

调幅 W(Mo)/Cu 纳米多层膜 He⁺ 离子辐照响应行为*

植超虎 刘波 任丁 杨斌 林黎蔚†

(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)

(2013年2月1日收到; 2013年4月24日收到修改稿)

用磁控溅射技术制备不同调幅波长 (L) 的 W(Mo)/Cu 纳米多层膜, 所制膜系在 60 keV 氦离子 (He⁺) 辐照条件下注入不同剂量: $0, 1 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2, 5 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$. 用 X 射线衍射仪 (XRD) 和高分辨透射电子显微镜 (TEM) 表征 W(Mo)/Cu 纳米多层膜辐照前后微观结构. 研究表明: 1) He⁺ 离子轰击引起温升效应是导致沉积态亚稳相 β -W 转变成稳态 α -W 相的主因, 而与调幅波长无明确关联; 2) 纳米多层结构中 W(Mo) 和 Cu 膜显现出的辐照耐受性与调幅波长相关, 调幅波长越小, 抗 He⁺ 的辐照性能越强; 3) 在 $5 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ 注入条件下, 观察到 He 团簇/泡在纳米结构 W(Mo) 和 Cu 膜中的积聚行为存在明显差异: 在 W (Mo) 膜中 He 团簇/泡的分布与晶粒取向相关, He 团簇/泡倾向于沿 W (211) 晶面分布; 而 Cu 膜非晶化且 He 团簇/泡在其体内呈均匀分布.

关键词: W(Mo)/Cu 纳米多层膜, He⁺ 辐照, He 团簇/泡, 相转变

PACS: 68.65.Ac, 61.80.-x, 68.37.-d, 61.72.-y

DOI: 10.7498/aps.62.156801

1 引言

钨 (W) 及其合金材料具有高的熔点、高的溅射阈值、低的蒸气压、和良好的抗辐照性能, 不与氦共沉积, 是目前最具潜能的聚变堆偏滤器第一壁护甲候选材料之一^[1,2]. 因偏滤器第一壁部件 W/Cu 结构单元不仅受高热负荷的冲击, 还受到高能中子辐照和低能 He⁺ 辐照, 并以 5—20 appm He/dpa^[3] ($1 \text{ appm} = 1 \times 10^{-6}$ 表示原子比; dpa 表示每个原子的离位次数) 的累积速率在其体内累积. 而辐照引发材料缺陷及 He 脆是导致 W/Cu 结构单元材料性能退化甚至失效的主因. 因此, 开发能自发湮没或抑制辐照缺陷并缓解脆化行为的 W/Cu 基材料是聚变能材料研究热点问题之一.

以往研究已经发现纳米晶材料辐照耐受性能显著优于粗晶材料^[4,5], 如同能量和剂量的离子束辐照条件下, 调控金属钯 (Pd) 和氧化锆 (ZrO₂) 的晶粒尺寸从 100 nm 降低至 40 nm, 体内辐射导致缺陷的密度降低了 3—4 个数量级, 若晶粒尺寸再降低至 20 nm 及以下, 甚至观察不到缺陷结

构^[4]. 纳米尺度多层膜系亦如此, 如实验证明 Cu/Nb^[6], Cu/W^[7], W/Fe^[8], W/Ni^[9] 等多层膜系具有强抵抗离子辐照损伤和结构转变的能力^[10,11]. 研究者认为其机理是纳米晶和纳米多层复合材料中大量晶界和膜界能充当缺陷沉并有效吸收和湮没因辐照产生的大量缺陷^[12]. Samaras^[13] 和 Demkowicz^[14] 等的分子动力学模拟结果也证实了这一点. 另外, Cao 等^[7] 对低能 He⁺ 辐照 Cu/W 纳米多层膜的研究结果还发现多层纳米晶界和膜界面结构能有效阻止了 He 的迁移和 He 泡的聚集与长大. 但有关 He 辐照对 W(Mo)/Cu 纳米多层膜系微结构影响及 He 在 W(Mo)/Cu 膜系中的行为却鲜有报道.

本文采用磁控溅射技术制备了调幅周期为 5—50 nm 的 W(Mo)/Cu 纳米多层膜系. 所制膜系在 60 keV He⁺ 辐照条件下注入 $0, 1 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2, 5 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ 不同剂量, 用 XRD、HRTEM 表征和研究 He⁺ 辐照对调幅 W(Mo)/Cu 纳米多层膜系的微结构影响及 He 行为与纳米多层膜 W(Mo)/Cu 微结构的相关性. 本文选择 Mo 掺入 W 膜主要基于以下几个原因: 1) W, Mo 两者为连续

* 科技部国际热核聚变实验堆 (ITER) 计划专项, 偏滤器关键技术研究 (批准号: 2011GB110005)、国家自然科学基金 (批准号: 11075112, 11005076) 和教育部博士点基金 (批准号: 20100181120112) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: linliwei@scu.edu.cn

固溶体且都不与 Cu 互溶, 少量 Mo 添加能进一步细化 W 膜晶粒, 强化晶界结构; 2) 掺入 Mo 元素还能改善 W 的力学性能, 降低应力的集中, 提高强度^[14]; 已有研究证实 W-Mo-Cu 是高强度、高导热、耐高温和抗烧蚀的一种特殊复合材料, 具有高温应用潜能^[15].

2 实验及表征

W (Mo, 9.8 at.%) / Cu 纳米多层膜系制备采用 QX-500 超高真空反应磁控溅射设备, 溅射靶材分别为金属 Cu 靶 (纯度 99.999%)、金属 W, Mo 靶 (W 和 Mo 纯度都为 99.999%), W, Mo 共溅. 工作气体纯度为 99.999% 的 Ar 气, 本底真空为 4.5×10^{-4} Pa. 衬底材料用单晶 Si (111), 镀膜前用丙酮对衬底进行超声清洗 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 500 V, 气压 1.5 Pa. 所要制备的 W(Mo)/Cu 交替生长的纳米多层膜各调制波长分别为 5 nm, 10 nm, 30 nm, 50 nm, 最底层与表层皆为 W(Mo) 膜, 总厚度约为 150 ± 10 nm, 各调制波长层数 (如表 1), 且每一层的厚度由靶的溅射功率和时间来控制. 溅射时 Ar 流量保持 160 sccm, 工作气压为 0.43 Pa, 靶基距为 10 cm, 样品台旋转, 确保镀膜均匀性. 采用热电偶测温仪 (西南物理研究院) 探测 He⁺ 辐照过程中薄膜表面温度.

表 1 各调制波长 W(Mo) 膜和 Cu 膜的层数

调制周期/nm	W(Mo) 膜层数/层	Cu 膜层数/层	总厚度/nm
5	16	15	150 ± 10
10	8	7	150 ± 10
30	3	2	150 ± 10
50	2	1	150 ± 10

采用多功能离子注入增强沉积设备分别对样品注入不同剂量的 He⁺. He⁺ 能量为 60 keV. 注入前先清洗样品台 10 min, 清洗电压为 10 kV, 清洗电流为 0.4 mA. 本底真空为 1.8×10^{-3} Pa, 工作电弧电压为 80 V, 工作电流 0.1 mA; 引出电压为 800 V, 电流为 3 mA; 加速电压和加速电流分别为 60 kV, 0.4 mA. 工作气体为 99.999% 的纯 He. 注入 He 的剂量通过时间来控制, 注入 He 的有效圆面积直径为 10 cm. 样品大小为 2×2 cm.

用 X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学 D/Max-3A) 表征注入前后 W(Mo)/Cu 多层膜的薄膜相结构; 用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, Tecnai F30G2) 观察 He⁺ 辐照对调幅纳米薄膜微观结构影响及微观行为.

3 结果与分析

图 1 示出了不同调幅波长的 W(Mo)/Cu 纳米多层膜系在 60 keV He⁺ 辐照条件下注入不同剂量: $0, 1 \times 10^{17}$ He⁺/cm², 5×10^{17} He⁺/cm² 的 XRD 图谱. 沉积态 W(Mo)/Cu 膜在 39.89° 附近存在亚稳态 β -W (210) 和 43.47° 的 Cu (111) 择优取向衍射峰, 没有观察到明显的 Mo 衍射峰, 表明共溅沉积的 W(Mo) 薄膜中添加的少量 Mo 元素主要固溶在 β -W 相中. 因气相沉积 W 膜的相结构强烈依赖于沉积条件, 常规工艺条件下溅射制膜常优先获得亚稳 β -W 相而非稳态 α -W 相^[16]. 而图 2 的电子衍射结果表明, 本实验条件下沉积的 W(Mo) 薄膜是亚稳态 β -W (210) 相与少量稳态 α -W (110) 的双相混合结构. 其原由是添加少量 Mo 元素有诱导 W 原子在沉积过程中沿 W (110) 取向生长^[16], 因此沉积态 W(Mo) 膜有少量稳态 α -W (110) 衍射峰. 图 2 所示调幅 50 nm 的沉积态 W(Mo)/Cu 膜界面清晰, Cu 膜为柱状晶, W(Mo) 膜平均晶粒大小约为 10 nm, 可见 Mo 的添加能进一步细化晶粒.

不同剂量 He⁺ 辐照后, 所有调幅 W(Mo)/Cu 膜系沉积态起初 39.89° 附近的衍射峰都右移至 40.26° 与稳态 α -W 的 (110) 衍射峰相对应, 且同时出现 α -W (211) 衍射峰 (见图 1). 表明沉积态 W(Mo) 膜中的亚稳 β -W (210) 相在辐照过程中转变为稳态 α -W (110) 相结构. 以往研究表明温度是亚稳 β -W 相快速转变为稳态 α -W 相的主因, 一旦达到相转变温度 ($150\text{--}700^\circ\text{C}$)^[17,18], 无需长程扩散亚稳态 β -W 能完全转变为稳态 α -W^[17]. 而西南物理研究院采用的热电偶测温仪探测到 He⁺ 轰击过程中薄膜温度约为 $450 \pm 20^\circ\text{C}$, 具备 β -W 相快速转变为稳态 α -W 相变的热力学条件. 因此, He⁺ 轰击薄膜表面, 导致薄膜快速升温是相转变的主因, 而与调幅波长无明确关联.

结合图 1 和图 3 可以观察到所有调幅 W(Mo)/Cu 纳米多层膜系择优取向 α -W (110) 衍射峰相对强度随着辐照剂量增加都呈现出先上升后下降的趋势; 择优取向 Cu (111) 衍射峰则随着辐照剂量增

加相对强度逐渐降低. 且两者都表现为: 调幅波长越大相对强度降幅越大. 这表明: 1) 辐照导致 W 和 Cu 晶格大面积受损; 2) 辐照耐受性能与调幅波长

有密切关联, 且调幅波长越小, 膜界与晶界越多, 而膜界和晶界能充当缺陷沉并有效吸收和湮没因辐照产生的大量缺陷, 辐照耐受性能越优 [7].

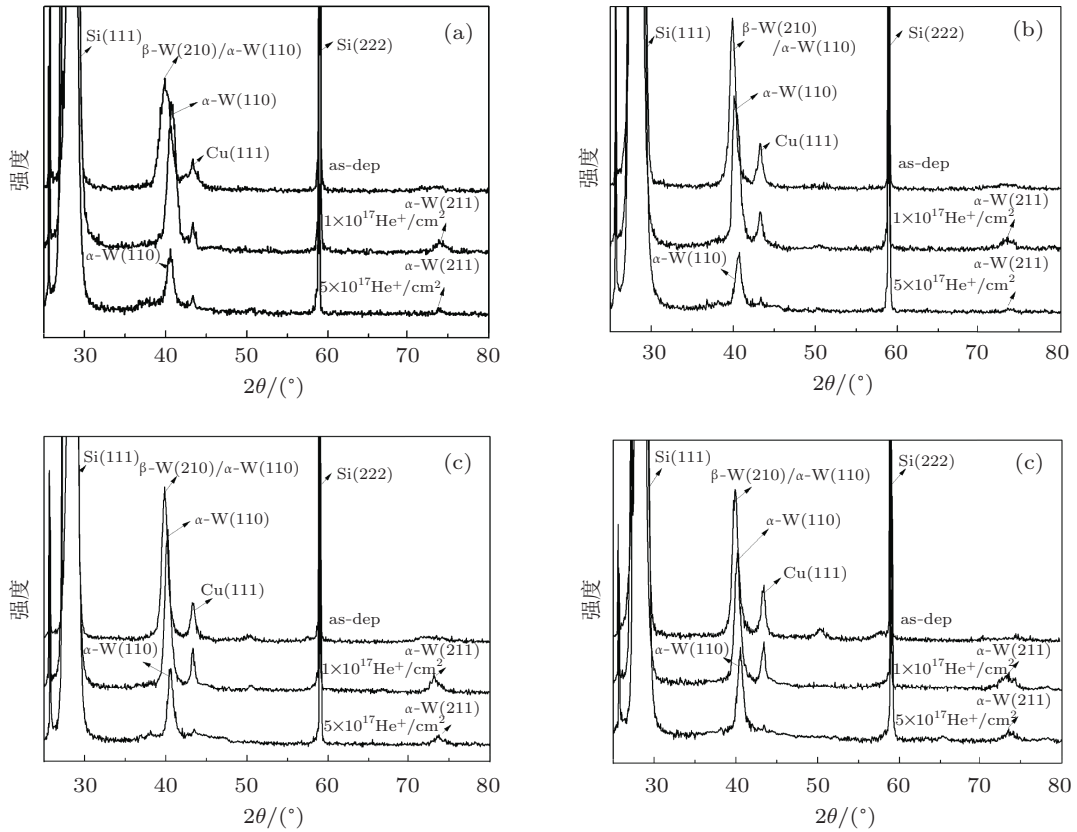


图1 (a), (b), (c), (d) 分别是调幅为 5 nm, 10 nm, 30 nm, 50 nm 的 W(Mo)/Cu 纳米多层膜 XRD 谱图

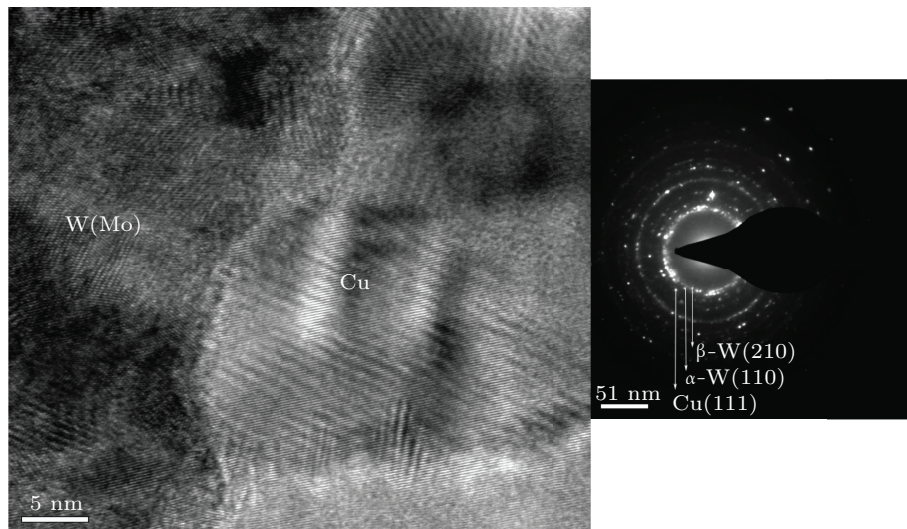


图2 沉积态 W(Mo)/Cu 多层膜 ($L = 50$ nm) 的 HRTEM 像和电子衍射图

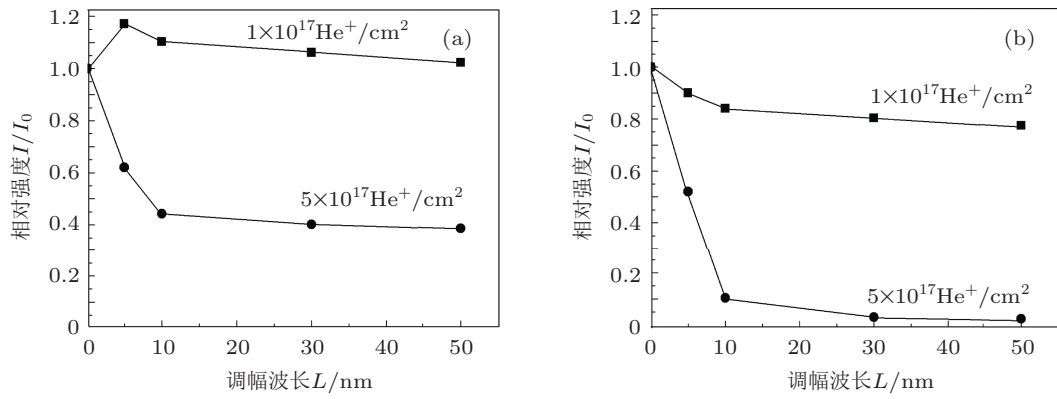


图3 (a), (b) 分别为 $\alpha\text{-W}(110)$ 与 $\text{Cu}(111)$ 不同辐照剂量下衍射峰相对强度变化

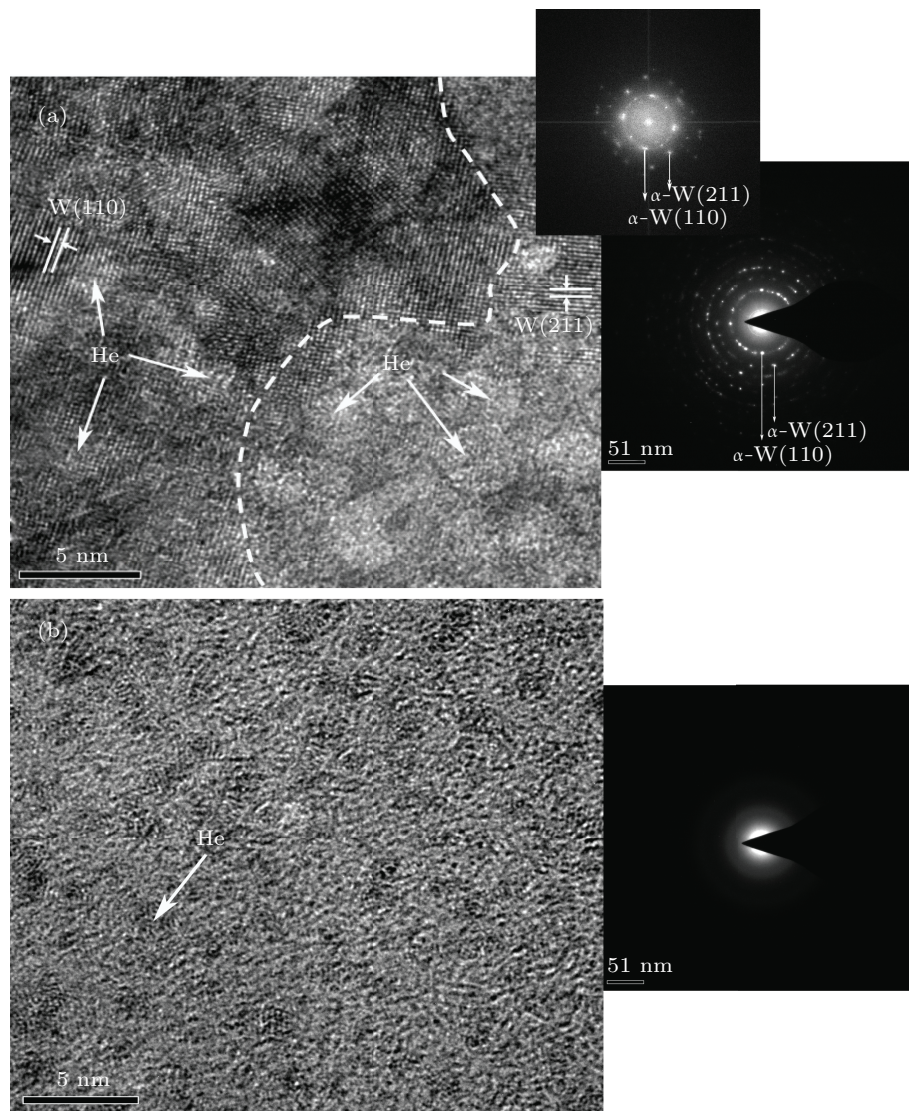


图4 调幅 50 nm 多层膜辐照 (剂量 $5 \times 10^{17} \text{He}^+/\text{cm}^2$) 后 HRTEM 图像和电子衍射花样 (a) 为 $\text{W}(\text{Mo})$ 膜 HRTEM 明场像、傅里叶变换图和电子衍射花样; (b) 为 Cu 膜 HRTEM 明场像和电子衍射花样

图 4 示出了调幅 50 nm 的 W(Mo)/Cu 纳米多层膜中 W(Mo) 膜和 Cu 膜经高剂量 ($5 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$) He^+ 辐照后 HRTEM 图像和电子衍射花样. 从图 4(a) 可见, 不仅在 W(Mo) 体内纳米晶界处观察到尺度约为 1—2 nm 的 He 团簇/泡, 而且发现 He 团簇/泡在图示 W (211) 取向晶粒中的分布密度较 W (110) 取向晶粒高. 对于体心立方 W 金属而言, 原子密度越大的表面对应的单空位或空位吸附原子对形成能越大^[19]. 因此, 可推测同一辐照剂量条件下, 在 W (211) 晶面中辐照导致空位缺陷数量要比 W (110) 晶面多, 相应地空位俘获 He 原子并形成 He 团簇/泡的贡献越大^[6]; 再者, 空位吸附 He 原子对的形成能及迁移能在 W (110) 晶面也较 W (211) 晶面高, 这与 Masato 等^[20] 实验观察到的 He 在粗晶 W (110) 体内扩散速率较慢的实验结果相符合. 图 4(b) 中观察到面心立方的 Cu 膜在高剂量 ($5 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$) He^+ 注入后, 辐照引发的大

量缺陷和 He 泡积聚导致 Cu 膜结构失稳进而非晶化, He 泡在其体内呈均匀分布.

4 结论

1. 辐照过程中 He^+ 轰击薄膜引起的温升效应是导致薄膜沉积态的亚稳相 β -W (A-15) 转变成稳态 α -W 相的主因, 与调幅波长无明确的关联.

2. 纳米多层膜的辐照耐受性能与调幅波长密切相关, 且调幅波长越小, 辐照耐受性能更优.

3. 在 $5 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ 注入条件下, 观察到 He 团簇/泡在纳米结构 W(Mo) 和 Cu 膜中的积聚行为存在明显差异: 在 W(Mo) 膜中 (110) 和 (211) 两个不同取向的晶格中 He 团簇/泡分布并不等同, 空位吸附 He 原子对的形成能及迁移能在 W (110) 晶面较 W (211) 晶面高是导致 He 团簇/泡倾向于沿 W (211) 晶面分布和积聚的主要机理; 而 Cu 膜非晶化且 He 团簇/泡在其体内呈均匀分布.

- [1] Guo S Q, Feng Y B, Yan Q Z, Li J 2010 *Welding Technology* **39** 9 (in Chinese) [郭双全, 冯云彪, 燕青芝, 黎健 2010 焊接技术 **39** 9]
- [2] Wu J H, Zhang F, Xu Z Y, Yan J C 2003 *Nuclear Science and Engineering* **23** 132 (in Chinese) [吴继红, 张斧, 许增裕, 严建成 2003 核科学与工程 **23** 132]
- [3] Hao J K 2007 *Fusion reactor materials* (Vol.1) (Beijing: Chemical Industry Press) p15 (in Chinese) [郝嘉琨 2007 聚变堆材料 (1 版) (北京: 化学工业出版社) 第 15 页]
- [4] Rose M, Balogh A G, Hahn H 1997 *Nucl. Instr. Methods B* **127-128** 119
- [5] Kilmametov A R, Gunderov D V, Valiev R Z, Balogh A G, Hahn H 2008 *Scr. Mater.* **59** 1027
- [6] Li N, Fu E G, Wang H, Carter J J, Shao L, Maloy S A, Misra A, Zhang X 2009 *J. Nuclear Materials.* **389** 233
- [7] Gao Y, Yang T F, Xue J M, Yan S, Zhou S Q, Wang Y G, Chu P K, Zhang Y W 2011 *J. Nuclear Materials.* **413** 11
- [8] Li N, Yu K Y, Lee J, Wang H, Zhang X 2010 *Appl. Phys.* **107** 093503
- [9] Haseeb A S M A, Albers U, Bade K 2008 *Science. Direct.* **264** 106
- [10] Hchbauer T, Misra A, Hattar K, Hoagland R G 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 123516
- [11] Wang Y C, Misra A, Hoagland R G 2006 *Scr. Mater.* **54** 1593
- [12] Shen T D, Feng S H, Tang M, Valdez J A, Wang Y Q 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 263115
- [13] Samaras M, Derlet P M, Van Swygenhoven H, Victoria M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 125505
- [14] Demkowicz M J, Hoagland R G, Hirth J P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136102
- [15] Tang L L, Kuang Y G, Chen F X, Zhang B H, Gan L 2011 *Powder Metallurgy Industry.* **21** 6 (in Chinese) [唐亮亮, 邝用庚, 陈飞雄, 张保红, 甘乐 2011 粉末冶金工业 **21** 6]
- [16] Liu M X, Hu Y F, Ma F, Xu K W 2008 *Acta Metallurgica.Sinica.* **44** 631 (in Chinese) [刘明霞, 胡永峰, 马飞, 徐可为 2008 金属学报 **44** 631]
- [17] O'Keefe M J, Grant J T, Solomon J S 1995 *J. Appl. Phys.* **79** 12
- [18] Petroff P, Sheng T T, Sinha A K, Rozgonyi A K, Alexander G A 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 6
- [19] Wen Y N 2007 *M.B.A. Dissertation* (Xi'an: Shaanxi Normal University) (in Chinese) [文艳妮 2007 硕士学位论文 (西安: 陕西师范大学)]
- [20] Masato Yamagiwa, Shin Kajita, Noriyasu Ohno, Makoto Takagi, Naoaki Yoshida, Reiko Yoshihara, Wataru Sakaguchi, Hiroaki Kurishita 2011 *Nuclear. Materials.* **417** 499

Microstructure evolution of W(Mo)/Cu nanometer multilayer films under He⁺ ion irradiation*

Zhi Chao-Hu Liu Bo Ren Ding Yang Bin Lin Li-Wei[†]

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

(Received 1 February 2013; revised manuscript received 24 April 2013)

Abstract

W(Mo, 9.8 at.%)/Cu nanometer multilayer films of different individual layer thickness were prepared by RF magnetron sputtering, which were irradiated by 60 keV He⁺ ions at ion fluence from 0 to 5×10^{17} He⁺/cm². Microstructures of nanometer multilayer W(Mo)/Cu films were investigated by high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) and X-ray diffraction (XRD) before and after irradiation. Experimental results indicate that: (1) The phase transformation of β -W (A-15) into steady state α -W can be attributed to the bombardment effect of energetic He ions on the surface of films, leading to phase-transition temperature during irradiation. (2) The irradiation tolerance of W(Mo)/Cu multilayer film was found to depend on the individual layer thickness. (3) At the fluence of 5×10^{17} He⁺/cm², the HRTEM results reveal that the behavior of helium cluster/bubble in the W(Mo) film is obviously different from that in the Cu film. It is interesting that the distribution of helium cluster/bubble is related to the grain orientation of W(Mo) film and tends to distribute along W (211) plane. However, Cu film is completely amorphized and helium cluster/bubble is evenly distributed in it.

Keywords: W(Mo)/Cu nanometer multilayer film, He⁺ irradiation, helium cluster/bubble, phase transformation

PACS: 68.65.Ac, 61.80.-x, 68.37.-d, 61.72.-y

DOI: 10.7498/aps.62.156801

* Project supported by the Special Program for Key Basic Research of the Ministry of Science and Technology, China (Grant No. 2011GB110005), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11075112, 11005076), and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (new teachers, No. 20100181120112).

[†] Corresponding author. E-mail: linliwei@scu.edu.cn