

# 纯锆上离子注入钇和镧后的表面分析<sup>\*</sup>

彭德全<sup>†</sup> 白新德 潘 峰 孙 辉

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

(2005 年 4 月 20 日收到, 2005 年 6 月 21 日收到修改稿)

用金属蒸汽真空弧源, 以 40 kV 加速电压对纯锆样品分别进行了  $10^{16}$ — $10^{17}/\text{cm}^2$  的钇、镧离子注入, 注入温度约为 130 °C. 然后对注入样品进行表面分析. x 射线光电子能谱分析表明, 注入的钇以  $\text{Y}_2\text{O}_3$  形式存在, 镧以  $\text{La}_2\text{O}_3$  形式存在. 俄歇电子能谱表明, 纯锆基体表面的氧化膜厚度随着离子注入剂量的增加而增加, 当离子注入剂量达到  $10^{17}/\text{cm}^2$  时, 氧化膜的厚度达到了最大值. 卢瑟福背散射显示钇层的厚度约为 30 nm, 同时直接观察到当离子注入剂量为  $(\text{La} + \text{Y})10^{17}/\text{cm}^2$  时, 纯锆样品表面发生了严重的溅射.

关键词: 纯锆, 钇和镧离子共注入, 卢瑟福背散射, x 射线光电子能谱

PACC: 7850J, 8282P, 8265, 8160B

## 1. 引 言

在过去的 30 年中, 氧与金属表面界面的反应成为人们研究的热点, 研究中使用了一些灵敏的技术, 例如 x 射线光电子谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)等<sup>[1]</sup>. 特别是 XPS 已经成功地应用到氧/金属体系界面研究, 对于氧/金属界面能提供量化的化学态信息, 能显示氧化过程中不同的氧化状态<sup>[1-4]</sup>. 这些不同的氧化状态对于理解金属表面的氧化过程具有重要意义.

由于低的热中子吸收截面、良好的机械性能和好的耐蚀性, 锆合金对于核工业具有十分重要的意义, 如锆合金能用作核燃料的包壳材料和结构材料等. 为了提高其耐蚀性, 有必要对锆合金进行表面调整, 离子注入是表面调整的一种重要手段<sup>[5-8]</sup>. 离子注入可能导致样品耐蚀性和抗高温氧化性能的改变<sup>[9-13]</sup>. 许多研究表明, 表面分析是研究注入样品氧化行为的重要手段<sup>[14-21]</sup>. 本文中我们报道了钇、镧离子注入纯锆后进行的表面分析, 进而更好地理解钇、镧离子注入后对纯锆耐蚀性能和抗高温氧化性能的影响, 使用的研究手段包括卢瑟福背散射(RBS), XPS 和 AES.

## 2. 实验步骤

冷加工后纯锆板材经过完全退火, 然后线切割成 10 mm × 10 mm 的方块. 样品的厚度为 1.5 mm. 切割后的样品依次用 200 至 800 号的水砂纸打磨, 接着用丙酮和酒精脱脂, 在体积比为 HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:3:6 的溶液中进行化学抛光, 用自来水冲洗三次以上, 最后用去离子水冲洗.

干燥后的纯锆样品放在一个铝制的样品台上, 样品台直径为 12 cm, 金属蒸汽真空弧(MEVVA)源注入机腔室的真空度为  $1.3 \times 10^{-3}$  Pa, 由于注入机没有磁分析器, 因而离子化后的钇离子由 5% Y<sup>+</sup>, 62% Y<sup>2+</sup> 和 33% Y<sup>3+</sup> 组成, 离子化后的镧离子由 1% La<sup>+</sup>, 76% La<sup>2+</sup> 和 23% La<sup>3+</sup> 组成, 离子注入剂量为  $(\text{Y} + \text{La})10^{16}$ ,  $(\text{Y} + \text{La})5 \times 10^{16}$ ,  $(\text{Y} + \text{La})10^{17}$ ,  $(\text{La} + \text{Y})10^{17}/\text{cm}^2$ . 这里  $(\text{Y} + \text{La})10^{16}/\text{cm}^2$  意为先注入  $10^{16}/\text{cm}^2$  的钇离子, 接着注入  $10^{16}/\text{cm}^2$  的镧离子.  $(\text{La} + \text{Y})10^{17}/\text{cm}^2$  意为先注入  $10^{17}/\text{cm}^2$  的镧离子, 接着注入  $10^{17}/\text{cm}^2$  的钇离子. 注钇与注镧的加速电压都为 40 kV. 因此对于 Y<sup>+</sup>, Y<sup>2+</sup>, Y<sup>3+</sup> 和 La<sup>+</sup>, La<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup> 的注入能量分别为 40, 80, 120 keV. 注入过程的束流密度为  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 由于没有对样品特意冷却, 在注入过程中样品的最大升温为 130 °C.

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展规划(批准号: G2000067207-1)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: pdq01@mails.tsinghua.edu.cn

用 PHI-610/SAM 型 AES 仪测定注入样品表层元素的深度和浓度分布。氦枪的能量为 3 keV, 束流为 25 mA, 扫描面积为 1 mm<sup>2</sup>, 溅射速率为 30 nm/min, 入射角为 30°, 分析室的真空度为  $3.9 \times 10^{-7}$  Pa。XPS 仪分析注入表面元素的组成和价态, x 射线源为铝/镁双阳极靶, 能量分辨率为 0.8 eV, 灵敏度计数为  $8 \times 10^4$ /s, 角分辨率为 5°—90°, 分析室的真空度为  $4.0 \times 10^{-7}$  Pa。RBS 测量是使用 2.023 MeV 的氦离子, 用来

检测镧离子的厚度和氧化膜的厚度。

### 3. 结果及讨论

#### 3.1. 注入样品表层各元素的深度分布

使用 PHI-610/SAM AES 仪检测注入表面层各元素的深度分布。图 1(a)—(e) 分别显示了注入 (Y + La) 离子剂量为 0,  $10^{16}$ ,  $5 \times 10^{16}$ ,  $10^{17}$ /cm<sup>2</sup> 和 (La +

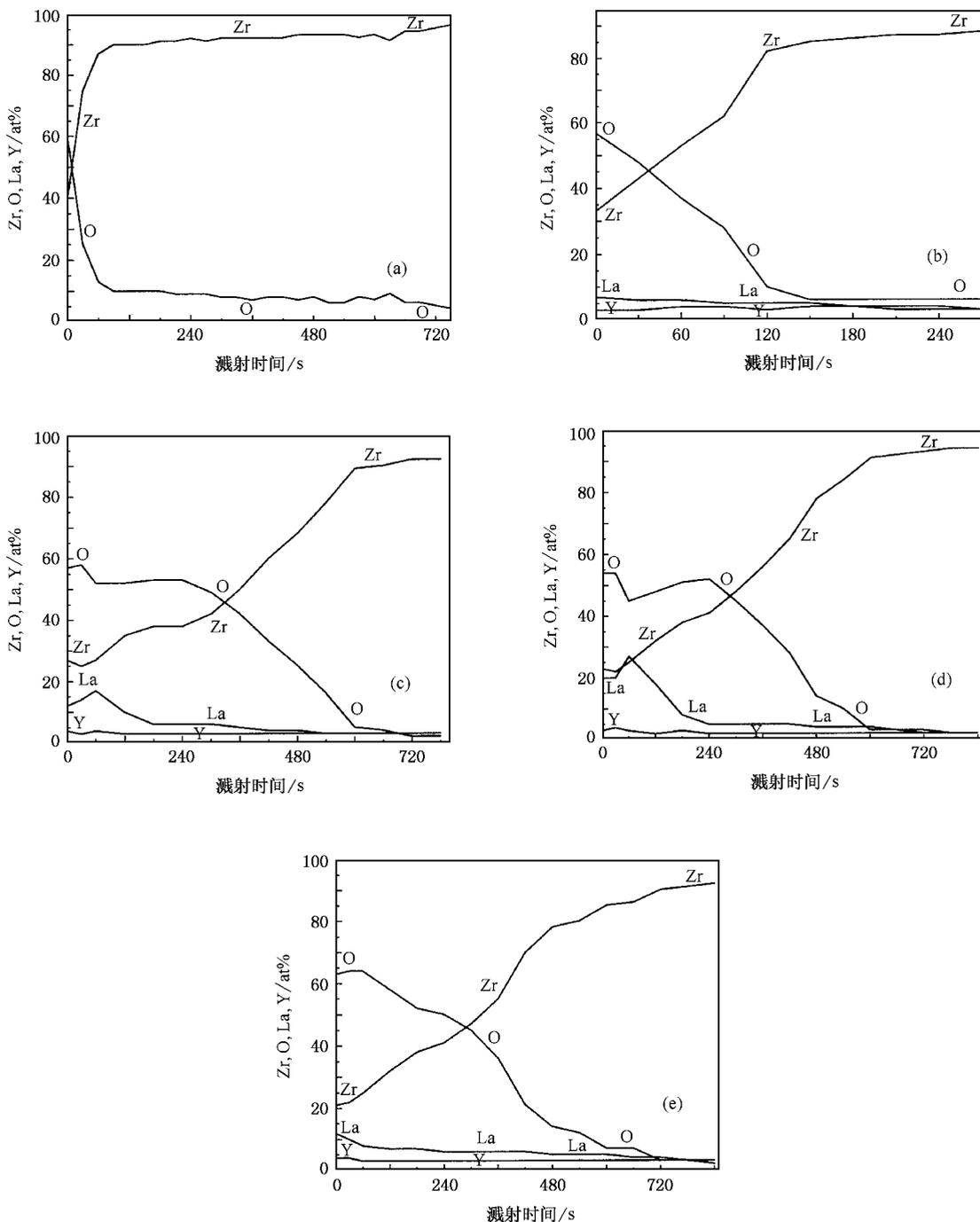


图 1 不同剂量的钇、镧 (Y + La) 离子注入的 AES (a) 纯锆 (b)  $10^{16}$ /cm<sup>2</sup>, (c)  $5 \times 10^{16}$ /cm<sup>2</sup> (d)  $10^{17}$ /cm<sup>2</sup> (e) (La + Y)  $10^{17}$ /cm<sup>2</sup>

$Y)10^{17}/\text{cm}^2$  钇、镧离子注入纯锆表面后的 AES. 图 1 (a)–(e) 表明, 氧化膜的厚度分别为 15, 20, 150, 150, 150 nm. 当注入剂量为  $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  时, 氧化膜的厚度达到了最大值. 由于锆钇的 AES 十分接近, 两者不易区分, 因此在 AES 谱中不予讨论钇谱. 对于  $(Y + La)10^{16}/\text{cm}^2$  和  $(La + Y)10^{17}/\text{cm}^2$  两种剂量注入, 镧离子在表层浓度最高.  $(Y + La)5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  注

入剂量对应的镧峰为 17%.  $(Y + La)10^{17}/\text{cm}^2$  注入剂量对应的镧峰为 27%. 两种剂量对应镧的峰位都在 30 nm 左右.

### 3.2. RBS 测量

对于 RBS 测量, 基体材料为纯锆, 钇的质量与锆的质量十分接近, 因而钇的信号会被锆基体掩盖.

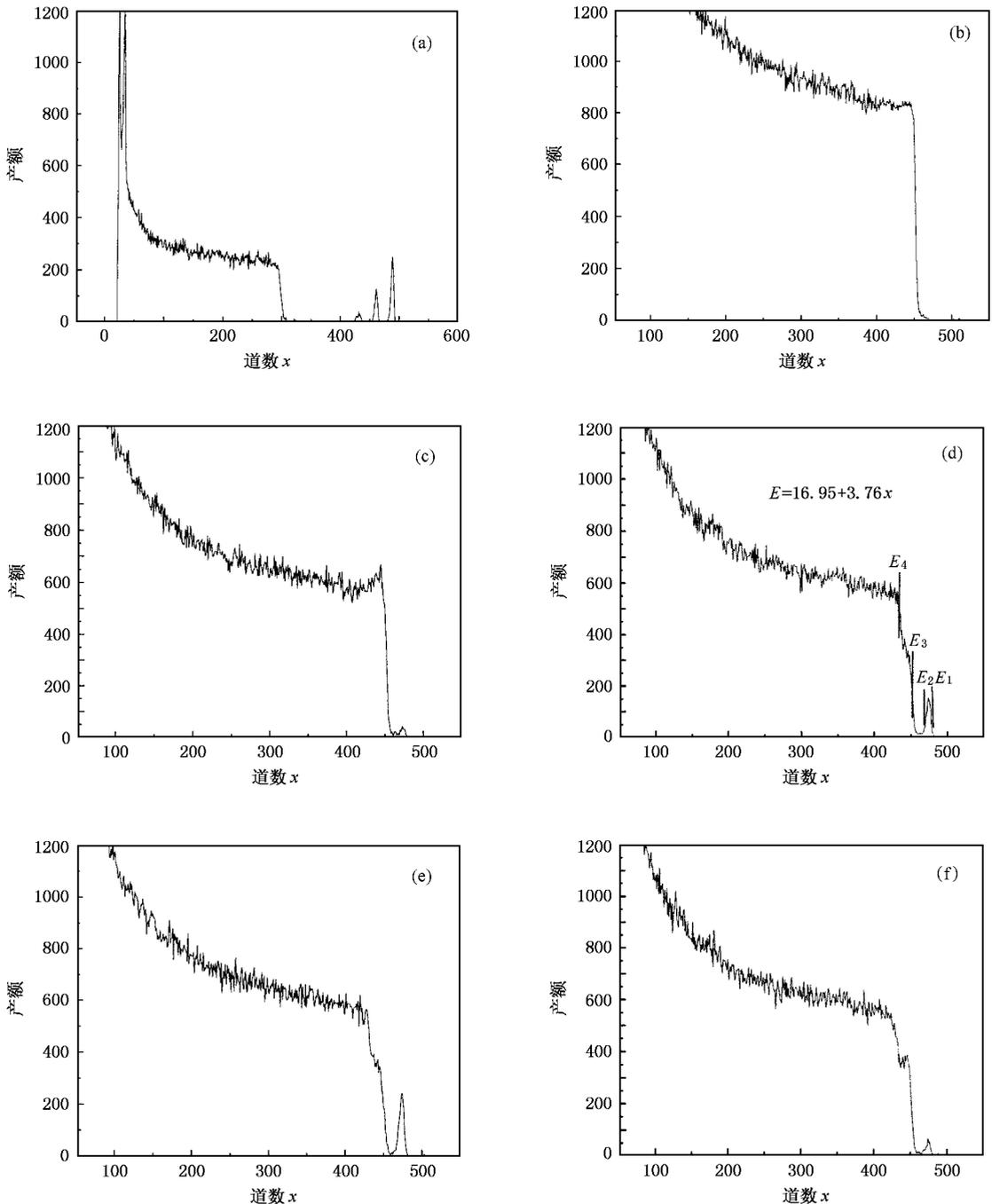


图 2 各种样品的 RBS (a) 标准样品 (Si, Ge, Ag, Au) (b) 纯锆 (c)  $(Y + La)10^{16}/\text{cm}^2$  (d)  $(Y + La)5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  (e)  $(Y + La)10^{17}/\text{cm}^2$ , (f)  $(La + Y)10^{17}/\text{cm}^2$

图 2 显示了纯钽基体注入钇、镧后的 RBS 谱。图 2 (d) 中,  $E_1$  和  $E_2$  是与镧层厚度相关的两个能量;  $E_3$  和  $E_4$  是与注入样品氧化层厚度相关的两个能量。根据图 2(a) 标准样品 (Si, Ge, Ag, Au) 的 RBS 谱可以得到线性拟合公式,

$$E = 16.95 + 3.76x,$$

其中,  $E$  为氦离子能量, 单位为 keV,  $x$  为道数。图 2 显示了镧层的厚度。根据注入样品背散射谱图中基体钽信号的缺损来估算氧化膜的厚度<sup>[22-24]</sup>。对于  $(Y + La) 10^{16}/\text{cm}^2$  注入剂量, 镧层的厚度为 25.8 nm, 氧化膜不明显。对于  $(Y + La) 5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  注入剂量, 镧层的厚度为 28.7 nm, 氧化膜的厚度为 111 nm。对于  $(Y + La) 10^{17}/\text{cm}^2$  注入剂量, 镧层的厚度为 31.5 nm, 氧化膜的厚度为 146.6 nm。当注入剂量为  $(La + Y) 10^{16}/\text{cm}^2$  时, 镧层厚度为 28.7 nm, 氧化膜的厚度为 86.5 nm。注入样品的 RBS 同时显示随着钇、镧注入剂量的增加, 镧离子浓度增加。对于  $(La + Y)$  离子注入  $(La + Y) 10^{17}/\text{cm}^2$  对应的镧离子浓度与  $(Y + La) 10^{16}/\text{cm}^2$  剂量的镧离子浓度几乎相当, 这表明  $(La + Y) 10^{17}/\text{cm}^2$  离子注入时样品表面发生了严重的溅射。从 AES 图中可知, 当剂量达到  $10^{17}/\text{cm}^2$  时, 氧化膜的厚度达到了最大值。这也可以用氧化膜在高剂量时被溅射掉来解释。从 AES 与 RBS 的数据看, 注入镧层的厚度都约为 30 nm。从 RBS 图计算的氧化膜厚度与 AES 所测得的结果稍有出入。

### 3.3. 注入层各元素的价态

由于 XPS 测量中的系统误差, 通过样品表面吸附碳的表面结合能与其标准结合能 284.8 eV 相比较, 可以得到能量调整值。图 3 示出了表面吸附碳的 C1s 表面结合能为 290 eV, 比其标准结合能高 5.2 eV。调整后的 Y 3d<sub>5/2</sub> 的标准结合能为 156.5 eV (图 4), 这与 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的标准结合能十分相符, 因而钇在注入层表面是以 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形式存在的。调整后镧离子的 La 3d<sub>5/2</sub> 和 La 3d<sub>3/2</sub> 的结合能分别为 834.3 和 851.2 eV (图 5), 这与 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的标准结合能十分符合, 因而镧在表面是以 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形式存在的。调整后的 Zr 3d<sub>5/2</sub> 和 Zr 3d<sub>3/2</sub> 的结合能分别为 182.3 和 184.7 eV (图 6), 这与 ZrO<sub>2</sub> 的标准结合能符合, 因此表面的锆是以 ZrO<sub>2</sub> 形式存在的。由于 MEVVA 源注入机靶室的真空度不是很高, 氧来源于靶室真空腔中的残余气体。从 AES 可知, 剂量越高氧元素进入的深度就越大。

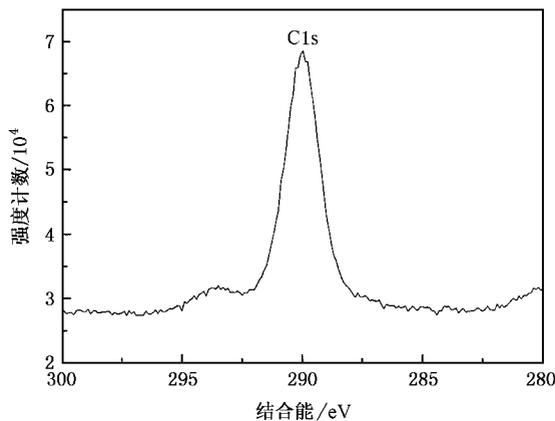


图 3 注入样品表面吸附碳的 XPS 谱

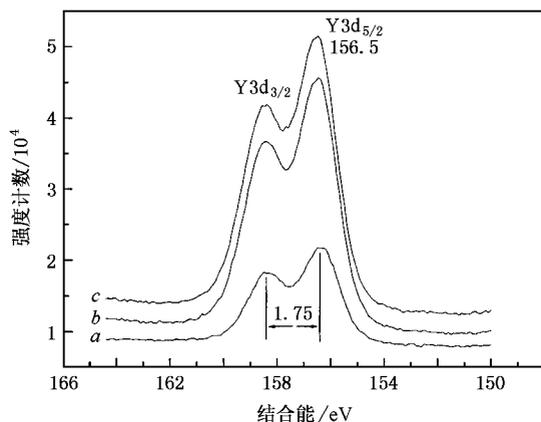


图 4 不同剂量钇、镧离子注入后 Y 3d<sub>5/2</sub> 的 XPS (Y + La) 注入剂量: 曲线 a 为 10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>, 曲线 b 为 5 × 10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>, 曲线 c 为 10<sup>17</sup>/cm<sup>2</sup>

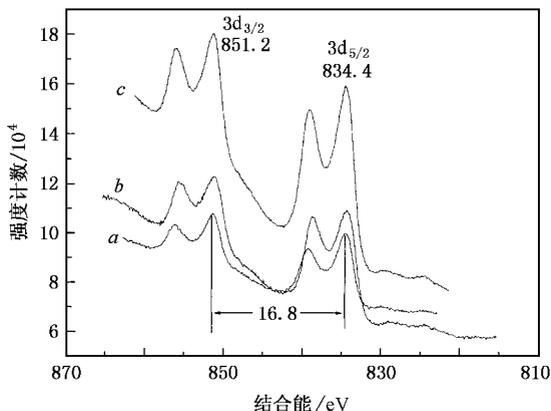


图 5 不同剂量钇、镧离子注入后 La 3d<sub>5/2</sub> 的 XPS (Y + La) 注入剂量: 曲线 a 为 10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>, 曲线 b 为 5 × 10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>, 曲线 c 为 10<sup>17</sup>/cm<sup>2</sup>

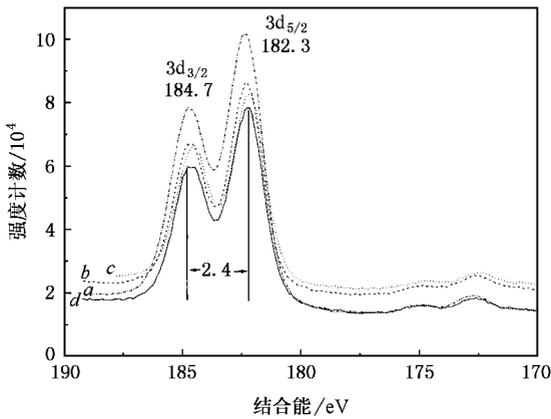


图 6 不同剂量钇、镧离子注入后 Zr  $3d_{5/2}$  的 XPS (Y + La) 注入剂量: 曲线 a 为纯锆, 曲线 b 为  $10^{16}/\text{cm}^2$ , 曲线 c 为  $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ , 曲线 d 为  $10^{17}/\text{cm}^2$

## 4. 结 论

对纯锆样品进行钇、镧离子的共注入, 然后进行

了表面分析. AES 和 RBS 分析显示: 纯锆基体氧化膜会随着注入剂量的加大而增加. 然而 AES 得到的氧化膜厚度与 RBS 计算所得的氧化膜厚度有些出入. 当注入剂量达到  $10^{17}/\text{cm}^2$  时, 注入样品的氧化膜厚度达到最大值, 这可能是氧化膜发生严重溅射引起的. AES 表明: 对于  $(Y + La)10^{16}/\text{cm}^2$  和  $(La + Y)10^{17}/\text{cm}^2$  剂量, 镧离子在表层浓度最高.  $(Y + La)5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  剂量对应的镧离子最大浓度为 17%,  $(Y + La)10^{17}/\text{cm}^2$  剂量对应的镧离子最大浓度为 27%. 从 AES 和 RBS 可以知道, 镧层的厚度约为 30 nm. 从 RBS 可知, 镧离子的浓度会随着  $(Y + La)$  注入剂量的增加而增加. 然而对于  $(La + Y)10^{17}/\text{cm}^2$  剂量对应的镧离子浓度与  $(Y + La)10^{16}/\text{cm}^2$  剂量对应的镧离子浓度相当. 表明  $(La + Y)$  注入时镧离子发生了严重溅射. 钇、镧注入纯锆表面后以  $Y_2O_3$  和  $La_2O_3$  形式存在.

- [ 1 ] Guo H S 2000 *Chin. Phys.* **9** 225
- [ 2 ] Zhang H J, Yan C J, Li H Y *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 577 (in Chinese) 张寒洁、颜朝军、李海洋等 2000 物理学报 **49** 577]
- [ 3 ] Wu G M, Wang Y, Tang X F *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1015 (in Chinese) 吴广明、王 珏、汤学峰等 2000 物理学报 **49** 1015]
- [ 4 ] Morant C, Galan L, Sanz J M 1990 *Surf. Interface Anal.* **16** 304
- [ 5 ] Etoh Y, Shimada S, Kikuchi K 1992 *J. Nucl. Sci. Technol.* **29** 1173
- [ 6 ] Xu J, Bai X D, An J *et al* 2000 *J. Mater. Sci. Lett.* **19** 1633
- [ 7 ] Xu J, Bai X D, Fan Y D 2000 *J. Mater. Sci.* **35** 6225
- [ 8 ] McCafferty E, Natishan P M, Hubler G K 1991 *Nucl. Instrum. Meth. B* **56—57** 639
- [ 9 ] Sugizaki Y, Yasunaga T, Tomari H 1996 *Surf. Coat. Technol.* **83** 167
- [ 10 ] Taniguchi S, Uesaki K, Zhu Y C *et al* 1991 *Mater. Sci. Eng. A* **226** 267
- [ 11 ] Przybylski K, Yurek G J 1989 *Mater. Sci. Forum* **43** 1
- [ 12 ] Saito Y, Onay B, Maruyama T 1993 *J. Physique* **4** 217
- [ 13 ] Stringer J 1989 *Mater. Sci. Eng. A* **120** 129
- [ 14 ] Imbihl R 2001 *Chin. Phys.* **10** S124
- [ 15 ] Liu T 1998 *Chin. Phys.* **7** 541
- [ 16 ] Ning Z Y, Chen S H, Ye C 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 566 (in Chinese) 宁兆元、程珊华、叶 超 2001 物理学报 **50** 566]
- [ 17 ] Xu B X, Wu J L, Hou S M *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1649 (in Chinese) 许北雪、吴锦雷、侯士敏等 2002 物理学报 **51** 1649]
- [ 18 ] Yoshihito H, Tetsuji Y, Kingo A *et al* 2003 *Surf. Coat. Technol.* **169—170** 359
- [ 19 ] Sood D K, Mukherjee S, Katselis G *et al* 1998 *Surf. Coat. Technol.* **103—104** 304
- [ 20 ] Cristobal M J, Gibson P N, Stroosnijder M F 1996 *Corros. Sci.* **38** 805
- [ 21 ] Perez F J, Gutierrez A, Lopez M F *et al* 2002 *Thin Solid Films* **415** 258
- [ 22 ] Rao Z, Williams J S, Sood D K 1995 *Nucl. Instrum. Meth. B* **106** 538
- [ 23 ] Sood D K, Mukherjee S, Katselis G *et al* 1998 *Surf. Coat. Technol.* **103—104** 304
- [ 24 ] da Silva R C, Alves E, Redondo L M *et al* 1998 *Nucl. Instrum. Meth. B* **136—138** 442

# Surface study of zirconium implanted with yttrium and lanthanum<sup>\*</sup>

Peng De-Quan<sup>†</sup> Bai Xin-De Pan Feng Sun Hui

( Department of Materials Science and Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China )

( Received 20 April 2005 ; revised manuscript received 21 June 2005 )

## Abstract

Zirconium substrates were implanted with yttrium and lanthanum ions with a fluence ranging from  $10^{16}/\text{cm}^2$  to  $10^{17}/\text{cm}^2$  at approx  $130\text{ }^\circ\text{C}$  , using a metal vapor vacuum arc source at an acceleration voltage of 40 kV . The surfaces of the implanted samples were then analysed . The valence states of elements in the implanted surface layer were analysed using x-ray photoelectron spectroscopy , showing that yttrium exists in the form of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  , and lanthanum exists in the form of  $\text{La}_2\text{O}_3$  . Depth distributions of elements in the implanted surface of samples were obtained by Auger electron spectroscopy , showing that the thickness of oxide film on zirconium substrate increases with increasing implantation fluence , and when the fluence of  $10^{17}/\text{cm}^2$  was used , the maximum thickness of the oxide film was obtained . Rutherford backscattering indicates that a profile distribution depth of  $\sim 30$  nm of La appears in Zr , which also indicates that a serious sputtering occurred during the ( La + Y )  $10^{17}/\text{cm}^2$  implantation .

**Keywords :** zirconium , yttrium and lanthanum ion implantation , Rutherford backscattering spectroscopy , x-ray photoelectron spectroscopy

**PACC :** 7850J , 8282P , 8265 , 8160B

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. G2000067207-1 ).

<sup>†</sup> E-mail : pdq01@mails.tsinghua.edu.cn