

氘在碳钨共沉积层中的滞留行为研究*

张文钊 唐兴华 李嘉庆[†] 施立群[‡]

1) (复旦大学现代物理研究所应用离子束物理教育部重点实验室, 上海 200433)

2) (复旦大学核科学与技术系, 上海 200433)

(2013年2月25日收到; 2013年6月19日收到修改稿)

运用射频磁控溅射方法, 在氘氦混合气氛中制备了含氘碳钨共沉积薄膜. 利用离子束分析方法 [卢瑟福背散射 (RBS) 和弹性反冲 (ERD)] 对薄膜样品的厚度、成分、氘含量等进行了分析; 利用拉曼光谱和扫描电子显微镜 (SEM), 分别分析了薄膜的结构和表面形态. 离子束分析发现, 氘原子更易被碳原子俘获位俘获, 并且氘含量会随着沉积温度的升高而降低; 其他镀膜条件固定的情况下, 不同混合气体压强下薄膜样品中的氘浓度在 5.0 Pa 处有一个峰值; 拉曼光谱分析显示, 沉积温度从室温升高到 725 K 时, 碳钨共沉积层中的类石墨化成分增加, 同时, 非晶化的程度也加剧; 扫描电子显微镜图像表明, 随着温度的升高薄膜表面被腐蚀的痕迹消失, 但是由于应力的改变表面出现了多处的凸起.

关键词: 氘滞留, 碳钨共沉积, 射频磁控溅射

PACS: 52.40.Hf, 52.55.Pi, 81.05.Uw, 52.80.Mg

DOI: 10.7498/aps.62.195202

1 引言

目前, 在托克马克实验聚变堆, 甚至是在将来的核聚变堆中, 对于等离子体与面向等离子体的固体壁材料之间的相互作用 (PSI) 的控制是核聚变研究人员所面临的一项巨大的技术性挑战^[1]. 这个挑战中最核心的问题是: 燃料原子 (氘 D, 氚 T) 的滞留与壁材料的刻蚀和再沉积等的控制, 该核心问题已经成为世界上主要的几大核聚变实验装置 (诸如 ITER^[2,3], TFTR^[4,5] 和 JET^[6,7] 等) 研究人员所关注的焦点. 碳基材料具有热力学性能好、熔点高与等离子体的兼容性好等优点, 然而, 在碳的共沉积层中, 氢同位素 (D, T) 的滞留量高^[3-6], 尤其是氘的滞留量将严重地限制聚变堆实验设备中的等离子体的持续放电. 金属材料能够一定程度地避免氘滞留的问题, 但是由于瞬态事件 (如 IELMs^[8] 或等离子体破裂事件) 高能沉积作用, 金属层将会熔化并产生严重的损伤严重影响面向等离子体壁材

料的使用寿命, 另外, 由这些事件产生的高 Z 等离子体杂质如钨 (W), 会产生较大的韧致辐射损失, 影响等离子体的正常放电. 因此, 迄今为止仍然未能找到一种材料, 能够满足对面向等离子体壁材料 (PFC) 的所有要求, 这也是为何 ITER 在下一阶段中采用混合材料 (C, W 作为偏滤器上的壁材料, Be 作为第一壁上的材料) 作为第一壁材料的原因.

根据 ITER 下一阶段的研究计划, 碳复合材料以及钨材料将作为托克马克偏滤器的面对等离子体材料, 这些材料, 无疑会被从热等离子体中出来的粒子流所刻蚀, 刻蚀产生的杂质原子 (C, W) 会和等离子体里面的燃料原子 (D, T) 一起, 势必会在材料表面形成碳钨共沉积层. 这一点已经为实验所证实, 在 TEXTOR 和 ASDEX Upgrade 装置中, 研究人员发现: 当碳和钨同时被等离子体辐照时, 在共沉积过程中形成了碳钨混合材料和 W 的碳化物^[9,10]. 这说明了在 ITER 的偏滤器甚至是第一壁上将产生类似的碳钨混合层. 为了估计氢同位素在 PFC 表面碳钨共沉积层中的滞留情况, 对于碳

* 国家自然科学基金 (批准号: 10975035) 和国家磁约束聚变科学计划 (批准号: 2010GB104002) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: jqli@fudan.edu.cn

‡ 通讯作者. E-mail: lqshi@fudan.edu.cn

钨共沉积层中氢同位素 (D, T) 滞留行为的研究是非常必要的。

本论文工作采用射频磁控溅射方法, 在氩氘混合气氛中制备了含氘的碳钨共沉积薄膜. 采用离子束分析方法分析了薄膜厚度与成分以及氘含量, 并利用扫描电子显微镜与拉曼光谱对薄膜的表面形态与结构进行了分析.

2 实验方法

2.1 样品制备

样品是在氩氘 (各自纯度都为 99.9%) 混合气体氛围中, 采用射频磁控溅射系统制备的. 整个系统如图 1 所示, 固体复合靶由圆形钨片 (99.99% 纯度, 半径 70 mm) 和 5 块圆心角为 15° 的扇状石墨片 (99.99% 纯度, 直径 70 mm) 构成, 钨片和石墨都用砂纸进行抛光处理, 扇形的石墨片均匀地放置在钨片的表面. 基底材料为 1 mm × 0.8 mm 单晶硅片, 在放置到转盘上的基片槽之前, 将其置于酒精中用超声波清洗后晾干, 复合溅射靶与基底之间的距离为 5 cm. 基底的温度可以通过电阻加热装置进行调控, 并利用热电偶仪进行实时监测与控制, 氩气和氘气的比例可由流量计控制, 其中 Ar 的流量固定为 0.8 sccm, 混合气体的压强由薄膜硅管进行实时监测, 磁控溅射的功率为 160 W. 靶室系统极限真空度为 2×10^{-5} Pa, 由分子泵系统并经 3 h 烘烤冷却实现. 镀膜选择的压强在 0.5—10 Pa 范围, 在这样低的混合气体中, 等离子体鞘势区域可以认为是近似自由无碰撞的, 所以溅射离子的能量可以由

射频电源产生的等离子体自偏压 (200 V) 和等离子体鞘势 (~ 15 V) 共同确定, 计算可得离子能量约为 215 eV. 具体的镀膜参数如表 1 所示, 通过在其他条件不变的情况下, 改变一种参量研究该参量的变化对薄膜特性的影响.

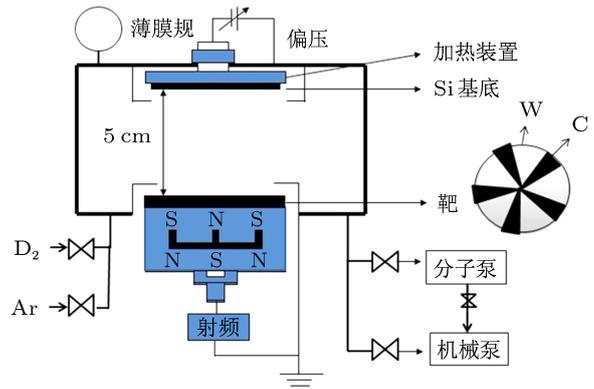


图 1 射频磁控溅射系统示意图

2.2 样品表征

离子束分析 (RBS 和 ERD) 是在复旦大学现代物理研究所 NEC 9SDH-2 × 3 串联加速器的离子束分析支线上进行的, 入射离子束是 3.5 MeV 的氦离子. 测量得到的 RBS 能谱经 SIMNRA^[11] 软件解谱, 可以得到薄膜的厚度和成分信息; 测量的 ERD 能谱经 Alegria1.0^[12] 软件解谱, 可以得到氘的深度分布信息, 分析软件所带来的误差可控制在 7% 以下. 图 2(a) 和 (b) 分别是测量得到的典型的 RBS 和 ERD 能谱图, 图中一并给出了离子束分析的参数和镀膜参数.

表 1 镀膜参数表

改变参量	功率/W	自偏压/V	基底	镀膜时间/h	靶材料	氩氘比	基底温度/°C	压强/Pa
Q_{D_2}/Q_{Ar}	160	200	Si	1	C/W	2.5—6.8	RT	5.0
基底温度	160	200	Si	1	C/W	2.5	RT—450	5.0
压强	160	200	Si	1	C/W	2.5	RT	0.5—10

样品的表面形貌分析, 是在复旦大学材料二系 Philip XL30 FEG SEM 扫描电镜下完成的. 样品的微观结构分析, 是在复旦大学分析测试中心拉曼光谱测试仪上完成的, 拉曼光谱仪器型号为 JSM-

6701F, 拉曼谱分析光源为波长 632.8 nm 的激光, 曝光时间为 50 s, 扫描波数范围为 700—2000 cm^{-1} , 分析时每个样品每次曝光 5 s, 曝光 10 次累计 50 s 以提高信噪比.

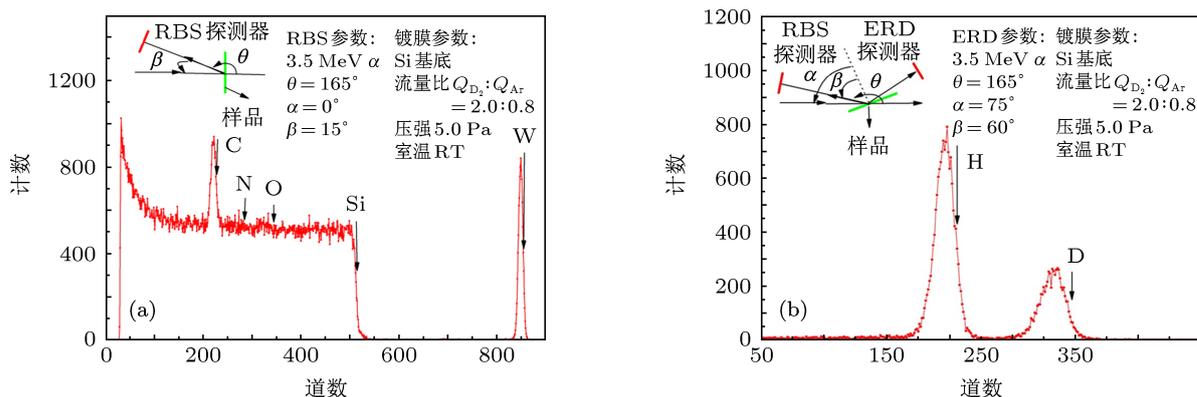


图2 典型的RBS (a) 和ERD (b) 谱

3 实验结果和讨论

3.1 碳钨共沉积层中氘的滞留特性和薄膜成分

图3显示的是在室温下, 压强为5.0 Pa时碳钨共沉积层中的原子浓度及沉积速率随D₂分压的变化趋势, 当Q_{D2}/Q_{Ar}从2.5增加到6.8时, 共沉积层中的碳钨原子比C/W也随之从54/31增加到83/5, 同时氘浓度也随之以5%增加到37%, 氮和氧元素成分, 随着Q_{D2}/Q_{Ar}的增加并没有太大的变化, 二者的浓度都保持在7%左右. 图3所示结果说明, 碳钨比对氘浓度的影响十分显著, 随着碳钨比例的增加, 氘浓度显著上升. 这个现象主要取决于决定共沉积层生长过程的一些重要因素. 这些因素包括碳氘结合概率和C或W原子的沉积速率. 显然, 随着Q_{D2}/Q_{Ar}的增加, 碳氘结合概率和C原子沉积将与W的沉积形成一种竞争关系. 一方面, Q_{D2}/Q_{Ar}增加使得腔体中D₂分子含量增多, 这使得碳氘结合概率和C原子沉积速率增加, 因为215 eV D⁺和D₂⁺对于C原子的溅射产额(分别为0.044和0.11 C atoms/ion, 由TRIM^[13]计算得到)远大于相同能量Ar⁺对C原子溅射产额(分别为0.024 C atoms/ion), 这使得含碳的中性沉积原子或原子团簇(C_mD_n)的沉积速率的增加; 另一方面, Q_{D2}/Q_{Ar}增加使得D₂成分增加的同时, Ar的成分必然降低, 这使得W原子的沉积速率大大降低, 因为215 eV Ar⁺对W原子的溅射产额(0.49 W atoms/ion)远大于D⁺或D₂⁺对C原子的溅射产额, 后者的贡献几乎可以忽略. 另外, 从图3沉积速率随Q_{D2}/Q_{Ar}的变化曲线可知, 薄膜的沉积速率大约为1.7 nm/min, 并且随着

Q_{D2}/Q_{Ar}的增加没有很明显的波动产生. 这一现象可以在之前所提及的薄膜沉积的竞争过程中得以理解, 随着Q_{D2}/Q_{Ar}的增加, 增加的含C原子或原子团簇(C_mD_n)的沉积速率补偿了由于Ar离子减少带来的W原子的沉积速率的减小, 从而使得薄膜的沉积速率并没有发生很大的波动. 由以上讨论我们可以预见, 氘在碳钨共沉积层中的滞留与碳氘结合概率直接相关, 钨含量的增加对于氘滞留没有显著影响, D原子主要是被C原子所俘获而非W原子.

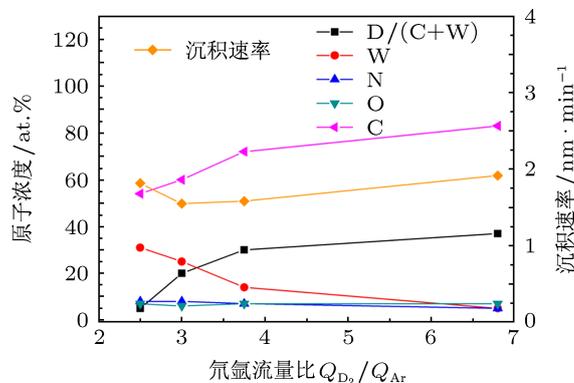


图3 室温, 压强P=5.0 Pa

图4显示压强5.0 Pa, 气体流量比为2.5时碳钨共沉积层中的原子浓度及沉积速率随温度的变化. 随着温度的升高(300 K到725 K)碳钨原子比C/W从50/30降低到36/50, D的浓度也从5.2%降低到1.0%, 沉积速率也从2.0 nm/min降到1.0 nm/min. 如前所述, 共沉积层的生长速率是由沉积速率、等离子体中D原子以及D, C(包括它们的团簇)粒子流引起的热激活化学刻蚀和离子辅助化学刻蚀共同决定的. 随着基体温度的升高, 沉积流中一些分子粒子流由物理吸附转为化学吸附, 同时热激活化学刻蚀速率随温度的升高而增加, 在二者的综合作

用下薄膜的沉积速率下降. 除此之外, D 原子化学刻蚀造成 D_2 分子和 C_mD_n ($m, n = 1, 2, 3, \dots$) 基团逃逸, 并且等离子体阳极鞘层中的离子轰击沉积层导致移位产生的 D 原子在层内结合成 D_2 分子逸出, 都使沉积层中氘浓度随温度升高而急剧下降. 同时, 刻蚀产生的 C_mD_n ($m, n = 1, 2, 3, \dots$) 基团的逃逸也使得沉积层中 C 原子成分减少, 而钨的熔点和升华热都比较高, 且不易与 D 和 C 原子化合, 温度对 W 原子的沉积速率并没有太大的影响, 这使得 C/W 比例随着温度的升高有显著降低, 薄膜的沉积速率在温度高于 600 K 时, 由于碳成分的减少而开始趋于稳定.

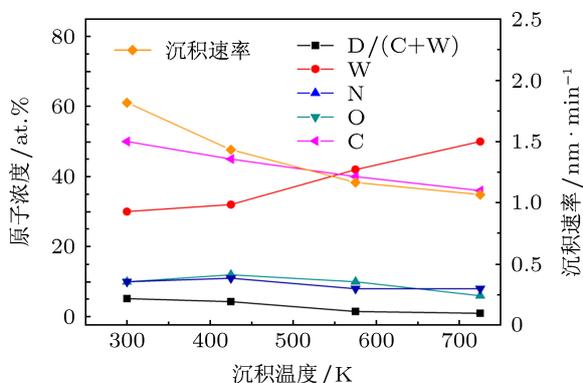


图4 压强 $P = 5.0$ Pa, 气体流量比 $Q_{D_2}/Q_{Ar} = 2.5$

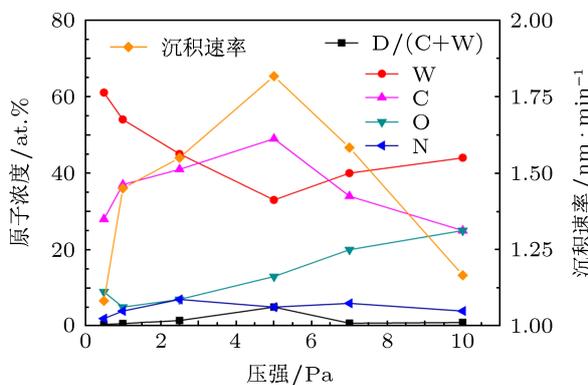


图5 室温, 气体流量比 $Q_{D_2}/Q_{Ar} = 2.5$

图5为室温下, 气体流量比固定为2.5时, 碳钨共沉积层中的原子浓度及沉积速率随压强的变化趋势. 氘浓度在 5.0 Pa 左右有个极大值大约为 5%, 同时, 碳钨原子比 C/W 和沉积速率在 5.0 Pa 左右也都有一个极大值, 分别为 49/33 和 1.82 nm/min. 这个现象进一步证实了之前所说的氘滞留行为: 氘在碳钨共沉积层中的滞留主要被 C 原子的俘获位置所俘获. 压强小于 5.0 Pa 时, 随着压强升高, 离子 (D_2^+ 和 Ar^+) 的浓度增加, 离子的溅射产额也随之

增加; 增加的气体浓度同时也使得溅射的原子 (C, W) 或团簇 (C_mD_n 团簇) 与气体的碰撞次数增加, 气体散射效应^[14]增强, 从而热化距离 (原子能量降低到热运动动能所需经历的射程) 下降, 阻碍了薄膜的生长, 因此在压强大于 5 Pa 时, 薄膜生长速率变小, 氘浓度也随之降低. 另外, 气压升高带来的散射效应, 对于不同类型的原子或原子团簇的作用是不同的. 在气压小于 5.0 Pa 时, 对于原子序数较小的 C 原子而言, 平均自由程大于靶基距 (5 cm), 然而对于原子序数较大的 W 原子而言, 热化距离要明显小于碳的相应值; 在气压高于 5.0 Pa 时, 随着气压的升高, C 原子的热化距离减小量要比 W 原子的减小量大很多. 这种对于不同原子的散射效应, 使得压强在 5.0 Pa 之前, 随着压强的升高, 碳钨比增加, 而在高于 5.0 Pa 时碳钨比减小.

3.2 碳钨共沉积薄膜的结构和表面形貌

图6为不同温度下制备的含氘的碳钨共沉积薄膜的拉曼谱. 峰的位置是通过双峰高斯拟合得到的, 典型的 G 和 D 峰位置分别在 1560 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 附近, 当温度高于 573 K 时更为明显, G 峰来源于石墨结构的碳原子键的振动, D 峰来源于石墨晶体缺陷处的碳原子键的振动^[15]. 这说明随

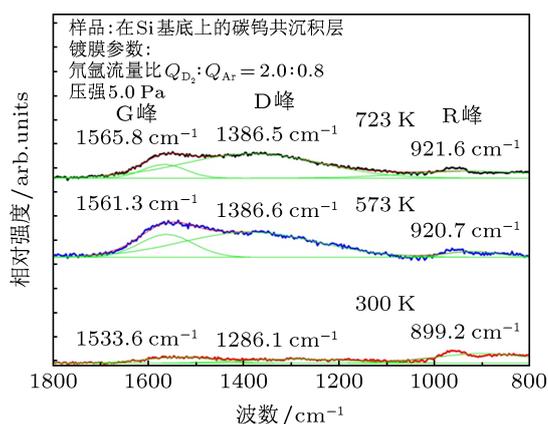


图6 压强 $P = 5$ Pa, 气体流量比 $Q_{D_2}/Q_{Ar} = 2.5$

着温度的增加, 薄膜中的石墨成分增加. 经过拟合分析得出, D 和 G 峰的位置向高波数方向移动, 峰强度比 I_D/I_G 随着温度的升高而增大, 根据 Ferrari 等人提出的关于 G 峰位置和 D 峰和 G 峰强度比与薄膜中 sp^3 成分之间的关系 ‘three-stage model’ 模型^[16], 随着温度的增加, 薄膜中的 sp^3 成分从 43% 减小到 26%, 并且非晶化程度加剧. 另外, 除了

这两个典型峰之外在 910 cm^{-1} 处有一个峰, 通过查表可能来自于苯环上的 sp^2 呼吸振动, 命名为 R 峰, 但这个峰不是共沉积条件下碳氢薄膜的典型峰, 这里不做讨论.

图 7 显示的是不同温度下薄膜的表面 SEM 形

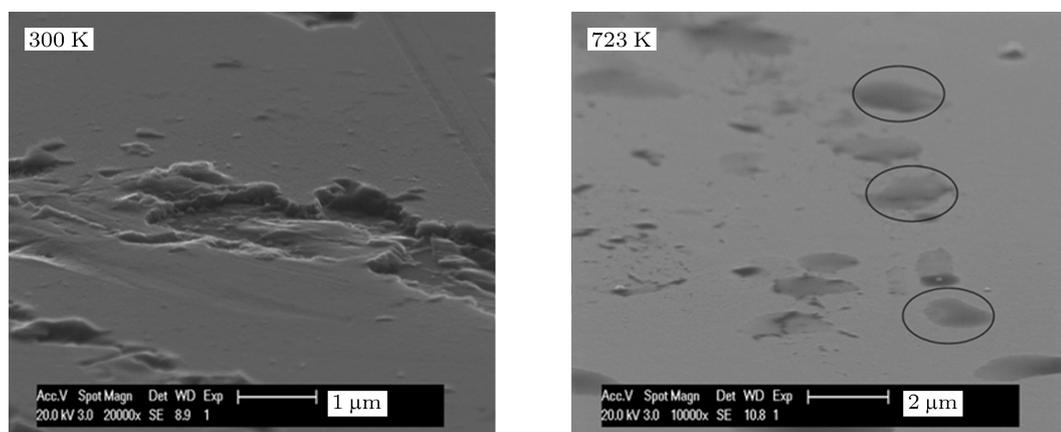


图 7 压强 $P = 5\text{ Pa}$, 气体流量比 $Q_{\text{D}_2}/Q_{\text{Ar}} = 2.5$

4 结论

本论文工作系统研究了在不同氩氘比、不同温度、不同压强下射频磁控溅射系统中氘在碳钨共沉积层中的滞留以及不同温度下碳钨共沉积层的结构变化和表面形貌特征, 得到的结论有以下几个方面:

离子束分析显示: 氘在碳钨共沉积层中主要被 C 原子俘获位置俘获, 钨的存在会显著地减少氘滞留; 随着氩氘流量比 $Q_{\text{D}_2}/Q_{\text{Ar}}$ 的增大, 碳钨共沉积层中的碳钨原子比 C/W 增大, 同时氘浓度也增大; 温度对薄膜成分和氘浓度的影响显著, 随着温度的升高, 碳钨原子比 C/W 、氘浓度下降的同

貌图, 在室温时 (300 K), 薄膜表面可以看到被一定能量的原子或原子团簇刻蚀的坑洞, 温度升高后坑洞消失, 薄膜表面原来一些平整的区域由于温度的升高而凸起, 这些凸起有些可能是氘气泡, 这是由于温度升高引起薄膜表面应力变化而产生的现象.

时薄膜的生长速率随温度升高而减小; 压强对于碳钨共沉积层的成分和氘浓度的影响也很明显, 在 $0.5\text{—}5\text{ Pa}$ 范围, 随着气压的增大, 碳钨原子比 C/W 和氘浓度增大, 而在 $5.0\text{—}10\text{ Pa}$ 范围, 都随着压强增大而减小.

拉曼谱分析表明, 随着温度的升高, 薄膜中石墨成分增加, 拟合分析结果表明, 薄膜的 sp^3 成分减少而 sp^2 成分增加, 薄膜结构类石墨化, 与石墨结构有关的 G 峰和 D 峰更加明显. 表面形貌 SEM 分析显示, 常温时薄膜表面可见清晰的被刻蚀的坑洞, 而在高温时坑洞消失并且出现了表面凸起, 这是由于薄膜表面应力变化造成的.

- [1] Federici G, Skinner C H, Brooks J N, Coad J P, Grisolia C, Haasz A A, Hassanein A, Philipps V, Pitcher C S, Roth J, Wampler W R, Whyte D G 2001 *Nucl. Fusion* **41** 1967
- [2] Loarte A, Becoulet M, Saibene G, Sartori R, Campbell D J, Eich T, Herrmann A, Laux M, Suttrop W, Alper B, Lomas P J, Matthews G, Jachmich S, Ongena J, Innocente P 2002 *Plasma Phys. Control. Fusion* **44** 1815
- [3] Sugiyama K, Krieger K, Lungn C P, Roth J 2009 *J. Nucl. Mater.* **390-391** 659
- [4] Andrew P, Coad J P, Ehrenberg J, Goodall D H J, Horton L D, Jarvis O N, Lomas P J, Loughlin M J, Mcracken G M, Peacock A T, Pick M A, Saibene G, Sartori R, Thomas P R 1993 *Nucl. Fusion* **33** 1389
- [5] Skinner C H, Blanchard W, Brooks J N 1998 *20th Symp. on Fusion Technology* Marseille, Sept. 1-11, 1998 p153
- [6] Mueller D, Blanchard W, Collins J, Hosea J, Kamperschroer J, LaMarche P H, Nagy A, Owens D K, Skinner C H 1997 *J. Nucl. Mater.* **241-243** 897
- [7] Andrew P, Brennan D, Coad J P, Ehrenberg J, Gadeberg M, Gibson A, Hillis D L, How J, Jarvis O N, Jensen H, Lasser R, Marcus F, Monk R, Morgan P, Orchard J, Peacock A, Pearce R, Pick M, Rossi A, Schild P, Schunke B, Stork D 1999 *Fusion Eng. Des.* **47** 233
- [8] Causey R A, Brooks J N, Federici G 2002 *Fusion Eng. Des.* **61-62** 525
- [9] Jacob W, Moller W 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 1771
- [10] Causey R A, Venhaus T J 2001 *Phys. Scr.* **94** 9

- [11] Schiettekatte F, Ross G G 1996 *AIP Conf. Proc.* Denton, Texas, USA, Nov. 6-9, 1996 p711
- [12] Mayer M 1998 *AIP Conf. Proc.* Denton, Texas, USA, Nov. 4-7, 1998 p541
- [13] Ziegler J F, Biersack J P, Ziegler M D 2012 *SRIM-The Stopping and Range of Ions in Matter* (SRIM company) p127
- [14] Frodelius J, Eklund P, Beckers M, Persson P O A, Hogberg H, Hultman L 2010 *Thin Solid Films* **518** 1621
- [15] Niwase K, Tanabe T 1993 *Mater. T. JIM* **34** 1111
- [16] Ferrai A C, Robertson J 1999 *Phys. Rev. B* **61** 14095

Deuterium retention in carbon-tungsten co-deposition layers prepared by RF magnetron sputtering*

Zhang Wen-Zhao Tang Xing-Hua Li Jia-Qing[†] Shi Li-Qun[‡]

1) (*Applied Ion Beam Physics Laboratory, Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

2) (*Department of Nuclear Science and Technology, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

(Received 25 February 2013; revised manuscript received 19 June 2013)

Abstract

The C-W co-deposition layer prepared by radio frequency magnetron sputtering was investigated to identify the characteristic of the C-W mixed layers in fusion experimental reactors. Layers were characterized by ion beam analysis (IBA), Raman spectra (RS) and scanning electron microscopy (SEM). It was found that D atoms in C-W layers are mainly trapped by the trapping site of C atoms, only a few of them are arrested by W atoms or defects. D concentration in the C-W layers deposited at 5.0Pa with a fixed flow rate ratio $Q_{D_2}/Q_{Ar} = 2.5$ was lower than 10% and decreased slightly with increasing temperature. D concentration increased with the gas pressure from zero to 5 Pa and then decreased from 5 Pa to 10 Pa. RS revealed that the crystal structure of the C-W layers became graphite-like with increasing temperature. SEM images showed that the caves disappeared and convex bodies were dotted on the surfaces as the temperature increased.

Keywords: D retention, carbon-tungsten co-deposition, magnetron sputtering

PACS: 52.40.Hf, 52.55.Pi, 81.05.Uw, 52.80.Mg

DOI: 10.7498/aps.62.195202

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10975035), and the National "magnetic-confinement fusion" Program of China (Grant No. 2010GB104002).

[†] Corresponding author. E-mail: jqli@fudan.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: lqshi@fudan.edu.cn