

氘化及氦离子注入对钷膜的表面形貌和相结构的影响*

申华海^{1)2)†} 彭述明¹⁾ 周晓松¹⁾ 杨莉²⁾ 祖小涛²⁾

1) (中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

2) (电子科技大学物理电子学院, 成都 610054)

(2011年6月2日收到; 2011年7月25日收到修改稿)

采用 XRD, SEM, AFM 等详细研究了氘化及氦离子注入对钷膜的表面形貌和相结构的影响. 结果表明, 在单晶硅及抛光 Mo 基片上制备的钷膜均具有 (002) 晶面择优取向; 钷膜氘化后表面会出现大量孔洞, 氘化后氘化钷 (ScD_2) 晶粒长大, 但内部会残留少量未完全氘化反应的晶粒尺寸较小的 $\text{ScD}_{0.33}/\text{Sc}$ 晶粒; 氦离子注入对钷及氘化钷的表面形貌没有明显影响, 离子注入的氦将在钷及氘化钷晶格中聚集成泡, 导致氦离子注入层中的钷及氘化钷衍射峰向低角度偏移, 并且氦泡的聚集具有择优取向性.

关键词: 钷膜, 氘化, 氦离子注入, 表面形貌

PACS: 61.72.-y, 61.72.Dd, 81.15.-z, 81.15.Dj

1 引言

中子管已广泛应用于军事及能源工业中, 其产生中子的原理在于氘与氚能在特定条件下发生核聚变反应, 因而储氚材料是中子管的核心部件之一^[1]. 钷由于其饱和吸氢及其同位素量大, 吸氢量最大可达到三倍金属基体原子^[2], 并且其氢化物的热稳定性较高, 即氢化物相解析氢转变为金属相的温度较高, 该特性对延长中子管寿命具有极其重要的作用, 因而钷被作为储氚候选材料受到广大研究学者的极大关注. 氚具有放射性, 其衰变产生的 ^3He 为惰性气体元素, 它不与基体结构相结合, 随着时间的推移产生的 ^3He 将聚集成泡, 当 ^3He 浓度达到一临界值时 ^3He 将快速释放, 该临界值称为临界释放系数, 释放出的 ^3He 将降低中子管内真空度. 钷作为储氚候选材料的另一重要因素是其该临界释放系数较高, 值为 0.17^[3].

金属材料的吸氢过程为一相变过程, 金属相到氢化物相的转变存在晶格体积膨胀现象, 将导致吸氢材料的变脆或粉化问题, 严重影响吸氢材料的力学性能^[4]. 氦离子注入作为一种非平衡方式能在材料中快速引入氦的方法, 以此模拟研究氚衰变产生的氦的演化行为^[5,6], 反应堆第一壁材料辐照损伤现象^[7], 该方法受到极大重视. 由于钷在核能工业中的重要应用价值, 并且国内外对钷的相关研究工作还较少^[8,9], 因此有必要对钷的各种性能进行系统研究. 为了了解钷膜的氘化行为和氦离子注入对钷膜的影响, 本工作详细研究了氘化前后及氦离子注入前后钷膜的表面形貌和物相结构的变化.

2 实验

钷膜样品采用电子束蒸发沉积镀膜法制备, 靶材钷的纯度为 99.99%, 本工作所测试样品列表及详细制备参数如表 1 所示. 在蒸发镀膜前, 首先对基

* 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金 (批准号: 10976007), 国家自然科学基金 (批准号: 50871106) 和中国工程物理研究院科学技术发展基金 (批准号: 2009A0301015) 资助的课题.

† E-mail: shh19852003@sina.com

片进行了从室温升温至 700 °C 的除气过程, 然后开启灯丝电流及高压对靶材除气, 直至样品室真空度优于 4×10^{-4} Pa, 镀膜过程中旋转基片架以获得均匀的钽膜样品, 其转速约为 20 r/min.

样品的充气实验在自制金属充气系统上进行, 样品充气前后均用电子天平称量质量, 由此计算得出钽膜吸入的氦的质量, 进而获得氦与钽原子比为 1.825. 氦离子注入实验选用的注入能量为 60 keV, 注入剂量 1.0×10^{17} cm⁻², 为降低氦离子注入过程导致的样品温升, 注入模式采用间隙式注入, 即注入 6 min 后停止 6 min, 以此类推直到达到所需注入剂量.

表 1 实验样品列表及详细制备参数

样品编号	靶材	基片	沉积速率/(nm/s)	基片温度/°C	备注
#6	Sc	抛光 Mo	5	350	注氦
#13	Sc	抛光 Mo	5	350	充气后注氦
#5	Sc	单晶 Si	5	350	注氦

* 抛光 Mo 基片采用抛光机机械抛光, 表面粗糙度 RMS 小于 10 nm, 单晶 Si 为 n 型不掺杂, 取向为 (111) 方向.

样品的物相结构分析在 Panalytical 公司的 X'pert PRO MPD 型多功能 X 射线衍射仪 (XRD) 上完成, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 步长 0.04°/s, 每步扫描时间 1 s; 微观形貌分析在 CamScan 公司的 Apollo 300 型场发射扫描电镜 (SEM) 上进行, 以及采用本原纳米公司的 CSPM4000 型原子力显微镜测试基片及样品的表面粗糙度, 扫描范围为 20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$; 采用 NEC 公司的 9SDH-2 2×3 MV 型串联加速器测试了钽膜的厚度及离子注入氦的分布情况.

3 结果与讨论

3.1 钽膜的形貌及相结构

为研究氦化及氦离子注入对钽膜的表面形貌和相结构的影响, 首先对制备出的钽膜的初始形貌和相结构进行了表征. 单晶 Si 基片和抛光 Mo 基片上沉积的钽膜的表面形貌和相结构分别如图 1 和图 2 所示, 两种基片上获得的钽膜致密性较高, #5 和 #6 号样品中各衍射峰相对强度值与 PDF 卡片的值的比较如表 2 所示, 两个样品均具有 (002) 晶面择优取向. 由图 1 (#5) 可知, 单晶硅基片上沉积的钽膜表面形貌由大量的平行于样品表面的正

六边形晶粒组成. 具有密排六方 (hcp) 结构的钽沿 (002) 方向的投影图如图 1 (#5) 中插图所示, 垂直于 (002) 方向的晶面中原子排布呈正六边形, 这与单晶硅 (111) 晶面的原子排布一致, 表明单晶硅基片上制备的钽膜具有 (002) 晶面择优取向的原因在于钽膜沿着硅 (111) 晶面外延生长, 且钽 (002) 与硅 (111) 晶面晶格失配度由 XRD 谱图计算得出为 16.3%. 抛光 Mo 基片上获得的钽膜具有 (002) 晶面择优取向的原因不能简单地由晶面外延生长得到解释, 这可能是由于钽膜的生长是沿着自身晶格表面能最低的晶面择优生长的, (002) 晶面是 hcp 结构钽的表面能最低晶面. 两种基片上沉积的钽膜上均出现了垂直于基片表面生长的颗粒, 这可能是由于低的基片温度下原子迁移能较低或基片上吸附的凸起的杂质颗粒所致.

表 2 钽膜样品衍射峰相对强度值与 PDF 卡片值的比较

晶面	$2\theta/(\circ)$	衍射峰相对强度/%		
		PDF 卡片	#6	#5
(100)	31.196	25.6	4.78	8.07
(002)	34.015	25.9	100	100
(101)	35.647	100	36.75	1.31
(004)	71.606	1.5	3.37	4.79

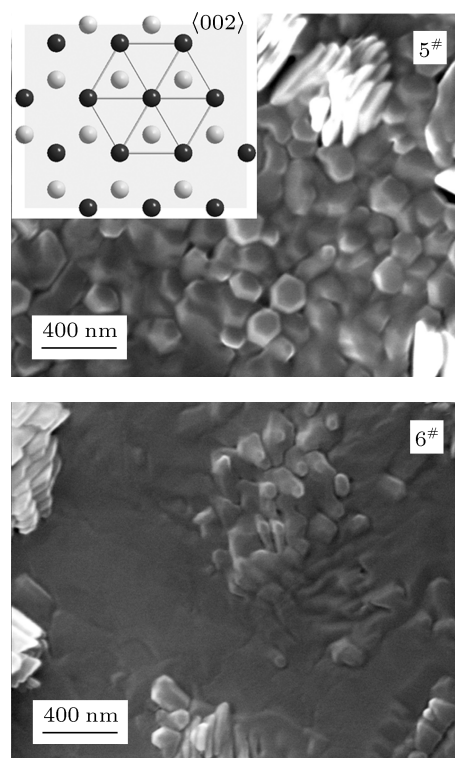


图 1 钽 (#5, #6) 膜的 SEM 表面形貌

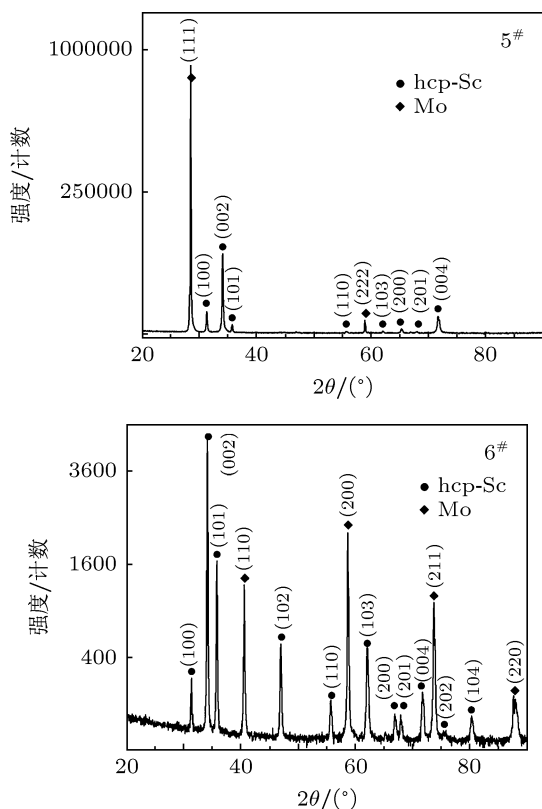


图2 钪 (#5, #6) 膜的 XRD 相结构

钪 (#6) 膜的表面三维形貌图像如图 3 所示, 样品的表面均方根粗糙度 (RMS) 为 56.2 nm, 其粗糙度值较大, 可能受表面垂直生长的颗粒影响较大。

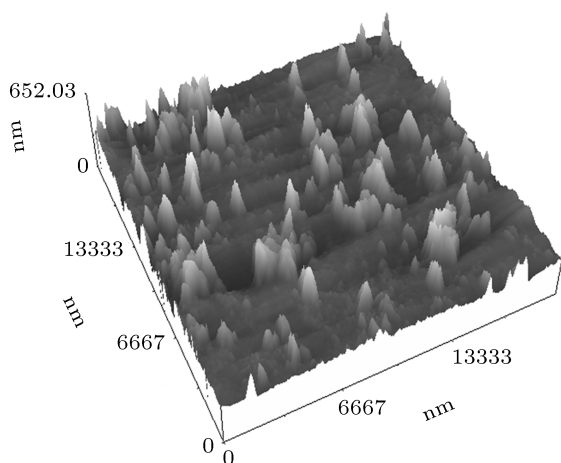


图3 钪 (#6) 膜的 AFM 三维形貌

3.2 氘化对钪膜的形貌和结构的影响

钪膜 (#13) 吸氘后的表面形貌如图 4 所示, 钪吸氘后表面出现了大量孔洞, 结构变得非常疏松, 这与吸氘过程中导致的晶格膨胀和晶粒脱落现象

有关. 吸氘后, 在钪晶的各个晶粒表面出现因氘化而导致的肿胀起泡现象^[10], 值得注意的是, 各个颗粒的边缘处 (图 4 中区域 2) 起泡现象极为明显, 而大颗粒的中间部分 (图 4 中区域 1) 的肿胀较弱。

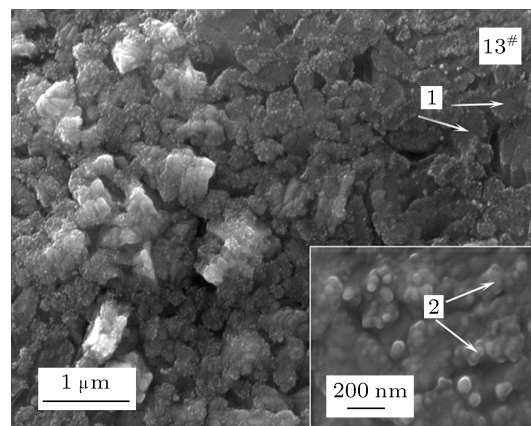


图4 氘化钪 (#13) 膜的 SEM 表面形貌

钪膜吸氘后的 XRD 结果如图 5 所示, 吸氘后钪膜中出现了氧化现象. 钪膜吸氘后的 XRD 结果表明, 吸氘后仍然存在少量 hcp 纯钪相或未饱和吸氘的固溶体 $\text{ScD}_{0.33}$ 相, 这与 Azarkh 等^[11] 室温下得到的 α 固溶相的 $\text{ScD}_{0.33}$ 和 fcc 相的 ScD_2 结果一致. 结合其氘化后形貌图像 (图 4) 中出现的颗粒边缘的肿胀明显高于中间部分肿胀的结果与 XRD 结果, 可认为钪的氘化过程是逐渐由表面渗透进入内部的, 内部晶粒的氘化过程相对较为缓慢或者受到抑制. Saitoh 等^[12] 研究 H 在 Al 中的渗透路径时, 实验表明可通过在 Al 中掺入 BN 颗粒作为 H 的扩散路径, 以避免纯 Al 吸氢时表面产生的 AlH_3 阻碍深层 Al 继续吸氢的问题. 钪晶粒表面生成的致密氧化层也会阻止大晶粒内部的氘化反应. 钪的氘化反应导致的晶粒长大过程可认为分为晶粒形核和晶粒长大两个过程, 当晶粒形核过程占主导时, 较大的钪晶粒内部难于氘化完全, 氘化物晶粒长大缓慢; 而当晶粒长大过程占主导时, 较小的钪晶粒更易形成完整氘化物晶粒, 小的氘化物晶粒合并为较大的氘化物晶粒, 氘化物晶粒长大更快^[13]. 由此可见, 钪膜未能完全氘化表明了钪膜氘化过程可能是晶粒形核占主导地位, 单个较大的钪晶粒形核速度较慢, 晶粒内部未能完全反应。

由 XRD 结果初步获得氘化前的 Sc 与氘化后的 ScD_2 晶粒大小如表 3 所示. 钪膜氘化后 ScD_2 晶粒大小由氘化前的 Sc 晶粒的 73.4 nm 长大为 97.9 nm, 长大是由于氘化导致的晶格膨胀和

小晶粒合并为大晶粒两过程所致,并且在晶粒内部残留了未完全反应的晶粒大小为 49.9 nm 的 $\text{ScD}_{0.33}/\text{Sc}$ 晶粒.

表 3 钨膜氧化前后 Sc 与 ScD_2 晶粒大小比较

氧化前晶粒/nm	氧化后晶粒/nm	
Sc	ScD_2	$\text{ScD}_{0.33}/\text{Sc}$
73.4	97.9	49.9

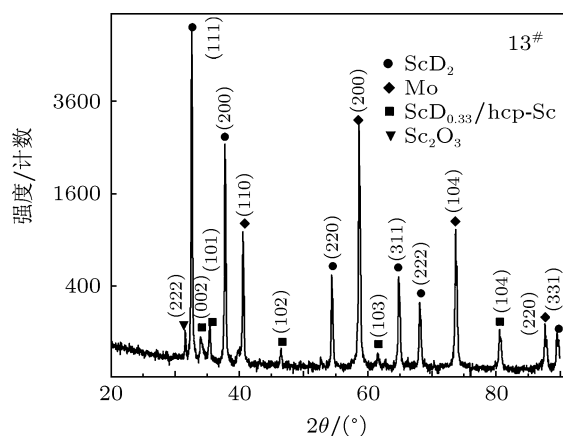


图 5 氧化钨 (#13) 膜的 XRD 相结构

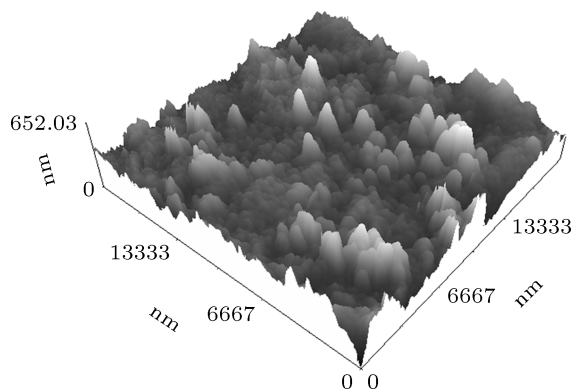


图 6 氧化钨 (#13) 膜的 AFM 三维形貌

钨膜吸氧后的三维形貌如图 6 所示,其表面均方根粗糙度为 64 nm,相比氧化前增加了 13.9%,该结论也表明了氧化后氧化钨膜的表面更加粗糙,呈现出了较多的孔洞.

3.3 氦离子注入对钨及氧化钨膜形貌和结构的影响

如图 7 的氦离子注入钨及氧化钨膜后的表面形貌图像所示,在注入能量 60 keV 和剂

量 $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 条件下,氦离子注入后对钨及氧化钨膜的形貌没有明显影响,仅对钨膜的表面起到微小的溅射清洗作用,以致膜表面的颗粒更加光滑,但并未出现因氦泡聚集导致的表面起泡现象 [6].

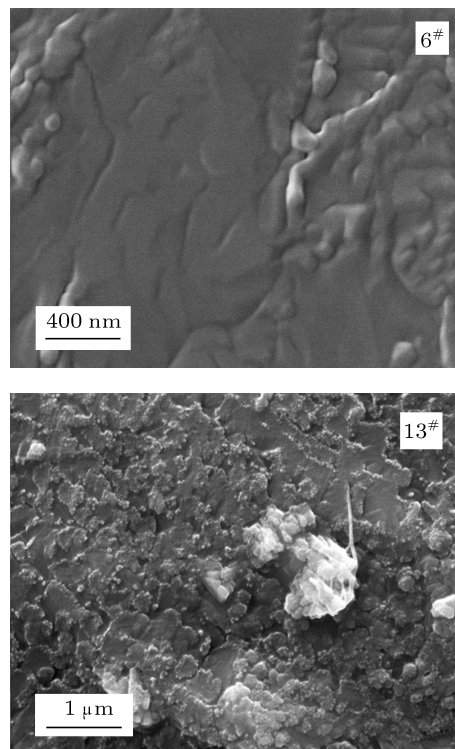


图 7 氦离子注入钨 (#6) 及氧化钨 (#13) 膜后的 SEM 表面形貌

氦离子注入钨及氧化钨膜后的 XRD 结果如图 8 所示,氦离子注入后钨 (#5, #6) 膜样品中未出现明显氧化物相,表明间隙式注氦法有效地避免了样品被进一步氧化.氦离子注入对钨、氧化钨膜及基片的晶体结构及相组成没有影响,并且对钨及氧化钨膜的整体峰位也不会产生明显偏移.氦离子注入后钨及氧化钨膜晶体结构的峰形出现了不对称现象,即钨及氧化钨的各个衍射峰形向低角度方向展宽,而高角度方向与注氦前峰形一致,并且该现象仅在钨及氧化钨的衍射峰位出现,基片材料的对应峰位未观察到该变化.

大量研究结果表明氦泡的聚集会使基体材料晶格膨胀,而晶格膨胀会导致衍射峰位向低角度偏移 [14]. 采用分峰法将钨的各个衍射峰分离为两个独立衍射峰,如图 9 所示为 #13 号样品 (200) 晶面分峰处理结果,各个样品衍射峰分峰处理结果列于表 4 中.钨 (#6) 膜样品的厚度及氦在钨膜中的深度分布范围由卢瑟福背散射法 (RBS) 测得,厚度和深

度分布范围分别为 4409 nm 和 390 nm, 深度分布范围与膜厚的比值为 8.85%. 分峰处理结果 (表 4) 中的 Peak1 对应于氦离子注入层中钪及氩化钪衍射峰, 而 Peak2 对应于不含氦的区域中的钪及氩化钪的衍射峰, 对比 Peak1 和 Peak2 对应的各晶面间距

可知, 氦离子注入层中的钪及氩化钪的晶面间距受氦泡聚集影响出现了不同程度的增大, 以致 Peak1 的衍射角低于 Peak2 的衍射角, 这与氩化物中由氩衰变产生的氦的聚集导致的峰位向低角度偏移的结论相同 [14].

表 4 钪 (#5, #6) 膜及氩化钪 (#13) 膜晶面衍射峰分峰处理结果

样品编号	晶面指数	Peak1		Peak2		面间距膨胀/%
		$2\theta/^\circ$	d/nm	$2\theta/^\circ$	d/nm	
hline #6	(100)	30.78	0.2903	31.16	0.2868	1.22
	(002)	33.76	0.2653	33.94	0.2639	0.53
	(101)	35.26	0.2543	35.63	0.2518	0.99
	(102)	46.44	0.1954	46.79	0.1940	0.72
#5	(100)	31.03	0.2880	31.26	0.2859	0.73
	(002)	33.86	0.2645	34.01	0.2634	0.42
	(101)	35.47	0.2529	35.71	0.2512	0.68
#13	(111)	32.16	0.2781	32.51	0.2752	1.05
	(200)	37.43	0.2401	37.71	0.2384	0.71
	(220)	53.88	0.1700	54.38	0.1686	0.83

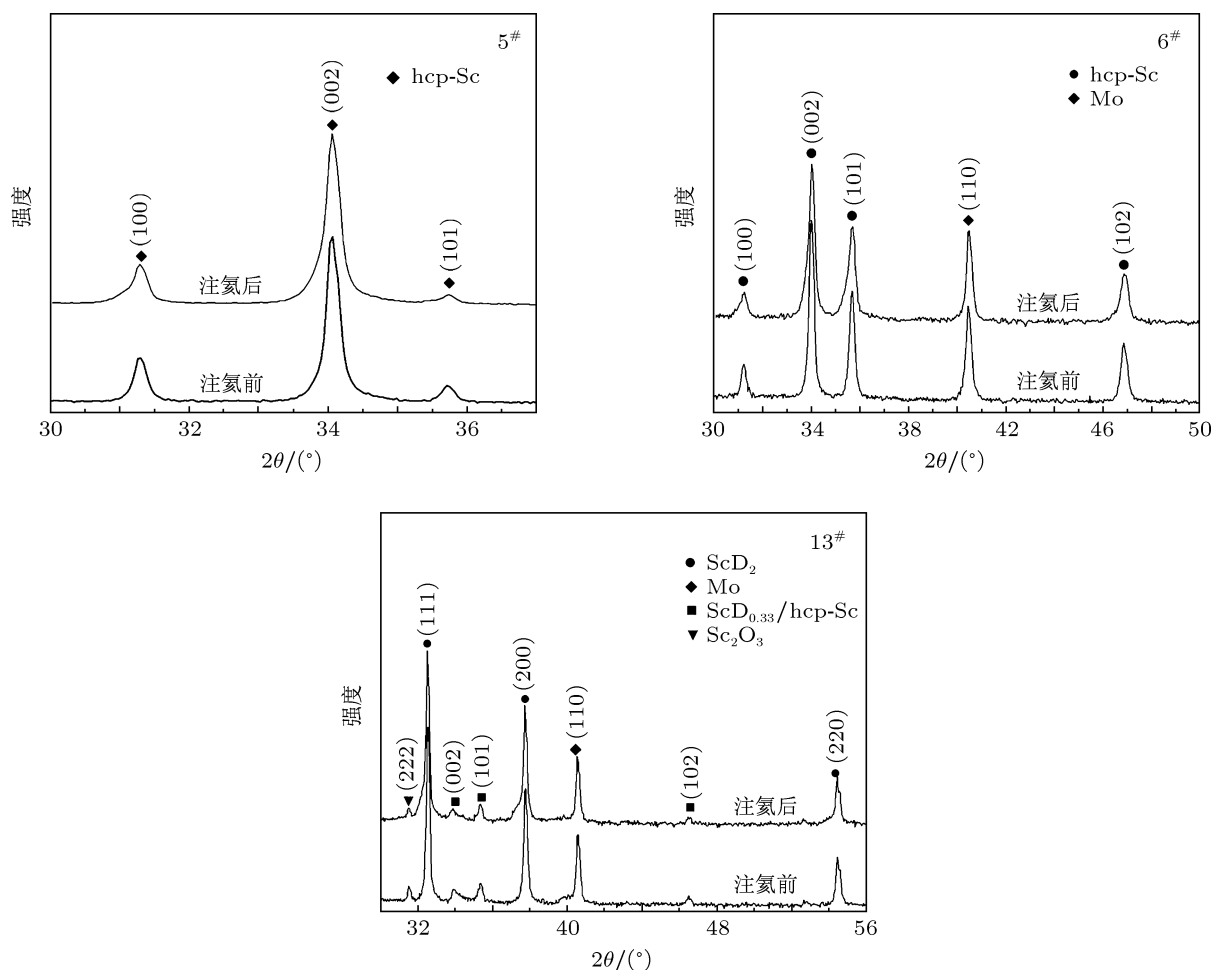


图 8 氦离子注入钪 (#5, #6) 及氩化钪 (#13) 膜后的 XRD 相结构

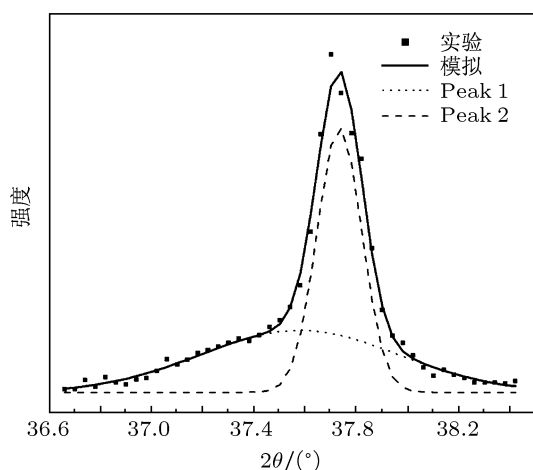


图9 氘化钪 (#13) 膜 (200) 晶面衍射峰分峰处理

由表 4 还可得知, #6, #5 和 #13 样品的 (100), (100) 和 (111) 晶面面间距膨胀系数较大于样品的其它晶面面间距膨胀系数, 如 #13 样品的 (111) 晶面面间距膨胀系数为 1.05%, 明显大于 (200) 晶面和 (220) 晶面面间距膨胀系数 0.71% 和 0.83%, 表明氦泡在钪及氘化钪晶格中的聚集存在择优取向. #6 样品的 (100) 晶面、#5 样品的 (100) 晶面和 #13 样品的 (111) 晶面对应的衍射角均为各个样品 XRD 图谱中的最小衍射角, 其面间距最大, 晶面间电子密度最低, 这可能是氦泡更易在以上晶面聚集的主

要原因. Snow 等^[15]报道 $\text{Er}(\text{D}, \text{T})_{2-x}\text{He}_x$ 中氦泡沿着 $\text{Er}(\text{D}, \text{T})_{2-x}$ 的 (111) 晶面择优生长, 原因在于 (111) 晶面间距最大, 晶面间电子密度最低, ^3He 更容易在该晶面聚集成泡及沿着该方向长大. 氦泡的形状与取向还需进一步透射电镜 (TEM) 下观察所得.

4 结论

1. 采用电子束蒸发沉积法在单晶硅及抛光 Mo 基片上制备出的钪膜结构致密, 且均具有 (002) 晶面择优取向, 单晶硅基片上获得的钪膜的 (002) 晶面择优取向可能是由于钪膜的外延生长所致;

2. 钪膜氘化后表面出现由于晶格膨胀和晶粒脱落导致的大量孔洞, 均方根粗糙度增大 13.9%, 氘化后氘化钪 (ScD_2) 晶粒长大, 但内部会残留少量未完全氘化的晶粒尺寸较小的 $\text{ScD}_{0.33}/\text{Sc}$ 晶粒;

3. 在本工作实验条件下, 氦离子注入对钪及氘化钪膜的表面形貌没有明显影响, 仅由于离子注入过程中的溅射效应使样品表面更加光滑;

4. 离子注入的氦将在钪及氘化钪晶格中聚集成泡, 导致氦离子注入层中钪及氘化钪的衍射峰向低角度偏移, 并且氦泡的聚集具有择优取向性, 优先聚集在电子密度较低的晶面间.

- [1] Dow P A, Briers G W, Dewey M A P, Stark D S 1968 *Nucl. Instrum. Methods* **60** 293
- [2] Ohmura A, Machida A, Watanuki T, Aoki K, Nakano S, Takemura K 2007 *J. Alloys Compd.* **446-447** 598
- [3] Snow C S, Mattsson T 2008 *Sandia National Laboratories Report USA*
- [4] Bing W Z, Long X G, Zhu Z L, Hao W L, Luo S Z, Peng S M 2010 *Chin. J. Inorg. Chem.* **26** 1008 (in Chinese) [郗文增, 龙兴贵, 朱祖良, 郝万立, 罗顺忠, 彭述明 2010 无机化学学报 **26** 1008]
- [5] Kass W J 1977 *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 518
- [6] Blewer R S, Maurin J K 1972 *J. Nucl. Mater.* **44** 260
- [7] Barnes R B 1965 *Nature* **206** 1307
- [8] Mcguire J C, Kempter C P 1960 *J. Chem. Phys: Letters to the Editor* **33** 1584
- [9] Prem M, Krexner G, Pleschiutchnig J 2003 *J. Alloys Compd.* **356-357** 683
- [10] Miyamoto M, Nishijima D, Ueda Y, Doerner R P, Kurishita H, Baldwin M J, Morito S, Ono K, Hanna J 2009 *Nucl. Fusion* **49** 065035
- [11] Azarkh Z M, Funin V N 1965 *Sov. Phys. Crystallogr.* **10** 21
- [12] Saitoh H, Machida A, Katayama Y, Aoki K 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 063516
- [13] Parish C M, Snow C S, Kammler D R, Brewer L N 2010 *J. Nucl. Mater.* **403** 191
- [14] Zhou X S, Long X G, Zhang L, Peng S M, Luo S Z 2010 *J. Nucl. Mater.* **396** 223
- [15] Snow C S, Brewer L N, Gelles D S 2008 *J. Nucl. Mater.* **374** 147

The influence of deuteration and helium-Implantation on the surface morphology and phase structure of scandium thick film*

Shen Hua-Hai^{1)2)†} Peng Shu-Ming¹⁾ Zhou Xiao-Song¹⁾ Yang Li²⁾ Zu Xiao-Tao²⁾

1) (*Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

2) (*Department of Applied Physics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China*)

(Received 2 June 2011; revised manuscript received 25 July 2011)

Abstract

The effects of deuteration and helium-implantation on the surface morphology and phase structure of scandium (Sc) thick film are investigated by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) methods. The preferred orientation of (002) crystal plane is observed for both films deposited on substrates of monocrystalline-silicon and polished-molybdenum. A great number of holes appear on surface after deuteration and the grain size of ScD₂ is bigger than that of Sc, whereas a few ScD_{0.33}/Sc grains with relatively small grain size retain inside crystal. The surface morphologies of scandium and scandium deuteride films are slightly affected by helium-implantation. The formation of helium bubbles with a preferred orientation in the crystal lattice of scandium and scandium deuteride, generated by the aggregation of ion-implanted helium, causes the corresponding diffraction peaks of scandium and scandium deuteride phase to shift towards smaller angles.

Keywords: scandium film, deuteration, helium-implantation, surface morphology

PACS: 61.72.-y, 61.72.Dd, 81.15.-z, 81.15.Dj

* Project supported by the Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and the China Academy of Engineering Physics (Grant No. 10976007), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50871106) and the Foundation for Development of Science and Technology of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2009A0301015).

† E-mail: shh19852003@sina.com