

# 铝镁尖晶石中 He 离子注入引起 损伤的退火行为研究\*

杨义涛<sup>1)2)</sup> 张崇宏<sup>1)</sup> 周丽宏<sup>1)2)</sup> 李炳生<sup>1)2)</sup>

1) 中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2007 年 9 月 30 日收到, 2008 年 1 月 30 日收到修改稿)

利用卢瑟福沟道背散射技术结合表面的原子力显微分析, 对注 He 的铝镁尖晶石晶体的晶格损伤及表面形变随退火温度变化的关系进行了研究. 结果表明, 不同注入剂量的样品中晶格损伤和表面形变表现出显著不同的退火行为. 分析认为造成损伤演化的这种差异与注入的 He 原子在晶体中不同的聚集状态有关.

关键词: 离子注入, He, 尖晶石, 卢瑟福沟道背散射

PACC: 6170T, 6170A, 6114F, 6110P

## 1. 引 言

尖晶石( $MgAl_2O_4$ )具有较强的抗辐照性能, 在含有钢类元素核废料的嬗变处理中它是最佳的无轴惰性基质材料之一<sup>[1]</sup>. 另外, 由于其良好的电绝缘性、较高的熔点和热导率, 在将来聚变反应堆中作为电绝缘材料也具有应用潜力<sup>[2]</sup>. 在核能领域的使用环境中常常存在由于  $\alpha$  衰变、 $(n, \alpha)$  核反应等导致材料中 He 原子的积累. He 的引入会导致晶格损伤, 加速材料力学性能的劣化, 所以对 He 在尖晶石中引起损伤的研究在核能工程领域具有现实意义.

目前对尖晶石中 He 的研究主要集中在注入过程中形成的缺陷以及 He 的释放等方面, 所以常见的分析手段主要涉及透射电子显微镜、正电子束湮没谱仪、热解析质谱仪等<sup>[1-5]</sup>. 而在 He 释放过程中晶格损伤随温度演化的相关数据还比较少见, 同时对材料宏观性能的影响因素中, 除单纯注入形成的缺陷外, 在离子注入后的退火处理过程中某些缺陷的生长所造成的影响也不可忽略. 卢瑟福沟道背散射(RBS/C)是测量材料损伤方法中的一种, 具有灵敏度高、测量过程无损伤等优点, 目前已经成为测量晶体材料损伤时的一种优先选择的方法<sup>[6]</sup>. 本文利

用 RBS/C 和原子力显微镜, 对 He 离子注入的铝镁尖晶石样品中晶格损伤随退火温度的变化进行了研究.

## 2. 实 验

实验选用单面抛光、厚度为 0.5 mm 的尖晶石( $MgAl_2O_4$ )样品(表面位于(110)晶面), 在一台离子注入机上将能量为 100 keV 的 He 离子依次注入 3 个样品, 注入剂量分别为  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (低剂量)、 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (中等剂量)和  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (高剂量), 注入过程中样品温度保持在室温附近. 根据蒙特卡罗方法模拟程序<sup>[7]</sup>SRIM2006 估算, 100 keV 的 He 离子在样品中的射程约为 470 nm, 如图 1 所示, 在射程末端附近存在一个 He 原子浓度峰(用 He 与基体材料的原子百分含量表示)和一个晶格损伤峰(本文均用基体原子平均的离位次数表示). He 离子注入的 3 个样品中 He 原子含量分别为 0.32at%, 1.30at% 和 5.20at%, 离位损伤峰值分别为 0.14, 0.57 和 2.26. 注入后, 将每个样品切成 6 块, 分别在真空条件下进行等时恒温退火处理, 退火处理温度分别为 500, 700, 900, 1000 和 1100 °C, 每个退火温度保持时间均为 1 h, 真空度保持在  $1.2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  以上.

\* 国家自然科学基金(批准号: 10575124)和重离子物理教育部重点实验室开放基金资助的课题.

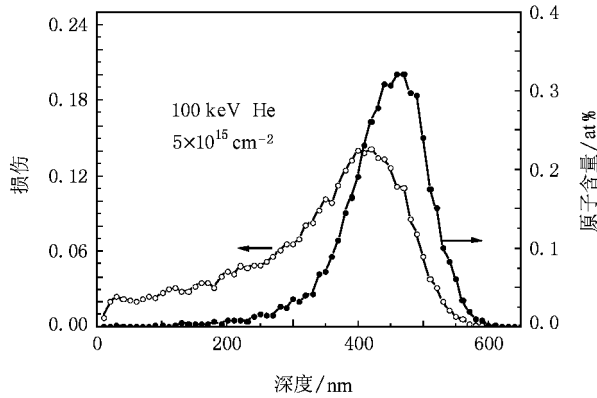


图1 利用SRIM2006计算得到的尖晶石( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )中He原子的浓度及晶格损伤随深度的分布

在北京大学重离子物理教育部重点实验室的1.7 MV 端压串列静电加速器的核分析终端,利用2.0 MeV 能量的He 离子束对样品做了RBS/C 测试,采用金硅面垒型探测器,在与He 离子束入射方向呈 $165^\circ$ 的位置采集背散射的He 离子.利用RBS/C 分析方法旨在获得样品中的晶格损伤随He 的注入剂量和退火处理温度的变化关系.最后利用岛津SPM-9500 型原子力显微镜(AFM)对样品做了表面形貌的观测.

### 3. 结果及讨论

中剂量和高剂量注入的样品在较高温度退火时,样品表面由于He 的积累发生形变(这一点由离子注入面的AFM 测试得到证实),使得RBS/C 的沟道找起来比较困难,所以本实验只获得了部分退火样品的RBS/C 结果,具体样品测试情况如表1 所列.

表1 用于RBS/C 分析的样品测试情况

样品退火温度/ $^\circ\text{C}$	未退火	500	700	900	1000	1100
低剂量 ( $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )	✓	✓	✓	✓	✓	✓
中等剂量 ( $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ )	✓	✓	×	✓	×	×
高剂量 ( $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ )	✓	✓	×	×	×	×

注:“✓”表示已经采用RBS/C 测试;“×”表示尚未采用RBS/C 测试.

为了能够清楚地了解损伤随深度的变化关系,我们将RBS/C 测试中直接获得的道数与背散射产额的关系通过下列公式<sup>[8,9]</sup>转换成深度与相对损伤

程度(relative disorder)的关系:

$$d = \frac{kE_0 - E_1}{kS_{in}/\cos\theta_1 + S_{out}/\cos\theta_2}, \quad (1)$$

$$n_D(i) = \frac{Y(i) - Y_c(i)}{Y_c(i) - Y_r(i)}, \quad (2)$$

式中 $d$  为深度, $k$  为运动学因子, $E_0$  和 $E_1$  分别为入射和出射离子能量, $S_{in}$  和 $S_{out}$  分别为离子沿入射和出射路径上的平均阻止本领, $\theta_1$  和 $\theta_2$  分别为样品表面法线与入射离子束和出射离子束之间的夹角, $n_D(i)$  为相对损伤程度, $Y(i)$  为注入样品沟道谱中道数为 $i$  处所对应的产额, $Y_c(i)$  和 $Y_r(i)$  分别为空白样品的沟道谱和随机谱在道数为 $i$  处所对应的产额.转换后相对损伤程度随深度的分布如图2 所示.

从图2 可以看出,退火前在低剂量及中等剂量注入的样品中,注入过程引起的晶格损伤很小,接近未注入样品的本底,而高剂量注入样品中由于注入引起的晶格损伤比较明显.从图2 还可以看出,在退火处理过程中,三种不同剂量注入的样品中晶格损伤随退火温度发生了显著变化.低注入剂量样品中晶格损伤首先在 $700^\circ\text{C}$  退火温度附近开始增长,随后又随退火温度的增加而减小,在较高的温度下损伤基本被消除.对于中等剂量和高剂量注入样品,晶格损伤在较低的退火温度下( $500^\circ\text{C}$ ) 就已经开始增长,其中中等剂量注入的样品经历某一退火温度后晶格损伤又开始减小.

根据SRIM2006 程序模拟计算的结果,在低剂量和中等剂量注入的样品中由于离子注入引起的离位损伤已经不可忽略(离位损伤的理论峰值分别为0.14 和0.57),但是图2 显示退火前由于离子注入引起的晶格损伤接近未注入样品的本底,这可归因于在注入过程中形成的间隙原子和空位在室温下就存在大量复合.

尖晶石( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) 的点阵类型属于立方晶系,原胞由两个原子排列不同的八面体交替组成.在正尖晶石结构中, $\text{Mg}^{2+}$  占据了 $8/64$  四面体间隙位, $\text{Al}^{3+}$  占据了 $16/32$  八面体间隙位<sup>[2]</sup>.而尖晶石中注入的He 原子,处于八面体间隙位的概率约为95%<sup>[5]</sup>,所以在退火过程中,开始阶段晶格损伤随退火温度的升高而增加,可能是由于注入的He 原子发生迁移、聚集形成较大He 团簇或He 泡使周围晶格发生畸变所造成.在更高温度下晶格损伤随退火温度的升高而减小可归因于He 从He 团簇或He 泡的分解和He 原子的释放,使畸变的晶格逐渐得到回复.

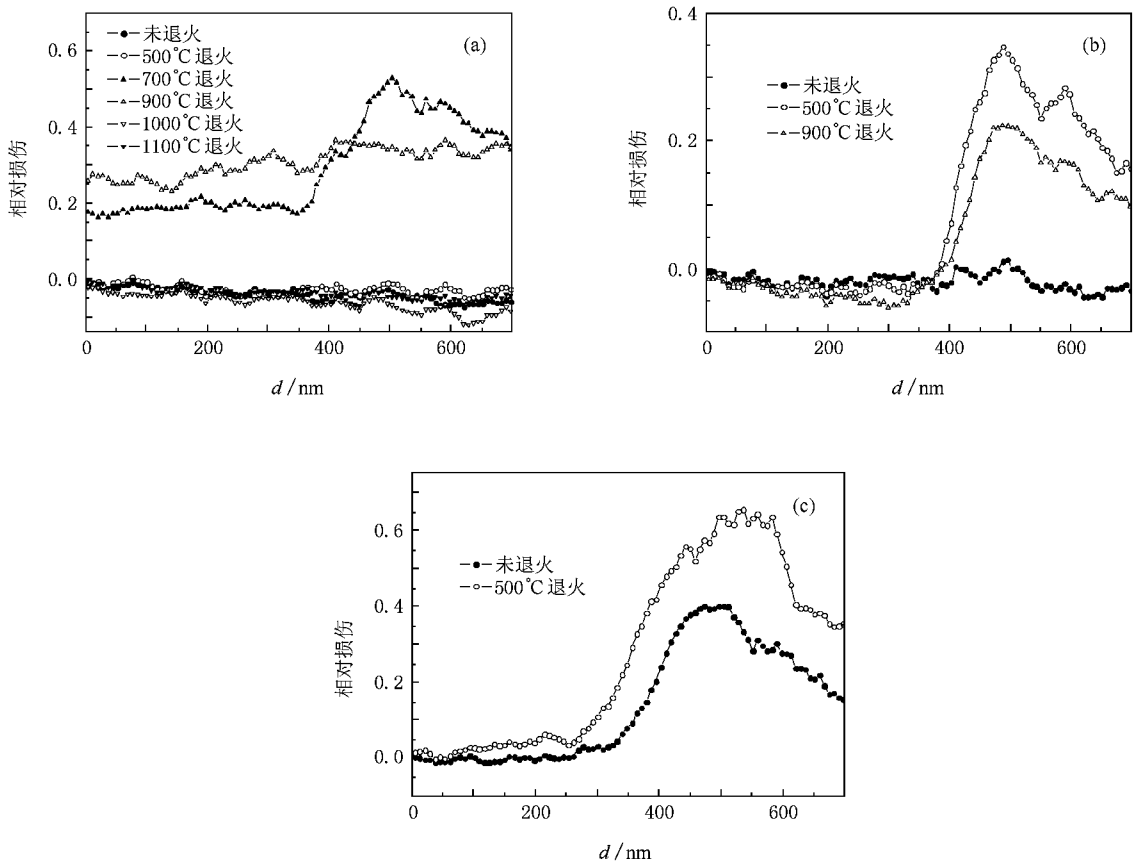


图2 不同剂量注入下的样品在退火过程中相对损伤与深度的关系 (a)注入剂量为  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (b)注入剂量为  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , (c)注入剂量为  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

室温下尖晶石中 He 泡形成的 He 原子浓度阈值为 1at%<sup>[1]</sup>,所以中等剂量和高剂量注入的样品与低剂量注入的样品相比较,晶格损伤在较低的退火温度下就已经开始增长,原因可能是由于 He 泡的形成.对于低剂量注入样品,其 He 原子浓度在 He 泡形成阈值浓度以下,所以在退火过程中损伤的增加可能是由位于八面体间隙位的 He 扩散聚集形成较大的 He 团簇,使周围晶格发生进一步畸变所致.这个过程一方面由于注入的 He 原子浓度较小,另一方面由于注入过程造成的晶格损伤有限,即 He 发生聚集的成核中心有限,所以当材料中的 He 原子聚集到使晶格形变达到 RBS/C 方法能够探测到的程度时,需要一个高温而且相对缓慢的过程.而在中等剂量和高剂量注入样品中,He 原子的浓度均位于 He 泡形成的浓度阈值之上,并且注入过程中造成的缺陷浓度也比较大,所以样品中的 He 聚集到使周围晶格形变达到 RBS/C 方法能够探测到的程度所需要的温度就会低一些.

本实验利用 AFM 对这些样品表面形貌的测试结果也为上述的推理提供了一些证据.图 3 为经不

同温度退火后三种注入剂量的样品表面 AFM 形貌像.从图 3 可以看出,高剂量注入样品在退火温度达到 700 °C 时,样品表面有明显的鼓起和开裂,中等剂量注入样品在退火温度达到 900 °C 时,样品表面基本保持平整,但是到 1000 °C 时样品表面有明显的鼓起,而低剂量注入样品在退火温度达到 1100 °C 时,样品表面仍然保持平整.造成样品表面这种鼓起的原因可归因于退火过程中样品表面以下 He 泡生长引起的表面形变.材料中形成的 He 泡,其尺寸在纳米量级<sup>[10]</sup>,具有极高的压力,会引起周围晶格的畸变甚至将附近基体原子推离正常晶格位置<sup>[11]</sup>,从而导致背散射产额的增加.

对于低能 He 离子注入尖晶石的情形,在退火过程中 He 发生大量释放的温度由于注入能量和剂量略有差异,但基本集中在 700—800 °C 之间<sup>[1,4]</sup>,上述晶格损伤随退火温度增加而开始减小的温度区间也基本落在这个温度范围内.如果晶格损伤增加是由注入到材料中的 He 原子发生聚集引起的,那么更高温度下晶格损伤随退火温度上升而减小可归因于 He 原子团簇的分解以及 He 原子从材料中释放

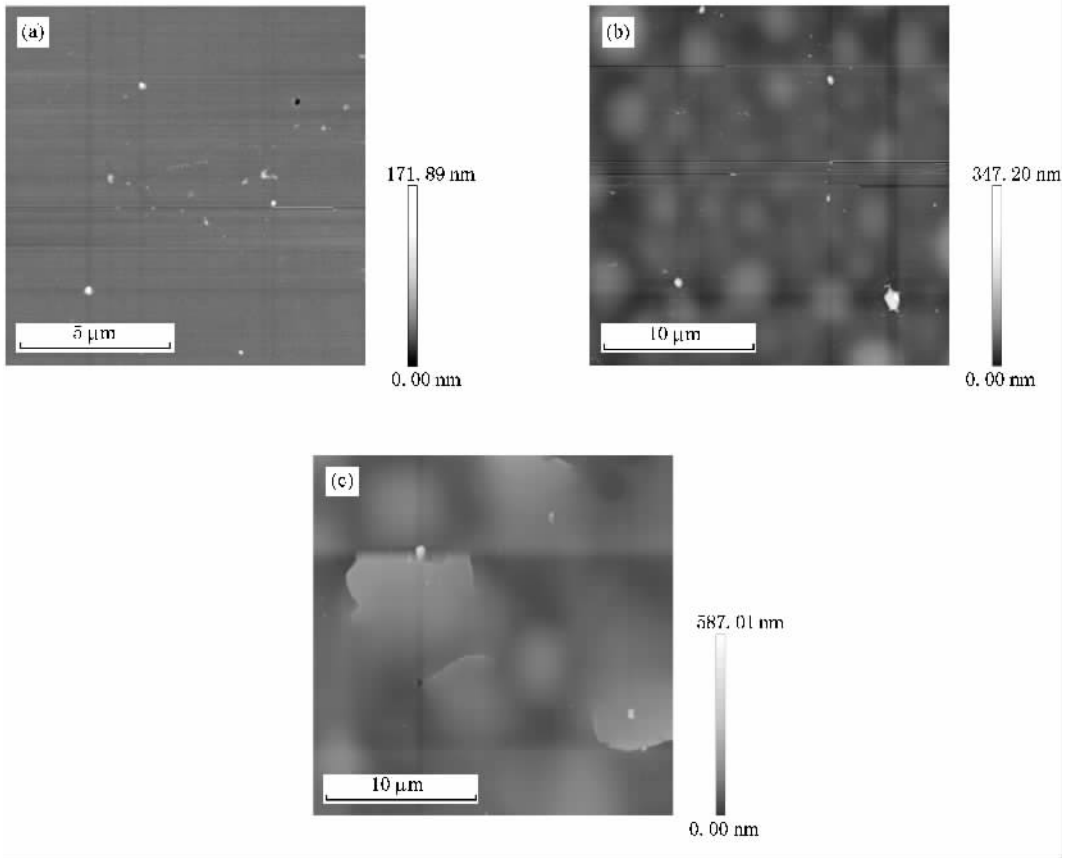


图3 样品表面的 AFM 形貌像 (a)注入剂量为  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  ,退火温度为  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  (b)注入剂量为  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ,退火温度为  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  (c)注入剂量为  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ,退火温度为  $700 \text{ }^\circ\text{C}$

的推理也是合理的。

## 4. 结 论

选用能量为  $100 \text{ keV}$  的 He 离子,分三个不同的剂量点在室温下注入尖晶石( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )样品中,随后对注入样品在真空条件下进行了不同温度的等时恒温退火.借助于 RBS/C 技术结合 AFM 对样品中的晶格损伤进行了分析,发现注入过程中引起的晶格损

伤在低剂量注入和中等剂量注入的样品中很小,接近未注入样品的本底,而高剂量注入样品由于 He 离子的注入引起的损伤比较明显.在退火过程中,中等剂量和高剂量注入样品中的晶格损伤与低剂量注入样品的晶格损伤相比较,在较低的退火温度下就已经开始增长.结合部分样品表面形貌的变化,对上述现象进行了讨论,认为在不同的注入剂量下,退火过程中晶格损伤随温度变化的差异主要是由材料中的 He 原子扩散、聚集以及释放的不同机理引起。

- [1] Fromknecht R, Hiernaut J P, Matzke H J, Wiss T 2000 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **166**—**167** 263
- [2] Ishimaru M, Hirotsu Y, Afanasyev-Charkin I V, Sickafus K E 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 1237
- [3] Damen P M G, van Veen A, Matzke H J, Schut H, Valdez J A, Wetteland C J, Sickafus K E 2002 *J. Nucl. Mater.* **306** 180
- [4] Neefi E A C, Schram R P C, van Veen A, Labohm F, Fedorov A V 2000 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **166**—**167** 238

- [5] Afanasyev-Charkin I V, Wayne C D, Gritsyna V T, Ishimaru M, Sickafus K E 2000 *Vacuum* . **58** 2
- [6] Meng K, Jiang S L, Hou L N, Li C, Wang K, Ding Z B, Yao S D 2006 *Acta Phys. Sci.* **55** 2476 (in Chinese) [蒙 康、姜森林、侯利娜、李 蝉、王 坤、丁志博、姚淑德 2006 物理学报 **55** 2476]
- [7] Ziegler J F, Biersack J P, Littmark U 1984 *The Stopping and Range of Ions in Solids* (New York : Pergamon Press ) Vol 1

- [ 8 ] Jiang W L ,William J W ,Wang C M ,Wang L M ,Sun K 2004 *Def. Diffus. Forum* **226—228** 91
- [ 9 ] Zhang C H , Donnelly S E , Vishnyakov V M , Evans J H , Shibayama T , Sun Y M 2004 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **218** 53
- [ 10 ] van Huis M A , van Veen A , Labohm F , Fedorov A V , Schut H , Kooi B J , De Hosson J T M 2004 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **216** 149
- [ 11 ] Greenwood G W , Foreman A J E , Rimmer D E 1959 *J. Nucl. Matter* **1** 305

## A study of damage evolution during annealing of helium-implanted magnesium-aluminate spinel<sup>\*</sup>

Yang Yi-Tao<sup>1,2)</sup> Zhang Chong-Hong<sup>1)</sup> Zhou Li-Hong<sup>1,2)</sup> Li Bing-Sheng<sup>1,2)</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Modern Physics , Chinese Academy of Sciences , Lanzhou 730000 , China )*

<sup>2</sup> *Graduate School of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China )*

( Received 30 September 2007 ; revised manuscript received 30 January 2008 )

### Abstract

Evolution of damage in single-crystalline magnesium-aluminate spinel implanted with helium ions was studied using Rutherford backscattering technique in channeling geometry combined with surface investigation by atomic force microscopy. It was found that the damage induced by helium-ion implantation in the crystal showed significantly different annealing behavior depending on the implantation fluence. The difference in annealing behavior is ascribed to the strong dose dependence of clustering/resolution of helium atoms.

**Keywords** : implantation , He , spinel , Rutherford backscattering in channeling geometry

**PACC** : 6170T , 6170A , 6114F , 6110P

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10575124 ) and the Foundation from Key Laboratory of Heavy Ion Physics of Ministry of Education , China.