

利用正电子湮没技术研究钾掺杂钨合金中的缺陷*

张培源¹⁾ 邓爱红^{1)†} 田雪芬¹⁾ 唐军²⁾

1) (四川大学物理学院, 成都 610064)

2) (四川大学, 原子核技术科学研究所, 成都 610064)

(2019年11月25日收到; 2020年2月3日收到修改稿)

钨合金中钾的掺杂会引入大量的缺陷, 如尺寸几十纳米的钾泡、高密度的位错以及微米量级的晶粒带来的晶界等, 这些缺陷的浓度和分布直接影响合金的服役性能. 本文运用正电子湮没谱学方法研究钾掺杂钨合金中的缺陷信息, 首先模拟计算了合金中各种缺陷的正电子湮没寿命, 发现钾的嵌入对空位团、位错、晶界等缺陷的寿命影响很小; 然后测量了不同钾含量掺杂钨合金样品的正电子湮没寿命谱, 建立三态捕获模型, 发现样品中有高的位错密度和低的空位团簇浓度, 验证了钾对位错的钉扎作用, 阐述了在钾泡形成初期是钾元素与空位团簇结合并逐渐长大的过程; 最后使用慢正电子多普勒展宽谱技术表征了样品中缺陷随深度的均匀分布和大量存在, 通过扩散长度的比较肯定了钾泡、晶界等缺陷的存在.

关键词: 钾掺杂, 正电子湮没谱学, 钨合金**PACS:** 61.72.-y, 78.70.Bj, 61.72.J-, 61.72.Lk**DOI:** 10.7498/aps.69.20191792

1 引言

金属钨是一种高 Z 材料, 有着高熔点、高热导率、优异的高温性能以及低蒸气压、低溅射率、低氦滞留、不形成氢化物和良好的等离子体兼容性等特点^[1-6], 被认为是最具有潜力的聚变堆中面向等离子体材料 (plasma-facing materials, PFMs). 但它应用于聚变堆中时, 是存在着韧脆转变温度 (ductile-brittle transition temperature, DBTT) 高、辐照脆化、低温脆性、再结晶脆化等缺点, 会严重影响材料的服役性能和寿命^[6-10]. 相关的研究人员采取各种方式强化金属钨, 发展出多种钨基合金, 其中以钾泡为弥散相的泡强化是一种有用而独特的强化方式. 钾掺杂钨合金最初应用于钨丝灯, 其制备过程中产生尺寸 5—50 nm 的钾泡^[11,12]; 钾泡与晶格中的缺陷相互作用, 可钉扎位错和晶界, 抑制再结晶, 细化晶粒^[13] 等, 以提高材料的低温韧

性、耐腐蚀性和抗高温蠕变性能^[14,15]. 近年来研究者们致力于制备出钾泡尺寸几十纳米的钨块体材料, 如 Huang 等^[16] 发展出结合铝硅钾 (aluminum-potassium-silicon, AKS) 掺杂和放电等离子体烧结法 (spark plasma sintering, SPS), 制备出钾泡尺寸约 50 nm 的钨钾合金块材, 提高了钨材料的机械性能和抗热冲击性能, 降低了 DBTT. 其钾泡分布在晶界和晶粒内, 在晶界处的钾泡可能会造成应力集中导致局部拉伸和破裂, 而晶粒内的钾泡可提高强度和延展性^[17-19]. 然而, 目前对钨钾合金的研究主要集中在钾泡和宏观性能, 对钨钾合金中的微观缺陷如位错、空位团簇等鲜有报道. 事实上, 钾泡对钨合金的强化很大部分是通过钉扎位错来实现的, 钨丝中位错密度高达 $2 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ ^[13], 且钾泡在形成过程中势必和空位团簇等相互作用, 因此对钾泡形成和演化的研究可以通过空位团簇的信息来反映.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11675114) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ahdeng@scu.edu.cn

正电子湮没谱学方法能够对固体材料中原子大小的开空间缺陷进行无损的定性和定量分析^[20], 广泛应用于探测高能粒子辐照后不同材料的点缺陷, 以及金属中位错、空位, 和介孔材料中的开空间体积等. 正电子湮没寿命的大小与湮没处的电子密度直接相关, 缺陷处电子密度比体态电子密度低, 故缺陷中正电子寿命比体态正电子寿命长^[21], 因此测量分析正电子湮没寿命谱可以探测样品中的缺陷的尺寸和浓度. 另外, 正电子湮没的多普勒展宽谱可以表征正电子湮没处的电子动量信息, 若入射正电子的能量可变, 则可探测样品不同深度的电子动量信息, 即慢正电子束多普勒展宽谱. 利用正电子湮没寿命谱和慢正电子束多普勒展宽谱对钨及钨合金中缺陷的研究已有很多, Staab 等^[22] 研究人员系统地研究了钨中各缺陷的寿命, 如体寿命为 (103 ± 2) ps, 位错寿命为 (153 ± 2) ps, 辐照诱导空位寿命大于 165 ps, 空位团或大角度晶界寿命为 (315 ± 30) ps, 在表面湮没的正电子寿命为 (615 ± 30) ps 等, 并给出了样品中位错、晶粒尺寸等信息; Heikinheimo 等^[23] 利用正电子湮没寿命谱直接观察钨中单空位的演化得到空位的引入率, 其中钨的体寿命 100—110 ps, 单空位约 180 ps. 为了对钨钨合金中微观缺陷的演化作进一步的研究, 本文首先模拟计算钾原子与钨中各种缺陷相互作用对正电子湮没参数的影响, 再对钨钨合金样品做正电子湮没寿命谱和慢正电子束多普勒展宽谱测量, 具体分析不同钾含量的钨钨合金中的缺陷变化及对钾泡形成和演化的影响.

2 模拟与实验

2.1 正电子湮没寿命模拟

对于正电子湮没寿命的模拟计算, 是运用了 Puska 和 Nieminen^[24] 发展的原子叠加法 (atomic superposition, AT-SUP). 晶体中的电子密度 $n_-(\mathbf{r})$ 和库仑势 $V_c(\mathbf{r})$ 由单个原子电荷密度叠加而来:

$$n_-(\mathbf{r}) = \sum_i n_{-}^{\text{at}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|), \quad (1a)$$

$$V_c(\mathbf{r}) = \sum_i V_{\text{at}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|), \quad (1b)$$

其中 n_{-}^{at} 是自由电子密度, V_{at} 是由于电子密度和原子核而产生的原子库仑势, \mathbf{R}_i 取遍所有被占原子

点位. 电子密度和库仑势在围绕原子核和间隙位置的球形空间内是自洽的, 这些球填满了整个晶格空间并且半径相同. 正电子在晶体中受到的势能作用 $V_+(\mathbf{r})$ 由库仑势 $V_c(\mathbf{r})$ 和正电子-电子交换相关能 $V_{\text{corr}}(n_-(\mathbf{r}))$ 所确定:

$$V_+(\mathbf{r}) = V_c(\mathbf{r}) + V_{\text{corr}}(n_-(\mathbf{r})), \quad (2)$$

其中, $V_{\text{corr}}(n_-(\mathbf{r}))$ 是由 Boroński-Nieminen 参数给出^[25]. 于是, 正电子湮没寿命的倒数值可以得到:

$$\lambda = \pi r_0^2 c \int d\mathbf{r} n_+(\mathbf{r}) n_-(\mathbf{r}) \gamma(\mathbf{r}), \quad (3)$$

其中, r_0 是经典电子半径; c 是光速; $n_+(\mathbf{r})$ 是正电子密度; $\gamma(\mathbf{r})$ 是增强因子, 是由局域密度近似确定^[26]. 本文均通过构建钨的超胞来计算正电子湮没寿命值, 其中超胞是通过扩展体心立方 (body-centered cubic, BCC) 的钨晶格点阵 (钨的晶格常数为 0.31652 nm) 建立, 包含的原子数超过了 1000 以保证其中的缺陷 (空位、钾原子等) 不会与其周期的镜像相互作用而孤立存在. 空位通过移除超胞中钨原子来实现, 钾原子的嵌入则直接取代钨原子, 多个空位或钾原子团的构建遵循最近邻原则; 除了构建含有钾原子的空位团簇时对钾原子做几何优化以保证钾原子的合理分布以外, 没有对体系做弛豫计算. 本文还构建了多种类型的晶界和位错结构, 以考察空位和钾原子分布对其正电子湮没寿命的影响.

2.2 实验

实际测量的样品是四川大学 Huang 等^[27] 提供的利用 AKS-SPS 方法制备的不同钾含量的钨钨合金 (W-K) 样品, 钾含量依次为 46, 82, 122, 144 ppm (part per million), 相对密度约 98%. 在扫描电子显微镜下观察并统计了钾泡的平均尺寸为 33.7—82.1 nm, 数密度在 10^{18} m^{-3} 量级, 具体参数参见文献^[27] 中表 3.

对钨钨合金的正电子寿命谱的测量借助于武汉大学的快-快符合正电子寿命谱仪, 采用 ^{22}Na 正电子源和塑料闪烁体 γ 光子探测器, 时间分辨率约 220 ps, 每个谱的累积计数约 2×10^6 , 以保证实验结果的准确. 再利用 PATFIT 程序对寿命谱解析, 在去除源成分后得到长短不同的两个寿命及其对应的强度.

随后, 又选取钾含量 46, 82, 122 ppm 的钨钨

合金样品和商用的粉末冶金纯钨样品 (PM-W, 纯度 > 99.9 wt.%), 在中国科学院高能物理研究所测量了慢正电子束多普勒展宽谱, 采用 ^{22}Na 正电子源和高纯锗 γ 光子探测器. 采集到 γ 能谱总的峰值能量范围是 499.5—522.5 keV, S 参数定义为能量范围在 510.2—511.8 keV 内的计数与总的峰值计数之间的比率, 反映低动量电子的动量信息; W 参数定义为能量范围在 513.6—516.9 keV 和 505.1—508.4 keV 内的计数与总的峰值计数之间的比率, 反映高动量电子的动量信息; 其中 S 值的平均误差约 2×10^{-3} , W 值的平均误差约 5×10^{-4} . 随正电子能量从 0.18 keV 增加到 20.18 keV, 正电子的注入深度 R 不同, 可以探测到不同深度的缺陷信息 [28].

$$R = \left(\frac{40}{\rho}\right) E^{1.6}, \quad (4)$$

其中 ρ 是材料密度, E 是入射正电子能量.

3 结果与分析

3.1 正电子湮没寿命模拟

图 1 给出了正电子湮没寿命随钨晶格中空位数增多的模拟计算结果, 包括钨晶格中嵌入钾原子的情形和空位团中存在较少钾原子的情况. 图 1 主要给出了以下三方面模拟计算结果: 1) 无缺陷的钨的寿命为 105 ps, 单空位为 197 ps, 寿命值随空位数增加而增加, 在空位数为 35 时为 408 ps, 逼近极限值 434 ps, 与其他文献的计算结果基本一致 [29]. 但在实际情况中, 空位团簇很难成长到如此大的尺寸, 一般 300 ps 以上即为空位团的极限 [24], 即约 9—10 个空位大小的开空间体积为空位团簇的极限尺寸. 2) 嵌入钨的钾原子数为 1, 2, 3, 5 和 9 时正电子寿命值均在 105 ps 左右, 即钾原子占据所有空位时对其寿命几乎没有影响. BCC 结构的钾的正电子湮没寿命约为 376 ps [26], 由于钾原子半径和钨原子相差很大, 钾本身并不固溶于钨, 强行嵌入钨晶格的钾原子受到挤压, 使得空的间隙体积减少, 实际的 W-S 原胞半径减小, 对正电子的吸引能力下降 [30], 在钾与钨的边界形成对正电子的势垒, 使得正电子难以在钾原子处湮没. 3) 钾被空位所捕获, 形成钾-空位复合体, 其正电子湮没寿命主要与开空间的大小、形状 [24] 相关, 空位团簇中含有

钾原子数为 1, 2, 3, 5 和 9 时与无钾时的正电子寿命变化趋势一致, 当空位较多时, 随空位数增加而逐渐接近空位团的极限寿命值, 约 434 ps.

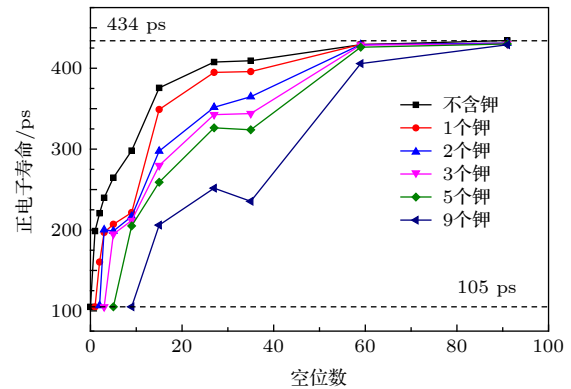


图 1 钨晶格中空位及含钾空位的正电子寿命

Fig. 1. Positron lifetime of vacancies and potassium-containing vacancies in tungsten lattice.

钨晶体的晶界和位错模型的详细信息如表 1 所列, 考察两种晶界和三种位错, 空位和钾原子的引入通过直接移除或取代晶界处和位错处的钨原子来实现, 模拟计算得到的正电子寿命如表 2 所列. 可以看出, 不同的晶界或位错有着不同的正电子湮没寿命, 与缺陷处间隙空间的体积直接相关, 但都未超过完整晶格中单空位的寿命值. 图 2 列举了几种超胞中存在缺陷时的正电子湮没区域的分布情况, 空位是一种点缺陷, 正电子湮没在空位处; 而晶界是一种面缺陷, 位错是线缺陷, 正电子湮没区域几乎存在于整个面或线, 若缺陷处存在空位, 正电子湮没集中在空位, 其寿命值与体态中的接近, 可视作晶界和位错将空位“吸收”, 开空间体积和体态中相近 [31]; 而替换的钾原子会排斥正电子, 使得钾原子附近没有湮没区域, 但并不会造成寿命值太大的变化. 值得注意的是实验中测得的钨大角度晶界寿命值在 315 ps 左右 [22], 与文中的计算结果相差很远, 这是因为计算中考虑的是理想的晶界, 厚度很小, 如图 2(b) 所示. 实际上晶界处聚集了很多缺陷, 原子排列不规整, 具有一定的厚度 [32]; 并且计算中正电子的捕获只考虑了跃迁受限, 这可以很好地描述点缺陷模型, 但对于晶界, 正电子的跃迁受限和扩散受限都应当考虑进去 [33]. 尽管如此, 对钨晶体中各缺陷的正电子湮没寿命的模拟可以得到两个初步的结论: 钨中正电子湮没寿命主要与开空间的体积相关, 300 ps 左右的寿命值对应

表 1 正电子湮没寿命计算中建立的晶界和位错模型

Table 1. Grain boundary (GB) and dislocation line (DL) model for positron annihilation lifetime calculation.

编号	Σ	GB plane	GB type	Rotation axis	Angle/($^{\circ}$)
W-GB-1	5	$\langle 210 \rangle$	twist	$z(001)$	53.15
W-GB-2	13	$\langle 510 \rangle$	twist	$z(001)$	22.61
W-GB-3	5	$\{0\bar{1}5\}$	tilt	$x(100)$	22.61
W-GB-4	13	$\{0\bar{1}5\}$	tilt	$x(100)$	53.15
编号	Slip plane(z)	Burgers vector[b]	Dislocation line[y]	Dislocation type	b - y Angle/($^{\circ}$)
W-DL-1	$(\bar{1}01)$	$(111)/2$	$(\bar{1}2\bar{1})$	EDGE	90
W-DL-2	$(\bar{1}01)$	$(111)/2$	(111)	SCREW	0
W-DL-3	$(\bar{1}01)$	$(111)/2$	(010)	MIX	54.73

表 2 晶界和位错包含空位或钾原子时的正电子湮没寿命值

Table 2. Positron annihilation lifetime of grain boundary and dislocation with vacancies or potassium atoms.

编号	Intact/ps	Vac.1/ps	Vac.9/ps	K1/ps	K9/ps
W-GB-1	116.6	198.2	297.4	110.6	108.4
W-GB-2	117.9	198.0	297.2	116.4	111.7
W-GB-3	135.2	204.8	304.4	142.3	144.1
W-GB-4	142.2	198.0	317.3	141.0	144.6
W-DL-1	133.9	160.3	309.7	133.9	134.2
W-DL-2	106.5	194.7	324.0	104.7	105.8
W-DL-3	123.4	158.0	315.4	123.4	123.4

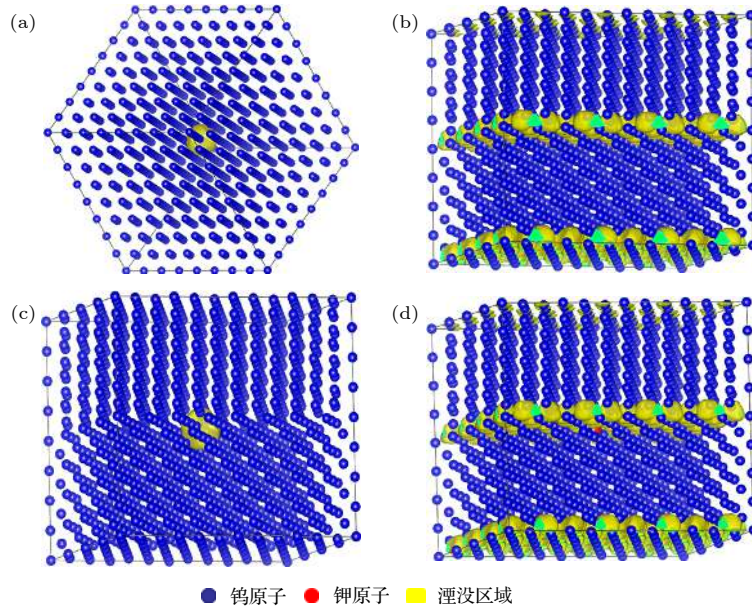


图 2 正电子湮没区域分布 (a) $9 \times 9 \times 9$ BCC 钨晶格超胞中存在一个空位; (b) W-GB-1 超胞中只有晶界一种缺陷; (c) W-GB-1 超胞中晶界处存在一个空位; (d) W-GB-1 超胞中晶界处存在一个钾原子

Fig. 2. Distribution of positron annihilation region: (a) $9 \times 9 \times 9$ BCC tungsten lattice supercell with a vacancy; (b) W-GB-1 supercell; (c) W-GB-1 supercell with a vacancy at the GBs; (d) W-GB-1 supercell with a potassium at the GBs.

于 9—10 个空位数的开空间; 钨中钾与各缺陷的结合并没有表现出钾本身的寿命特征, 对各缺陷的湮没寿命几乎没有影响. 这对于实验中解析正电子湮没寿命谱很有帮助.

3.2 寿命谱测量

对不同钾含量的 W-K 样品进行正电子湮没寿命谱测量后, 用 PATFIT 程序进行拟合, 结果如

表 3 所列, 在源修正后得到长短两个组分的寿命 $\tau_{1, \text{exp}}$ 和 $\tau_{2, \text{exp}}$ 及其对应的强度 $I_{1, \text{exp}}$, $I_{2, \text{exp}}$, 并计算了平均寿命 τ_{av} 和捕获率 κ . 其中 $\tau_{1, \text{exp}}$ 被称为约化体寿命, 平均寿命大于 $\tau_{1, \text{exp}}$ 说明存在空位型缺陷; $\tau_{2, \text{exp}}$ 即为缺陷态寿命, 300 ps 左右一般为空位团簇类型的缺陷. 依据 (5) 式计算 τ_1^{cal} 进行可信度检验^[21]:

$$\tau_1^{\text{cal}} = \frac{1}{\lambda_b + \kappa}, \quad (5)$$

其中 λ_b 为体态湮没率, 是体寿命 τ_b 的倒数.

由于样品致密度很高 (98 % 以上), 晶格常数基本与理想晶体一致, 故假定体寿命 τ_b 为 110 ps. 结果发现 τ_1^{cal} 比 $\tau_{1, \text{exp}}$ 小 20 ps 以上, 说明两态捕获模型分析不可靠, 需要引入更多的缺陷态.

钨中位错或小角度晶界的寿命为 153 ps, 与钨的体寿命 100—110 ps 很接近^[22], 在测量中很容易混在一起, 解谱难以将二者区分^[34], 因此短寿命的分量应当包含了在体态和在位错湮没的正电子. 而 180 ps 左右的单空位, 大多在烧结过程中迁移合并成大的空位团簇而拥有更大的寿命值, 或是与钾原子结合而表现出与体寿命相近的值, 更难以区分而忽略. 300 ps 左右的长寿命, 一般被认为来源于空位团簇, 由于其尺寸或形状的差异, 寿命值有所不一. 由于测量的钨钾合金样品中钾的掺入量极少, 又通过 3.1 节的模拟计算得知小的钾团簇或各缺陷中钾的引入对正电子寿命的影响很小, 故在解析寿命谱时不考虑钾元素的影响. 总之, 本文建立三态捕获模型, 引入位错和空位团簇两种缺陷态进行分析, 引用文献中位错的寿命值 $\tau_{D,1}$ 为 153 ps^[22],

依据 (6) 式和 (7) 式^[35] 计算了位错和空位团簇的捕获率 κ 及对应的浓度 C , 如表 4 所列.

$$\kappa = \mu C, \quad (6)$$

$$\kappa_1 = \frac{\tau_{1, \text{exp}}(\lambda_b - I_{2, \text{exp}}\lambda_{D2}) - I_{1, \text{exp}}}{\tau_{D1} - \tau_{1, \text{exp}}}, \quad (7a)$$

$$\kappa_2 = \frac{I_{2, \text{exp}}}{I_{1, \text{exp}}}(\lambda_b - \lambda_{D2} + \kappa_1), \quad (7b)$$

式中 κ_1 和 κ_2 分别为位错和空位团簇的捕获率; λ_{D2} 和 τ_{D2} 为空位团簇湮没率和寿命值, 对应于长寿命分量, $1/\tau_{2, \text{exp}} = \lambda_{D2}$, $I_{2, \text{exp}} = I_{D2}$; μ 为正电子捕获系数, 位错的捕获系数 $\mu_{\text{dis}} = 1.1 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[22], 空位团簇的捕获系数

$$\mu_{\text{cl}} = 4\pi r_{\text{eff}} D_+ / \Omega, \quad (8)$$

其中 r_{eff} 为假设的球形空位团半径, 根据 3.1 节中寿命值为 300 ps 左右的空位团簇的空位数为 9—10 个, 可以假定其半径为定值 0.3 nm, D 为扩散常数, 采用实验值 $1.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[36], Ω 为钨原子体积, 故空位团簇的捕获系数 $\mu_{\text{cl}} = 3.33 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$. 最终得到的位错密度 C_{dis} 和空位团簇浓度 C_{cl} 均在正电子寿命测量极限 (9) 式^[37] 以内.

$$1.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \leq C_{\text{dis}} \leq 5.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}, \quad (9a)$$

$$1.4 \times 10^{-7} \leq C_{\text{cl}} \leq 3.3 \times 10^{-4}. \quad (9b)$$

分析表 4 中各钾含量的样品的缺陷浓度, 可以发现钾含量为 46 和 82 ppm 时的样品位错密度和空位团浓度都比钾含量为 122 和 144 ppm 时的低, 从缺陷种类上看, 位错密度都较高, 而空位团浓度较低, 这与样品制备过程中钾的行为密切相关. 钾

表 3 不同钾含量的钨钾合金样品的双组分正电子寿命值

Table 3. Two-component positron lifetime of W-K samples with different potassium content.

钾含量/ppm	编号	$\tau_{1, \text{exp}}/\text{ps}$	$I_{1, \text{exp}}/\%$	$\tau_{2, \text{exp}}/\text{ps}$	$I_{2, \text{exp}}/\%$	平均寿命 $\tau_{\text{av}}/\text{ps}$	捕获率 κ/ns^{-1}	计算体寿命 $\tau_1^{\text{cal}}/\text{ps}$
46	A1	123.4	74.62	296.2	25.38	167.3	1.1999	97.2
82	B1	123.3	75.68	305.1	24.32	167.5	1.1752	97.4
122	C1	140.1	72.42	332.6	27.58	193.2	1.1395	97.7
144	D1	143.2	77.07	328.3	22.93	185.6	0.9028	100.1

表 4 不同钾含量的钨钾合金样品中位错和空位团簇

Table 4. Dislocation and vacancy clusters in W-K samples with potassium content.

钾含量/ppm	编号	位错捕获率 κ_1/ps^{-1}	空位团簇捕获率 κ_2/ps^{-1}	位错密度 $C_{\text{dis}}/10^{10} \text{ cm}^{-2}$	空位团簇浓度 $C_{\text{cl}}/10^{-7}$
46	A1	0.00912	0.00505	0.8289	1.515
82	B1	0.00895	0.00474	0.8136	1.424
122	C1	0.03359	0.01511	3.0534	4.538
144	D1	0.04400	0.01489	3.9991	4.470

在高温烧结过程中会以钾蒸汽的形式存在, 并沿晶界扩散、聚集^[14], 但在 AKS-SPS 烧结法制备的样品中发现钾泡普遍散布在晶界和晶粒内^[16], 说明钾原子扩散进入了钨晶粒. 钾原子在扩散过程中可能与位错、空位等缺陷结合, 使得这部分位错和空位在钨的再结晶过程中无法消除而得以存留, 或是扩散至钨晶粒中的钾原子由于比钨原子半径大得多而产生晶格畸变, 导致位错或含有钾原子的空位的产生. 因此, 样品中能保持有较高的位错密度; 而钾-空位复合体则不断地迁移合并, 形成含有钾蒸汽的空位团簇, 即小的钾泡, 进而演化为尺寸几十纳米的钾泡. 文献^[27]中给出了钾泡的尺寸和数密度, 钾泡随钾含量增大而增大, 但数密度却在 82 ppm 时最高. 综合测得的样品中位错密度和空位团簇浓度, 可以对钾含量不同时钾原子在烧结过程中的行为作出合理的推测: 钾含量较低时, 形成的钾-空位复合体较少, 在烧结过程中大部分都迁移合并成钾泡^[14]; 钾含量较高时 (如 122 和 144 ppm), 倾向于形成更大的钾泡, 但形成大钾泡需要的时间更多^[14], 样品保持高温的时间是一定的^[27], 因此残余了相对较多的钾-空位复合体或空位团簇, 导致钾泡的数量减少, 钉扎的位错更多.

本文在解谱过程中忽略了晶界和孔洞的影响: 晶粒尺寸约 3.5 μm ^[27]会带来大量大角度晶界, 产生约 300 ps 的寿命分量^[37], 这与空位团簇十分接近, 难以区分; 而钾泡等孔洞处正电子湮没发生在孔洞表面, 产生约 600 ps 的寿命值^[38,39], 但一般强度很低, 本文解谱未能得到这一分量. 在这些界面处 (晶界、孔洞表面), 正电子的捕获机制发生了变化, 由晶粒中的跃迁受限转变为了扩散受限^[21]. 为了研究正电子的扩散信息以及缺陷的总体情况, 接着做了慢正电子束多普勒展宽谱测量.

3.3 慢正电子多普勒展宽谱

对钾含量 46, 82, 122 ppm 的钨钾合金样品和纯钨 (PMW) 样品进行慢正电子多普勒展宽谱测量, 结果如图 3 所示. 利用 VEPFIT 程序^[40]对获得的 S 参数进行了拟合. 拟合时按深度分了两层, 表面约 10 nm 为第一层, 剩下的为第二层, 结果见表 5.

慢正电子束的 S - E 图可以表征缺陷随深度 R 分布的总体情况, 相较于纯钨, 掺入钾明显增多了缺陷, 不同的钾含量的缺陷仅有细微差别. 在表

面区域 (约 10 nm), 缺陷明显比体中多, 不同钾含量的 S 参数基本一致; 在较深处, 122 ppm 的样品 S 参数最大, 82 ppm 的样品 S 参数最小, 这与从寿命谱中分析得到的缺陷情况 (82 ppm 的样品中位错密度和空位团浓度最小, 122 ppm 的最大) 是一致的. S - W 图可以表征样品中缺陷种类的变化^[21,41], 如图 4 中 PMW 的 (S , W) 点基本可以拟合成一条直线, 表明样品中只有本征缺陷; 而掺钾的三种样

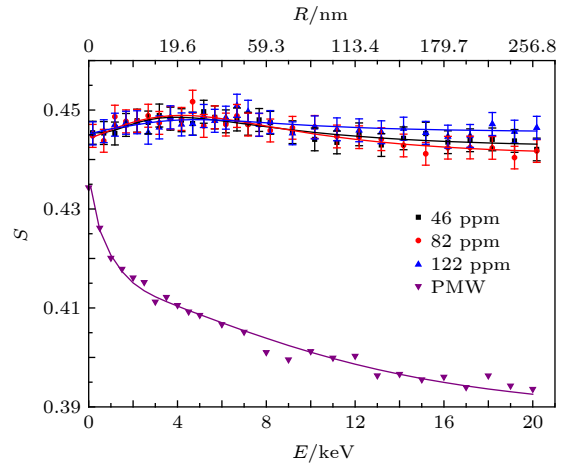


图 3 不同钾含量的钨钾合金样品和纯钨的 S - E 分布及拟合曲线

Fig. 3. S - E distribution and fitting curves of PMW and W-K samples with different potassium content.

表 5 不同钾含量的钨合金样品的 S 参数拟合

Table 5. Fitted values of S parameters of W-K samples with different potassium content.

钾含量/ppm	编号	第一层厚度/nm	第一层 S_1	第二层 S_2
46	A2	10	0.4521	0.4424
82	B2	11	0.4520	0.4406
122	C2	13	0.4521	0.4455
0	PMW	10	0.4050	0.3880

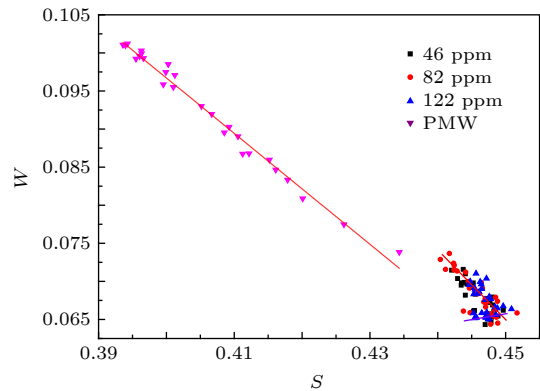


图 4 不同钾含量的钨钾合金及纯钨样品的 S - W 分布

Fig. 4. S - W distribution of PMW and W-K samples with different potassium content.

品相比纯钨点分布更为集中,且出现了不明显的拐点,可以大致拟合成两条直线,说明有两种缺陷,但拟合优度很差,说明样品中缺陷种类比较杂且多.

VEPFIT 拟合还给出了样品两层中正电子的扩散长度 $L_{+,eff}^1$ 和 $L_{+,eff}^2$, 利用 (10) 式^[42] 和寿命谱中得到的位错和空位团的捕获率 κ_1, κ_2 , 计算出扩散长度 $L_{+,eff}^{cal}$, 见表 6. 正电子扩散长度越大说明正电子被捕获的概率越小, 即缺陷越少, 在空位、位错处正电子主要是跃迁受限, 界面处主要为扩散受限. 比较各样品的 $L_{+,eff}^1$ 和 $L_{+,eff}^2$: $L_{+,eff}^1$ 都比 $L_{+,eff}^2$ 小很多, 这是由于第一层为深度约 10 nm 的表面区域, 受到样品表面处理 (如抛光、清洗) 和表面氧化等影响很大, 缺陷类型十分复杂, 因此 $L_{+,eff}^1$ 很难有效地表征样品本身的缺陷情况; $L_{+,eff}^2$ 中

PMW 样品最大, 钾含量 122 ppm 的样品 C2 最小, 说明 PMW 中缺陷最少, 也证明了钾的掺入确实引入了大量缺陷, 其中样品 C2 的缺陷最多. 另外, 各钾含量的钾掺杂钨合金样品中的 $L_{+,eff}^{cal}$ 均比 $L_{+,eff}^2$ 大, 说明正电子在样品中被捕获不仅仅是由于在空位、位错等缺陷的跃迁受限, 也因为界面处的扩散受限. 钾掺杂钨合金样品中界面主要有孔隙、晶界以及尺寸几十纳米的钾泡等, 是正电子的捕获中心, 正电子扩散受限^[32], 正电子湮没寿命谱可能难以表征这些缺陷.

$$L_{+,eff}^{cal} = \sqrt{\frac{D_+}{\lambda_{eff}}} = \sqrt{\frac{D_+ \tau_b}{1 + \kappa \tau_b}}, \quad (10)$$

其中 λ_{eff} 为正电子有效湮没率.

表 6 不同钾含量的钨合金样品中正电子扩散长度

Table 6. Positron diffusion length in tungsten alloy samples with different potassium content.

钾含量/ppm	编号	寿命谱 $L_{+,eff}^{cal}$ /nm	编号	第一层 $L_{+,eff}^1$ /nm	第二层 $L_{+,eff}^2$ /nm
46	A1	77.59	A2	2.73 ± 0.89	59.75 ± 9.96
82	B1	78.39	B2	4.98 ± 1.06	58.61 ± 7.86
122	C1	49.22	C2	1.65 ± 1.56	37.44 ± 7.72
0			PMW	6.50 ± 0.29	109.32 ± 5.46

4 结 论

对正电子湮没寿命的模拟计算发现钨晶体中空位、位错和晶界等缺陷的正电子湮没参数主要受其开空间的大小和形状的影响, 钨晶体中空位团的正电子寿命极限为 434 ps, 钾的嵌入没有对各缺陷的寿命值产生大的影响, 未能表现出钾元素的寿命特征. 基于此, 分析不同钾含量掺杂的 AKS-SPS 烧结法制备的钨钾合金样品中缺陷信息时, 对两态捕获模型解析正电子湮没寿命谱的修正过程中不考虑钾元素的寿命特征, 只考虑位错和空位团簇两种缺陷, 建立三态捕获模型, 得到样品的位错密度、空位团簇浓度. 钾含量 46, 82, 122 和 144 ppm 的样品中位错密度都很高, 空位团簇浓度都很低, 随钾含量上升, 两种缺陷浓度有变大趋势, 其中 82 ppm 样品的位错密度和空位团簇浓度最低. 这验证了钾对位错的钉扎作用, 也说明了在钾泡形成初期钾元素以蒸汽的形式与空位结合, 消耗晶体中的空位, 并逐渐迁移合并长大的过程. 对样品的慢正

电子束湮没多普勒展宽谱的测量中确认了钾掺杂钨产生了大量的缺陷, 且随深度均匀分布, 有两种主要的类型; 比较两种方法得到的正电子扩散长度, 为钾掺杂钨合金样品中存在的钾泡、晶界等缺陷提供了证据. 利用正电子湮没谱学对钾掺杂钨合金样品中缺陷信息的统计性研究为分析其宏观性能, 如强韧性、抗热冲击能力和耐辐照能力, 与微观缺陷的联系打下了基础, 可以进一步结合隧道电子显微镜等测试手段对微观缺陷做细致观察, 得到空位团簇的具体大小、位错和晶界类型等信息, 从而为设计和制备更理想的 PFM 提供参考依据.

感谢中国科学院高能物理研究所多学科研究中心和武汉大学物理学院核固体物理湖北省重点实验室陈志权课题组对相关实验的支持和帮助.

参 考 文 献

- [1] Ueda Y, Coenen J W, De Temmerman G, Doerner R P, Linke J, Philipps V, Tsitrone E 2014 *Fusion Eng. Des.* **89** 901
- [2] Kang H K 2004 *J. Nucl. Mater.* **335** 1
- [3] Davis J W, Barabash V R, Makhankov A, Plöchl L, Slattery

- K T 1998 *J. Nucl. Mater.* **258** 308
- [4] Ueda Y, Tobita K, Katoh Y 2003 *J. Nucl. Mater.* **313-316** 32
- [5] Lisgo S W, Kukushkin A, Pitts R A, Reiter D 2013 *J. Nucl. Mater.* **438** S580
- [6] Wurster S, Baluc N, Battabyal M, Crosby T, Du J, García-Rosales C, Hasegawa A, Hoffmann A, Kimura A, Kurishita H, Kurtz R J, Li H, Noh S, Reiser J, Riesch J, Rieth M, Setyawan W, Walter M, You J H, Pippan R 2013 *J. Nucl. Mater.* **442** S181
- [7] Wang L 2018 *Ph. D. Dissertation* (Chengdu: Sichuan University) (in Chinese) [王玲 2018 博士学位论文 (成都: 四川大学)]
- [8] Hirai T, Pintsuk G 2007 *Fusion Eng. Des.* **82** 389
- [9] Wurster S, Pippan R 2009 *Scr. Mater.* **60** 1083
- [10] Uytendhouwen I, Decréton M, Hirai T, Linke J, Pintsuk G, Van Oost G 2007 *J. Nucl. Mater.* **363** 1099
- [11] Briant C L 1993 *Metall. Trans. A* **24** 1073
- [12] Horacek O, Toth C L, Nagy A 1998 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **16** 51
- [13] Schade P 2010 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **28** 648
- [14] Schade P 1998 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **16** 77
- [15] Dias M, Mateus R, Catarino N, Franco N, Nunes D, Correia J B, Carvalho P A, Hanada K, Sárbu C 2013 *J. Nucl. Mater.* **442** 69
- [16] Huang B, Tang J, Chen L Q, Yang X L, Lian Y Y, Chen L, Liu X, Cui X D, Gu L, Liu C T 2019 *J. Alloys Compd.* **782** 149
- [17] Liu G, Zhang G J, Jiang F, Ding X D, Sun Y J, Sun J, Ma E 2013 *Nat. Mater.* **12** 344
- [18] Xie Z M, Liu R, Miao S, Yang X D, Zhang T, Wang X P, Fang Q F, Liu C S, Luo G N, Lian Y Y, Liu X 2015 *Sci. Rep.* **5** 16014
- [19] Liu R, Xie Z M, Fang Q F, Zhang T, Wang X P, Hao T, Liu C S, Dai Y 2016 *J. Alloys Compd.* **657** 73
- [20] Tuomisto F, Makkonen I 2013 *Rev. Mod. Phys.* **85** 1583
- [21] Wang S J, Chen Z Q, Wang B, Wu Y C, Fang P F, Zhang Y X 2008 *Applied Positron Spectroscopy* (Wuhan: Hubei Science & Technology Press) p8 (in Chinese) [王少阶, 陈志权, 王波, 吴奕初, 方鹏飞, 张永学 2008 应用正电子谱学 (武汉: 湖北科学技术出版社) 第8页]
- [22] Staab T E M, Krause-Rehberg R, Vetter B, Kieback B, Lange G, Klimanek P 1999 *J. Phys. Condens. Matter* **11** 1757
- [23] Heikinheimo J, Mizohata K, Räisänen J, Ahlgren T, Jalkanen P, Lahtinen A, Catarino N, Alves E, Tuomisto F 2019 *APL Mater.* **7** 021103
- [24] Puska M J, Nieminen R M 1983 *J. Phys. F: Met. Phys.* **13** 333
- [25] Puska M J, Seitsonen A P, Nieminen R M 1995 *Phys. Rev. B* **52** 10947
- [26] Robles J M C, Ogando E, Plazaola F 2007 *J. Phys. Condens. Matter* **19** 176222
- [27] Huang B, Chen L Q, Qiu W B, Yang X L, Shi K, Lian Y Y, Liu X, Tang J 2019 *J. Nucl. Mater.* **520** 6
- [28] Jin S, Zhang P, Lu E, Guo L, Wang B, Cao X 2016 *Acta Mater.* **103** 658
- [29] Troev T, Popov E, MStaikov P, Nankov N, Yoshiie T 2009 *Nucl. Instrum. Meth. B* **267** 535
- [30] Puska M J, Lanki P, Nieminen R M 1989 *J. Phys. Condens. Matter* **1** 6081
- [31] Kurilach J, Melikhova O, Hou M, Van Petegem S, Zhurkin E, Šob M 2007 *Phys. Stat. Sol.* **4** 3461
- [32] Würschum R, Seeger A 1996 *Philos. Mag.* **73** 1489
- [33] Oberdorfer B, Würschum R 2009 *Phys. Rev. B* **79** 184103
- [34] Hautojärvi P, Corbel C 1995 *Positron Spectroscopy of Solids* (Amsterdam: IOS Press) p491
- [35] Corbel C, Pierre F, Saarinen K, Hautojarvi P, Moser P 1992 *Phys. Rev. B* **45** 3386
- [36] Vehanen A, Lynn K G, Schultz P J, Cartier E, Güntherodt H J, Parkin D M 1984 *Phys. Rev. B* **29** 2371
- [37] Staab T E M, Krause-Rehberg R, Kieback B 1999 *J. Mater. Sci.* **34** 3833
- [38] Schultz P J, Lynn K G 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 701
- [39] Puska M J, Nieminen R M 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 841
- [40] Veen A van, Schut H, Vries J de, Hakvoort R A, Ijpmma M R 1991 *AIP Conf. Proc.* **218** 171
- [41] Esteban G A, Perujo A, Sedano L A, Douglas K 2001 *J. Nucl. Mater.* **295** 49
- [42] Li Y, Deng A H, Zhou Y L, Zhou B, Wang K, Hou Q, Shi L Q, Qin X B, Wang B Y 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 047801

Study of defects in potassium-doped tungsten alloy by positron annihilation technique*

Zhang Pei-Yuan¹⁾ Deng Ai-Hong^{1)†} Tian Xue-Fen¹⁾ Tang Jun²⁾

¹⁾ (*College of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

²⁾ (*Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

(Received 25 November 2019; revised manuscript received 3 February 2020)

Abstract

Tungsten alloy is known as a promising plasma-facing material (PFM) in IETR because of high strength, high-temperature stability, low sputtering erosion, low tritium retention, etc. However, tungsten has some disadvantages, such as high ductile-brittle transition temperature, low temperature brittleness, and radiation embrittlement. For the severe environment of PFM, various techniques have been adopted to improve W-based materials, among which the potassium doping is an effective bubble strengthening method, it can bring in nano-sized K bubbles, and enhance the toughness and strength, thermal shock performance, irradiation resistance of the materials. The K bubbles, which can pin grain boundaries (GBs) and dislocations, are the most characteristic defects in W-K alloy and have been widely reported. However, little attention is paid to other defects such as vacancies, GBs and dislocations. In fact, high-density dislocations exist in W-K alloy and vacancies play a considerable role in forming the K bubbles. Thus, positron annihilation technique (including the positron annihilation lifetime spectrum and slow positron beam Doppler broadening spectrum), which is a useful technique for detecting defects in solids, can be used to study these defects in W-K alloy samples. The positron lifetime of potassium bulk is about 376 ps and the positron lifetime of tungsten bulk is about 110 ps. But by simulating positron lifetime of defects in tungsten, it is found that potassium atoms in tungsten lattice do not exhibit the characteristic positron lifetime. Therefore, potassium is not considered in analyzing positron annihilation lifetime spectra of W-K alloy samples with different potassium content (46, 82, 122, 144 ppm). Three-state capture model is established in this paper, the dislocation density and vacancy cluster concentration of these samples are obtained. From the results, the dislocation densities in all samples are very high, but vacancy cluster concentrations are relatively low, and the vacancy cluster concentration in the sample with 82 ppm potassium content is the lowest in all samples. The behavior of potassium atoms in the sintering process is also discussed. Then the slow positron beam Doppler broadening spectra of W-K alloy samples and pure tungsten samples are measured and the obtained data are fitted by VEPFIT. It is noted that the defects in W-K alloy samples are much more than those in pure tungsten sample, and are distributed homogeneously with depth. The positron diffusion length information simultaneously obtained is compared with these values computed by dislocation density and vacancy cluster concentration, confirming the positrons trapped by potassium bubbles and grain boundaries are existent.

Keywords: potassium doping, positron annihilation spectroscopy, tungsten alloy

PACS: 61.72.-y, 78.70.Bj, 61.72.J-, 61.72.Lk

DOI: 10.7498/aps.69.20191792

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11675114).

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