

外類雜質在氧化亞銅中的擴散*

何 宇 亮

(南 京 大 學)

提 要

在 640—960°C 溫度範圍內研究了放射性鉈和鉍在細晶粒結構的氧化亞銅晶體中的擴散。結果指出，它們分別滿足下列關係式： $D_{Tl} = 2.29 \times 10^{-2} e^{-\frac{87000}{RT}} + 7.73 \times 10^{-9} e^{-\frac{6100}{RT}}$ 厘米²/秒； $D_{Tl} = 8.95 e^{-\frac{49500}{RT}} + 1.85 \times 10^{-8} e^{-\frac{7200}{RT}}$ 厘米²/秒。 $\log D \sim \frac{1}{T}$ 圖線在 $760 \pm 10^\circ\text{C}$ 有一轉折點，在這個溫度以上和以下由曲線斜率求出的激活能是不同的。根據實驗結果可以認為，在 760°C 以下，雜質原子主要是沿着晶粒間界發生擴散的，而在 760°C 以上是沿着單晶體的空位式擴散機構。並且認為空位式的擴散機構是與空格點本身的位移相伴隨着。放射性鉍在氧化過程中的濃度分佈指出：在 760°C 以下，在氧化過程中，氧和銅的相對擴散佔同等重要地位；而在 760°C 以上，隨着溫度的升高，銅的擴散逐漸佔優勢，在繼續氧化過程中，由於氧的擴散生成的氧化層逐漸減少。

一、引 言

一般由純銅在高溫氧化形成的氧化亞銅是氧原子過剩的空穴型半導體。早在 1926 和 1930 年，Dunn^[1] 和 Wilkins, Rideal^[2] 等人對銅的氧化問題進行了研究。他們認為氧化層的厚度 x 與時間的關係服從於 $x^2 = kt$ 規律。他們對氧化速率常數 k 值進行了一系列的研究，發見當溫度接近 1000°C 時 k 值趨於一常數。他們得出的結論是在氧化過程中主要是氧原子向氧化層內部擴散。但在較低溫度，氧原子不易穿過穩定的晶格，因此主要是沿着晶粒間界進行擴散。他們認為當溫度升高時（如 1000°C ），晶格本身處於不穩定狀態，因此沒有理由認為穿過晶格的擴散不能發生。

1930 年以後，C. Wagner 和 Grünwald 等人對 Cu_2O 的生長動力學問題進行了一系列的研究。為了解釋氧化過程，他們提出了關於空格點的擴散理論。他們認為在 Cu_2O 晶體中主要是 Schottky 缺陷，這些缺陷是由於 Cu^+ 離子的位移而引起的。在氧化過程中， Cu^+ 離子沿着空格點向外的擴散運動和氧原子穿過氧化層向內的擴散運動是同時發生的。氧化層是在與氧氣的交界面上生成。以後 Bardeen, Brattain 和 Shockley^[3] 的工作證實了上述的見解。

除此以外，Андреевский 和 Мищенко^[4] 等人對 Cu_2O 的生長過程和電導率進行了一系列的研究。他們得出的結論是溫度愈高，銅離子的擴散相對於氧的擴散來說愈佔優勢。在 1020°C 以上，對氧化過程而言，氧原子的擴散運動已不起顯著作用。他們對晶粒

* 1958 年 7 月 28 日收到。

大小不同的 Cu_2O 樣品的電導率進行了測量^[5]，認為 Cu_2O 晶粒間界區域的電導率大約是單晶本身電導率的四倍。這是由於在晶粒間界區域具有更多的過剩氧原子的原故。

近年來，Moore 和 Selikson^[6] 在 800—1000°C 溫度範圍內研究了放射性銅在 Cu_2O 中的擴散問題。他們驗證了氧化速率常數和銅離子擴散係數之間存在下列簡單的關係：

$$k = 4D. \quad (1)$$

更有力地說明了： Cu_2O 的生長過程是與 Cu^+ 離子的擴散過程相伴隨的。在該溫度範圍內，他們得出的結果是 Cu^+ 離子在 Cu_2O 中的擴散服從下列表式：

$$D = 0.0436 \exp(-36100/RT) \text{ 厘米}^2/\text{秒}, \quad (2)$$

即在 800—1000°C 範圍內， Cu^+ 離子的擴散運動的激活能是 36100 卡/克分子。這個結果與 Valensi^[7] 對銅的氧化速率問題研究的結果是一致的，他所求出的激活能是 37700 卡/克分子。

我們的工作研究了在 640—960°C 範圍化學雜質在 Cu_2O 晶體中的擴散。實驗結果指出：在擴散係數和溫度的曲線中有一轉折點，轉折點的溫度是 $760 \pm 10^\circ\text{C}$ 。我們認為這個轉折點說明在不同的溫度範圍內，雜質的擴散機構是不同的。在上面列舉的工作中^[4,8] 所研究的溫度範圍較狹窄，所以沒有能夠揭示我們所觀測到的這一情況。

二、實驗程序

我們利用放射性同位素法測量了鉍和鉍在 Cu_2O 中的擴散係數，所用的同位素是 Tl^{204} 和 Ta^{182} 。所用的氧化亞銅樣品是一般工業上的電解銅。銅本身含有少量的 Ni, Bi, Sn, Cr, Mg, Mn, Cd, Ba, Si 和 Zn，經光譜分析，確定其中不含銀。我們把內徑 1.4 厘米的柱狀銅切成 1.5 毫米厚的銅片對表面作化學清潔處理後，在 1020°C 高溫爐中氧化一小時。為了使 Cu_2O 內空格點凍結，樣品從高溫爐取出後立刻投入約 70°C 的蒸餾水中速冷。然後以稀硝酸洗去樣品表面上黑色的氧化銅層。這樣得到的氧化亞銅是細晶粒結構。我們保留較好的一面做為引鍍雜質之用，四周和背面的 Cu_2O 層都用砂紙磨去。 Cu_2O 層的厚度約為 0.26 毫米。

我們把放射性 Tl^{204} 首先配制成硝酸鉍電解溶液，使溶液稀釋成所需的強度，再用電解法將一薄層金屬鉍鍍在 Cu_2O 層外表面上。為了使雜質不致鍍到別處，樣品四周和背面都以石蠟封護。所引鍍雜質的強度約為 20000 cpm。致於放射性 Ta^{182} ，我們直接把配成的溶液滴在 Cu_2O 層表面上，待吹乾後就得到一薄層放射性鉍的化合物。鉍的化合物在高溫是不穩定的，所以在加熱擴散過程中，鉍仍然是以金屬離子的形態穿過 Cu_2O 晶格。鉍層放射性強度也是 20000 cpm。

加熱擴散是在管式爐中進行的，溫度誤差在 $\pm 10^\circ\text{C}$ 以內，擴散時間為 15—30 分鐘。放射性雜質在 Cu_2O 中濃度分佈是用逐次磨層法測量的。將擴散後的樣品固定在一個支架上，用手按照“8”字形軌跡將 Cu_2O 粉末一層層的磨在金相砂布上，每次磨下來的重量約為 4—6 毫克。每層的放射性強度用 β 和 γ 計數管以及電子計數系統進行測量（ Tl^{204} 放射 β 射綫，而 Ta^{182} 測量其 γ 射綫）。利用公式

$$C = \frac{Q}{(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (3)$$

可由直線的斜率求出擴散係數 D 。式中 C 表示距樣品表面 x 處放射性雜質的濃度, t 為擴散時間, Q 為引鍍雜質的總量, x 為距樣品表面的距離。表 1 列出以鉬在 900°C 的擴散為例的測量結果。由測量結果來看,數據的偏離是不大的,以 $\log I \sim x^2$ 作圖可以獲得較好的直線(I 表每分鐘每毫克的計數強度)。

表 1. Ta^{182} 在 900°C 的擴散數據(樣品 170 號)

磨層前樣品重量 (克)	磨層後樣品重量 (克)	ΔW (毫克)	$\bar{x}$ (厘米)	計數/每分	$\frac{I}{\text{計數/每分} \cdot \text{毫克}}$	$\bar{x}^2$ (厘米 ²)
5.67136	5.66729	4.07	$6.23 \cdot 10^{-4}$	2136	524.8	$3.88 \cdot 10^{-7}$
5.66729	5.65997	7.32	$1.23 \cdot 10^{-3}$	3296	450.3	$1.51 \cdot 10^{-6}$
5.65580	5.65313	2.67	$2.14 \cdot 10^{-3}$	1125	421.2	$4.58 \cdot 10^{-6}$
5.65167	5.64276	8.91	$2.79 \cdot 10^{-3}$	2868	321.3	$7.78 \cdot 10^{-6}$
5.63860	5.63386	4.74	$3.89 \cdot 10^{-3}$	1044	220.3	$1.51 \cdot 10^{-5}$
5.65593	5.64954	6.39	$4.46 \cdot 10^{-3}$	1075	168.2	$1.99 \cdot 10^{-5}$
5.64954	5.64516	4.38	$5.01 \cdot 10^{-3}$	498	111.4	$2.51 \cdot 10^{-5}$

圖 1 畫出鉬在 900°C 和 960°C 的 $\log I \sim x^2$ 曲綫,由斜率分別求出在該溫度的擴散係

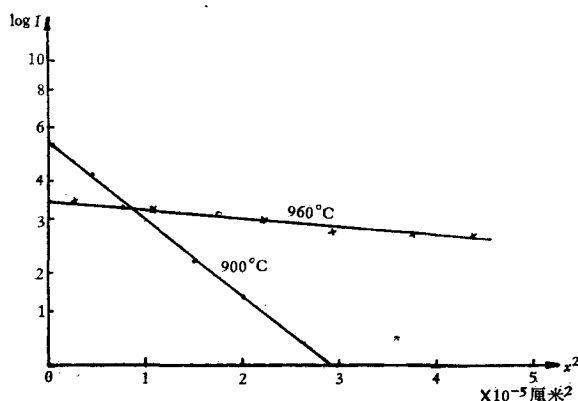


圖 1.

數為: $D_{900} = 2.32 \times 10^{-9}$ 厘米²/秒和 $D_{960} = 2.54 \times 10^{-8}$ 厘米²/秒。在 $640-960^{\circ}\text{C}$ 溫度範圍內分別求出了鉍和鉬在 Cu_2O 中的擴散係數,並列入表 2 和表 3。為了避免測量和統計誤差所引起的偏離,一般每一溫度都對 3—4 塊樣品進行了測量,取其平均值。有些點子僅取較好的數值。

利用公式

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (4)$$

作圖(圖 2),求出在該溫度範圍內鉍和鉬的擴散分別滿足下列方程:

$$D_{\text{Tl}} = 2.29 \times 10^{-2} e^{-\frac{37000}{RT}} + 7.73 \times 10^{-9} e^{-\frac{6100}{RT}} \text{ 厘米}^2/\text{秒}, \quad (5)$$

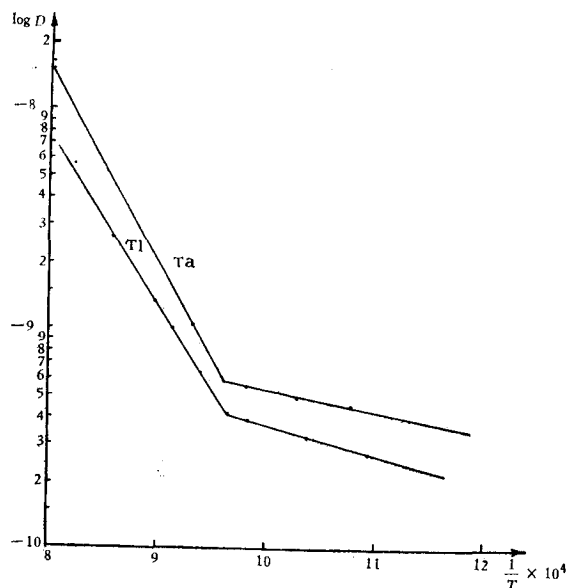
$$D_{\text{Ta}} = 8.95 e^{-\frac{49500}{RT}} + 1.85 \times 10^{-8} e^{-\frac{7200}{RT}} \text{ 厘米}^2/\text{秒}. \quad (6)$$

兩種情況中曲綫都在 $760 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 有一轉折點。在轉折點以上,雜質擴散的激活能為 $Q_{\text{Tl}} = 37000$ 卡/克分子, $Q_{\text{Ta}} = 49500$ 卡/克分子;而在轉折點以下,雜質擴散的激活能為 $Q_{\text{Tl}} = 6100$ 卡/克分子, $Q_{\text{Ta}} = 7200$ 卡/克分子。在測量過程中 D 值的相對誤差為 12%,而 Q 值的相對誤差為 15%。

根據 Wagner 的理論,雜質的擴散係數同樣也受到 Cu_2O 晶格內部空格點的數目和統計分佈的影響。雖然兩塊樣品受到同樣的熱處理,但若由於晶格內部空格點的分佈情況不同也會使擴散係數有所偏離。同時在測量過程中,不可避免地總有由於磨層結果引起的誤差。為了儘可能地減小由於這些原因所引起的偏離,在工作中對幾塊樣品都進行測量,然後取其平均結果。

表 2. 在 640—960°C 溫度範圍內鉈的擴散係數

$T^{\circ}\text{C}$	$D \times 10^{-10}$ 厘米 ² /秒	$\bar{D} \times 10^{-10}$ 厘米 ² /秒
640	3.46	2.71
	3.54	
	1.92	
	1.92	
690	5.37	3.23
	2.34	
	2.47	
	2.75	
740	2.39	3.83
	2.37	
	6.72	
760	4.52	4.08
	3.63	
790	7.43	6.39
	5.39	
	6.35	
820	10.10	10.10
840	13.90	13.90
890	26.20	26.80
	22.70	
	31.40	
	54.30	
940	54.30	57.60
	60.90	

圖 2. Tl 和 Ta 的 $\log D \sim \frac{1}{T}$ 曲線

三、討 論

(1) 雜質在氧化亞銅中的擴散機構

在 760°C 的轉折點說明：隨着溫度範圍的不同，雜質的擴散機構也是不同的。對於多晶體，一般認為晶粒間界的結構是松散的，原子排列遠不像單晶本身那樣整齊，而且具有大量的空位和別的缺陷。故雜質在晶粒間界區域擴散要比在單晶體內擴散容易得多。在單晶體中的擴散，要使雜質原子穿過排列整齊的晶格是不很容易的。C. Wanger 認為銅在高溫生成氧化亞銅時，在氧化亞銅晶格內部留下很多的空格點，這些空格點在冷卻時被凍結。由於鉈和鉍本身都具有較大的離子半徑，但是氧化亞銅本身的晶格間距却只有 1.22Å，所以雜質穿過晶格的擴散主要是通過空格點的空位擴散方式來進行的。

我們認為：實驗結果說明，在轉折點以下，由於溫度較低，氧化亞銅晶格內空格點基本上是凍結的。此時穿過單晶體空位式的擴散不能

發生，因此以晶粒間界的擴散佔優勢。雜質的擴散與溫度的依賴關係也是較弱的。在轉折點以上，隨着溫度的升高，晶格中空格點具備了能够發生移動的能量。它使得在雜質擴

表 3. 在 640—960°C 溫度範圍內鉍的擴散係數

$T^{\circ}\text{C}$	$D \times 10^{-10}$ 厘米 ² /秒	$\bar{D} \times 10^{-10}$ 厘米 ² /秒
655	3.35	4.47
	4.73	
	3.54	
	6.26	
700	4.77	4.77
745	4.05	5.37
	6.40	
	5.67	
800	11.20	10.50
	9.80	
900	83.20	53.20
	23.20	
960	75.70	165.00
	254.00	

散的波前方向能够不断地出現新的 Schottky 缺陷, 以便於雜質離子沿着空缺位置向內擴散. 所以在轉折點的上下, 擴散機構的改變是與 Cu_2O 晶格內空位的產生和運動相關的. 760°C 可認為是氧化亞銅空格點發生運動的最低溫度.

(2) 氧化亞銅的生長機構

在早期, J. S. Dunn^[1]證實了銅的氧化服從於雙曲綫規律:

$$x^2 = kt;$$

x 為氧化層的厚度, t 為氧化時間, k 為氧化速率常數. 銅在大氣中, 在一定溫度下與氧相結合, 在表面生成一薄層氧化層. 由於銅的氧化層不具有多孔性, 它對銅和大氣中的氧氣起了一種隔離作用. 因此更進一步的氧化, 必然要求銅離子或氧離子穿過這一氧化層發生擴散來完成. 在 Wilkins 和 Rideal^[2]的工作中, 認為這種更進一步的氧化是由於氧離子通過氧化層的晶粒間界區域的擴散而發生的. 而 Moore 和 Selikson^[6]認為在高溫時(800°C 以上), 氧化層的形成主要是由於金屬銅離子穿過氧化層向外擴散與吸附在外

表面上的氧原子相結合生成新的氧化層.

我們研究了放射性鉍在銅的氧化過程中的濃度分佈. 首先將放射性鉍塗在經過清潔處理的銅片的一個表面上, 然後將銅片在 $670, 770$ 和 910°C 在大氣中氧化. 鉍在氧化過程中的濃度分佈指出, 如圖 3 所示, 在不同溫度曲綫有兩個極峯, 而最大的極峯是在母

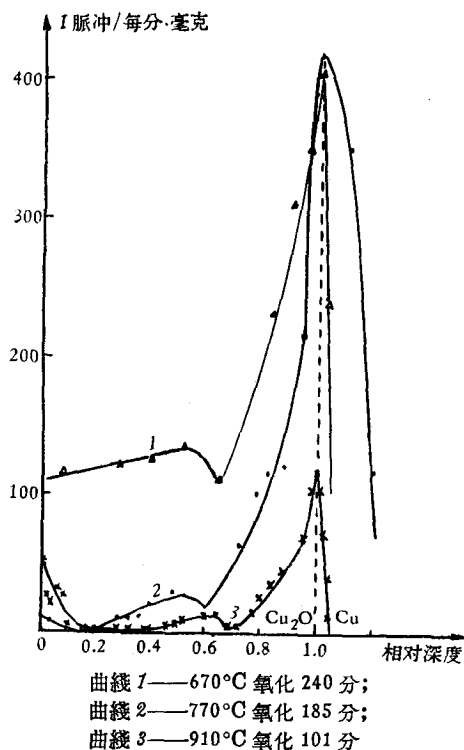


圖 3. 在氧化過程中放射性鉍的濃度分佈曲綫
(以氧化層總厚度為 1)

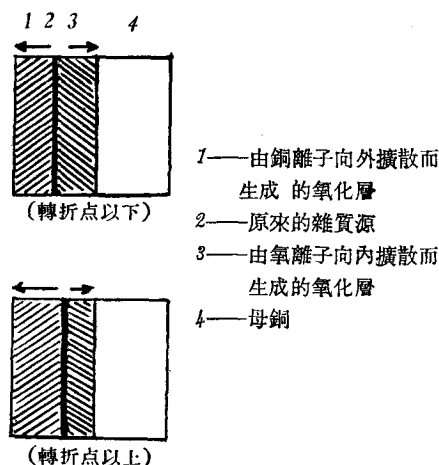


圖 4.

銅的表面上. 我們認為較小的一個峯是原來塗在銅片表面上的雜質源. 在氧化過程中, 雜質源逐漸離開了母銅表面移向 Cu_2O 層.

圖 3 的結果指出: 新的氧化層的生長是在兩個方向同時進行的. 一個方向是向外生長, 如圖 4 的 1, 這主要是銅離子穿過氧化層向外擴散與被吸附在外表面上的氧氣相結合而成的. 另一個方向是向內生長, 如圖 4 的 3, 這主要是由於大氣中的氧原子穿過氧化層的擴散到達母銅的表面與銅離子相結合而成. 這種擴散主要是通過晶粒間界來完成的.

圖 3 指出：這個極峯隨着溫度的不同，它在整個氧化層中的相對位置也不同。在 770°C 以下，差不多是處於整個氧化層的中間。而溫度愈高，這個極峯就愈靠近母銅的表面。這個現象說明：在 770°C 以下氧化層的生長過程中，銅離子和氧離子的擴散具有同樣意義。由銅離子擴散生成的氧化層和由氧離子擴散生成的氧化層，它們的生長速度是一樣的（見表 4）。對曲線 3 的結果說明：在轉折點以上，溫度愈高，則在氧化過程中銅離子的擴散逐漸比氧離子的擴散更佔優勢。表 4 的結果指出：銅離子擴散生成的氧化層，其生長速度要比氧離子擴散生成氧化層的生長速度大一倍。А. И. Андриевский^[4] 就曾認為在 1020°C 以上，在氧化層的生長過程中，氧的擴散已不起什麼作用了。同時，А. В. Сандулова^[8] 研究了 1000°C 雜質在 Cu_2O 單晶和多晶中的擴散，認為此時晶粒間界的擴散也不起什麼作用了。

表 4. 不同溫度下氧化亞銅的生長速度

氧化溫度($^{\circ}\text{C}$)	氧化時間(分)	由 Cu^{+} 離子向外擴散生成的氧化層		由 O^{--} 離子向內擴散生成的氧化層	
		厚度(厘米)	生長速度(厘米/分)	厚度(厘米)	生長速度(厘米/分)
670	240	3.86×10^{-3}	1.61×10^{-5}	3.63×10^{-3}	1.51×10^{-5}
770	185	7.74×10^{-3}	4.18×10^{-5}	7.76×10^{-3}	4.19×10^{-5}
910	101	19.60×10^{-3}	19.40×10^{-5}	10.60×10^{-3}	10.50×10^{-5}

位於母銅表面的極大峯是這樣產生的：由於銅離子由母銅表面不斷的向外擴散，結果在靠近母銅表面的區域形成的空格點的數量必然是最多的。在邊界面上，這一特殊情況就使得這個面上的化學勢和 Cu_2O 層內部的化學勢是不一樣的。同時，這些空格點也便於使較多的鉍雜質擴散進來。因此就在母銅的表面上形成較多的放射性鉍的集中。至於靠近外表面處濃度曲線的升高，則可能是由於一些表面效應所引起的。

上述工作是在蘇聯 А. В. Сандулова 專家指導下進行的，作者在這裏謹致以深切的感謝。同時對黃昆教授的指導和幫助也表示感謝。

參 考 文 獻

- [1] Dunn, J. S., *Proc. Roy. Soc.* **111** (1926), 210.
- [2] Wilkins, F. J., Rideal, E. K., *Proc. Roy. Soc.* **A 808** (1930), 394.
- [3] Bardeen, J., Brattain, W. H., Shockley, W., *J. Chem. Phys.* **14** (1946), 714.
- [4] Андриевский, А. И., Мищенко, М. Т., *Ж. Т. Ф.* **25** (1955), 1683.
- [5] Андриевский, А. И., Волощенко, В. И., *Ж. Т. Ф.* **25** (1955), 2422.
- [6] Moore, W. J., Selikson, B., *J. Chem. Phys.* **19** (1951), 1539.
- [7] Valensi, G., *Rev. Metall.* **45** (1948), 10.
- [8] Сандулова, А. В., Андриевский, А. И., *Радиотехника и электроника* **1** (1956), 1492.

ДИФФУЗИЯ ЧУЖЕРОДНЫХ ПРИМЕСЕЙ В Cu_2O

Хэ Юй-лянь

(Нанкинский университет)

Резюме

Были исследованы диффузии радиоактивных Tl и Ta в кристаллах закиси меди с мелкозеркистыми структурами в температурном интервале $640\text{--}960^\circ\text{C}$. В результате было обнаружено, что они отдельно удовлетворяют следующим уравнениям:

$$D_{\text{Tl}} = 2.29 \times 10^{-2} e^{-\frac{37000}{RT}} + 7.73 \times 10^{-9} e^{-\frac{6100}{RT}} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

$$D_{\text{Ta}} = 8.95 e^{-\frac{49500}{RT}} + 1.85 \times 10^{-8} e^{-\frac{7200}{RT}} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Построенный график $\lg D \sim \frac{1}{T}$ и были обнаружены изломы у всех двух кривых при температуре $760 \pm 10^\circ\text{C}$. По наклонам кривых получились величины энергии разрыхления, они различны. На основании экспериментальных результатов можно полагать, что ниже 760°C атомы примесей диффундируют в основном по межкристаллическим прослойкам, а выше 760°C механизм диффузии является диффузией по вакантным узлам в монокристаллах. Считается, что механизм диффузии по вакантным узлам сопровождается смещениями самых вакантных узлов. Было исследовано распределение концентрации радиоактивных Ta в процессе окисления отмечается, что ниже 760°C диффузия кислорода и меди имеет одинаковое значение. А выше 760°C с повышением температуры постепенно преобладает диффузия меди, и в процессе дальнейшего окисления рост слоя закиси меди за счет диффузии кислорода постепенно уменьшается.