

氦对铜钨纳米多层膜界面稳定性的影响*

刘望 邬琦琦 陈顺礼 朱敬军 安竹 汪渊†

(四川大学原子核科学技术研究所, 教育部辐射物理及技术重点实验室, 成都 610064)

(2011年12月28日收到; 2012年2月16日收到修改稿)

采用射频磁控溅射方法, 分别在纯 Ar 和 Ar, He 混合气氛下制备了多个不同调制周期的 Cu/W 纳米多层膜. 利用增强质子背散射 (EPBS)、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 分别对 Cu/W 多层膜中 He 含量、截面形貌和相结构进行了分析. 结果表明: 多层膜的界面稳定性是耐氦损伤的前提和保证. 在适当的调制周期下, 纳米多层膜能有抑制氦泡成核及长大的能力.

关键词: Cu/W, 纳米多层膜, 氦泡, 界面稳定性

PACS: 68.65.Ac, 68.37.Hx, 75.30.Hx

1 引言

在核能领域中, 无论是快中子堆结构材料, 还是聚变堆第一壁装甲材料, 以及各类贮氚材料, 氦 (He) 离子的辐照和渗透损伤都是不容忽视的现实问题^[1,2]. 特别是所用的金属材料大多存在因 He 扩散导致脆化, 造成材料服役效能下降^[3,4].

对 He 在材料中行为的研究始于上世纪 60 年代中期. 及至 70 年代, 受控热核反应的研究进展推动了聚变堆材料的研究, 大大促进了这一领域的发展^[5]. 研究发现^[6], 在热平衡条件下, 氦不溶于大多数金属. 但 He 进入材料以后, 极易被材料中的空穴、晶界、位错等缺陷吸收, 形成 He-V (空位) 对, 并进而聚集成为 He 泡. 尤其在较高温度下, He 泡易在晶界、相界及位错等缺陷处偏聚析出, 使材料力学性能急剧下降^[7]. 一般来说核材料多选用合金材料, 但核材料服役环境复杂苛刻, 腐蚀、辐照以及应力等多因素交叉作用, 单一的材料配备显然无法满足多种要求^[8]. 因此, 对结构材料进行表面改性, 是提高其耐离子辐照和渗透能力的有效途径. 例如, 为防止氦辐照后氦泡生长的危害, 多选取密度高的硬质金属材料, 如 W, Mo^[9] 等. 也有人选

取 Al₂O₃^[10], TiN^[11], SiC^[12] 等陶瓷材料作为氦防护涂层, He 在这些材料中扩散受阻, 不易造成材料机械性能的降低, 延长了材料的服役寿命^[13]. 但在受热环境下, 这些材料脆化现象依然严重, He 泡生长后易在晶界处析出, 导致沿晶断裂^[14].

与上述研究不同, 近来, Misra 等人^[15] 提出利用多层膜界面增加材料耐 He 渗透和辐照的性能. 其方法是制备多层薄膜, 试图利用大量的界面缺陷容纳吸收 He, 从而达到抑制 He 成团长大的目的. 进一步的研究更是表明^[16], 调制周期越小的多层膜其吸 He 能力似乎更强. 由此可见, 解决材料中 He 问题, 研究 He 在材料缺陷中的扩散行为是关键.

然而值得注意的是, 尽管有多个研究表明界面能较好地容纳吸收 He^[17], 但研究者对于多层膜吸收 He 后的稳定性却语焉不详, 特别是对 He 累计损伤与界面稳定性方面的研究尚属罕见. 实际上, 在核环境中服役的材料对于稳定性及服役寿命都有着更高的要求^[18]. 因此, 本文利用磁控溅射制备 Cu/W 纳米多层膜, 通过加速老化试验, 即人为地在多层膜体系中引入大剂量 He (含量可达 19.25%), 并通过退火加速 He 的扩散和累积损伤, 研究不同调制周期多层膜界面对 He 扩散的响应机制和稳定

* 国家自然科学基金 (批准号: 51171124, 50771069), 四川省科技支撑计划基金 (批准号: 2008FZ0002), 教育部新世纪人才基金 (批准号: NCET-08-0380) 和金属材料强度国家重点实验室开放基金 (批准号: 201011006) 资助的课题.

† E-mail: wyuan@scu.edu.cn

性, 以及 He 泡的成核和长大情况.

2 实验方法

2.1 薄膜制备

Cu/W 纳米多层膜制备采用 QX-500 超高真空反应磁控溅射设备, 基底为 n 型单晶 Si (100) 片. 靶材为金属 W 靶 (纯度 99.95%) 和金属 Cu 靶 (纯度 99.995%). 基片经酒精浸泡、丙酮超声清洗 15 min、酒精再次清洗并烘干后, 在真空室进

行 15 min 反溅清洗. 反溅偏压为 800 V, 气压 2.0 Pa. 本底真空为 1.0×10^{-4} Pa. 所制备的薄膜系列分为四组: A 组为单层 W 膜, B 组和 C 组分别为调制周期为 50 nm 和 25 nm 的多层膜样品, D 组为调制周期 5 nm 的 Cu/W 多层膜样品. 所有样品溅射时 Ar 流量均保持为 30 sccm (标况下毫升每分钟), 通过调节 He 流量变化控制混合气氛中 Ar/He 比例. 样品具体编号及工艺参数详见表 1. 为研究 He 引入后的扩散行为, 部分混合气氛溅射样品, 在 200 °C 下原位真空退火 30 min, 退火时真空度保持在 1×10^{-3} Pa.

表 1 样品编号及制备工艺参数

样品编号	气氛 (Ar/He)	工作气压/Pa	调制周期/nm	总厚度/nm
A	1 : 1	0.9	单层 W	300
B ₁ \B ₂	纯 Ar\1:1	0.3\0.9	50	500
C ₁ \C ₂ \C ₃ \C ₄	纯 Ar\3 : 1\1 : 1\3 : 5	0.3\0.5\0.9\1.3	25	700
D ₁ \D ₂	纯 Ar\1:1	0.3\0.9	5	1000

2.2 薄膜表征

用日本理学 D/Max-3A X 射线衍射仪 (XRD) 检测薄膜晶体结构 (Cu-K α , 40 kV, 40 mA). 用场发射扫描电镜 (FESEM, 岛津 S-4800) 分析薄膜表面和截面形貌. 用增强质子背散射 (EPBS) 测量氦含量及分布. 背散射所用加速器为 2.5 MeV 质子静电加速器. 质子入射能量为 2.0 MeV, 垂直于样品表面入射, 出射角为 20°, 散射角为 160°.

3 实验结果与讨论

3.1 He 的引入

图 1 为含氦纯 W 薄膜及不同调制周期的 Cu/W 多层膜的 EPBS 图. 图中曲线均用分析程序 SIM-NRA 对进行拟合分析. 结果发现, 所有样品均出现了 He 峰, 样品 A, C₃ 和 D₂ 所探测出的 He 量分别为 2.28×10^{17} , 5.20×10^{17} , 5.05×10^{17} atoms/cm², 对应 He 在薄膜中的原子百分比含量分别为 19.25%, 12.98%, 13.69%. 说明在本文实验条件下, 通过 Ar, He 混合气氛溅射, 可有效地引入 He^[19].

3.2 He 对 Cu/W 多层膜相结构的影响

图 2 为分别为 C 和 D 系列样品的 XRD 图谱.

从图 2(a) 中可发现, 随着 Ar/He 比例的降低, 即 He 引入量的增大, XRD 谱中 Cu 或 W 峰逐渐消失. 在图 2(b) 中, 纯 Ar 气氛下制备的样品 XRD 谱中均有 Cu 和 W 的结晶峰出现, 混合气氛下制备的样品 D₂ 的 XRD 谱中却未见 Cu 或 W 峰. 这表明 He 的引入对多层膜相结构有较大影响, 多层膜的结晶能力变弱. He 往往占据晶格的四面体或八面体间隙^[20], 晶格吸收 He 后发生肿胀, 晶格常数变大, XRD 峰发生轻微左移 (如图 2(a) 所示). 随着 He 含量继续增多, 导致晶格变形扭曲严重, 阻碍了 Cu/W 多层膜的结晶, 这与 He 在金属材料中的影响类似^[21].

3.3 He 对薄膜界面稳定性的影响

3.3.1 He 对 W 膜的影响

图 3 是单层纯 W 薄膜混合气氛沉积态及退火态的截面 SEM 图. 从图中可看出, 样品沉积态截面处已存在不少小氦泡的突起 (详见图 3(a)). 且样品经退火后, He 泡明显长大 (如图 3(b) 所示). 相对其他金属, W 作为聚变堆第一壁的候选材料, 其抗 He 粒子损伤的能力应优于大多数金属, 但膜中仍出现了明显的 He 泡. 这也表明材料中 He 损伤后的累积效应和 He 泡生长对材料损伤不容忽视.

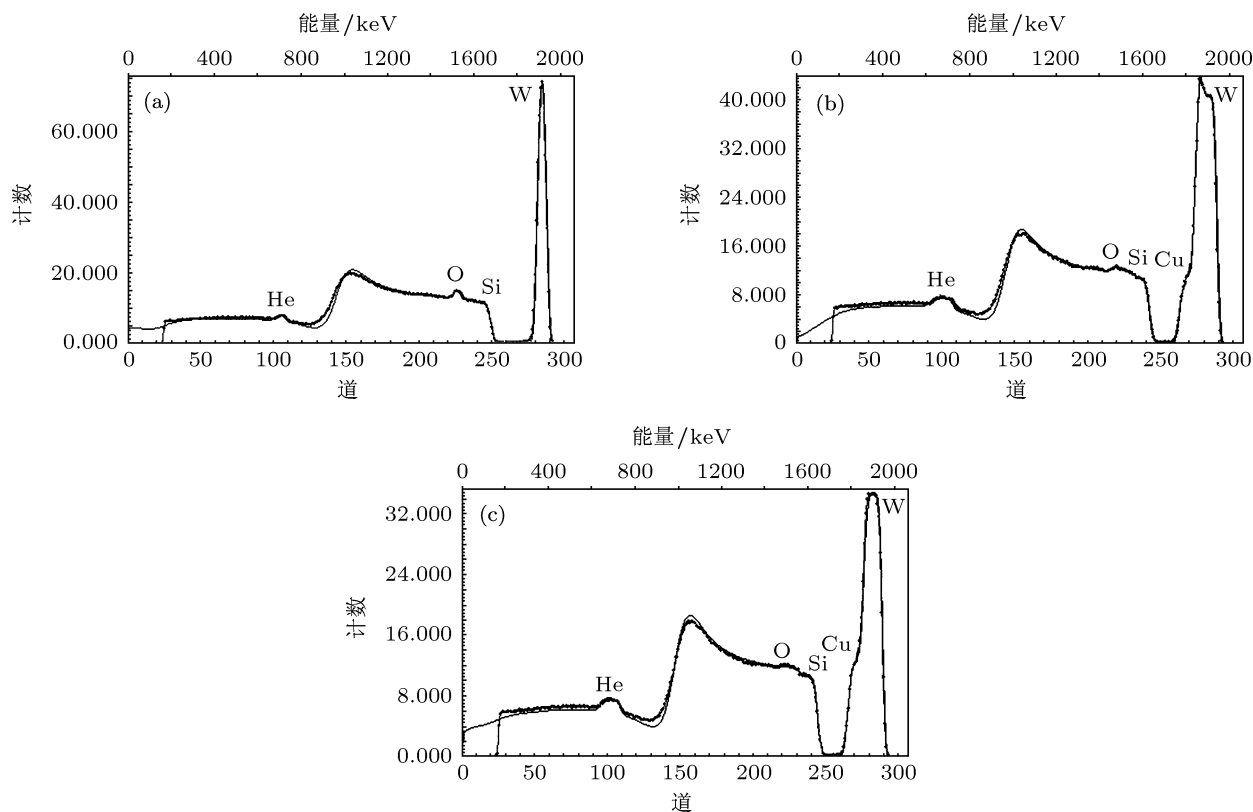


图1 Cu/W 多层膜及纯 W 薄膜的 EBPS 谱 (a) 样品 A; (b) 样品 C₃; (c) 样品 D₂

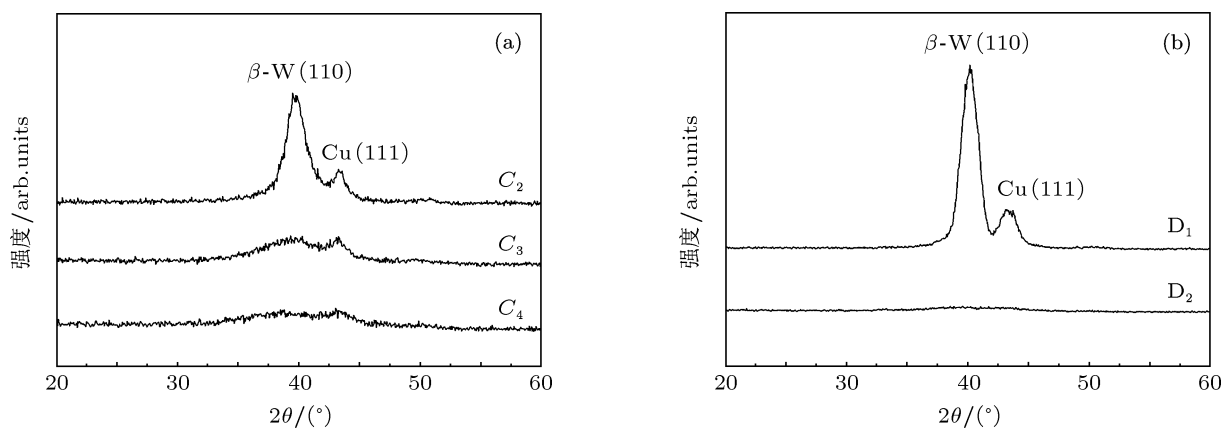


图2 (a) 样品 C 系列调制周期 25 nm Cu/W 多层膜的 XRD 谱; (b) 样品 D 系列调制 5 nm Cu/W 多层膜的 XRD 谱

3.3.2 He 对 Cu/W 多层膜生长及界面稳定性的影响

图 4 所示为不同系列样品的截面 SEM 图. 通过同周期不同工艺状态的样品对比可发现 (典型如图 4(e) 和 (f) 以及图 4(h) 和 (i)), 样品厚度在退火前后呈现明显变化, 退火后样品的厚度都有所减少. 这是由于 He 不溶于金属, 在热效应推动下, 会在膜体内扩散或脱离, 其脱离后的缺陷在退火后有不同程度的愈合, 最终会导致样品的厚度有明显减少.

这说明 He 对于多层膜的生长及其界面稳定性有较大影响.

对于调制周期为 50 nm 的多层膜, Cu 层中 He 聚集较为明显, Cu 层出现空洞等缺陷, 退火后甚至与 W 层有些许脱离 (如图 4(b), (c) 所示). 但 W 层保持完好, 这表明 He 更容易在 Cu 中偏聚. 不过总体来说, 薄膜的多层结构基本未变.

在调制周期 25 nm 的 Cu/W 多层膜中, 对比样品 C₃ 退火前后的截面形貌 (请见图 4(e), (f)): 退

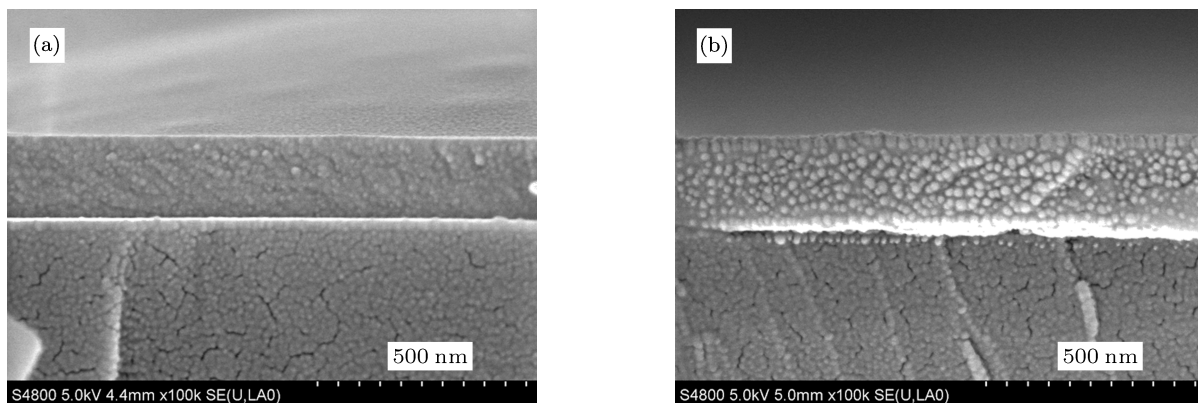


图3 含He纯W薄膜截面SEM形貌 (a) 沉积态; (b) 退火态

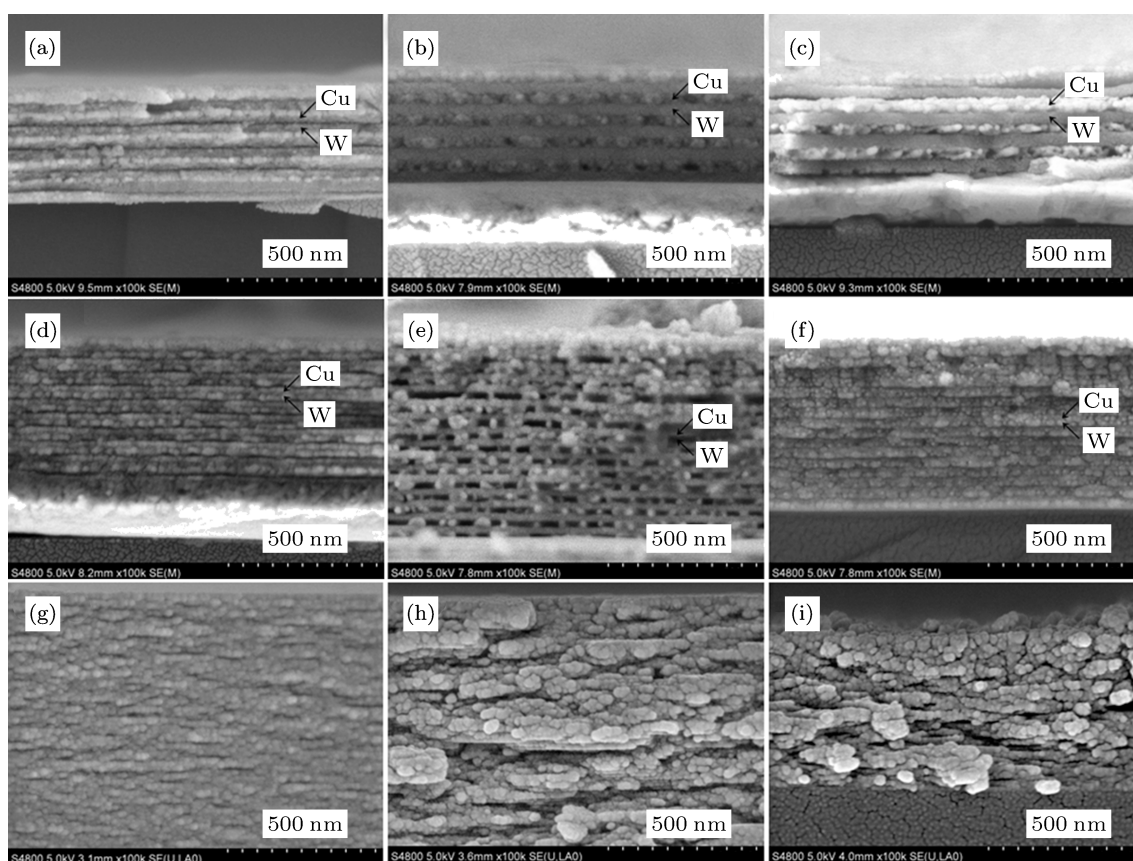


图4 不同系列Cu/W多层膜样品截面SEM形貌 (a) 样品B₁; (b) 样品B₂; (c) 样品B₂退火态; (d) 样品C₁; (e) 样品C₃; (f) 样品C₃退火态; (g) 样品D₁; (h) 样品D₂; (i) 样品D₂退火态

火前Cu层即分布大量连续的He泡, W层则零星地分布着He泡. 但在退火后样品中的He泡分布反而趋向均匀化, He泡不但未见明显长大, 甚至有些He泡尺寸反而有所减小. 由此可见, He更易于沿Cu-W界面扩散, 这种横向的扩散有利于抑制He聚集成泡. 在传统材料的He问题中, 材料中的He粒子在受热之后会产生扩散, 在空位、晶界、位错

等缺陷处被吸附, 如与空位结合形成He-V对, 最终扩散生成He泡, 导致宏观上材料机械性能上的恶化. 不过值得注意的是, 有理论模拟^[22]证明: 空位存在的越多, 即He/V比越低, He-空位团越难以生长为He泡. 因此在多层膜中, 由于界面数量多, 存在大量的空位等缺陷, 可吸引的He量较多, 并且能将He泡得生长抑制在He-V团的阶段, 难以形成大

的 He 泡^[23]. 甚至在退火之后, He 扩散也可与其他空余的空位结合, 原有的 He 泡反而变小, 此类性质显然是传统材料难以具备的. 因此, 如何选择适当的调制周期, 保持界面的稳定性, 是将多层膜应用于核环境所必须解决的问题.

与之不同的是, 调制周期为 5 nm 的样品在沉积态时已呈现界面的不稳定性, 退火后的界面损伤更为明显 (如图 4(i) 所示). 说明尽管界面能很好地吸收 He, 但是多层膜调制周期并非越小越好, 界面稳定性同样是非常关键的因素. 若调制周期过小, 导致多层膜界面间物理间距过短, 这实际上对 He 的聚集长大更为有利.

在核环境中服役的材料, 对于性能稳定性的要求无疑是第一位的. 如何选取合适的膜层周期, 在吸收 He 的同时, 避免 He 扩散的成片蔓延, 保持界面和材料的稳定, 是多层膜在核环境中服役的前提. 多层膜的超硬效应使其强度高于传统材料, 这一点已被大量应用^[24]. 若结合多层膜机械性能优越性和在耐 He 损伤, 抑制 He 泡生长的优点, 其在核能领域上的应用将有较大的发展.

4 结论

本文在不同气氛下制备 Cu/W 多层膜, 通过 XRD, EPBS, SEM 的数据分析, 可得出如下结论: 1) 在混合气氛下制备的薄膜能够很好地引入 He, 并造成损伤; 2) 通过对比纯 W 薄膜和 Cu/W 多层膜退火前后 He 泡的生长情况, 表明 Cu/W 多层膜具有一定的耐 He 损伤的能力. 退火后 Cu/W 多层膜的 He 扩散有沿层界分布, 向 Cu 层中聚集的趋势, 而并非在 W 中聚集生长, 这在一定程度上有效地缓解了 He 的连片扩散, 降低了材料性能的 He 损伤; 3) 通过不同调制周期下 Cu/W 多层膜的数据对比, 发现调制周期 5 nm 的 Cu/W 多层膜界面稳定性不足, 样品退火后 He 泡生长损伤严重. 而 25 nm Cu/W 退火之后, 界面相对比较清晰, He 泡较退火之前反而减小, 耐 He 粒子损伤的性能较强. 说明多层膜并非周期小界面多, 其耐 He 损伤能力就越好, 多层膜界面的稳定性是耐 He 损伤能力的前提和保证. 选择适当的调制周期和材料是关键.

- [1] Chaouadi R, Hirai T, Linke J, Pintsuk G 2009 *J. Nucl. Mater.* **386–388** 544
- [2] Ronchi C, Hiernaut J P 2004 *J. Nucl. Mater.* **325** 5
- [3] Fabritsiev S A, Pokrovsky A S 1988 *J. Nucl. Mater.* **258–263** 1995
- [4] Zhang C H, Chen K Q, Wang Y S, Sun J G 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1774 (in Chinese) [张崇宏, 陈克勤, 王引书, 孙继光 1997 物理学报 **46** 1774]
- [5] Fabritsiev S A, Pokrovsky A S 2003 *Fusion Eng. Des.* **62** 551
- [6] Wilson W D, Bisson C L, Baskes M I 1981 *Phys. Rev. B* **24** 5618
- [7] Ullmaier H 1985 *J. Nucl. Mater.* **133–134** 102
- [8] Misra A, Thilly L 2010 *MRS Bull.* **35** 5
- [9] Gilliam S B, Gidcumb S M, Forsythe D, Parikh N R, Hunn J D, Snead L L, Lamaze G P 2005 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **241** 493
- [10] Muhlratzer A, Zeilinger H, Esser H G 1984 *Nucl. Technol.* **66** 570
- [11] Zhou X S, Long X G, Zhang L, Peng S M, Luo S Z 2010 *J. Nucl. Mater.* **396** 225
- [12] Chen J C, Pete J 2000 *Ceram. Int.* **26** 514
- [13] Lhuillier P E, Belhabib T, Desgardin P, Courtois B, Sauvage T, Barthe M F, Thomann A L, Brasult P, Tessier Y 2011 *J. Nucl. Mater.* **416** 15
- [14] Sagues A A, Schroeder H, Kesternich W, Ullmaier H 1987 *J. Nucl. Mater.* **78** 293
- [15] Misra A, Demkowicz M J, Zhang X, Hoagland R G 2007 *Jom* **63**
- [16] Fu E G, Misra A, Wang H, Lin S, Zhang X 2010 *J. Nucl. Mater.* **407** 185
- [17] Demkowicz M J, Bellon P, Wirth B D 2010 *MRS Bull.* **35** 2
- [18] Han E H 2011 *Acta Metall. Sin.* **47** 772 (in Chinese) [韩恩厚 2011 金属学报 **47** 772]
- [19] Zheng S X, Luo S Z, Liu Z Y, Long X G, Wang P L, Peng S M, Liao X D, Liu N 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 557 (in Chinese) [郑思孝, 罗顺忠, 刘仲阳, 龙兴贵, 王培禄, 彭述明, 廖小东, 刘宁 2004 物理学报 **53** 557]
- [20] Wang J, Zhang B L, Zhou Y L, Hou Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 106601 (in Chinese) [汪俊, 张宝玲, 周宇璐, 侯氢 2011 物理学报 **60** 106601]
- [21] Zhou X S, Long X G, Zhang L, Peng S M, Luo S Z 2010 *J. Nucl. Mater.* **396** 225
- [22] Yang L, Zu X T, Xiao H Y, Gao F, Heinisch H L, Kurtz R J, Wang Z G, Liu K Z 2007 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **255** 65
- [23] Demkowicz M J, Bhattacharyya D, Usov I, Wang Y Q, Nastasi M, Misra A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 161903
- [24] Yu L H, Dong S R, Xu J H, Li G Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7063 (in Chinese) [喻利花, 董师润, 许俊华, 李戈杨 2008 物理学报 **57** 7063]

Helium effect on the stability of the interface of Cu/W nanomultilayer*

Liu Wang Wu Qi-Qi Chen Shun-Li Zhu Jing-Jun An Zhu Wang Yuan[†]

(*Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

(Received 28 December 2011; revised manuscript received 16 February 2012)

Abstract

In this paper, Cu/W nanomultilayers with different modulation periods are prepared in pure Ar and mixing atmosphere (He and Ar) by radio frequency magnetron sputtering method. The helium content, cross-section morphology and phase structure of Cu/W nanomultilayer are characterized by EPBS, SEM and XRD, respectively. The results show that the stable interface of the nanomultilayer is the prerequisite for resisting and the guarantee against the damage of helium. The nanomultilayer can suppress the growth of helium bubbles under the appropriate modulation.

Keywords: Cu/W, nanomultilayer, helium bubble, interface stability

PACS: 68.65.Ac, 68.37.Hx, 75.30.Hx

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51171124, 50771069), the Scientific and Technical Supporting Programs of SCST (Grant No. 2008FZ0002), the Program for New Century Excellent Talents in University (Grant No. NCET-08-0380), and the State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials (Grant No. 201011006).

[†] E-mail: wyuan@scu.edu.cn