 射线之外, 没有发现其他明显的 X 射线信号.

由此看来, 铝中氩气泡或氢气泡在电子束辐照下出现的放热现象, 与液体中的声致发光现象有某种类之处. 由于本实验在透射电镜中进行, 不透

明的金属材料在透射电镜的观察下变得“透明”, 此时入射电子束的作用类似声致发光实验中的声波. 可以想像的机理之一是, 电子束对氩气泡或氢气泡辐照时, 诱发气泡内的气体成为等离子体, 气泡壁铝原子受到等离子体的溅射后再次沉积时则形成多晶结构. 另外, 高能量的等离子体在熄灭时释放出的能量导致周围铝熔化后重新凝固, 形成多晶结构.

今后的研究需要进一步明确氩气泡或氢气泡在电子束辐照下出现放热现象的各种实验条件(例如注氩量或注氢量、与电子束的加速电压的关系等), 探寻其他气体元素(如氦)注入铝后的情况, 进而扩展到铝以外的其他材料.

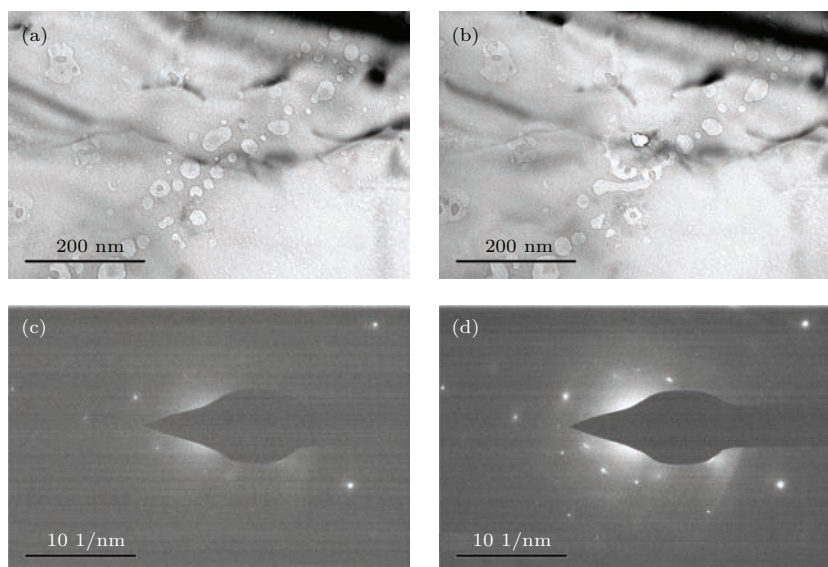


图6 注氘铝在会聚小束斑电子束不同时间辐照下的微观结构变化与选区电子衍射花样变化 (a), (c) 0 min; (b), (d) 2 min

Fig. 6. Changes of microstructure and selected-area electron diffraction pattern in deuterium-implanted aluminum under irradiation of electron beam of a condensed small spot irradiation time: (a), (c) 0 min; (b), (d) 2 min.

当然, 继续寻找电子束辐照下氘气泡或氢气泡出现放热时可能伴随产生的其他信号(如X射线等), 仍然是解明该实验机理的关键。

4 结 论

利用离子加速器在室温条件下对纯铝注入氘离子, 然后在透射电镜中对注氘铝进行电子束辐照, 发现随着电子束辐照, 注氘铝中氘泡会发生长大、破裂, 与此同时, 原来单晶的铝晶粒中会出现多晶颗粒, 在选区电子衍射花样中, 可以观察到与此多晶化相对应的多晶环。

不仅注氘铝在电子束辐照后会出现多晶化, 注氢铝中也同样可以观察到这种电子束辐照引起的多晶化现象, 这表明注氘不是产生这种多晶化现象的必要条件。

对于未注入氘离子或氢离子的铝进行电子束辐照时, 则不会出现多晶化现象。

电子束辐照注氘铝所出现的多晶化现象可能与铝中的气泡在电子束辐照下发生某种放热, 使周围的铝先熔化, 再凝固结晶的过程有关。目前透射电镜的能谱装置尚未检测出可能伴随多晶化出现的特殊X射线信号。

参考文献

- [1] Kamada K, Sagara A, Kinoshita H, Takahashi H 1988 *Scr. Metall.* **22** 1281
- [2] Kamada K 1992 *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** L1287
- [3] Kamada K 1989 *J. Nucl. Mater.* **169** 141
- [4] Kinoshita H, Takahashi H 1992 *Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ.* **162** 109
- [5] Kamada K, Kinoshita H, Takahashi H, Kakihana H 1996 *J. At. Energy Soc. Jpn.* **2** 143
- [6] Buckley C E, Birnbaum H K, Lin J S, Spooner S, Bellmann D, Staron P, Udovic T J, Hollar E 2001 *J. Appl. Crystallogr.* **34** 119
- [7] Bhattacharyya S R, Chini T K, Basn D 1997 *J. Mater. Sci. Lett.* **16** 577
- [8] Putterman S J 1995 *Sci. Am.* **272** 46
- [9] Chen Q D, Wang L 2005 *Phys. Lett. A* **339** 110
- [10] Chen Q D, Fu M L, Ai X C, Zhang J P, Wang L 2004 *Phys. Rev. E* **70** 047301
- [11] Zhang W J, An Y 2015 *Chin. Phys. B* **24** 047802
- [12] An Y, Zhang W J 2012 *Chin. Phys. B* **21** 017806
- [13] Ghoniem N M, Kulcinski G M 1979 *Radiat. Eff.* **41** 81
- [14] Linderoth S, Rajainmaki H, Nieminen R M 1987 *Phys. Rev. B* **35** 5524
- [15] Xiao X 2009 *M. S. Thesis* (Beijing: University of Science and Technology Beijing) (in Chinese) [肖鑫 2009 硕士学位论文(北京: 北京科技大学)]
- [16] Lu R B 2010 *The Collection by Lu Runbao* (ShenYang: LiaoHai Press) p190 (in Chinese) [鲁润宝 2010 鲁润宝文集(沈阳: 辽海出版社) 第190页]

The change of microstructure in deuterium-implanted aluminum under electron irradiation*

Li Jie Gao Jin Wan Fa-Rong[†]

(Department of Material Physics and Chemistry, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 9 July 2015; revised manuscript received 14 October 2015)

Abstract

As known for a long time, bubbles in liquid would emit light under ultrasonic waves. This experiment, called sonoluminescence, has attracted many people to research on it, but its mechanism is not yet clear. It is reasonable to think that similar phenomenon involving bubbles may happen in solid materials, but its opacity prevents researchers to detect such a kind of phenomenon. This paper investigates the change of gas bubbles by transmission electron microscope (TEM), being able to overcome the difficulty of opacity of materials. Thin film samples of pure aluminum are prepared for TEM experiment by jet chemical polishing. The samples are implanted first by deuterium or hydrogen at room temperature using ion accelerator, followed by electron irradiation under 200 kV TEM. Gas bubbles will form in aluminum after ion implantation, and then grow into larger ones or be collapsed under electron irradiation. Electron diffraction rings of polycrystals appear together with the change of gas bubbles. This kind of diffraction rings of polycrystals could be observed both in deuterium-implanted and hydrogen-implanted aluminum, but would never be found in the case of electron irradiation on the aluminum without implantation of hydrogen or deuterium. The polycrystals of aluminum are not due to the heating effect of electron beam, even electron beam could make a hole in the film sample finally. For the sample of aluminum containing no hydrogen or deuterium, only dislocation loops can be observed during electron irradiation. It may be that a kind of heat emission occurs when the gas bubbles are irradiated by electron beams, but the heat emission would not be due to deuterium fusion reaction because the electron beam-induced polycrystals occur not only in deuterium case, but also in hydrogen case, indicating that the implanted deuterium is not the necessary condition for heat emission. In addition, the energy dispersive spectrometer in TEM is used to detect the possible unique X-ray signals, but none of any special peak below 40 keV in the X-ray spectrum can be found. The plasmation of gas in the bubbles under electron beam irradiation is used to try to explain the mechanism of such heat emission.

Keywords: deuterium bubbles, aluminum, electron irradiation, microstructure

PACS: 61.80.Fe, 81.05.Bx, 68.37.Lp, 61.80.-x

DOI: 10.7498/aps.65.026102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59971010) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20010008003).

[†] Corresponding author. E-mail: wanfr@mater.ustb.edu.cn