

界面对 ZrN/TaN 纳米多层膜固氦性能的影响*

王飞¹⁾ 刘望¹⁾ 邓爱红¹⁾²⁾ 朱敬军¹⁾ 安竹¹⁾ 汪渊^{1)†}

1) (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)

2) (四川大学物理科学与技术学院物理系, 成都 610064)

(2013年4月28日收到; 2013年6月3日收到修改稿)

采用射频磁控溅射方法, 在混合气氛下制备了 ZrN/TaN 多层膜. 利用 X 射线衍射、慢正电子束分析、增强质子背散射、扫描电子显微镜, 分别对 ZrN/TaN 多层膜中相结构、氦相关缺陷、氦含量、截面形貌等进行了分析. 结果表明, 调制周期为 30 nm 的 ZrN/TaN 多层膜在 600 °C 退火后, 氦的保持率仍能达到 45.6%. 在适当的调制周期下, ZrN/TaN 多层膜能够耐氦损伤并且其界面具有一定的固氦性能.

关键词: ZrN/TaN, 纳米多层膜, 界面, 固氦

PACS: 68.65.Ac, 68.37.Hk, 67.30.hp

DOI: 10.7498/aps.62.186801

1 引言

在核能技术的诸多领域中, 材料中氦 (He) 的产生及累积损伤是不可避免的问题^[1]. 在聚变反应堆中, 第一壁不断受到逃离等离子体区 α 粒子的轰击, 以及中子进入结构材料诱发其发生 (n, α) 反应^[2,3], 都会在材料中产生 He, 并伴随产生大量的缺陷^[4].

通过对 He 在材料中的行为研究发现, He 可在材料中扩散, 并在空位、位错、沉淀相或晶界处聚集形成 He 泡^[5]. He 泡的演化将导致材料微观结构发生改变, 使得材料宏观性能急剧下降, 服役寿命缩短^[6-8]. 为提高材料的耐 He 损伤能力, 有多种方法被应用: 如通过钢中弥散分布的氧化物颗粒的相界捕陷 He, 进而抑制 He 泡生长^[9], 不过, 在辐照条件下氧化物颗粒并不稳定, 相界被破坏的可能性较大^[10]; 也有研究利用晶界吸收缺陷以及游离 He^[11,12], 达到抑制 He 泡形核的目的, 但 He 在高温下会扩散偏聚, 对晶界造成破坏, 导致高温 He 脆^[13].

与上述研究不同的是, Misra 等^[14] 提出利用人工调制的多层膜界面增强材料的耐 He 损伤能力.

其方法是: 利用稳定的界面湮灭缺陷和捕获 He, 抑制 He 泡形核和长大. 目前, 多层膜已成为研究热点, 重点多集中在多层膜的耐 He 损伤性能方面, 研究对象也以金属多层膜为主^[15-18]. 研究表明, 多层膜调制周期越小, 其耐 He 损伤能力似乎越强^[14].

然而值得注意的是, 一些研究亦表明 He 泡的形成是无法避免的^[13]. 而且, He 泡很容易在多层膜界面的位错错配处形核, 形成稳定的纳米级 He 泡^[19]. 同时, 由于核环境服役条件复杂苛刻, He 在多层膜中并不稳定. 有研究证实, 在高温条件下, 多层膜的耐 He 损伤能力越强, He 在多层膜中的保持率就越低^[20]. He 的释放会对材料造成持续损伤, 并且导致金属多层膜界面处小尺寸 He 泡的聚集长大, 界面失稳的可能性增大. 因此, 如何控制纳米级 He 泡的偏聚长大, 研究多层膜的固 He 能力, 将是研究材料耐 He 损伤性能的重要问题^[21].

本文采用磁控溅射制备 ZrN/TaN 纳米陶瓷多层膜. 陶瓷多层膜和金属多层膜相比, 具有耐高温、耐辐照、耐腐蚀以及热稳定性好等优点. 通过混合气氛溅射的方法在多层膜中引入 He, 并利用高温真空退火加速 He 的扩散释放, 研究了界面对 ZrN/TaN 纳米多层膜固 He 性能的影响.

* 国家自然科学基金 (批准号: 51171124, 11275132)、四川省科技支撑计划基金 (批准号: 07FG001-017) 和教育部新世纪人才基金 (批准号: NCET-08-0380) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wyuan@scu.edu.cn

2 实验方法

2.1 薄膜制备

利用反应磁控溅射法制备 ZrN/TaN 纳米多层膜. 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) 抛光片. 靶材为金属 Zr 靶 (纯度 99995%) 和金属 Ta 靶 (纯度 99995%) 硅片经酒精、丙酮超声清洗 15 min, 清洗并烘干后, 在真空室中再次反溅清洗 15 min. 真空室本底真空为 1.0×10^{-4} Pa. 制备含 He 单层膜或多层膜时, 将通入 Ar, N₂ 和 He 的混合气氛, 制备出的薄膜分为: 单层 ZrN 薄膜, 单层 TaN 薄膜, 以及调制周期为 30, 50 和 100 nm 的 ZrN/TaN 多层膜. 溅射时 Ar, N₂ 和 He 的流量保持不变, 分别为 25, 15 和 30 sccm (1 sccm = 1 mL/min). 制备未引入 He 样品的溅射气压为 0.3 Pa, 引入 He 样品的溅射气压为 0.8 Pa. 除了调制周期为 30 nm 的多层膜厚度为 1200 nm, 其余样品的薄膜厚度均约为 1000 nm. 磁控溅射制备的无 He 样品中, ZrN 和 TaN 薄膜的生长速率分别为 19.5 nm/min 和 17 nm/min. 制备含 He 的样品中, ZrN 和 TaN 薄膜的生长速率分别为 8.3 nm/min 和 12.5 nm/min. 为加速样品中 He 的扩散释放, 对样品进行 600 °C, 30 min 的真空退火, 退火时真空度不低于 1.0×10^{-3} Pa, 平均升温速率约为 5 °C/min.

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) 分析截面形貌. 采用慢正电子束分析 (SPBA) 测量样品中的 He 相关缺陷浓度及分布, 此实验是在武汉大学进行的. 正电子源采用的是 ²²Na 放射源, 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 γ 光子的能量展宽, 每个多普勒展宽谱的总计数为 10^6 , 并利用 VEPFIT^[22] 程序拟合实验得到 S 值 (S 值定义为能谱 511 keV 峰的中央面积与峰的总计数之比). S 值与缺陷浓度或缺陷尺寸有关, 缺陷浓度越高或缺陷尺寸越大, S 值越大. 采用增强质子背散射 (EPBS) 测量材料中 He 的含量及分布. 背散射所用加速器为 2.5 MeV 质子静电加速器, 其中质子入射能量为 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 的引入及退火后 He 含量的变化

表 1 为引入 He 的沉积态和退火态样品的 He 含量变化. 从表 1 数据可看出单层 ZrN 薄膜可在室温下吸 He, 但退火后 He 消失, 说明退火工艺加速了薄膜中 He 的扩散, 使 He 从薄膜中迁移而出. 而单层 TaN 薄膜在室温和退火后都无 He 存在, 这表明 TaN 单层薄膜的吸 He 和固 He 能力都较弱, 而 ZrN/TaN 多层膜均表现出一定的吸 He 能力.

表 1 引入 He 的沉积态和退火态样品的 He 含量

样品	沉积态 He/ 10^{15} atoms·cm ⁻²	退火态 He/ 10^{15} atoms·cm ⁻²	界面数
ZrN	403.759	0	1
TaN	0	0	1
ZrN/TaN(30 nm)	1070.860	488.683	40
ZrN/TaN(50 nm)	276.269	0	20
ZrN/TaN(100 nm)	357.225	0	10

图 1 是调制周期为 30 nm 含 He 的 ZrN/TaN 多层膜沉积态和退火态的 EPBS 能谱. 从图 1 中可看出, 调制周期为 30 nm 的含 He 多层膜在退火 600 °C 后有部分 He 释放, 这可能是不稳定的 He 间隙原子以及表面区域的 He 释放^[23]. 经测算, 退火后 30 nm 的多层膜中 He 的保持率可达 45.6%, 这表明调制周期为 30 nm 的多层膜具有一定的固 He 能力. 而调制周期为 50 nm 和 100 nm 的多层膜在退火后 He 消失.

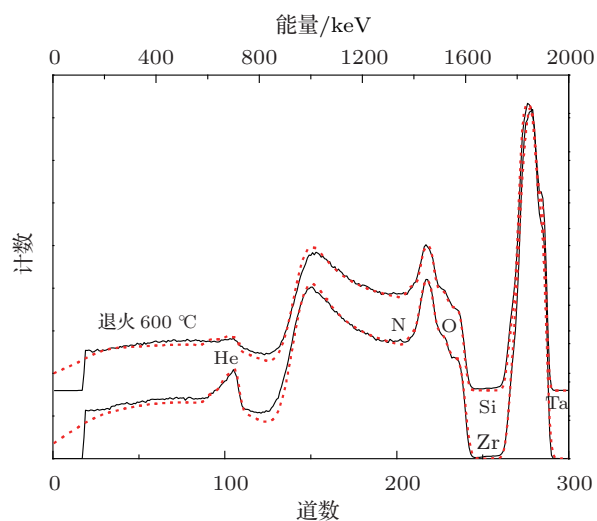


图 1 调制周期为 30 nm 含 He 的 ZrN/TaN 多层膜沉积态和退火态的 EPBS 能谱

3.2 ZrN/TaN 多层膜相结构的分析

图 2 是调制周期分别为 30, 50 和 100 nm 多层膜引入 He 前后的 XRD 图谱. 从图中可发现, 多层膜在未引入 He 时, ZrN 和 TaN 均有结晶峰出现. 但在引入 He 后, 多层膜的结晶度降低, 未出现相应的峰形. 这表明用混合溅射方法引入的 He 能够影响

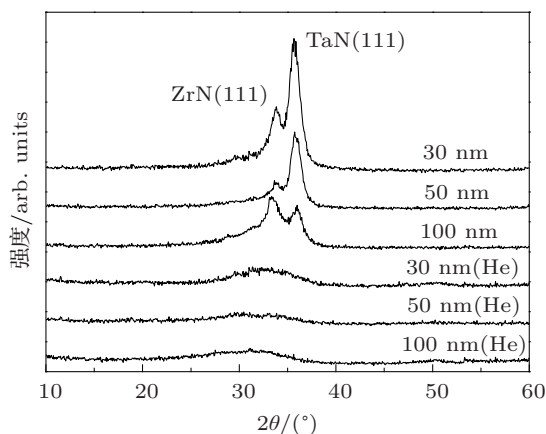


图 2 调制周期分别为 30, 50 和 100 nm 多层膜引入 He 前后的 XRD 图谱

多层膜的结晶. He 易在晶格的间隙位置聚集, 导致晶格肿胀, 晶格常数变大^[24], He 的大量聚集可能使晶体相变成非晶.

3.3 薄膜截面形貌分析

3.3.1 单层薄膜截面形貌分析

图 3 是 ZrN 单层薄膜沉积态及其退火态, TaN 单层薄膜沉积态的截面扫描电子显微镜 (SEM) 图. 从图中可看出 ZrN 薄膜在未引入 He 时截面较致密 (如图 3(a) 所示), 但在引入 He 后截面中出现许多尺寸较小的 He 泡, 这是由于 ZrN 疏松的结构有利于 He 的聚集^[25] (如图 3(b) 嵌入图所示, 方形区内为 He 泡). 若进一步将含 He 的 ZrN 薄膜进行 600 °C 退火处理后, 小 He 泡会扩散聚集长大成较大尺寸的 He 泡, 并伴随孔洞的出现 (如图 3(c) 嵌入图所示, 左下角方形区内为 He 泡, 右上角椭圆形区内为孔洞). 结合表 1 的 EPBS 结果, 说明 ZrN 单层薄膜在室温下具有一定的吸 He 能力, 但在高温下 He 会扩散释放.

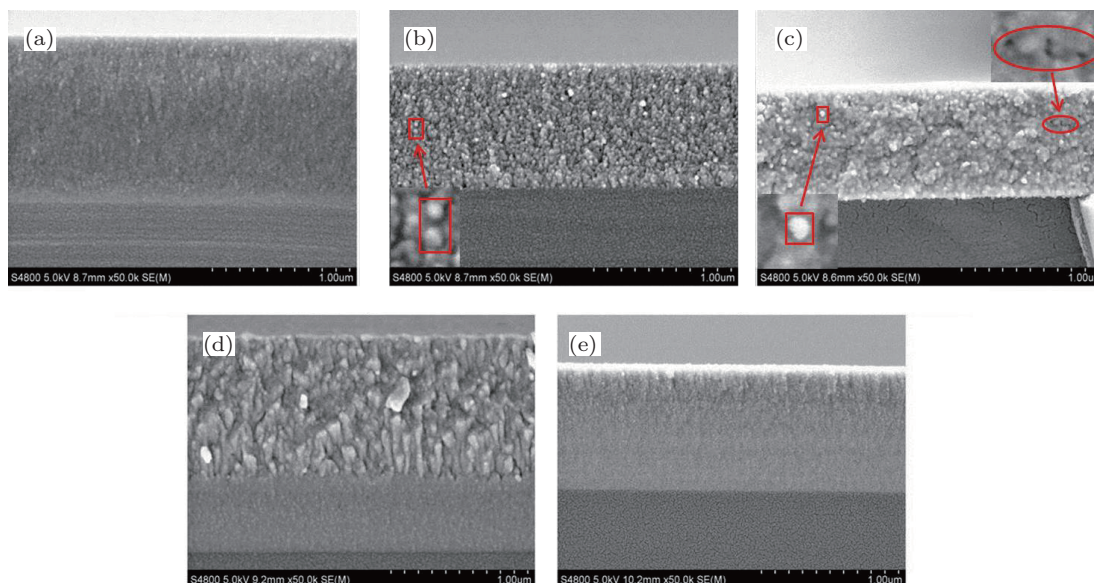


图 3 单层薄膜截面 SEM 形貌 (a) 沉积态 ZrN 薄膜; (b) 含 He 沉积态 ZrN 薄膜 (图中左下角的嵌入图为局部区域的放大图, 方形区内为 He 泡); (c) 含 He 退火态 ZrN 薄膜 (图中的嵌入图为局部区域的放大图, 左下角方形区内为 He 泡, 右上角椭圆形区内为孔洞); (d) 沉积态 TaN 薄膜; (e) 含 He 沉积态 TaN 薄膜

从图 3(d) 中可以看出, TaN 单层薄膜在未引入 He 时呈现柱状晶结构. 但在引入 He 后柱状晶消失, 这可能是由于薄膜制备时 He 的引入破坏了 TaN 的结晶状态所致 (如图 3(e) 所示), TaN 薄膜变得更加致密. 而且又因为 TaN 本身质地坚硬, He 对其造成的缺陷少, 导致 He 易迁移扩散出薄膜^[26]. 结合表 1 的 EPBS 结果表明, TaN 单层薄膜的吸 He 能力极

为有限.

3.3.2 ZrN/TaN 多层膜截面形貌分析

图 4 是调制周期分别为 30, 50 和 100 nm 的 ZrN/TaN 多层膜沉积态及退火态的截面 SEM 图. 从图中可看出调制周期为 30 nm 的沉积态多层膜中的 ZrN 与 TaN 分层清晰, 界面稳定 (如图 4(a) 所示). 引入 He 后的多层膜在界面处未观察到肉眼可

识别的大量密集 He 泡 (如图 4(b) 所示). 但表 1 中的 EPBS 结果却显示, 该样品在室温下 He 含量是最高的, 这说明 He 可能被缺陷捕获, 但未能形成大量的可见的 He 泡. 当对该多层膜进行 600 °C 退火处理后, 此时在界面处可观察到尺寸为 15—20 nm 的小 He 泡的密集分布 (如图 4(c) 嵌入图的方形区域内所示), 这表明 He 可能从原先被捕获的缺陷处脱附, 发生迁移并聚集成泡. 但这些 He 泡由于受到界面以及界面位错的限制, 只能在界面处以纳米级 He 泡形式存在, 这也导致了 EPBS 谱中该多层膜在退火后 He 的保持率为 45.6%.

而调制周期为 50 nm 和 100 nm 的多层膜, 在未引入 He 时, 界面层次清晰 (如图 4(d), 4(g) 所示). 引入 He 后, 则在 ZrN 层以及界面处有大量尺寸为 40—50 nm 的大 He 泡出现 (如图 4(e), 4(h) 嵌入图的方形区域内所示). 进一步对这两组样品进行 600 °C 退火处理后发现, 两组多层膜样品的界面开始模糊, 较沉积态样品均呈现 He 泡数量变多、尺寸变大的现象, 界面对 He 泡的抑制有限 (如图 4(f), 4(i) 所示), He 开始连片聚集, 大量释放, 此时样品中的 He 含量基本为零 (见表 1).

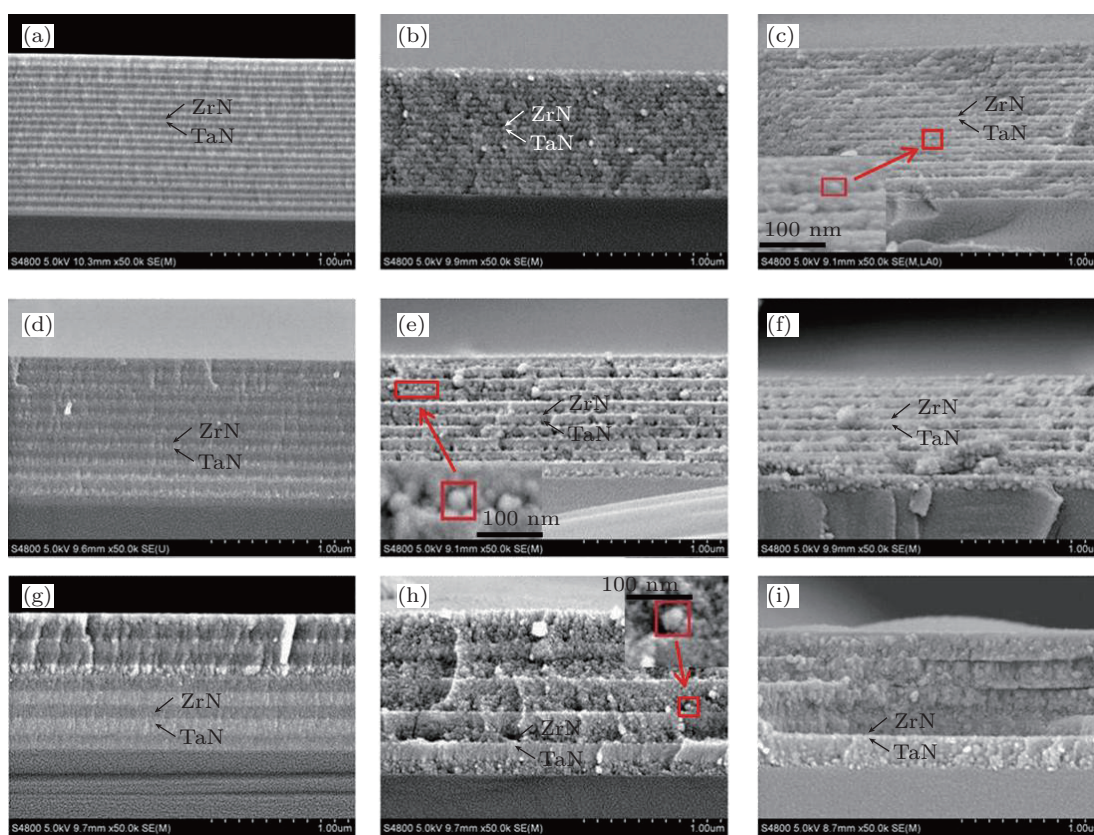


图 4 ZrN/TaN 多层膜截面 SEM 形貌 (a) 沉积态 30 nm ZrN/TaN; (b) 含 He 沉积态 30 nm ZrN/TaN; (c) 含 He 退火态 30 nm ZrN/TaN; (d) 沉积态 50 nm ZrN/TaN; (e) 含 He 沉积态 50 nm ZrN/TaN; (f) 含 He 退火态 50 nm ZrN/TaN; (g) 沉积态 100 nm ZrN/TaN; (h) 含 He 沉积态 100 nm ZrN/TaN; (i) 含 He 退火态 100 nm ZrN/TaN; (c), (e), (h) 中的嵌入图为局部区域放大图, 方形区内为 He 泡

3.4 界面与薄膜固 He 性能

图 5 分别显示了不同含 He 薄膜样品的 S 参数随不同正电子注入能量的变化趋势. 从 $S-E$ 曲线可看出, 当正电子注入能量小于 1 keV 时, 正电子主要探测样品表面的信息. 随着注入正电子能量的增加, 样品的 S 值均会出现一个或宽或窄的平台, 说明在此平台范围 He 相关的空位型缺陷在薄膜厚度范围内分布均匀. 其中调制周期为 30 nm 多层膜样品的

平台 S 值较高, 并且平台跨度大. 这是由于该样品是多层膜结构, 调制周期较小, 界面数量也比其他多层膜样品明显更多. He 易被界面处的空位型缺陷捕获, 形成 He-空位复合体或 He 泡, 导致正电子俘获陷阱的增多, 从而使其 S 值总体增大 [27]. 具有这种较高 S 值平台的多层膜, 沉积态的 He 含量也是最高, 这说明界面能够抑制 He 泡形核. 尤其值得注意的是, 退火后薄膜样品的 He 保持率为 45.6%, 这表明界面不但能够抑制 He 泡的长大, 而且能使

He 以纳米级 He 泡的形式稳定存在, 从而达到固 He 的目的.

而对于调制周期为 50 nm 和 100 nm 的样品, 其界面数较少, 未出现较高 S 值的大跨度平台, 说明 He 相关缺陷浓度和缺陷分布均匀性不如调制周期为 30 nm 的样品. 这类多层膜的沉积态 He 含量较低, 薄膜界面处已出现 He 泡 (如图 4(e), 4(h) 所示). 退火后未测到 He 的存在, 表明界面失去了对 He 泡尺寸的抑制, 这也导致退火后 He 的释放. 对于单层薄膜来说, 由于没有多层膜结构中的众多界面, 样品的 S 值平台不高. 一旦退火, He 也基本扩散殆尽.

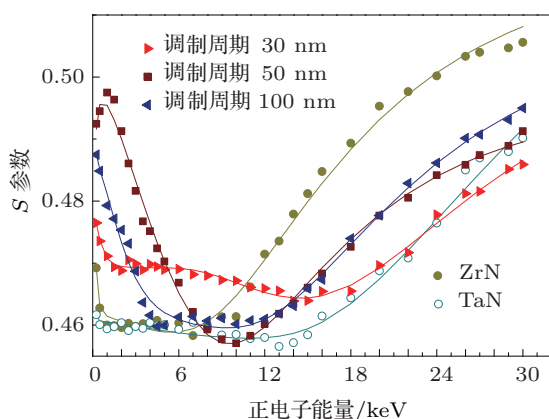


图 5 含 He 沉积态 ZrN, TaN 和 ZrN/TaN 多层膜样品的多普勒展宽能谱的 S - E 曲线图 (实线表示经 VEPFIT 拟合的 S 值变化趋势)

随着注入能量的继续增大, 样品的 S 值均呈现上升趋势, 注入能量越高越靠近基底, 此处属薄膜生长初期, 因与硅基底的匹配问题, 导致薄膜生长不理想, 缺陷浓度较高且分布不均.

总之, 从上述数据对比的结果可知, 在适当的调制周期下, 多层膜具有更好的耐 He 损伤性能. 界面的存在、分布以及界面数的多寡对材料固 He 性能的影响较大. 具有适当的调制周期以及大量的 He 相关缺陷且分布均匀的多层膜, 表现在 S - E 曲线图中可出现较高的大跨度 S 值平台. 只有具备这类结构的多层膜体系, 才能使 He 稳定存在于多层膜的界面处, 达到多层膜固 He 的目的.

4 结论

本文对磁控溅射方法制备的 ZrN/TaN 多层膜, 通过 XRD, SPBA, EPBS 和 SEM 的测试和分析, 可得出以下结论: 1) 在适当的调制周期下, 多层膜能够耐 He 损伤, 界面保持稳定, 可抑制 He 的扩散以及 He 泡的长大, 这是单层薄膜所不具备的; 2) ZrN 单层薄膜在室温下具有吸 He 性能, 而 He 在 TaN 单层薄膜中却易于扩散, 这可使多层膜里 TaN 层中的 He 快速扩散到界面处并被界面捕陷; 3) 调制周期为 30 nm 的多层膜, 其界面处具有更多的 He 相关缺陷且分布均匀. 本文的研究表明, 通过设计出具有较高的、大跨度 S 值平台的多层膜, 可使多层膜界面在高温下具有一定的固 He 性能, 从而使材料的耐 He 损伤性能增强, 减少 He 对材料性能的不利影响.

感谢武汉大学物理科学与技术学院湖北省核固体物理重点实验室对相关实验的支持.

- [1] Samaras M 2009 *Mater. Today* **12** 46
- [2] Maugeri E, Wiss T, Hiernaut J P, Desai K, Thiriet C, Rondinella V V, Colle J Y, Konings R J M 2009 *J. Nucl. Mater.* **385** 461
- [3] Trinkaus H, Singh B N 2003 *J. Nucl. Mater.* **323** 229
- [4] Fabritsiev S A, Pokrovsky A S 1998 *J. Nucl. Mater.* **258-263** 1991
- [5] Zhang X, Fu E G, Misra A, Demkowicz M J 2010 *JOM* **62** 75
- [6] Wilson W D, Bisson C L, Baskes M I 1981 *Phys. Rev. B* **24** 5618
- [7] Fu C C, Willaime F 2005 *Phys. Rev. B* **72** 064117
- [8] Zu X T, Yang L, Gao F, Peng S M, Heinisch H L, Long X G, Kurtz R J 2009 *Phys. Rev. B* **80** 054104
- [9] Chen J, Pouchon M A, Kimura A, Jung P, Hoffelner W 2009 *J. Nucl. Mater.* **386-388** 143
- [10] Borisenko A 2011 *J. Nucl. Mater.* **410** 69
- [11] Wang H, Araujo R, Swadener J G, Wang Y Q, Zhang X, Fu E G, Cagin T 2007 *Nucl. Instrum. Meth. B* **261** 1162
- [12] Yu K Y, Liu Y, Sun C, Wang H, Shao L, Fu E G, Zhang X 2011 *J. Nucl. Mater.* **425** 140
- [13] Li N, Nastasi M, Misra A 2012 *Inter. J. Plas.* **32-33** 1
- [14] Misra A, Demkowicz M J, Zhang X, Hoagland R G 2007 *JOM* **59** 62
- [15] Zhernenkov M, Jablin M S, Misra A, Nastasi M, Wang Y Q, Demkowicz M J, Baldwin J K, Majewski J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 241913
- [16] Gao Y, Yang T F, Xue J M, Yan S, Zhou S Q, Wang Y G, Kwok D T K, Chu P K, Zhang Y W 2011 *J. Nucl. Mater.* **413** 11
- [17] Fu E G, Misra A, Wang H, Shao L, Zhang X 2010 *J. Nucl. Mater.* **407** 178
- [18] Li N, Fu E G, Wang H, Carter J J, Shao L, Maloy S A, Misra A, Zhang X 2009 *J. Nucl. Mater.* **389** 233
- [19] Kashinath A, Misra A, Demkowicz M J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 086101
- [20] Demkowicz M J, Wang Y Q, Hoagland R G, Anderoglu O 2007 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **261** 524
- [21] Odette G R, Hoelzer D T 2010 *JOM* **62** 84
- [22] Veen A V, Schut H, Vries J D, Hakvoort R A, Ijpmar M R 1990 *AIP Conf. Proc.* **218** 171
- [23] 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)]

- [24] Liu W, Wu Q Q, Chen S L, Zhu J J, An Z, Wang Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 176802 (in Chinese) [刘望, 邬琦琦, 陈顺礼, 朱敬军, 安竹, 汪渊 2012 物理学报 **61** 176802]
- [25] Hao W L, Ding W, Cheng G J, Long X G, Zhao B J, Peng S M 2012 *Atom. Energy Sci. Technol.* **46** 987 (in Chinese) [郝万立, 丁伟, 程贵钧, 龙兴贵, 赵北君, 彭述明 2012 原子能科学技术 **46** 987]
- [26] Kim I 2011 *Ph. D. Dissertation* (Texas: Texas A&M University)
- [27] Wang K, Deng A H, Liu L, Li Y, Zhou Y L, Hou Q, Zhou B, Wang S L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 226802 (in Chinese) [王康, 邓爱红, 刘莉, 李悦, 周宇璐, 侯氢, 周冰, 王珊玲 2012 物理学报 **61** 226802]

Interface effects on helium retention properties of ZrN/TaN nano-multilayers *

Wang Fei¹⁾ Liu Wang¹⁾ Deng Ai-Hong¹⁾²⁾ Zhu Jing-Jun¹⁾
An Zhu¹⁾ Wang Yuan^{1)†}

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

2) (Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(Received 28 April 2013; revised manuscript received 3 June 2013)

Abstract

In this paper, ZrN/TaN nano-multilayers are fabricated in mixing atmosphere by radio frequency magnetron sputtering. The phase structures, He-related defects, helium content and cross-section morphologies of ZrN/TaN nano-multilayers are characterized by X-ray diffraction, slow positron beam analysis, enhanced proton backscattering spectrometry and scanning electron microscope, respectively. The results show that the interface of ZrN/TaN nano-multilayer with 30 nm modulation period is stable and could resist the damage of helium even annealed at 600 °C. The He retention rate of ZrN/TaN nano-multilayer with 30 nm modulation period can reach up to 45.6%.

Keywords: ZrN/TaN, nano-multilayer, interface, helium retention

PACS: 68.65.Ac, 68.37.Hk, 67.30.hp

DOI: 10.7498/aps.62.186801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51171124, 11275132), the Scientific and Technical Supporting Programs of SCST, China (Grant No. 07FG001-017), the Program for New Century Excellent Talents in University, China (Grant No. NCET-08-0380).

† Corresponding author. E-mail: wyuan@scu.edu.cn