

惰性气体在固体中的扩散和释放理论*

夏日源 谭春雨 梁文康 孙秀芳

(山东大学物理系) (山东大学计算机科学系)

1986年2月21日收到

提 要

本文给出了一个描述在各种固体材料中离子注入的惰性气体的扩散和从表面释放的模型。在这个模型中,同时考虑了各种缺陷和辐照损伤与惰性气体原子的相互作用,根据这个模型,给出了一组描写惰性气体原子的扩散方程,并给出了这组方程的解析解。与实验测量比较表明,这个模型能很好地描写惰性气体从固体表面释放的特性。用最小二乘法将理论释放曲线拟合于实验释放曲线,从而给出一个确定各种陷阱中心的激活能和归一化浓度的方法。

一、引 言

惰性气体在固体材料中的行为,特别在金属中的行为是一个十分重要的研究课题。惰性气体原子的存在,即使在其浓度很低的情况下,也往往会引起材料性质发生大的变化^[1]。例如缀饰在金属晶粒间界的氢气泡能引起材料脆化,引起材料表层起泡剥落等一系列的问题。因此,这个课题是热核聚变和裂变反应堆技术和核废物储存技术领域都十分关心的。而惰性气体在材料中扩散和从表面释放的研究是该课题中重要的一个方面^[2]。

除了在核技术研究中的重要作用外,惰性气体离子在固体器件和材料中的应用也相当广泛。例如低能重惰性气体离子广泛地用于材料的溅射、材料的刻蚀减薄和表面清洁等技术中,离子束混合技术和固体的非晶化研究往往要用惰性气体离子轰击,因此研究惰性气体与固体材料相互作用也是这些技术领域中关心的问题。

早在六十年代中期 Kelly 等人提出了一个固体中离子注入的惰性气体的扩散理论^[3]。他们指出,受离子轰击的固体中惰性气体的运动可以成为有广泛应用价值的固体探查手段。在他们的理论中把缺陷与惰性气体原子的相互作用称为“弱”俘获作用。由于弱俘获作用在数学处理上是相当困难的,所以在他们的理论中,只给出了不存在任何陷阱中心的情况下真正体扩散的解,以及只存在永久性强俘获中心情况下的解。然而从杂质-缺陷相互作用的角度看,研究弱陷阱中心的作用是很重要的课题。事实上正是弱陷阱中心的作用,才使得惰性气体在材料中有着十分复杂的扩散和释放行为。本文提出了处理弱陷阱

* 中国科学院科学基金资助的课题。

中心和强陷阱中心同时存在情况下统一的扩散理论。理论与实验相结合,能够确定固体中各种缺陷与惰性气体原子相互作用的俘获激活能和缺陷中心的数量。

二、扩散理论和扩散方程的解

用离子注入的方法,向固体材料中引入惰性气体原子是研究固体中惰性气体行为的重要方法之一^[2,3]。通过控制离子注入的能量、剂量等条件,可以得到各种辐照损伤水平,从而可以研究各种辐照损伤对原子扩散的影响。

在我们的模型中,假定注入的惰性气体原子可分成三种类型。一类是处于稀薄固溶体热力学平衡位置上的惰性气体原子,例如处于替位的位置或处于间隙位置。这些原子扩散激活能是确定的,是惰性气体原子在该材料中自由体扩散的激活能。其原子浓度以 C 表示。第二类是处于弱陷阱中心上的惰性气体原子,而弱陷阱中心的类型是不同的。它们可以是离子辐照形成的多空位、自间隙和缺陷团或者惰性气体原子形成的小气泡或含气小空洞等,也可以是晶粒间界和位错等缺陷。弱陷阱中心上俘获的惰性气体原子有各自的激活能 ΔE_i , 它们在热退火的过程中随着缺陷的退火,以热激活方式从这些弱陷阱中心上逃逸出来,成为自由扩散的杂质原子,其积分浓度用 N 表示;第三类是被永久性陷阱中心俘获的惰性气体原子,其浓度用 M_p 表示。强陷阱中心可以是大量的惰性气体形成的固体沉淀“泡”(对重惰性气体)^[4]或大的高压力气泡(对象)^[5],也可以是高温退火也难以消除的缺陷中心。由于它们有足够大的激活能,惰性气体原子一旦被它们俘获,即使在达到材料熔点的高温下也难以释放出来。假定在热退火之前注入到固体中的惰性气体浓度分布是在离子平均投影射程 R_p 处有一个峰值,而分布的尾巴是指数型分布。那么归一化的初始分布可表示为: $\frac{x}{R_p^2} \exp(-x/R_p)$, x 是从样品表面算起的垂直深度。若把注入的惰性气体初始总浓度归一化,那么得到如下的扩散方程组:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{DC}{L^2} + \sum_i \frac{N_i(t)}{B_i} \cdot \frac{x}{R_p^2} e^{-x/R_p}, \quad (1a)$$

$$C(x, 0) = \left(1 - \sum_i N_{i0}\right) \cdot \frac{x}{R_p^2} e^{-x/R_p}, \quad (1b)$$

$$C(0, t) = 0, \quad (1c)$$

$$C(\infty, t) = 0, \quad (1d)$$

$$\frac{\partial M_p}{\partial t} = \frac{D}{L^2} C, \quad (2)$$

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = -\frac{N_i(t)}{B_i}, \quad (3)$$

$$B_i = B_{i0} e^{\Delta E_i/kT}. \quad (4)$$

这里 D 是自由体扩散的扩散系数, L 是第一类惰性气体原子扩散到永久性陷阱中心上去的平均扩散长度。(1a) 式等号右边第二项表示永久性陷阱中心的俘获作用,第三项表示弱陷阱中心上惰性气体原子,即第二类原子的贡献。求和号表示对不同类型的弱陷阱中心求和,即对不同的缺陷求和。(1b)–(1d) 式是初始和边界条件。(2) 式描写永久性

陷阱中心的俘获作用, 即第三类惰性气体原子浓度变化规律. (3) 式描写惰性气体原子从第 i 种弱陷阱中心上的热激活过程, (4) 式是这种热激活过程的平均时间表达式, 它类似于热脱吸附过程的时间表达式, 时间常数 B_{i0} 的量级为 $10^{-13} \sim 10^{-12}$ s^[6]. 式中 k 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度. 扩散系数 D 可表示为

$$D = D_0 \exp(-Q/kT). \quad (5)$$

这里 Q 为扩散激活能. 对大多数的金属材料, D_0 的取值范围为 $D_0 = 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[3,7].

现在简单地介绍一下方程 (1a)–(4) 的求解. 这是一组有相互耦合的方程, 求解比较复杂. 为方便起见, 用归一化浓度. 由 (1b) 式可见, 在时间 $t = 0$ 时, 即未对试样加热处理时, 第一和第二两类惰性气体总量为 1, 而处于永久性陷阱中心上的惰性气体的量为零, 当加热到某一时刻 t 时, 处于第一、二、三类位置上的惰性气体加上从试样表面释放出去的惰性气体原子总量为 1. 所以 C , M_p 和 $N = \sum_i N_i$ 都是小于 1 的分数浓度. 为了区分微分体浓度和积分浓度, 把 $C(x, t)$ 分别记为 $C(x, t)_{\text{diff}}$ 和 $C(x, t)_{\text{int}}$, 两者的关系为

$$C_{\text{int}}|_{x=0} = \int_0^\infty C_{\text{diff}} dx, \quad (6)$$

$C_{\text{int}}|_{x=0}$ 表示从表面算起的积分浓度.

对方程 (1a)–(1d) 施行拉普拉斯变换得

$$P\bar{C} - \left(1 - \sum_i N_{i0}\right) \frac{x}{R_p^2} e^{-x/R_p} = D \frac{d^2 \bar{C}}{dx^2} - \frac{D\bar{C}}{L^2} + \sum_i \frac{\bar{N}_i}{B_i} \frac{x}{R_p^2} e^{-x/R_p}, \quad (7a)$$

$$\bar{C}(0, P) = 0, \quad (7b)$$

$$\bar{C}(\infty, P) = 0. \quad (7c)$$

由 (7a)–(7c) 式得到如下形式的解:

$$\begin{aligned} \bar{C} = & \left[1 - \sum_i \left(N_{i0} - \frac{\bar{N}_i}{B_i}\right)\right] \cdot \frac{2DR_p}{[R_p^2(P + D/L^2) - D]^2} \cdot [e^{-\sqrt{\frac{P+D/L^2}{D}}x} - e^{-x/R_p}] \\ & + \left[1 - \sum_i \left(N_{i0} - \frac{\bar{N}_i}{B_i}\right)\right] \frac{xe^{-x/R_p}}{R_p^2(P + D/L^2) - D}, \end{aligned} \quad (8)$$

然后做反演求原函数. 由方程 (3) 很容易得到

$$\bar{N}_i \doteq N_{i0} e^{-t/B_i}, \quad (9)$$

$$\sum_i (N_{i0} - \bar{N}_i/B_i) \doteq \sum_i N_{i0} \left(1 - \frac{e^{-t/B_i}}{B_i}\right). \quad (10)$$

这里 N_{i0} 是第 i 种弱陷阱中心在退火开始时的初始浓度. 再利用拉普拉斯变换的反演公式以及位移折积等技巧得

$$\begin{aligned} C(x, t) = & \left(1 - \sum_i N_{i0}\right) \frac{Dx}{R_p^3 \sqrt{\pi D}} \int_0^t \tau e^{-(D/L^2 - D/R_p^2) \cdot \tau} \cdot e^{-\frac{D}{L^2}(t-\tau)} \cdot \frac{e^{-\frac{x^2}{4D(t-\tau)}}}{(t-\tau)^{3/2}} d\tau \\ & - \left(1 - \sum_i N_{i0}\right) \cdot e^{-(D/L^2 - D/R_p^2) \cdot t} \cdot \frac{e^{-x/R_p}}{R_p^3} \cdot \left(\frac{2Dt}{R_p} - x\right) \\ & + \sum_i \frac{2DN_{i0}e^{-D/L^2}}{B_i R_p^3 (1/B_i + D/R_p^2 - D/L^2)} \int_0^t \frac{x e^{D\tau/L^2}}{2\sqrt{\pi D}} \cdot \frac{e^{-\frac{x^2}{4D(t-\tau)}}}{(t-\tau)^{3/2}} d\tau \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \cdot \left[\tau + \frac{e^{-(1/B_i + D/R_p^2 - D/L^2) \cdot \tau}}{1/B_i + D/R_p^2 - D/L^2} - \frac{1}{1/B_i + D/R_p^2 - D/L^2} \right] \cdot d\tau \\
& - \sum_i \frac{2N_{i0}D}{B_i R_p^3} \frac{e^{-x/R_p} e^{-(D/L^2 - D/R_p^2) \cdot t}}{(1/B_i + D/R_p^2 - D/L^2)} \left[t + \frac{e^{-(1/B_i + D/R_p^2 - D/L^2) \cdot t}}{(1/B_i + D/R_p^2 - D/L^2)} \right. \\
& \left. - \frac{1}{(1/B_i + D/R_p^2 - D/L^2)} \right] + \sum_i \frac{N_{i0}x e^{-x/R_p} e^{-(D/L^2 - D/R_p^2) \cdot t}}{B_i R_p^2 (1/B_i + D/R_p^2 - D/L^2)} \\
& \cdot [1 - e^{-(1/B_i + D/R_p^2 - D/L^2) \cdot t}]. \quad (11)
\end{aligned}$$

其实 (11) 式就是微分浓度 C_{diff} 的表达式。可以由 (11) 式求得积分浓度

$$C_{\text{int}}|_{x=0} = \int_0^\infty C_{\text{diff}} dx.$$

其结果为

$$\begin{aligned}
C_{\text{int}}|_{x=0} &= \left(1 - \sum_i N_{i0}\right) e^{-D/L^2} \cdot \left[\left(1 - 2Dt/R_p^2\right) e^{Dt/R_p^2} \cdot \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{Dt}{R_p^2}}\right) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{R_p^2}} \right] \\
&- e^{-D/L^2} \cdot e^{Dt/R_p^2} \cdot \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{Dt}{R_p^2}}\right) \sum_i \left[\frac{\frac{2Dt}{R_p^2} \cdot \frac{L^2}{DB_i} \cdot N_{i0}}{(L^2/B_i D + L^2/R_p^2 - 1)} \right. \\
&\left. - \frac{N_{i0} \frac{L^2}{B_i D} \left(\frac{L^2}{B_i D} + \frac{3L^2}{R_p^2} - 1\right)}{(L^2/B_i D + L^2/R_p^2 - 1)^2} \right] \\
&+ e^{-D/L^2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{R_p^2}} \sum_i \frac{N_{i0} \frac{L^2}{B_i D}}{(L^2/B_i D + L^2/R_p^2 - 1)} - J(t), \quad (12)
\end{aligned}$$

当 $L^2/B_i D \leq 1$ 时, $J(t)$ 由下式表示:

$$\begin{aligned}
J(t) &= \sum_i \frac{\frac{N_{i0}L^3}{B_i D} \cdot e^{-t/B_i}}{(L^2/B_i D + L^2/R_p^2 - 1)} \left[1 + \frac{2L^2/R_p^2}{(L^2/B_i D + L^2/R_p^2 - 1)} \right. \\
&\left. - \frac{2L^3/R_p^3}{(L^2/B_i D + L^2/R_p^2 - 1)} \cdot \frac{\operatorname{erf}\left(\sqrt{(1 - L^2/B_i D) \cdot \frac{Dt}{L^2}}\right)}{\sqrt{1 - L^2/B_i D}} \right]; \quad (13)
\end{aligned}$$

当 $L^2/B_i D > 1$ 时, $J(t)$ 由下式表示:

$$\begin{aligned}
J(t) &= \sum_i \frac{N_{i0} \cdot \frac{L^2}{B_i D} \cdot e^{-t/B_i}}{(L^2/B_i D + L^2/R_p^2 - 1)} \left[1 + \frac{2L^2/R_p^2}{(L^2/B_i D + L^2/R_p^2 - 1)} \right. \\
&\left. - \frac{2L^3/R_p^3 \cdot \operatorname{erf}\left(i\sqrt{(L^2/B_i D - 1) \cdot \frac{Dt}{L^2}}\right)}{(L^2/B_i D + L^2/R_p^2 - 1) \cdot i\sqrt{L^2/B_i D - 1}} \right]. \quad (14)
\end{aligned}$$

(14) 式等号右端括号里最后一项也可由 Kummer 函数表示。另外, 由方程 (2) 可以求

得处于永久性强陷阱中心上的惰性气体原子浓度 M_p , 其积分浓度由下式表示:

$$M_p^{\text{int}} = \frac{D}{L^2} \int_0^t C_{\text{int}} dt. \quad (15)$$

将 (12), (13) 和 (14) 式代入 (15) 式积分得

$$\begin{aligned} M_p^{\text{int}}|_{x=0} = & \frac{C_{\text{int}}|_{x=0}}{L^2/R_p^2 - 1} + I(t) \\ & + \frac{\left(1 - \sum_i N_{i0}\right)}{L^2/R_p^2 - 1} \left[\frac{1 - 3L^2/R_p^2}{L^2/R_p^2 - 1} + \frac{2(L^2/R_p^2) \cdot e^{-D/L^2} e^{D/L^2} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{Dt}{R_p^2}}\right)}{L^2/R_p^2 - 1} \right] \\ & + \frac{L^2/R_p^2}{(L^2/R_p^2 - 1)^2} \left[e^{-D/L^2} \cdot e^{D/L^2} \cdot \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{Dt}{R_p^2}}\right) - 1 \right] \\ & \cdot \sum_i \frac{2N_{i0}L^2/B_iD}{L^2/B_iD + L^2/R_p^2 - 1} - \frac{1}{L^2/R_p^2 - 1} \\ & \cdot \sum_i \frac{N_{i0}L^2/B_iD(L^2/B_iD + 3L^2/R_p^2 - 1)}{(L^2/B_iD + L^2/R_p^2 - 1)^2} + \frac{2L^3/R_p^3}{(L^2/R_p^2 - 1)^2} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{Dt}{L^2}}\right) \\ & - \sum_i \frac{N_{i0}}{(L^2/B_iD + L^2/R_p^2 - 1)} \left[1 + \frac{2L^2/R_p^2}{(L^2/B_iD + L^2/R_p^2 - 1)} \right], \quad (16) \end{aligned}$$

当 $L^2/B_iD \leq 1$ 时, $I(t)$ 可表示为

$$\begin{aligned} I(t) = & \sum_i \frac{N_{i0} \left(1 + \frac{L^2/B_iD}{L^2/R_p^2 - 1}\right) \cdot e^{-t/B_i}}{(L^2/B_iD + L^2/R_p^2 - 1)} \left[1 + \frac{2L^2/R_p^2}{L^2/B_iD + L^2/R_p^2 - 1} \right. \\ & \left. - \frac{2L^3/R_p^3 \operatorname{erf}\left(\sqrt{(1 - L^2/B_iD) \frac{Dt}{L^2}}\right)}{(L^2/B_iD + L^2/R_p^2 - 1)\sqrt{1 - L^2/B_iD}} \right]; \quad (17) \end{aligned}$$

当 $L^2/B_iD > 1$ 时, $I(t)$ 可表示为

$$\begin{aligned} I(t) = & \sum_i \frac{N_{i0} \left(1 + \frac{L^2/B_iD}{L^2/R_p^2 - 1}\right) \cdot e^{-t/B_i}}{(L^2/B_iD + L^2/R_p^2 - 1)} \left[1 + \frac{2L^2/R_p^2}{L^2/B_iD + L^2/R_p^2 - 1} \right. \\ & \left. - \frac{2L^3/R_p^3 \cdot \operatorname{erf}\left(i\sqrt{(L^2/B_iD - 1) \frac{Dt}{L^2}}\right)}{i(L^2/B_iD + L^2/R_p^2 - 1)\sqrt{L^2/B_iD - 1}} \right]. \quad (18) \end{aligned}$$

由于存在一个因子 e^{-t/B_i} , 所以在物理上有意义的区域, (14) 和 (18) 式都是有限的, 它们不会给计算带来任何问题.

由方程 (3) 很容易求得处于弱陷阱中心上的惰性气体原子的浓度

$$N_{\text{int}}|_{x=0} = \sum_i N_{i0} e^{-t/B_i}, \quad (19)$$

至此我们通过解扩散方程组 (1a)–(4) 把三种类型的惰性气体的积分浓度

$$C_{\text{int}}|_{x=0}, M_p^{\text{int}}|_{x=0}$$

和 $N_{\text{int}}|_{x=0}$ 的解析表达式都求出来了, 下面将它们与实验测量联系起来.

三、惰性气体释放实验以及理论与实验的比较

惰性气体累积释放实验可以做如下的安排: 用离子注入的方法在某种材料的若干试样中注入某种惰性气体. 各试样的注入条件是相同的, 即采用同一能量注入, 而且注入的剂量相同. 然后将各试样分别用不同的温度 T 退火, 取固定的退火时间 t . 这就是所谓恒时退火. 测量退火前和退火后各试样中存留的惰性气体总量, 就能给出分数释放额 F

$$F = 1 - SC/N_d. \quad (20)$$

这里 N_d 是离子注入的剂量, SC 是在温度 T 下经退火时间 t 后存留于试样中的惰性气体总量, 气体总量可以用 RBS 技术, NRA 技术, SIMS 技术或者其他技术进行测定. 这样在实验上可以得到 F 与 T 的关系, 这种 F - T 关系称为气体释放曲线. 另一方面在理论上也可以给出分数释放额

$$F = 1 - (C_{\text{int}}|_{x=0} + M_{\text{p}}^{\text{int}}|_{x=0} + N_{\text{int}}|_{x=0}). \quad (21)$$

在理论上也同样可以给出 F - T 释放曲线. 将理论曲线拟合于实验曲线就可以得到俘获于各类缺陷上的惰性气体原子的激活能以及相应缺陷中心的浓度等信息. 事实上从 (12), (13), (14), (16)–(19) 各式可以看出, (21) 式中的 F 与 t, L, R_p, D, B_i 和 N_{i0} 等量有关. t 是固定的退火时间, 因此是已知的量, R_p 由注入离子能量决定的, 也是已知的量. L 可以由实验释放曲线决定. 这是由于在高温极限情况下, $C_{\text{int}}|_{x=0}$ 很小, $N_{\text{int}}|_{x=0}$ 趋于零, 那么在高温时存留于试样中的惰性气体几乎都处于永久性陷阱中心上, 这时测得的气体量就是 $M_{\text{p}}^{\text{int}}|_{x=0}$ 的高温极限值, 将其记为 $M_{\text{p}\infty}^{\text{int}}$. 从理论上它可表示为

$$M_{\text{p}\infty}^{\text{int}} = \frac{P}{L^2} \int_0^\infty C_{\text{int}}|_{x=0} dt. \quad (22)$$

将 (12), (13) 和 (14) 式代入 (22) 式计算化简得

$$M_{\text{p}\infty}^{\text{int}} = \frac{(2L/R_p + 1)}{(1 + L/R_p)^2}. \quad (23)$$

利用 (16)–(18) 式取 $t \rightarrow \infty$ 的极限同样可以得到 (23) 式. 由 (23) 式可见, 在高温极限情况下, 处于永久性陷阱中心上的惰性气体原子浓度与弱陷阱中心无关. 既然 $M_{\text{p}\infty}^{\text{int}}$ 实验上可测, 而 R_p 已知, 那么由 (23) 式可以求得 L 的值. 现在只剩下 D, B_i 和 N_{i0} 三个未知参量. 而由 (5) 和 (4) 式知, D 和 B_i 与 D_0, Q, B_{i0} 和 ΔE_i 几个参数有关. 前面已提到过, 对大多数金属材料, D_0 的取值范围为 $3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, 而 B_{i0} 在 $10^{-3} \text{--} 10^{-12} \text{ s}$ 之间, 所以可根据不同的金属材料和扩散数据, 将 D_0 和 B_{i0} 取定. 那么剩下的未知参数只有自由体扩散的激活能 Q , 各种弱陷阱中心的激活能 ΔE_i 和相应缺陷中心上惰性气体的初始浓度 N_{i0} , 而 N_{i0} 当然与缺陷密度是成比例的. $Q, \Delta E_i$ 和 N_{i0} 是人们十分关心的量. 将它们作为拟合参数, 用最小二乘法将理论释放曲线拟合于实验释放曲线. 从而可以优选出上述各个参数的最优值. 这样就可以确定出 $Q, \Delta E_i$ 和 N_{i0} 的值.

作为例子, 我们在实验上测定了 Ar 在 Al(Cr) 合金层中的释放曲线. 用 30 keV 的 $^{40}\text{Ar}^+$ 离子注入一组 Al(Cr) 试样, 注入剂量 $\sim 10^{16}/\text{cm}^2$, 然后将各块试样分别在不同温度 T 退火 20 min, 用 RBS 技术测得了 Ar 的释放曲线. 根据离子的射程理论计算^[3],

$$R_p \simeq 272 \text{ \AA},$$

再由实验释放曲线求得 $L \simeq 1150 \text{ \AA}$. Tucker 等人的实验表明^[9], Ar 在 Al 中的释放速率谱中有 3 至 4 个峰, 这说明在 $^{40}\text{Ar}^+$ 离子轰击的 Al 衬底中可能至少有 3 至 4 种不同的缺陷对 Ar 有俘获作用. 所以我们在对 i 求和时最大 i 取 5, 即假定有 5 种主要的陷阱中心. 将我们的理论拟合于实验测量, 其结果如图 1 所示. 得到的最优拟合参数列于表 1 中.

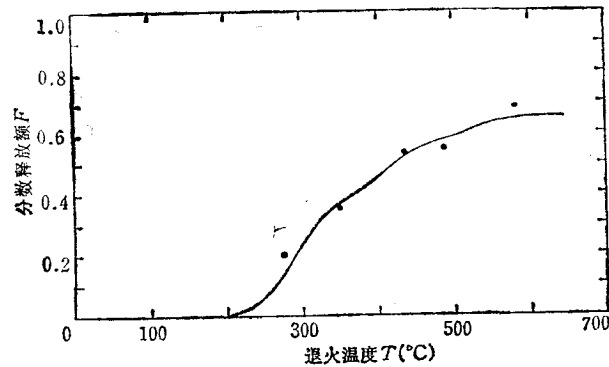


图 1 Ar 在 Al(Cr) 层中的理论释放曲线与实验的比较 $D_0 = 0.03 \text{ cm}^2/\text{s}$;
 $B_{j0} = 5 \times 10^{-13} \text{ s}$; $L = 1.15414 \times 10^{-3} \text{ cm}$; $R_p = 2.72 \times 10^{-6} \text{ cm}$; $Q = 1.3886 \text{ eV}$;
 $^{40}\text{Ar}^+$ 离子能量为 30 keV; 剂量约为 $10^{16}/\text{cm}^2$; 退火时间 $t = 1200 \text{ s}$;

$$\Delta E_j = \begin{cases} 2.014 \text{ eV}, \\ 2.119 \text{ eV}, \\ 2.181 \text{ eV}, \\ 2.400 \text{ eV}, \\ 2.600 \text{ eV}; \end{cases} \quad N_{j0} = \begin{cases} 0.14286 \text{ eV}, \\ 0.072286 \text{ eV}, \\ 0.096048 \text{ eV}, \\ 0.096048 \text{ eV}, \\ 0.048524 \text{ eV} \end{cases}$$

表 1 30 keV $^{40}\text{Ar}^+$ 注入 Al(Cr) 中, Ar 自由体扩散的激活能 Q , 各种陷阱中心的激活能 ΔE_j 和分数浓度 N_{j0} 的值

$Q(\text{eV})$	1.3886				
$\Delta E_j(\text{eV})$	$\Delta E_1 = 2.014$	$\Delta E_2 = 2.119$	$\Delta E_3 = 2.181$	$\Delta E_4 = 2.400$	$\Delta E_5 = 2.600$
N_{j0}	$N_{10} = 0.14286$	$N_{20} = 0.072286$	$N_{30} = 0.096048$	$N_{40} = 0.096048$	$N_{50} = 0.048524$

由这例子可以看出, 我们的扩散理论与实验结合, 可以给出惰性气体离子轰击的材料中缺陷中心俘获的惰性气体原子的激活能及其数量的信息. 为了检验该理论在描写陷阱中心的激活能和 N_{j0} 数量的灵敏程度, 在图 2, 图 3 和图 4 中分别给出了 ΔE_j 和 N_{j0} 以及 Q 的数值不同情况下的释放曲线. 在图 2 中 ΔE_j 和 N_{j0} 取表 1 中列出的数值, 而 Q 的值分别取 1.3886 eV, 1.300 eV, 1.610 eV 和 2.000 eV, 在图 2 中给出了四种 Q 值的释放曲线, 可见在 Q 改变不大的情况下, 释放曲线有很大的改变. $Q = 1.3886 \text{ eV}$ (用实线表示) 和 $Q = 1.300 \text{ eV}$ (用虚线表示) 时, 释放曲线有明显的台阶结构. 而台阶结构在新近的气体释放和早期的气体释放实验中都发现过^[2,10-12]. 在以前的扩散理论中, 这种台阶结构是不能解释的. 在图 3 中将 N_{j0} 降低约一个量级, 其他条件与图 2 相同. 可见对应于不同 Q 值的各释放曲线与图 2 的有很大差别. 这表明缺陷数量对释放曲线有明显的影响. 在图 4 中将各种陷阱中心的激活能分别降低为 1.30 eV, 1.50 eV, 1.60 eV, 1.70 eV 和 1.80 eV,

而其它条件与图 2 的相同,由此图可见,释放曲线与图 2 中对应的释放曲线比较,也发生了很大的变化.这表明我们的理论对各种陷阱中心激活能的变化也是敏感的.

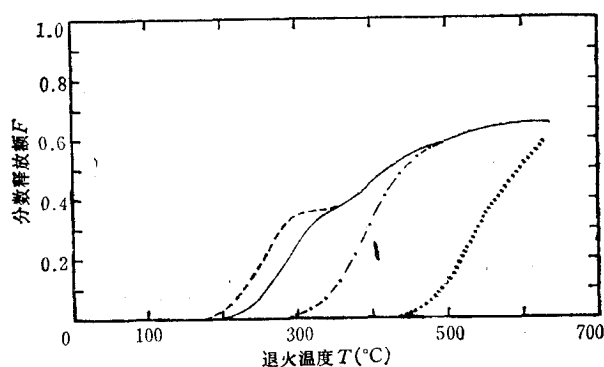


图 2 不同 Q 值情况下的释放曲线 $R_p = 2.72 \times 10^{-6}$ cm; $L = 1.15414 \times 10^{-3}$ cm;
 $t = 1200$ s; $D_0 = 0.03$ cm²/s; $B_{j0} = 5 \times 10^{-13}$ s;

— $Q = 1.3886$ eV; --- $Q = 1.300$ eV; - · - $Q = 1.610$ eV;
... $Q = 2.000$ eV

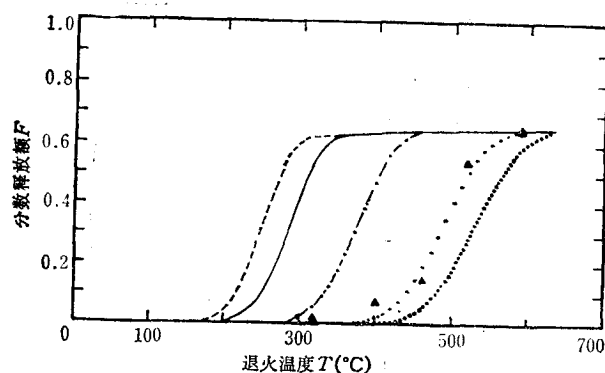


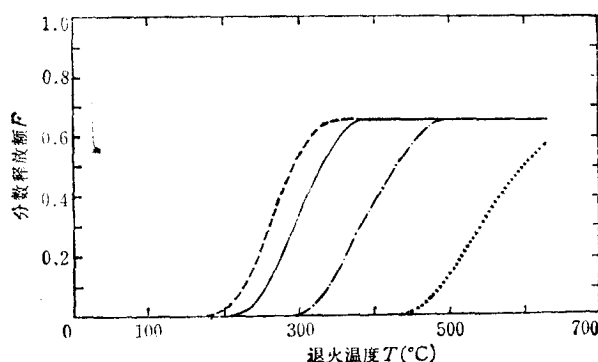
图 3 N_{j0} 值较小的情况下不同 Q 值的释放曲线 稀疏细点线为 $Q = 1.9429$ eV(Cs);
▲实验; 其余图例同图 2; ▲ E_j 数据见表 1; N_{j0} 数据比表 1 低约一个量级

本文的扩散理论不仅能描写惰性气体的扩散和释放,而且能描写可以从表面释放的任意杂质的扩散问题,例如处理铯在单晶铝中的扩散和释放行为.实验上用 30 keV 的 $^{133}\text{Cs}^+$ 离子注入到 $\langle 110 \rangle$ 单晶铝表层中,注入剂量为 $6 \times 10^{16}/\text{cm}^2$.用 RBS 技术测定了恒时退火 30 min 的释放曲线,其测量结果由图 3 的实验点(▲)所示. Cs^+ 离子的投影射程

$$R_p \approx 190 \text{ \AA},$$

实验定出的 $L \approx 840 \text{ \AA}$. 将这些值代入理论公式,将理论拟合于实验测量,其结果由图 3 中的稀疏细点线所示.得到的优选参数为 $Q = 1.9429$ eV, N_{j0} 分别等于 0.049439, 0.000436, 0.030137, 0.039552, 0.019776; 对应的 ΔE_j 分别为 2.420 eV, 1.603 eV, 1.327 eV, 2.418 eV, 2.600 eV. 由此图可见,在实验误差范围内,我们的理论很好地描写了铯在铝中的扩散和释放实验.

由图 1 至图 4 可以看出,只要气体释放实验的精度足够高,理论与实验的结合就能相当准确地给出惰性气体在材料中自由体扩散的激活能,各类陷阱中心的激活能及 N_{j0} 值.

图 4 ΔE_f 值较小的情况下不同 Q 值的释放曲线

$$\Delta E_f = \begin{cases} 1.300 \text{ eV}, \\ 1.500 \text{ eV}, \\ 1.600 \text{ eV}, \\ 1.700 \text{ eV}, \\ 1.800 \text{ eV}; \end{cases}$$

其余条件及图例同图 2

四、讨 论

受到惰性气体离子轰击的固体材料中存在着各种缺陷,在热处理过程中随时变化的缺陷就是我们所说的弱陷阱中心。它们对惰性气体原子在材料中的扩散和释放性质有十分重要的影响。由于在数学处理上的复杂性,在以前的扩散理论中都只得避开它们的作用,而把它们的作用假定为只引起释放曲线向高温方向的移动^[3]。我们提出的扩散理论将弱陷阱中心的作用做了适当的物理和数学上的处理,给出了既考虑弱陷阱中心又考虑永久性陷阱中心的扩散理论,从该理论看,弱陷阱中心的作用不仅会引起释放曲线的移动,而更重要的是使释放曲线形状改变(见图 2 至图 4),而自由体扩散的激活能的变化却会使释放曲线发生明显的移动。

Kelly 等人的扩散理论得到的结果是我们结果的特殊情况。事实上由 (12), (13) 和 (14) 式知,当 $N_{i0} \rightarrow 0$ 时 (12) 式化为

$$C_{int}|_{x=0} = e^{-D_0 t/L^2} \left[\left(1 - \frac{2D_0 t}{R_p^2} \right) e^{D_0 t/R_p^2} \cdot \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{D_0 t}{R_p^2}} \right) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_0 t}{R_p^2}} \right]. \quad (24)$$

这就是参考文献 [3] 中 Kelly 给出的存在永久性陷阱中心时,初始浓度分布为峰值加一指数尾巴情况下的解。若再令 $L \rightarrow \infty$, 即永久性陷阱中心也不存在的情况下, (24) 式又化为

$$C_{int}|_{x=0} = \left(1 - \frac{2D_0 t}{R_p^2} \right) e^{D_0 t/R_p^2} \cdot \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{D_0 t}{R_p^2}} \right) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_0 t}{R_p^2}}. \quad (25)$$

这就是自由体扩散的解,它等于文献 [3] 中第 (5) 式在 $x = 0$ 时的值。

由图 2 至图 4 可以看出,随着自由体扩散激活能的增加,释放曲线移向高温方向。而且这种移动对于 Q 的改变是相当敏感的。例如 Q 值从 1.300 eV 增加到 1.3886 eV, 释放

曲线移动了约 36℃。这表明本理论可以用来较准确地确定自由体扩散的激活能。

另外值得指出的是,本文提出的扩散理论不仅可以得到惰性气体原子与缺陷相互作用的信息,而且对以前出版的有关扩散激活能的实验数据提出重新估价的问题。既然杂质-缺陷相互作用对杂质扩散行为有相当明显的影响,不同的实验者采用的材料中的缺陷数量不同会得到不同的实验结果。所以以前出版的有关扩散资料往往会包含缺陷的影响,从而不是真正的自由体扩散资料。

在我们的模型中,没有考虑以下一些更复杂的可能过程。例如不同类型的缺陷俘获杂质的竞争效应、弱陷阱中心向永久性陷阱中心的直接输运以及弱陷阱中心之间的转化等过程。研究这些可能的过程是我们下一步将要进行的工作。

参 考 文 献

- [1] H. Ullmaier, *Rad. Effects*, **78**(1983), 1.
- [2] G. J. Thomas, *ibid.*, **78**(1983), 37.
- [3] R. Kelly and H. Matzke, *J. Nucl. Mat.*, **20**(1966), 171.
- [4] S. E. Donnelly and C. J. Rossouw, Proc. 11th Int. Conf. on Atomic Collisions in Solids, Washington DC, USA, Aug. 4—9 (1985).
- [5] S. E. Donnelly, *Rad. Effects*, **90**(1985), 1.
- [6] G. Carter, B. J. Evans and G. Farrell, *Vacuum*, **25**(1975), 197.
- [7] D. Lazarus, *Solid State Phys.*, **10**(1960), 71.
- [8] J. F. Gibbons, W. S. Johnson and S. W. Mylroie, Projected Range Statistics, 2nd ed., Dowden, Hutchinson and Ross, Inc., Stroudsburg, Pennsylvania, (1975).
- [9] C. W. Tucker and F. J. Norton, *J. Nucl. Mat.*, **2**(1960), 329.
- [10] H. Matzke, *Can. J. Phys.*, **46**(1968), 621.
- [11] T. Jokic and B. Perovic, *ibid.*, **46**(1968), 235.
- [12] V. Sciani and P. Jung, *Rad. Effects*, **78**(1983), 87.

A THEORY FOR DIFFUSION AND RELEASE OF INERT GASES IN SOLIDS

XIA YUE-YUAN TAN CHUN-YU

(Department of Physics, Shandong University, Jinan)

LIANG WEN-KANG SUN XIU-FANG

(Department of Computer Science, Shandong University, Jinan)

ABSTRACT

A model is proposed to describe the diffusion and release behaviour of inert gases implanted into various solids. According to this model, in which the interactions between different defects or radiation damage and the inert gas atoms are taken into account, a set of diffusion equations is derived and the analytical solutions of these equations are obtained.

The comparison between the theoretical results and the experimental results shows that this model can be used to describe the release of inert gases from the surfaces of solids very well. By least-squares fitting the theoretical release curve to that of the experiment, a method to determine the activation energies of different trapping centres and the trapped concentration is provided.