

## 掺 He 钛膜中 He 泡的演化研究\*

王康<sup>1)</sup> 邓爱红<sup>1)2)†</sup> 刘莉<sup>3)</sup> 李悦<sup>1)</sup> 周宇璐<sup>2)</sup> 侯氢<sup>2)</sup> 周冰<sup>1)</sup> 王珊玲<sup>4)</sup>

1) (四川大学物理科学与技术学院物理系, 成都 610064)

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

3) (西南民族大学计算机科学与技术学院, 成都 610041)

4) (四川大学分析测试中心, 成都 610064)

(2012 年 5 月 5 日收到; 2012 年 6 月 8 日收到修改稿)

本文利用慢正电子束分析 (SPBA) 和透射电子显微镜 (TEM) 方法研究了钛膜内 He 相关缺陷的演化. 实验结果表明: 室温下, 钛膜中的 He 主要形成均匀的小 He 泡. 随着 He 浓度的增大, He 泡的密度相应地增加. 在 973 K 高温退火后, 在含高浓度 He 的钛膜样品中观测到大 He 泡的出现. 实验结果表明迁移合并和较大 He 泡周围的级联融合共同作用导致了大 He 泡的形成.

**关键词:** He 泡, 钛膜, 慢正电子束, 级联融合

**PACS:** 68.55.Ln, 78.70.Bj

## 1 引言

储氦和反应堆结构材料常常因为不可避免的 He 引入而导致材料的老化, 并可能引发安全问题. He 具有满壳层电子结构, 一般不和其他元素发生反应. He 在金属基体内溶解率很低, 它容易在间隙内迁移, 因而易被缺陷所俘获和聚集, 从而形成 He-空位复合体、He 团簇乃至 He 泡<sup>[1-6]</sup>. 实际上, He 的形核和生长的初期对材料性能影响较小, 只有当它们所形成的 He 泡在位错、晶界和相界长大以及破裂时才会对材料性能产生重要影响, 因此研究材料内 He 泡的演化机理是备受关注的研究课题之一<sup>[7]</sup>. 现在普遍认可的 He 泡演化主要有两种机理: 当  $T < 0.5T_m$  ( $T_m$  为材料的熔点) 时, 迁移合并是主要机理; 当  $T > 0.5T_m$  时, Ostwald 熟化机理则起主导作用<sup>[8,9]</sup>. 最近, Hou 研究组<sup>[10]</sup> 在迁移合并机理的基础上, 通过蒙特卡罗模拟发展了一种新的 He 泡生长机理——级联融合机理. 级联融合是

指当材料中某个较大 He 泡的半径达到一定值时, 由于 He 泡合并后的体积膨胀, 该 He 泡周围高密度小泡会迅速融入大泡内, 从而导致大泡体积短时间内急剧膨胀, 最终形成一个大的 He 泡, 它的半径可能是 He 泡平均半径的几十倍甚至上百倍. 当材料内 He 泡的密度和 He 泡尺寸达到一定的临界值时, 级联融合机理可能会代替迁移合并机理成为 He 泡生长的主要机理.

正电子湮没谱学早已成为研究金属材料缺陷结构的有力工具, 而后发展起来慢正电子束分析 (SPBA) 能测量金属材料内 He-空位复合体和小 He 泡等空位型缺陷的浓度、尺寸和分布<sup>[11-14]</sup>. 同时, 由于透射电子显微镜 (TEM) 能直观和在线地观测 He 泡密度和尺寸的演化<sup>[15,16]</sup>, 因此, 常常被应用到金属中 He 行为的研究中. 本文将结合以上两种技术对掺 He 钛膜内缺陷的行为进行实验表征. 我们分别对掺 He 浓度为 0 at.%, 23 at.% 和 37 at.% 退火前后的样品进行了慢正电子束多普勒展宽测量, 用 TEM 观测了未退火 23 at.%,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10775102) 资助的课题.

† E-mail: ahdeng@scu.edu.cn

37 at.%和退火后 37 at.%样品中 He 泡形貌的变化,同时分析了 He 浓度和温度对 He 泡演化的影响.

## 2 实验细节

本文利用磁控溅射方法在 He/Ar 混合气氛下制备了含 He 钛膜. 通过调节 He/Ar 流量比把不同浓度的 He 原子引入 Ti 膜中并沉积在硅衬底上, 溅射电流和电压分别为 0.2 A 和 300 V. 用卢瑟福背散射实验测得含 He 钛膜的厚度约为 460 nm. 为了避免钛膜表面被污染和氧化以及防止氦的逃逸, 大约 10 nm 的 Pd 层被镀在钛膜的表面. 利用弹性反冲探测分析 (ERDA) 测试了钛膜内 He 的浓度和分布<sup>[17]</sup>. 部分样品在 973 K ( $\approx 0.5T_m$ ,  $T_m$  为钛金属的熔点) 下退火 30 min, 然后自然冷却到室温.

慢正电子束多普勒展宽谱的测量是在高能物理所进行的. 用高纯锗探测器测量正电子-电子湮没所放出能量为 511 keV 的  $\gamma$  光子的展宽, 谱仪的能量分辨率约 1 keV, 每个多普勒展宽谱的总计数为  $5 \times 10^5$ , 并利用 VEPFIT<sup>[18]</sup> 程序拟合实验得到的  $S$  值. 本文同时用本校的 FEI Tecnai F20 透射电镜 (TEM) 对掺 He 钛膜截面样品进行了观测. 制样方法是把样品从中间切成两份, 然后用胶水把两份样品的 Pd 层相对地黏在一起, 机械抛光剖面样品至 70  $\mu\text{m}$  后, 接着用 Ar 离子减薄技术把样品减薄至便于 TEM 观测的厚度. 使用该设备得到样品的明场像, 它的最高加速电压为 200 keV.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 SPBA 实验结果

通常用  $S$  参数来分析多普勒展宽能谱的变化.  $S$  参数定义为 511 keV 峰中央面积与峰总面积之比, 它反映了低动量电子如价电子或传导电子的动量信息. 正电子对空位型缺陷十分敏感. 它很容易被含大量低动量电子的缺陷俘获并与缺陷处的电子湮没成两个  $\gamma$  光子, 通过对它们的探测从而得到相关缺陷的信息<sup>[13]</sup>. 正电子在材料内的注入深度  $z$  与正电子的注入能量  $E$  相关, 它们之间满足  $z = AE^n/\rho$  关系式<sup>[19]</sup>, 其中  $\rho$  为材料密度,  $A$ ,  $n$  为常数.

图 1 展示了不同掺 He 浓度样品的  $S$  参数在 973 K 退火前后随正电子能量的变化趋势. 图中上方的横坐标  $z$  表示平均深度.  $z$  由上式计算得到, 在本实验中常数  $A = 40$ ,  $n = 1.6$ ,  $\rho$  取  $4.506 \text{ g/cm}^3$ ,  $z$  的单位相应为 nm. 下方的横坐标  $E$  表示正电子的注入能量, 纵坐标为  $S$  参数. 图中不同形状的点表示实验数据, 实线为程序 VEPFIT 拟合实验  $S$  值的结果.

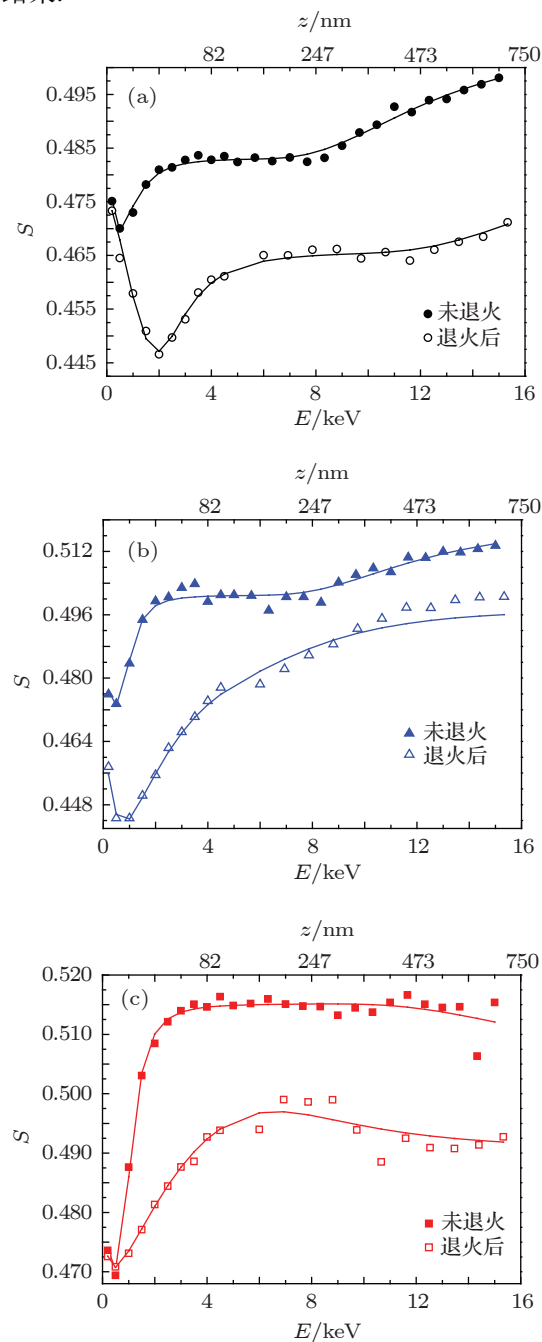


图 1 样品的  $S$  参数在 973K 退火前后随正电子注入能量的变化曲线. 钛膜内 He 含量分别为 (a) 0 at.%; (b) 23 at.%; (c) 37 at.% (实线表示 VEPFIT 拟合的  $S$  值的结果)

从未退火纯钛膜的  $S$ - $E$  曲线(图 1(a))中可以看出,当正电子注入能量小于 1 keV 时,正电子主要探测表面和 Pd 层.当正电子能量为 3—8 keV 时, $S$  值出现了一个平台,此时正电子在钛膜内湮没的  $S$  参数约为 0.483,这表明用磁控溅射制备钛膜的微结构分布均匀.当注入能量继续增大( $E > 8$  keV)正电子逐渐进入了硅衬底.经过 973 K 高温退火后,钯层、钛层和硅衬底的  $S$  参数均有所减小,这是因为退火可以消除样品在制备过程中产生的部分缺陷(如空位、间隙原子和空洞等)<sup>[20,21]</sup>.由于空位型缺陷的减少,正电子在 Pb 层和 He 钛层内的扩散长度增加<sup>[22]</sup>,VEPFIT 拟合结果也表明退火后样品的有效扩散长度会增加.这个结果导致更多的正电子会反扩散至表面或 Pb 层湮没.因此,在图 1(a)中表征退火后表面和 Pb 层  $S$  值的正电子注入能量范围增大至小于 2 keV 的区域;当注入能量在 5—11 keV 时,正电子主要在 He 钛膜内湮没.注入能量继续增大( $E > 11$  keV),此时正电子开始进入硅衬底层.

当 He 浓度增加到 23 at.% 时(图 1(b)),钛层内平均的  $S$  参数从纯钛膜的 0.483 增加到了 0.500,其主要原因可能是钛膜内 He 相关的空位型缺陷(He-空位复合体/He 泡)浓度的增加,即正电子俘获陷阱的增多.当对样品进行 973 K 高温退火后,He-空位复合体/He 泡密度减小而尺寸的增加,从而引起  $S$  参数总体减小.图中  $S$  参数减小说明了样品中(钯、钛和硅层)内在缺陷的部分消除. $S$  曲线的平台消失, $S$  因子呈现出随注入能量的增加而增大的趋势,这表明退火后 He 有关的缺陷在钛膜基体深度上分布变得不均匀,反映了 He-空位复合体/He 泡密度减小与其尺寸增加的相互竞争过程.

当钛膜内 He 浓度继续增加到 37 at.% 时(图 1(c)), $S$  参数值达到 0.515,这表明随着 He 浓度增大,钛膜内 He 相关缺陷的浓度或尺寸的进一步增加.与钛膜内缺陷的  $S$ - $E$  曲线平台相应的正电子能量范围为 2—11 keV,这说明了在该浓度下钛膜内空位型缺陷分布均匀.高温退火后  $S$  因子均有所减小,退火后的 He-空位复合体/He 泡浓度大幅度减小且分布不再均匀.两个掺 He 样品退火前后除了整体  $S$  参数减小之外,在不同注入深度下的  $S$  参数变化幅度也不相同,说明退火后材料内部的 He 相关缺陷分布(尺寸或浓度)较退

火前有较大改变,可见 He 泡/He-空位复合体在高温下的演化与 He 浓度有很强的依赖性.表 1 列出了 VEPFIT 拟合掺氦钛层的  $S$  参数值.从表中也可看出,钛膜内的  $S$  值随 He 浓度的增加而增大,经过 973 K 高温退火后, $S$  参数则减小.VEPFIT 拟合与 SPBA 结果共同说明氦原子浓度和温度是影响氦相关缺陷(氦-空复合体/氦泡)演化的重要因素.

表 1 退火前后不同浓度掺氦钛膜  $S$  参数的 VEPFIT 拟合结果

浓度/at.%	0	23	37
$S_{\text{退火前}}$	0.483	0.500	0.515
$S_{\text{退火后}}$	0.466	0.486	0.505

### 3.2 TEM 实验结果

图 2 是不同掺 He 钛膜样品的 TEM 截面明场像.其中图 2(a)是含 He 量为 23 at.%未退火样品的 TEM 图,图中左下角部分是胶水的 TEM 图像.在该浓度下含 He 钛层内形成了大量的小 He 泡,并在钛膜内均匀分布,小 He 泡的平均直径约为 2 nm,大部分 He 泡形状为球形.图中某些 He 泡较多的地方出现了晶格无序化现象,这可能是由于大量 He 泡的形成改变了它们周围应力场的缘故.

当 He 浓度增加到 37 at.% 时(图 2(b)),He 泡空间分布均匀,但小 He 泡数密度变大.从样品的减薄部分我们可以清晰地看到 He 泡的尺寸和形状.图中靠近 Pb 层的钛膜被 Ar 离子打得过薄,因此呈现出透明状.在这一区域 He 泡尺寸分布不均匀,直径从 TEM 可见临界值的 1 nm 到最大直径 5 nm. He 泡的形状也不是单一的,有球形的、椭圆形、不规则形状和串状的(图中红线图形中所示),有形成泡格子的趋势<sup>[14]</sup>.

图 2(c)和(d)是含 He 量为 37 at.%的样品在 973 K 退火后的 TEM 图像.图 2(d)中由于 Ar 离子轰击样品该部分的胶水,从而形成了空洞.通过对比退火前样品(图 2(b))可以看出 He 泡的密度大幅度减小,He 泡的平均直径急剧地增加,甚至出现了直径为 45 nm 的大 He 泡;He 泡在材料内的分布和尺寸都不均匀,但大 He 泡相对集中分布在靠近钛膜表层的某一深度范围,特别是紧邻大 He 泡的小 He 泡密度明显较小.由于 973 K 的高温能够产生了大量热空位,小 He 泡很容易被激活发生热迁

移,当膜内存在半径变大的 He 泡时,半径增大的 He 泡会和周围小 He 泡级联融合,最终导致大 He 泡的出现,它们的半径甚至达到原来平均尺寸的几十倍.

综上所述,对于未退火掺 He 浓度为 23 at.% 和 37 at.% 的样品,SPBA 结果显示在距钯表面约为 30—350 nm 的深度范围内 He 泡的密度和尺寸比较均匀,TEM 图像也观察到了钛膜中存在均匀的高密度小泡,并没有发现大泡的存在.在室温下,小泡密度和半径与掺 He 浓度密切相关<sup>[15]</sup>,当 He 泡与其内部压强、表面能和晶格应力达到平衡时,He 泡的尺寸就达到了极限.对应于  $S$ - $E$  曲线中  $S$  因子的增加,实验结果表明主要是 He 泡浓度增加的结果.而对 He 浓度为 37 at.% 高温退火后的样品,TEM 观测到了大 He 泡的存在,并且集中分布于接近表层的深度范围内,大 He 泡周围

的小 He 泡浓度明显减少;SPBA 的结果也显示出相应深度上  $S$  值减少,说明 He 泡迁移和生长与温度有强的依赖性<sup>[23,24]</sup>.高温退火可以产生较多的热空位并且加快 He 原子的迁移,由于大小 He 泡之间存在浓度差,所以小 He 泡通过间隙 He 原子表面扩散牵引在基体内向较大泡移动并相互融合,相反较大 He 泡所需迁移激活能较大而不易移动.然而较大 He 泡却易与它周围高密度的小 He 泡发生级联融合而形成大 He 泡.从 TEM 图中我们也看到大 He 泡和多个小 He 泡融合(图 2(d) 红圈部分),它们的行为符合级联融合的特征.以及 He 泡两两融合(图 2(c))的现象.因此,我们初步认为 973 K 退火条件下 He 浓度为 37 at.% 的钛膜样品中 He 泡的长大是迁移融合和级联融合共同作用的结果.

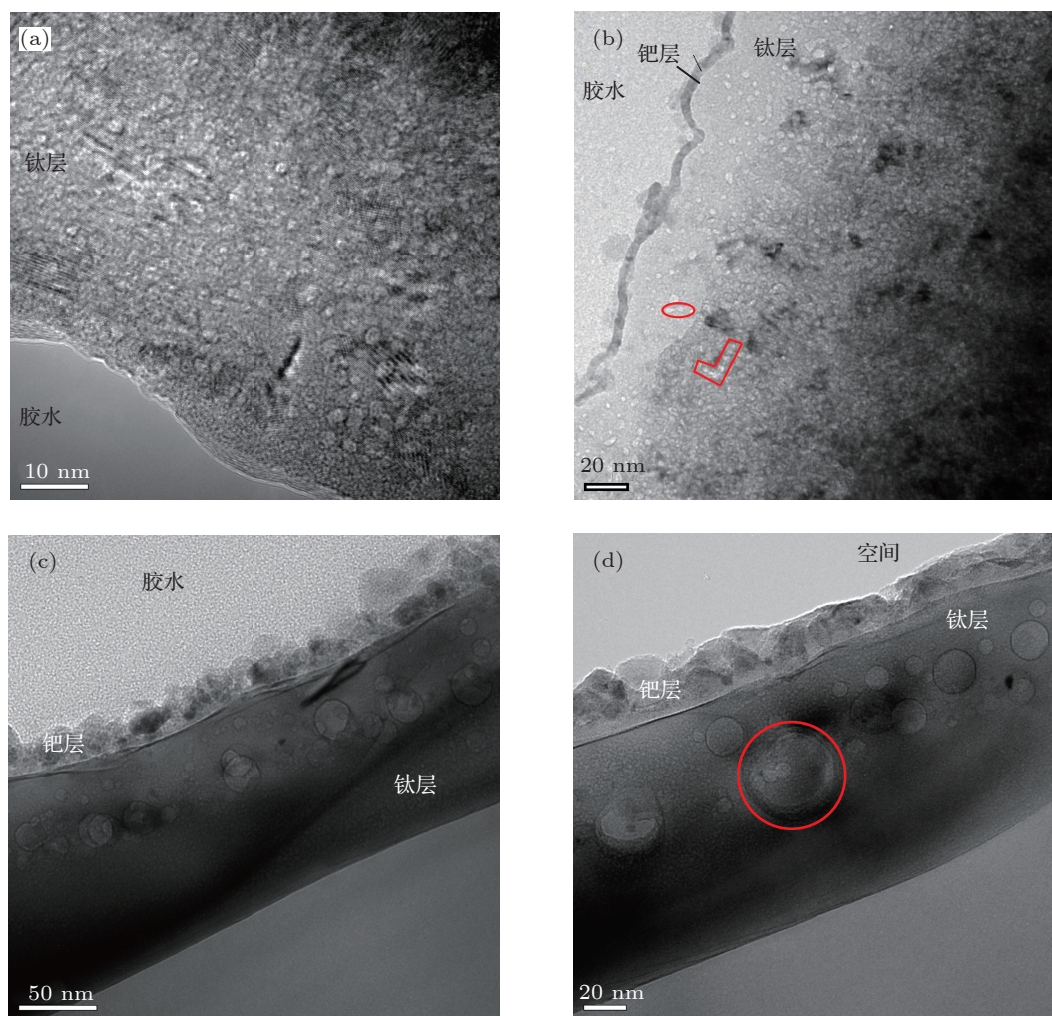


图2 不同掺 He 钛膜的 TEM 明场像 (a)He 含量 23 at.% 的未退火样品; (b) He 含量 37 at.% 的未退火样品; (c), (d) He 含量 37 at.% 的 973 K 退火样品

## 4 结论

本文用 SPBA 结合 TEM 方法研究了在 973 K 退火前后不同掺 He 钛膜中 He 泡的演化行为. 实验结果表明: 室温下, 随着 He 浓度的增加, He 泡的密度相应地增大, 而它们的尺度变化不大; 在 973 K 的高温退火后, 掺 He 浓度为 37 at.% 的样品中 He 泡密度相应减小, 而个别 He 泡半径却剧烈增大, 形

成了大 He 泡, He 泡的生长可能是迁移融合和级联融合共同作用的结果. 然而进一步验证级联融合是否会替代迁移融合成为主要的作用机理以及出现级联融合临界值, 还需要利用带有退火设备的原位 TEM 进行相关研究.

感谢中国科学院高能物理研究所核分析重点实验室对相关实验的支持.

- [1] Ullmaier H 1983 *Radiat. Eff.* **78** 1
- [2] Jager W, Lasser R, Schober T, Thomas G J 1983 *Radiat. Eff.* **78** 165
- [3] Zhang C H, Chen K Q, Wang Y S, Sun J G 2001 *Nucl. Phys. Rev.* **18** 50 (in Chinese) [张崇宏, 陈克勤, 王引书, 孙继光 2001 原子核物理评论 **18** 50]
- [4] Adams A J, Wolfer W G 1988 *J. Nucl. Mater.* **158** 25
- [5] Thomas G J 1983 *Radiat. Eff.* **78** 37
- [6] 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]
- [7] Liu C Z 2007 *Ph.D. Dissertation* (Shanghai: Fudan University) (in Chinese) [刘超卓 2007 博士学位论文 (上海: 复旦大学)]
- [8] Trinkaus H, Singh B N 2003 *J. Nucl. Mater.* **323** 229
- [9] Zhang L, Wang P X, Tao R, Ma R Z, Zhang G G 1992 *Acta Meta. Sin.* **28** 521 (in Chinese) [张镭, 王佩璇, 陶蓉, 马如璋, 张国光 1992 金属学报 **28** 521]
- [10] Hou Q, Zhou Y L, Wang J, Deng A H 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 084901
- [11] Liu C Z, Shi L Q, Zhou Z Y, Hao X P, Wang B Y, Liu S, Wang L B 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 2150
- [12] Liu C Z, Zhou Z Y, Shi L Q, Wang B Y, Hao X P, Zhao G Q 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 2357
- [13] Wang S J, Chen Z Q, Wang B, Wu Y C, Fang P F, Zhang Y X 2008 *Applied Position Spectroscopy* (1st Ed.) (Wuhai: Hubei Science and Technology press) p40 (in Chinese) [王少阶, 陈志权, 王波, 吴奕初, 方鹏飞, 张永学 2008 应用正电子谱学 (第一版) (武汉: 湖北科学技术出版社) 第 40 页]
- [14] Wang P X, Song J S 2002 *Helium in Materials and the Permeation of Tritium* (Beijing: National Defence Industry Press) p11 (in Chinese) [王佩璇, 宋家树 2002 材料中的氦及氚渗透 (北京: 国防工业出版社) 第 13 页]
- [15] Jeffries J R, Wall M A, Moore K T, Schwartz A J 2011 *J. Nucl. Mater.* **410** 84
- [16] Yu H B, Liu S, Hu K Y, Wang L B, Rong L J 2005 *At. Energ.* **39** 530 (in Chinese) [于洪波, 刘实, 胡魁义, 王隆保, 戎利建 2005 原子能科学技术 **39** 530]
- [17] Li Y, Deng A H, Zhou Y L, Zhou B, Wang K, Hou Q, Shi L Q, Qin X B, Wang B Y 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 047801
- [18] Veen A, Schut H, Vries J De, Hakvoort R A, IJpma M R 1990 *AIP Conf. Proc.* **218** 171
- [19] Shedden B A, Samandi M, Window B 1997 *Surf. Coat. Technol.* **97** 557
- [20] Li L, Wu W, Jin Y Z, Yu Y 2009 *J. Xihua University* **28** 93 (in Chinese) [李丽, 吴卫, 金永中, 于越 2009 西华大学学报 **28** 93]
- [21] Zhou B, Deng A H, Zhang L R, Zhou Y L, Li Y, Chen Y 2011 *J. Sichuan University* **48** 1371 (in Chinese) [周冰, 邓爱红, 张丽然, 周宇璐, 李悦, 陈燕 2011 四川大学学报 **48** 1371]
- [22] Chen Z Q, Kawasuso A 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4353 (in Chinese) [陈志权, 何裾厚男 2006 物理学报 **55** 4353]
- [23] Golubov S I, Stoller R E, Zinkle S J, Ovcharenko A M 2007 *J. Nucl. Mater.* **361** 149
- [24] Klemens P G, Cort B 1997 *J. Alloy Compd.* **252** 157

# Study of the evolution of helium bubbles in helium-containing titanium films\*

Wang Kang<sup>1)</sup> Deng Ai-Hong<sup>1)2)†</sup> Liu Li<sup>3)</sup> Li Yue<sup>1)</sup> Zhou Yu-Lu<sup>2)</sup>  
Hou Qing<sup>2)</sup> Zhou Bing<sup>1)</sup> Wang Shan-Lin<sup>4)</sup>

1) (*Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

2) (*Key Laboratory for Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

3) (*College of Computer Science and Technology, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China*)

4) (*Analytical & Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

( Received 5 May 2012; revised manuscript received 8 June 2012 )

## Abstract

In this paper, the evolution of the He-related defects in the titanium film is experimentally investigated by combining slow positron beam analysis (SPBA) and transmission electron microscope (TEM) technique. The results indicate that small bubbles in the titanium film distribute uniformly at room temperature. With the increment of He concentration, the density of He bubbles in the sample increases correspondingly. Large bubbles are observed in the titanium film containing high He concentration after 973 K high temperature annealing, and it is found that both migration-coalescence and cascade-coalescence around the bigger He bubbles lead to the rapid growth of He bubbles.

**Keywords:** helium bubble, titanium film, slow positron beam, cascade coalescence

**PACS:** 68.55.Ln, 78.70.Bj

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10775102).

† E-mail: ahdeng@scu.edu.cn