

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2020.05.018

# 铜在铍晶体中扩散系数和浓度分布的理论研究

曹华亮, 程新路

(四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

**摘要:** 惯性约束聚变实验中铜在铍晶体中的扩散是影响靶丸性能的重要因素。采用分子动力学方法研究了铜在铍晶体中的扩散系数,并分析了铜在铍晶体中扩散浓度和深度的关系。研究表明在低温区域铜掺杂浓度较大的体系中扩散系数明显较大。当铜掺杂浓度为 1.0 at% 时其扩散系数与实验符合很好。在靶丸热解条件下使用扩散方程得到铜原子扩散浓度和深度分别为 0.06 at% 和 6.2  $\mu\text{m}$ 。10  $\mu\text{m}$  厚的 0.5 at% 铜掺杂层可以降低铜在铍晶体中扩散的深度。这些研究能为制备性能更高的靶丸提供有用的帮助。

**关键词:** 扩散系数; 铜; 铍; 分子动力学

中图分类号: O562.4

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2020)05-0941-06

## Theoretical study on the diffusion coefficient and concentration distribution of copper in the beryllium crystal

CAO Hua-Liang, CHENG Xin-Lu

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** The diffusion of copper in the beryllium crystal is an important factor affecting the performance of the capsule in the inertial confinement fusion experiment. The diffusion coefficient of copper was investigated by molecular dynamics method in the crystal of beryllium, and the relationship between the diffusion concentration and the depth of copper in germanium crystals was analyzed. The results show that the diffusion coefficient of copper atoms is significantly larger when the copper-doped concentration is higher under low temperature conditions. The copper diffusion coefficient is in good agreement with the experiment when the copper-doped is 1.0 at%. The concentration and depth of copper atom diffusion are 0.06 at% and 6.2  $\mu\text{m}$ , respectively, under the same conditions as the capsule pyrolysis. A 10  $\mu\text{m}$  thick 0.5 at% copper-doped layer can reduce the diffusion depth of copper atoms in the beryllium crystal. These results could provide useful help for the preparation of higher performance capsule.

**Keywords:** Diffusion coefficient; Copper; Beryllium; Molecular dynamics

## 1 引言

铍是聚变反应中的第一壁材料<sup>[1-2]</sup>,同样被考虑用作惯性约束聚变候选材料,其具有很多优点,如高密度、低不透明性、高熔点和高热导等性

质<sup>[3-4]</sup>。这些性质使得铍具有很高的烧蚀速率,在间接驱动惯性约束聚变实验中非常有利于提高内爆耦合效率,而且能够有效抑制烧蚀不稳定性增长<sup>[5-8]</sup>。为了增加铍靶丸的内爆稳定性和改善其对 X 射线的吸收,梯度铜掺杂铍靶丸在实验中被广泛

收稿日期: 2019-09-04

基金项目: 国家自然科学基金(11774248)

作者简介: 曹华亮(1991-),男,汉族,河南周口人,硕士研究生,研究方向为凝聚态物质中的原子分子物理问题。

通讯作者: 程新路. E-mail: chengxl@scu.edu.cn

使用<sup>[8-13]</sup>. 图 1 是一种铍铜靶丸的结构示意图,其中铜原子按一定梯度进行掺杂.

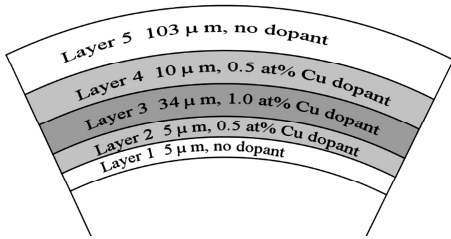


图 1 五层梯度铜掺杂靶丸示意图

Fig. 1 Five-layer gradient copper-doped capsule

铜原子可以阻止 X 射线对燃料的预热、抑制瑞利-泰勒 (Rayleigh-Taylor) 不稳定性的增长<sup>[4, 14]</sup>还能帮助控制冲击时间<sup>[15]</sup>. Huang 等人<sup>[16]</sup>通过实验研究发现,靶丸在 698 K 热解 48 h 后 Layer 2 和 Layer 4 中铜原子扩散长度分别为 6 μm 和 3 μm,这远大于与 Butrymowicz 等人<sup>[17]</sup>给出的实验结果;同时也发现铜原子在铍晶体中的扩散沿不同方位角和径向都是不均匀的,这种扩散使得靶丸在内爆的过程中产生瑞利-泰勒不稳定性,严重降低了靶丸的内爆性能<sup>[18]</sup>. 为了防止铜原子在靶丸中的扩散,Youngblood 等人<sup>[15]</sup>使用原子层沉积 (atomic layer deposition; ALD) 的方法制备出了厚度约 1~8 nm 的氧化铝阻挡层,在靶丸热解后发现氧化铝层可以有效地阻挡铜原子的扩散,但发现梯度掺杂层界面出现了分层的现象,目前并不清楚界面的分层是靶丸制备过程还是检测过程中产生的. Xu 等人<sup>[18]</sup>在靶丸梯度掺杂层界面掺杂氧原子发现也可以有效阻挡铜扩散,但遗憾的是氧原子层也使得界面分层且产生了很大的空隙. 因此研究铜原子在铍晶体中的扩散是很重要的.

目前还没有学者对铜在铍晶体中扩散系数研究进行过报道. 分子动力学方法是一种很好的模拟材料性质的方法<sup>[19-20]</sup>,本文使用这种方法计算了铜原子在铍晶体中的扩散系数,并分析了铜原子扩散浓度与深度的关系.

## 2 计算方法

本文使用分子动力学方法研究了铜在铍晶体中的扩散行为,模拟过程中首先计算出铜原子的均方位移 (MSD),然后使用 Einstein-Smoluchowski 关系得到扩散系数  $D$ .

$$MSD(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i(t) - r_i(0))^2 \quad (1)$$

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{MSD(t)}{t} \quad (2)$$

其中  $MSD(t)$  是原子从 0 时刻所处的位置  $r_i(0)$  到  $t$  时刻所处的位置  $r_i(t)$  过程中均方位移的平均值,  $d$  是体系的维数,  $N$  是掺杂 Cu 原子个数. 通过对不同温度条件下铜原子均方位移的拟合获得铜原子扩散系数  $D$ .

阿伦尼乌兹 (Arrhenius) 扩散方程:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3)$$

使用该方程拟合得到的扩散系数可以获得相应条件下的扩散方程,其中  $D$  是扩散系数,  $D_0$  是置前因子,  $E$  是扩散激活能,  $R$  是理想气体常数,  $T$  是绝对温度. 得到扩散系数后根据菲克第二定律求解铜原子浓度  $C(x, t)$ , 当溶质原子是面源时  $C(x, t)$  的解为<sup>[21]</sup>:

$$C(x, t) = \frac{M}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp(-x^2/4Dt) \quad (4)$$

其中  $M$  是溶质原子的总物质质量,  $D$  是扩散系数,  $x$  是扩散深度,  $t$  是扩散时间. 图 2 是铍铜靶丸梯度界面模型示意图,以此为边界条件结合方程 (4) 可以求解得到铜原子浓度与扩散深度的关系:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{x+L}{2\sqrt{Dt}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]$$

$$C = 0 \quad x < -L$$

$$C = C_0 \quad -L < x < 0$$

$$C = 0 \quad x > 0$$
(5)

其中  $C_0$  是铜原子掺杂浓度,  $L$  是铜掺杂层厚度,  $x$  是铜扩散深度.

模拟过程中使用程序是 LAMMPS, 原子间相互作用势采用混合相互作用势函数,其中铍原子间采用 Agrawal 等人<sup>[22]</sup>提出的铍嵌入原子势函数 (EAM),这个势函数相比之前的 EAM 和 MEAM 更精确,其对 HCP 结构晶格常数和结合能的预测值与实验误差小于 1.0%;铜原子间采用 Foiles 等人<sup>[23]</sup>提出的嵌入原子势函数,铍铜原子间采用 Sharma 等人<sup>[24]</sup>提出的铍铜 Morse 势函数.

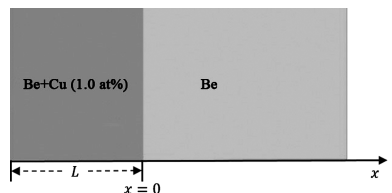


图 2 铍铜靶丸梯度界面示意图

Fig. 2 Schematic of the gradient interface of the capsule

### 3 计算结果和讨论

#### 3.1 铜原子扩散系数计算

模拟过程中使用 LAMMPS 建立了  $67.6 \text{ \AA} \times 117.2 \text{ \AA} \times 110.5 \text{ \AA}$  的铍晶体模型, 共包含 97 556 个原子, 铜原子以替换方式进行掺杂, 浓度分别为 0.5 at% 和 1.0 at%。模拟过程中时间步长设置 1 fs, 升温速率为 10 K/ps, 体系升温 and 弛豫过程中使用 NPT 系综。升温时首先给弛豫后的体系设定 1 K 的初始温度并弛豫 5 ps, 然后采用程序升温的方法将体系升温至设定温度, 最后对已达到设定温度的体系继续弛豫 100 ps, 这样做的目的是为了保证在计算均方位移之前体系被充分平衡。由于体系弛豫之后已充分平衡, 因此在最后计算铜原子均方位移时使用 NVT 系综, 此阶段模拟时间 1 ns。如图 3 所示, 通过分子动力学模拟得到了铜原子的均方位移。使用公式(2)拟合均方位移后获得铜原子扩散系数  $D$ , 拟合结果如表 1 所示。

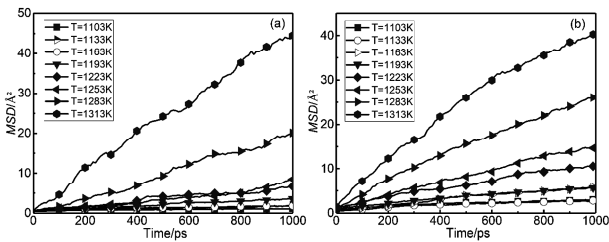


图 3 不同铜掺杂浓度时各温度条件下铜原子均方位移: (a) 铜掺杂浓度 0.5 at%; (b) 铜掺杂浓度 1.0 at%

Fig. 3 The mean square displacement of copper atoms under different temperature conditions: (a) the concentration of copper-doped is 0.5 at%; (b) the concentration of copper-doped is 1.0 at%

表 1 铜原子扩散系数

Tab. 1 The diffusion coefficient  $D$  of copper in beryllium crystals

T/K	$D/(\text{cm}^2/\text{s})$	
	0.5 at% (Cu)	1.0 at% (Cu)
1 103	$7.70 \times 10^{-9}$	$3.43 \times 10^{-8}$
1 133	$1.62 \times 10^{-8}$	$3.67 \times 10^{-8}$
1 163	$1.77 \times 10^{-8}$	$8.81 \times 10^{-8}$
1 193	$5.09 \times 10^{-8}$	$8.06 \times 10^{-8}$
1 223	$1.02 \times 10^{-7}$	$1.62 \times 10^{-7}$
1 253	$1.10 \times 10^{-7}$	$2.37 \times 10^{-7}$
1 283	$3.37 \times 10^{-7}$	$5.62 \times 10^{-7}$
1 313	$7.42 \times 10^{-7}$	$6.59 \times 10^{-7}$

根据表 1 得到的扩散系数结合公式(3)拟合出两个铜掺杂浓度条件下的扩散激活能  $E$  和置前因子  $D_0$ , 若假设低温区域的扩散激活能和置前因子与高温一致则可以使用拟合得到的扩散方程对相应温度条件下铜原子的扩散系数进行预测。拟合结果如下:

$$D_{\text{Cu}_{0.5\text{at}\%}} = 6.63 \times 10^3 \exp(-60\ 665 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^2 / \text{s} \quad (6)$$

$$D_{\text{Cu}_{1.0\text{at}\%}} = 4.39 \exp(-41\ 452 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^2 / \text{s} \quad (7)$$

美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室的 Huang 等人<sup>[16]</sup>的实验中铍铜靶丸热解条件是 698 K 保持 48 h, 对热解之后的靶丸做背散射电子成像 (BSE) 后发现铜原子在铍晶体中的扩散距离约为 3~6  $\mu\text{m}$ , 根据扩散方程  $L = \sqrt{Dt}$  计算后发现热解过程中铜原子的扩散系数约  $5.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{s}$  至  $2.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{s}$ 。Butrymowicz 等人给出了铜原子在铍晶体中扩散系数的实验数据, 通过对数据的拟合得出铜原子在铍晶体中的扩散方程为<sup>[17]</sup>:

$$D_{\text{Basal plane}} = 0.35 \exp(-45\ 900 / RT) \text{ cm}^2 / \text{s} \quad (8)$$

$$D_{c\text{-axis}} = 0.90 \exp(-49\ 500 / RT) \text{ cm}^2 / \text{s} \quad (9)$$

如图 4 所示, 将本文模拟得到的扩散系数与 Huang 和 Butrymowicz 等人报道的结果进行了对比。当温度为 698 K 时根据公式(7)发现铜扩散系数为  $4.66 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{s}$ , 这与 Huang 等人的实验结果符合得很好; 根据公式(6)得到的铜原子扩散系数与 Butrymowicz 等人的结果相符。这说明铜原子掺杂浓度是影响其扩散的一个重要因素。

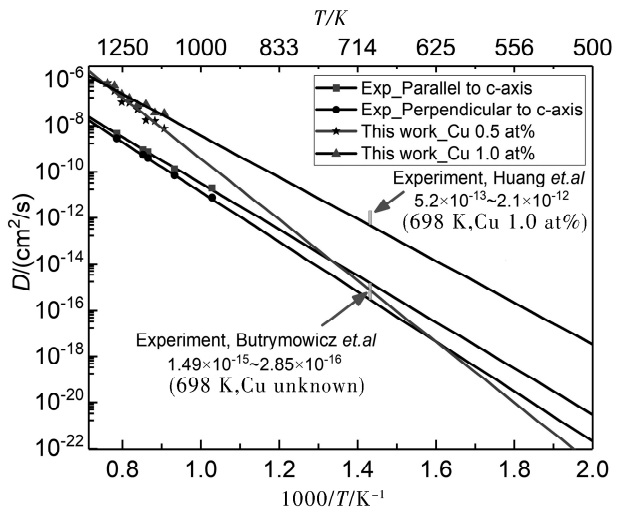


图 4 铜在铍晶体中的扩散系数

Fig. 4 The diffusion coefficient of copper in the crystal of beryllium

### 3.2 铜原子扩散浓度与深度分析

Huang 等人通过实验发现当铜原子掺杂浓度为 1.0 at% 时在热解之前并没有向未掺杂铜原子一侧扩散,热解之后在未掺杂铜原子的铍晶体中深度 5 μm 处铜扩散浓度约为 0.06 at%<sup>[16]</sup>. 将铜掺杂 1.0 at% 温度 698 K 时计算得到的铜原子扩散系数( $4.66 \times 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s)代入公式(5)得到铜原子扩散浓度与深度的关系. 如图 5(a)所示,当铜掺杂层厚度  $L$  为 5、10 和 100 μm 时其在 698 K 热解 48 h 的浓度分布曲线. 当扩散深度为 6.2 μm 时铜原子浓度为 0.06 at%,这与 Huang 等人<sup>[16]</sup>实验中给出的结果相近( $x=5 \mu\text{m}$ , Cu 0.06 at%),当铜掺杂层厚度  $L$  大于 10 μm 时其在 Be 晶体中的浓度分布曲线几乎不变( $T=698 \text{ K}, t=48 \text{ h}$ ). 当铜原子扩散深度为 10 μm 时其浓度为 0.006 3 at%,这说明此时靶丸 Layer 3 中铜原子对 Layer 5 中扩散的铜原子几乎没有贡献. 如图 5(b)所示,我们给

出了 4 个不同热解时间( $t=12、24、36、48 \text{ h}$ )时铜原子的浓度分布曲线( $L=10 \mu\text{m}, T=698 \text{ K}$ ),当  $t=36 \text{ h}$  时铜原子的扩散深度( $T=698 \text{ K}, x=5.4 \mu\text{m}$ , Cu 0.06 at%)与 Huang 等人的实验结果最为接近. 如图 6(a)所示,使用同样的方法求解铜掺杂浓度为 0.5 at% 时其扩散浓度与深度的关系,当铜掺杂层厚度  $L$  大于 1 μm 时铜原子在 Be 晶体中的浓度分布几乎不变( $T=698 \text{ K}, t=48 \text{ h}$ ). 在图 6(b)中我们给出了不同热解时间条件下铜原子浓度分布曲线,发现当扩散深度为 0.2 μm 时铜原子浓度小于 0.05 at% ( $L=1 \mu\text{m}, T=698 \text{ K}, t=48 \text{ h}$ ),这说明此时铜原子向铍晶体中的扩散几乎可以忽略. 又因在靶丸热解过程中 Layer 3 中的铜原子扩散深度为 10 μm 时的浓度仅为 0.006 3 at%,所以若在靶丸的设计中将低浓度(0.5 at%)铜掺杂层厚度增大至 10 μm 则可以降低铜原子向铍晶体中扩散的深度,从而提高靶丸在內爆过程中的稳定性.

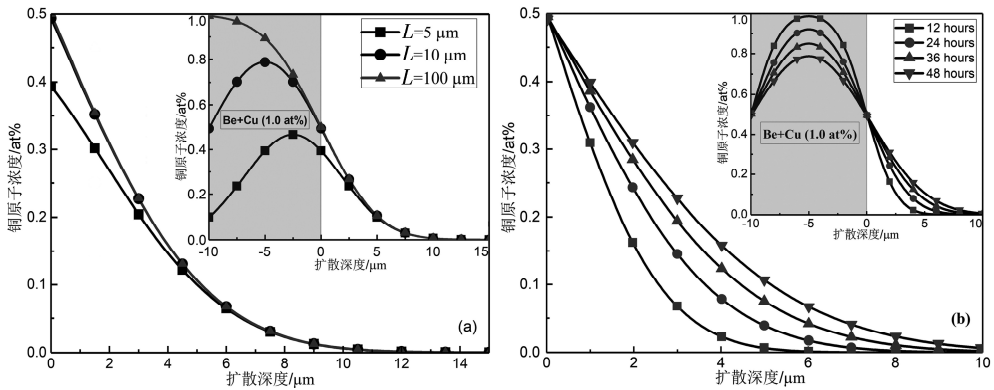


图 5 (a)不同厚度的铜掺杂层在热解后铜原子扩散浓度曲线( $T=698 \text{ K}$ ); (b)铜原子扩散浓度与时间的关系( $T=698 \text{ K}, L=10 \mu\text{m}$ )

Fig. 5 (a)Copper atom diffusion concentration profile after pyrolysis of copper-doped layers of different thicknesses; (b) the effect of diffusion time on the diffusion concentration distribution ( $T=698 \text{ K}, L=10 \mu\text{m}$ )

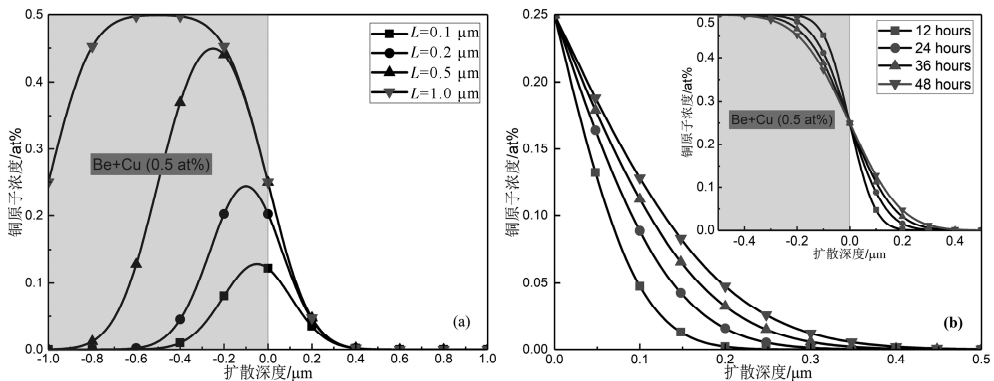


图 6 (a)不同厚度的铜掺杂层在热解后铜原子扩散浓度曲线( $T=698 \text{ K}$ ); (b)铜原子扩散浓度与时间的关系( $T=698 \text{ K}, L=1 \mu\text{m}$ )

Fig. 6 (a) Copper atom diffusion concentration profile after pyrolysis of copper-doped layers of different thicknesses; (b) the effect of diffusion time on the diffusion concentration distribution( $T=698 \text{ K}, L=1 \mu\text{m}$ )

## 4 结 论

本文使用经典分子动力学方法研究了铜在铍晶体中的扩散系数,并分析了铜原子扩散浓度和深度之间的关系.研究表明:当铜掺杂浓度为 1.0 at% 温度为 698 K 时铜原子的扩散系数与美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室的实验结果符合的很好,铜掺杂浓度为 0.5 at% 时扩散系数的计算结果与铜掺杂浓度 1.0 at% 时差别较大,由此推测铜原子在铍晶体中的掺杂浓度是影响其扩散的一个重要因素.其次,在 698 K 时对体系热解后铜原子在铍晶体中扩散浓度和深度进行分析(Cu 1.0 at%),发现铜原子在铍晶体中扩散深度为 10  $\mu\text{m}$  时其浓度为 0.006 3 at%,这几乎可以忽略;当铜掺杂浓度为 0.5 at% 经过 48 h 的热解后并未发现铜原子有明显的扩散.因此若在靶丸制备过程中增大 Layer 2 厚度,则可以在靶丸热解时降低 Layer 3 中铜原子向 Layer 1 中扩散的深度.这对制备性能更高的靶丸是非常有用的.

### 参考文献:

- [1] Mitteau R, Stangeby P, Lowry C, *et al.* A shaped first wall for ITER [J]. *J Nucl Mater*, 2011, 415: S969.
- [2] Spilker B, Linke J, Loewenhoff T, *et al.* High pulse number transient heat loads on beryllium [J]. *Nucl Mater Energy*, 2017, 12: 1184.
- [3] Kline J L, Yi S A, Simakov A N, *et al.* First beryllium capsule implosions on the National Ignition Facility [J]. *Phys Plasmas*, 2016, 23: 056310.
- [4] Wilson D C, Bradley P A, Hoffman N M, *et al.* The development and advantages of beryllium capsules for the National Ignition Facility [J]. *Phys Plasmas*, 1998, 5: 1953.
- [5] Moses E I, Boyd R N, Remington B A, *et al.* The National Ignition Facility: Ushering in a new age for high energy density science [J]. *Phys Plasmas*, 2009, 16: 041066.
- [6] Zylstra A B, Yi S A, MacLaren S, *et al.* Beryllium capsule implosions at a case-to-capsule ratio of 3.7 on the National Ignition Facility [J]. *Phys Plasmas*, 2018, 25: 102704.
- [7] MacKinnon A J, Meezan N B, Ross J S, *et al.* High-density carbon ablator experiments on the National Ignition Facility [J]. *Phys Plasmas*, 2014, 21: 056318.
- [8] Simakov A N, Wilson D C, Yi S A, *et al.* Optimized beryllium target design for indirectly driven inertial confinement fusion experiments on the National Ignition Facility [J]. *Phys Plasmas*, 2014, 21: 022701.
- [9] Haan S W, Herrmann M C, Amendt P A, *et al.* Update on specifications for NIF ignition targets, and their rollup into an error budget [J]. *Fusion Sci Technol*, 2006, 49: 553.
- [10] Haan S W, Amendt P A, Callahan D A, *et al.* Update on specifications for NIF ignition targets [J]. *Fusion Sci Technol*, 2007, 51: 509.
- [11] Nikroo A, Chen K C, Hoppe M L, *et al.* Progress toward fabrication of graded doped beryllium and CH capsules for the National Ignition Facility [J]. *Phys Plasmas*, 2006, 13: 056302.
- [12] Nobile A, Nikroo A, Cook R C, *et al.* Status of the development of ignition capsules in the U. S. effort to achieve thermonuclear ignition on the national ignition facility [J]. *Laser Part Beams*, 2006, 24: 567.
- [13] Landen O L, Edwards J, Haan S W, *et al.* Capsule implosion optimization during the indirect-drive National Ignition Campaign [J]. *Phys Plasmas*, 2011, 18: 051002.
- [14] Strobel G L, Haan S W, Munro D H, *et al.* Yield and hydrodynamic instability versus absorbed energy for a uniformly doped beryllium 250 eV ignition capsule [J]. *Phys Plasmas*, 2004, 11: 4695.
- [15] Youngblood K P, Huang H, Xu H W, *et al.* Thin oxides as a copper diffusion barrier for NIF beryllium ablator capsules [J]. *Fusion Sci Technol*, 2013, 63: 208.
- [16] Huang H, Xu H W, Youngblood K P, *et al.* Inhomogeneous copper diffusion in NIF beryllium ablator capsules [J]. *Fusion Sci Technol*, 2013, 63: 190.
- [17] Butrymowicz D B, Manning J R, Read M E. Diffusion in copper and copper alloys part III. Diffusion in systems involving elements of groups IA, IIA, II-IB, IVB, VB, VIB, and VIIB [J]. *J Phys Chem Ref Data*, 1975, 4: 177.
- [18] Xu H, Youngblood K P, Huang H, *et al.* Characterization of thin copper diffusion barrier layer in beryllium capsules [J]. *Fusion Sci Technol*, 2013, 63: 202.
- [19] 王先领,王瑾,张云超,等.聚甲基丙烯酸三氟乙酯单体与分子链在金属有机框架中吸附及取向特性的理论研究[J].原子与分子物理学报,2020,

- 37: 649.
- [20] 高学麟, 李艳梅, 张海燕. 碳纳米管与有机小分子官能团相互作用的分子动力学研究[J]. 原子与分子物理学报, 2020, 37: 107.
- [21] Crank J. The mathematics of diffusion [M]. 2nd ed. London: Oxford University Press, 1975.
- [22] Agrawal A, Mishra R, Ward L, *et al.* An embedded atom method potential of beryllium [J]. Model Simul Mater Sc, 2015, 23: 069501.
- [23] Foiles S M, Baskes M I, Daw M S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys [J]. Phys Rev B, 1986, 33: 7983.
- [24] Sharma A, Datta D, Balasubramaniam R. An investigation of tool and hard particle interaction in nanoscale cutting of copper beryllium [J]. Comp Mater Sci, 2018, 145: 208.

引用本文格式:

中文: 曹华亮, 程新路. 铜在铍晶体中扩散系数和浓度分布的理论研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2020, 57: 941.

英文: Cao H L, Cheng X L. Theoretical study on the diffusion coefficient and concentration distribution of copper in the beryllium crystal [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2020, 57: 941.