

氦离子辐照下金属钯薄膜的微观行为研究

盛国福¹, 李正操^{2,*}, 盛兴², 胡殷², 张政军²

(1. 清华大学工程物理系, 北京 100084; 2. 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

摘要:采用电子束蒸发镀膜技术,在 Si(100)面基底上沉积金属钯薄膜,并采用台阶仪和透射电子显微镜(TEM)对薄膜的厚度和结构进行表征。选取不同能量、不同剂量的氦离子束对钯薄膜进行注入实验,注入后,用 X 射线衍射分析(XRD)分析薄膜的微观行为。实验结果显示,在固定注入能量时,随着注入剂量的增加,钯薄膜的晶格发生膨胀,膨胀与注入造成的离位钯原子以及氦-空位复合物在晶格中的存在有关。原子力显微镜(AFM)和扫描电子显微镜(SEM)的测试结果表明,由于溅射作用,薄膜表面变得略为平坦。

关键词:氦;钯;离子注入

中图分类号:O484

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2007)S1-0418-04

Microcosmic Behavior Research of Palladium Membrane Irradiated by Helium Ions

SHENG Guo-fu¹, LI Zheng-cao^{2,*}, SHENG Xing², HU Yin², ZHANG Zheng-jun²

(1. Department of Physics Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Department of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Palladium films were prepared on the substrate Si by electron beam evaporation, and the thickness and structure of films were characterized. Helium ions with different energies and doses were implanted in the palladium films. Through XRD analysis, it was found that the lattice was swelled when the dose of implantation was increased, and the swell was related to the existence of recoil atoms and helium-vacancy composites. The results of AFM and SEM show that the surface of films becomes flatter because of the sputtering process.

Key words: helium; palladium; ion implantation

材料中,常由于以下原因引起惰性气体氦的产生和积累^[1-4]:1)放射性元素发生 α 衰变;2)聚变反应,例如, $^2\text{H}+^3\text{H}\rightarrow^4\text{He}+n$,该反应的聚变能为 17.6 MeV,产生的中子能量为

14 MeV;3)聚变反应装置第一壁或裂变反应堆的结构材料在中子进入后发生 (n,α) 反应,例如, $^{10}\text{B}+n\rightarrow^7\text{Li}+^4\text{He}$;4)贮氚材料中,由于氚的衰变而产生 ^3He ,例如, $^3\text{H}\rightarrow^3\text{He}+e$ 。

收稿日期:2007-11-15;修回日期:2007-12-10

作者简介:盛国福(1980—),男,辽宁大连人,硕士研究生,核科学与技术专业

* 通讯作者:李正操, zcli@tsinghua.edu.cn

氦不溶于材料基体,积累的氦将聚集、沉淀,形成氦-空位复合物,乃至形成氦泡^[5]。在较高的温度下,氦泡易于在晶界、相界及位错处聚集长大,导致宏观性能下降,例如,不锈钢中的氦致脆化。在有关材料中,氦和辐照损伤、氘或其他氢同位素同时存在,使其行为更加复杂化。由于对氦独特的渗透和纯化性能,金属钯被广泛应用于氢同位素(氘、氚、氦)的提取、分离和纯化,可作为重水堆以及未来聚变堆中的理想储氢材料^[6]。因此,研究金属钯中氦的存在形态及其演变,以及其对微观性能的影响,对于核能工业和有关军事工业的发展十分必要。

1 金属钯薄膜制备与表征

金属钯薄膜的制备采用电子束蒸发技术。金属钯的块体(纯度>99.5%)作为蒸发源,单晶硅(Si)作为基底,在 10^{-5} Pa的真空下,用电子束对金属钯的块体进行蒸发,钯的蒸汽沉积在基底上,形成薄膜。薄膜形成过程中,采用膜厚控制仪监控其厚度,根据需要制备不同厚度的薄膜。在镀膜过程中发现,由于附着力的影响,当钯薄膜较厚(>200 nm)时,膜层极易从硅基底表面剥离,因此,在硅表面镀的金属钯薄膜厚度定为100 nm。同时为方便透射电子显微镜(TEM)观察,在单晶 NaCl 基底上制备50 nm厚薄膜。

1.1 台阶仪测试

对 Si 基底上 100 nm 厚的钯薄膜进行台阶仪测试。测试时,先用针尖在薄膜表面某处划去钯金属,露出硅表面,然后用针尖进行扫描。测试出的薄膜厚度在 100~110 nm 范围之内与设定相符,表面起伏约为 10 nm。

1.2 TEM 测试

对 NaCl 基底上 50 nm 厚的钯薄膜进行测试。首先将样品放入水中静置几分钟,使 NaCl 基底溶解,钯薄膜漂浮在水中。然后用铜网将薄膜捞出,待干燥后放置于透射电镜下观察。图 1 所示为薄膜的高分辨透射电镜照片(HR-TEM),插图为选区电子衍射(SAD)。由图 1 可知,样品由约为 5 nm 的晶粒组成,SAD 显示的清晰衍射环表明,该样品结晶良好,且不存在明显的织构。

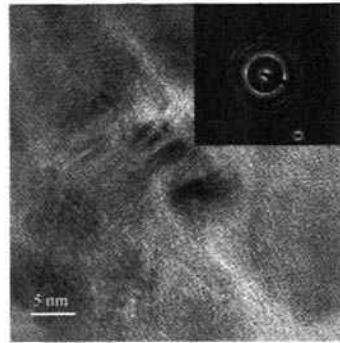


图 1 钯薄膜的 HRTEM 形貌及相应的选区电子衍射
Fig. 1 HRTEM appearance and SAD
of Pd membrane

2 氦离子注入后钯膜的微观行为变化

2.1 氦的引入

氦是惰性气体,不易溶于固体材料。研究氦在材料中的行为必须人为地引入氦。一般有 3 种引入方法:氚衰变、 (n, α) 反应和离子注入^[1]。

氚衰变法是通过渗入材料内部的氚发生衰变而产生氦。电子的能量不高,平均仅为 5.7 keV,因而, ^3He 的最大反冲能仅为 3 eV,不会引起材料的离位损伤,与贮氚材料或容器的使用条件相近。但是,实验周期很长,材料必须存放数月甚至数年,才能积累足够数量的氦,例如,存放 1 年后只有 5.5% 的氚转变为 ^3He 。借助 MeV 量级能量的中子辐照而引发 (n, α) 反应产生氦,所需的时间同样长,且中子辐照会引起材料损伤。这两种引入方法均须在放射性环境下工作。

直接向材料注入氦离子方法的优点为快速、可导入高浓度的氦、实验容易重复,且不引入其他杂质,其缺点是只能研究近表面区(微米厚)。此外,离子注入还会引起材料晶格损伤。用亚阈能量注入(轻、重元素阈值分别约为 50 eV 和 400 eV)可避免损伤,但引入氦的深度更浅(约为 10 nm)。本实验中氦的引入采用直接向金属钯膜中注入氦离子的方法。实验中 Si 基底上的金属钯薄膜厚度均为 100 nm,根据 TRIM 估算,设定注入的氦离子能量为 20 keV。

2.2 金属点阵参数变化

在实验过程中观测到,注入前后钯薄膜样

品的X射线衍射分析(XRD)特征峰位有一定的变化,因此,改变实验参数,对注入不同剂量后的钯薄膜样品进行比较,详细地连续扫描(步长 0.01° ,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$)。钯的(220)峰位在 70° 左右,与硅的峰位有一定重合,因此,确定扫描范围为 $37^\circ\sim 50^\circ$,只扫描(111)和(200)峰位,得到的XRD结果如图2所示。

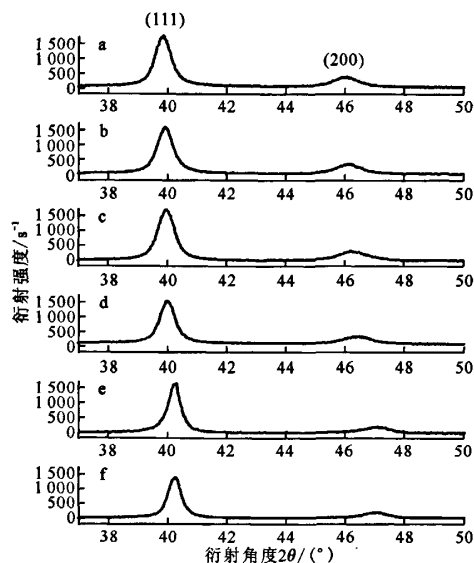


图2 注入前后钯薄膜的XRD结果

Fig.2 XRD results of Pd membrane

Pre- and post- implantation

氢离子注入剂量: a——未注入; b—— $1\times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$;
c—— $3\times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$; d—— $5\times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$;
e—— $7\times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$; f—— $1\times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$

从图2可看出,同样是FCC结构钯的多晶薄膜,峰位却不重叠,且随着注入剂量的增加,样品的(111)和(200)峰位均向左有明显的偏移。分析统计结果如图3所示,由于(200)峰强度较弱,点阵参数采用(111)峰位计算,布拉格公式为:

$$2d\sin\theta = \lambda$$

其中: d 为面间距; θ 为衍射角; $\lambda = 1.54178\times 10^{-10}\text{ m}$ 为铜靶的特征X射线波长。

从XRD峰位可看出,当氢离子的注入剂量为 $1\times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ 时,钯的两个特征峰的峰位只有相对较小的偏移,当氢离子的注入剂量为 $1\times 10^{16}\sim 3\times 10^{16}\text{ cm}^{-1}$ 时,其峰位有一较大的

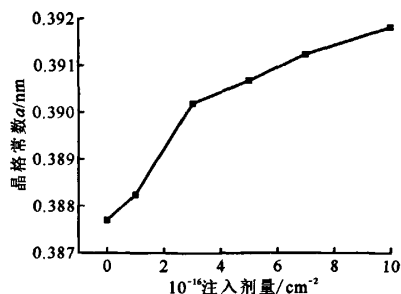


图3 晶格参数随注入剂量的变化

Fig.3 Lattice parameter vs. implantation dose

跃变,注入剂量继续升高后变化幅度又趋于稳定。

关于氢的注入导致晶格膨胀的原因,可与氢进行比较说明^[7]。钯吸附氢时,氢原子与钯原子有较强的相互作用,往往占据晶格的四面体或八面体间隙,这些间隙的氢原子导致了晶格的膨胀。当氢离子注入钯中时,会把动能传递给钯原子,使其离开晶格位置,一部分运动的钯原子可能回到晶格位置,而另一部分会处于间隙或缺陷中,造成点阵的畸变。另外,此过程会产生大量的空位。氢在金属中的溶解度极低,不能与金属原子成键,因此,间隙氢原子一旦形成极易迁移,并被空位所捕陷。此外,间隙氢原子还会与另一氢原子结合而略微降低能量,因此,氢原子在金属中容易成团。对原子集团计算表明,氢易与空位结合形成 He_nV 或 He_nV_m (n 个氢原子与1个空位或 n 个氢原子与 m 个空位)复合物。这些氢-空位复合物以及离位钯原子的存在引起晶格膨胀。

2.3 氢离子注入前后钯膜表面形貌变化

采用原子力显微镜(AFM)观察原始金属钯薄膜样品和注入能量为20 keV、剂量为 $1\times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ 氢离子的金属钯薄膜样品,得到其表面形貌如图4所示。

由图4可看出,在本实验条件下,氢离子的注入对钯薄膜的表面形貌无太大影响,注入区的表面略低于非注入区,且其粗糙度比非注入区小得多。这是由于注入离子对薄膜的溅射效应造成的,在氢离子注入过程中,薄膜高低不平的表面由于受到氢离子的轰击而造成溅射,在一定程度上变得更为平坦。实际上,由TRIM计算,平均每个氢原子能溅射出0.10个钯原子,

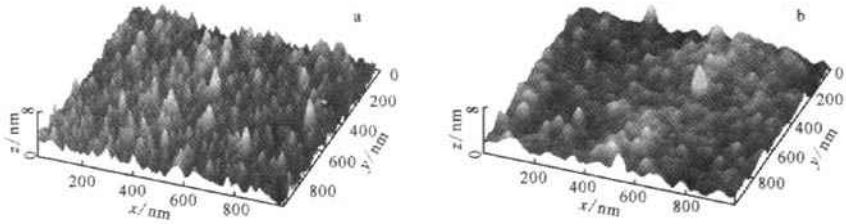


图4 AFM形貌

Fig. 4 AFM appearance

a——原始样品;b——注入后样品

钯原子相对质量为 106.42, 密度为 12.0 g/cm^3 , 可简单估算, 注入剂量为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时, 溅射后薄膜厚度减少为 1.47 nm, 因此, 注入区与非注入区的高度变化不大。

3 结论

将氦离子注入金属钯薄膜中, 利用台阶仪和 TEM 表征了原始样品, 利用 XRD 和 AFM 分析了注入前后样品在微观上的改变。其中, XRD 结果表明, 氦和空位团簇的存在导致了金属钯晶格的膨胀。AFM 结果表明, 因溅射导致注入后样品表面高度略为降低, 且粗糙度有明显下降。

参考文献:

- [1] 王佩璇, 宋家树. 材料中的氦及氚渗透[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002; 1-3.
- [2] ZHIGANOV A N, KUPRYAZHKIN A Y. Grain-boundary diffusion and solubility of helium in sub-microcrystalline palladium [J]. Technical Physics ,

2005, 50(8); 1 026-1 033.

- [3] CHEN Changan, SUN Ying. The diffusion of tritium and helium-3 in 21-6-9 stainless steel during the storage of tritium at high pressure and room temperature[J]. Physica Scripta, 2003, T103; 97-100.
- [4] TEBUS V, RIVKIS L, ARUTUNOVA G. Investigation of palladium alloy properties degradation during long-time tritium exposure[J]. J Nucl Mater, 1999, 271-272; 345-348.
- [5] GAO F, HEINISCH H L, KURTZ R J. Diffusion of He interstitial and di-He cluster at grain boundaries in α -Fe[J]. J Nucl Mater, 2007, 367-370; 446-450.
- [6] TEBUS V, RIVKIS L. Effect of tritium and helium-3 on the lifetime properties of Pd-Ag alloys in ITER tritium purification technology [J]. J Nucl Mater, 1996, 233-237; 1 163-1 167.
- [7] BORODIN V A, VLADIMIROV P V, MOSLANG A. Lattice kinetic Monte-Carlo modeling of helium-vacancy cluster formation in bcc iron[J]. J Nucl Mater, 2007, 367-370; 286-291.