

包覆燃料颗粒碳化硅层的 Raman 光谱研究*

房超[†] 刘马林

(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

(2011 年 8 月 14 日收到; 2011 年 9 月 5 日收到修改稿)

本文研究了球床高温气冷堆燃料元件中包覆颗粒碳化硅层的 Raman 光谱. 通过分析不同制备条件下的碳化硅层断面的 Raman 光谱的峰位、半高全宽与强度, 明确了包覆颗粒中碳化硅层的晶相特征、密度变化和剩余应力等物性. 通过分析不同密度碳化硅层一级 Raman 峰的同步、异步二维相关谱, 发现其 LO 模较 TO 模对于密度变化的响应更敏感. 这些结论为研究球床高温气冷堆燃料元件包覆颗粒中碳化硅层的结构及其物性有指导意义.

关键词: 高温气冷堆, 包覆燃料颗粒, 碳化硅, Raman 光谱

PACS: 78.30.-j, 63.20.-e, 96.15.Pf

1 引言

球床式高温气冷堆被称为具有第四代特征的先进核反应堆, 作为一个有重要国际影响和示范意义的反应堆, 其放射性裂变产物释放以及由此带来的辐射安全特性显得尤为重要^[1,2]. 球床高温气冷堆所用的燃料元件及其包覆燃料颗粒结构如图 1 所示.

包覆燃料颗粒的构成由内至外的成分如下: UO_2 颗粒、疏松热解碳(缓冲层)、热解碳层、SiC 层、热解碳层——这样的球形颗粒称为 TRISO 型包覆燃料颗粒^[3]. 包覆燃料颗粒均匀分布在燃料元件球内区石墨基体(由 A3 基体石墨制成), 以 HTR-10 为例^[4], 一个燃料元件中约含 8300 多个包覆颗粒, 元件内区直径约为 5 cm, 外围 0.5 cm 厚的外壳石墨中不含燃料. 工程实践证明^[5], 球床高温气冷堆燃料元件中包覆颗粒的 SiC 层对于阻挡裂变产物扩散起着至关重要的作用, 即 SiC 层可以在设计温度下很好地阻止裂变产物逸出包覆颗粒——这是保证高温气冷堆安全的关键原因之一. 基于上述原因, 如何制备高质量的 SiC 包覆层是研制球床高温气冷堆核燃料领域中的重大问题和关键技术. 在我国, 包覆颗粒是在高性能多孔喷射流化床中采用化

学气相沉积的方法制备得到的, 这种方法已经较为成熟, 并已用于工程实际, 取得了很好的效果. 然而, 在制备过程中, 不同温度下制备的 SiC 层的密度有所差别, 而其密度又是阻挡裂变产物释放的重要物性参数之一, 因此这个问题引起了高度的重视, 也成为国际上高温气冷堆燃料元件研究的热点.

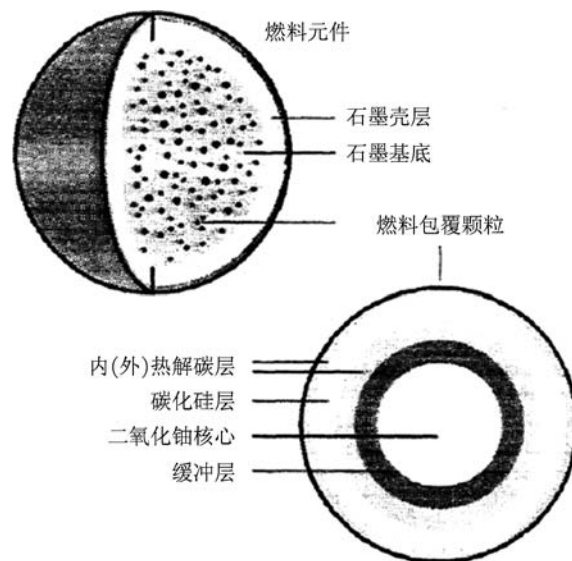


图 1 球床式高温气冷堆燃料元件及其中的燃料包覆颗粒结构示意图

该问题本质上是材料物性的研究, 众所周知,

* 家重大科技专项经费(批准号: ZX06901)和国家自然科学基金(批准号: 11104156)资助的课题.

[†] E-mail: fangchao@tsinghua.edu.cn

光谱学在断定材料结构、性质方面具有显著优势,而 Raman 光谱作为一种非接触的表征方法,更是独具特色 [6,7]. 鉴于此,本文将通过 Raman 光谱方法,研究不同温度下制备的包覆燃料颗粒的 SiC 层断面,明确其结构特征、剩余应力和密度变化与 Raman 光谱的峰位、半高全宽、强度的关系,并阐述 SiC 包覆层密度变化的原因. 此外,本文还将通过二维相关谱,研究不同 Raman 模式对于 SiC 包覆层密度变化的敏感程度,为研究 SiC 包覆层的物性提供一种有效的光谱学方法.

2 SiC 包覆层的制备及其 Raman 光谱的测量

2.1 SiC 包覆层的制备方法

高温气冷堆燃料颗粒 SiC 包覆层的制备采用氢气作为喷射流化床反应器的流化气体以及蒸汽形式的甲基三氯硅烷. 包覆流程及具体制备参数按照文献 [8] 中所述进行,在此只作简要说明. 在包覆过程中,甲基三氯硅烷由氢气载带着进入流化床反应器进行反应. 实验中保持稳定的流化气体流量和载带气体流量,使进入炉内气体浓度及流化状态基本不变. 在制备过程中,每次投入一定量已包覆疏松热解碳层、内致密热解碳层的 UO_2 核芯陶瓷颗粒,采用温度控制器控制加热功率,每次实验保持温度恒定不变,直至包覆反应完成,即可制得该温度下的 SiC 包覆层(厚度一般约为 $35\ \mu\text{m}$). 等反应器冷却,取出包覆颗粒后,小心挤压包覆颗粒至破碎,并仔细剥离,即可得到 SiC 薄壳,制得的 SiC 包覆层薄壳样品的形貌如图 2 所示.

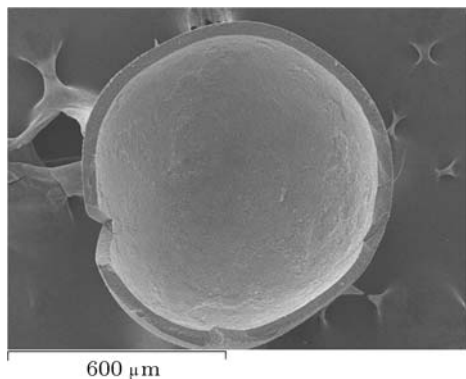


图 2 包覆颗粒 SiC 层薄壳样品形貌

2.2 SiC 包覆层的 Raman 光谱测量

实验中所用的仪器为 Renishaw 2000 型显微共焦 Raman 光谱仪测量. 激发光波长为 $514.5\ \text{nm}$, 样品表面功率为 $5\ \text{mW}$, 利用 50 倍长焦物镜, 180° 背向散射配置. 在实验中, 通光狭缝宽度 $25\ \mu\text{m}$, 积分时间为 $30\ \text{s}$, 叠加两次, 光斑直径大小为 $10\ \mu\text{m}$. 由于 SiC 层是沉积生长的, 因此要针对其壳的断面进行测量, 且测量时使光斑尽量位于断面中心, 得到的光谱才能体现其在生长过程中的物理特点. 本研究中共测量样品 12 个, 它们分别是在 6 个不同温度条件下制备的(制备温度分别为 1520°C , 1540°C , 1560°C , 1580°C , 1600°C) 不同批次的样品, 其对应的 Raman 光谱如图 3 所示.

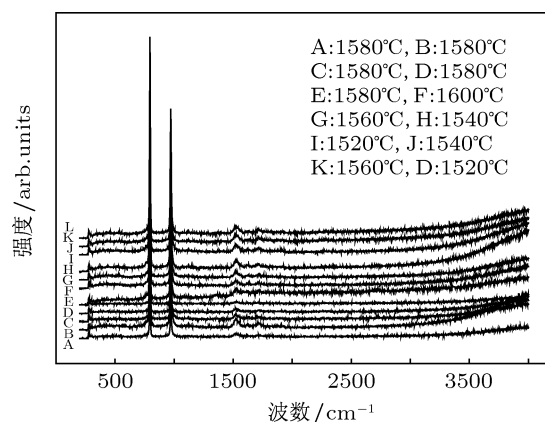


图 3 不同温度条件下制备的 12 批次的 SiC 层的 Raman 光谱

由于需要准确测量 Raman 光谱的强度, 在数据分析中必须考虑 CCD 探测器和衍射光栅反射率的响应, 对实验得到的 Raman 强度进行校正. 在处理谱图的过程中, 会涉及到拟合 Raman 峰的问题, 特别是当多个 Raman 峰重叠在一起的时候, 分峰就显得更为重要. 本研究中利用高斯峰对原谱图进行分解、拟合, 得到光谱的强度信息. 结合以上光谱数据, 即可进行物性分析.

3 SiC 层的 Raman 光谱分析

3.1 一维 Raman 光谱分析

从图 3 中可以看出, 不同实验条件下得到的 Raman 光谱具有很好的一致性. 通过与文献 [9] 对比可将所得到的 5 个较为明显的 Raman 峰做如下归属(以谱 A 为代表).

由文献可知, β -SiC 的两个特征峰是 Brillouin 区 Γ 点的两个光学模: 796 cm^{-1} 的 TO 模式(横光学模); 972 cm^{-1} 的 LO 模式(纵光学模)^[9]. 此实验中测得的 796 cm^{-1} 和 972 cm^{-1} 可以认为是 β -SiC 两个特征峰, 因此可以断定这 12 个 SiC 样品均是 β -SiC(3C-SiC) 晶相, 为闪锌矿结构. 由于没有其他的杂质(如 C-C 峰等), 可以判断该材料是较为纯净的 SiC 晶体. 在图 1 中没有 $760\text{--}770\text{ cm}^{-1}$ 的平台, 则说明样品的单晶性好^[10], 即可以判断该样品在制备过程中并未发生 β -SiC 结构与 α -SiC 结构的转换, 而是直接形成了 β -SiC^[8].

表 1 包覆颗粒 SiC 层的 Raman 光谱归属

编号	峰位/ cm^{-1}	模式归属	备注
No.1	796	TO(Γ)	一级 Raman
No.2	972	LO(Γ)	一级 Raman
No.3	1520	2TO(X)	二级 Raman
No.4	1620	TO(Γ) + LO(L)	二级 Raman
No.5	1720	TO(Σ) + LO(Γ)	二级 Raman

作为定量分析, 首先分析 Raman 光谱峰的位置. 在文献 [8] 中已经发现, 峰 No.5 随着样品密度的减小而出现蓝移趋势, 这种蓝移对应的物理原因是晶格振动频率的升高, 说明这些 SiC 样品中是存在微孔结构的^[8,11]. 这些微孔导致晶格排列不规则, 最终改变了晶格振动的频率. 此外, 在样品制备过程中, SiC 内部的剩余应力也与 Raman 峰位的移动有定量关系, 其中峰 No.1 与剩余应力的关系十分明显^[12]. 对于实验中所用的 12 个样品, 其 No.1 峰的位置基本保持不变, 如下图 4 所示.

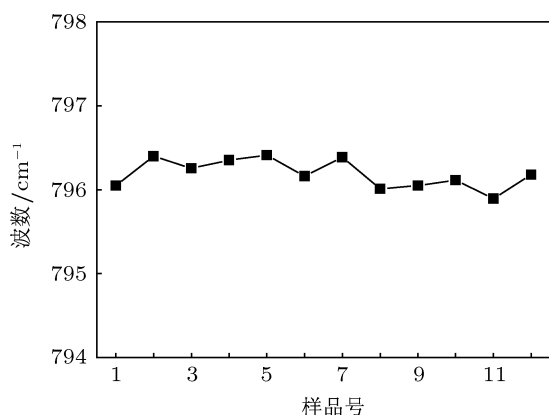


图 4 12 个 SiC 样品的峰 No.1 峰的位置

从上图中可以看出, 该峰位置在不同实验温度条件下基本不变, 证明不同温度条件制备出的不同

密度的 SiC 样品的内部剩余应力处于同一水平.

下面分析 SiC 样品 Raman 峰的半高全宽和密度的对应关系, 如下图 5 所示.

从图 5 中可以看出:

1) 二级峰 (No.3, No.4, No.5) 的半高全宽明显大于一级峰 (No.1, No.2).

2) No.1, No.2 和 No.3 的半高全宽对于密度变化不敏感, 而 No.4, No.5 的半高全宽对于密度变化敏感. 其中 No.4 的半高全宽随着密度减小而减小, 而 No.5 的半高全宽随着密度减小而增大的趋势.

3) 在工程实际中, 制造的包覆颗粒 SiC 层的密度被规定为不得小于 3.18 g/cm^3 ^[13](小于该密度时, SiC 层对于裂变产物的阻挡能力就会大大减弱, 通过本研究可以初步断定, 小于该密度时 SiC 结构中的微孔结构增多或者晶粒增大, 使气体裂变产物易于扩散到 SiC 层外面去). 从图 5 可以看出, 当 SiC 的密度低于 3.18 g/cm^3 时, No.5 峰的半高全宽会迅速增大(甚至超过 100 cm^{-1}), No.4 峰的半高全宽则会迅速减小. 因此, 可以用这个两个峰的半高全宽判定包覆颗粒 SiC 层的密度是否低于工程设计规定值.

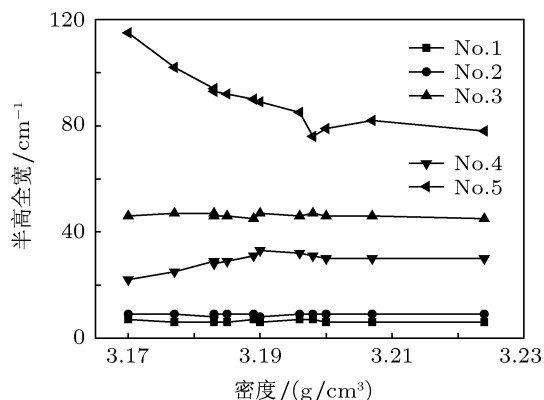


图 5 SiC 层各 Raman 峰的半高全宽随密度的变化关系

最后分析 Raman 强度随 SiC 密度的变化规律. 将 12 个样品的 5 个模式的 Raman 强度(已经过校正)进行对比 (No.1 峰的强度定为 100, 所有其他模式的峰强与 No.1 峰进行比值), 如图 6 所示. 从图 6 可以看出:

1) No.2 和 No.5 的峰强随着密度变化比较明显, 即对于多孔结构的变化比较敏感. 密度减小时二者的峰强较大, 即说明这两个峰的峰强随着微孔结构的增多而增大, 这是由于多孔结构造成的缺陷使声子散射强度发生变化导致的^[14].

2) 实验中所用的 Raman 光谱仪是背向散射型的, 因此严格来讲, TO 模式应该是禁止的^[15]. 而在图 6 中 TO 模 (No.1) 的强度较大, 这说明在包覆颗粒的 SiC 层中的确存在微孔结构的缺陷, 造成了禁止定则的破坏.

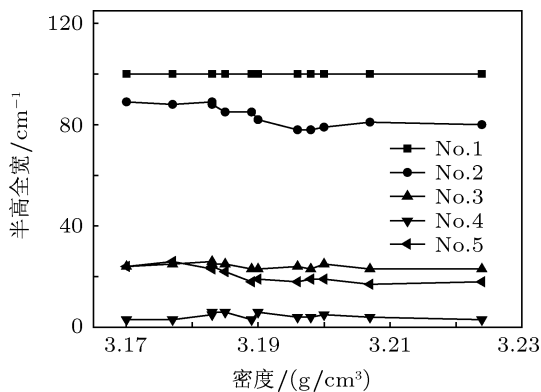


图 6 SiC 层各 Raman 峰强度随密度的变化关系

3.2 二维相关谱分析

近年来二维相关谱技术 (two dimensional correlation spectrum)^[16-18] 大大增强了谱图的识别能力. 通过对二维相关谱的研究, 可以明确某一物理参量变化时, 光谱的特定峰对于该参量变化的敏感程度. 本研究中, 我们主要关心的是密度变化在 Raman 光谱上的体现. 由于二级 Raman 峰较弱, 在此只分析两个一级峰 (No.1 和 No.2) 的同步、异步二维相关谱. 通过 2DShige 软件 (2Dshige (c) Shigeaki Morita, Kwansei-Gakuin University, 2004-2005), 我们可以得到包覆颗粒 SiC 层的二维同步、异步相关谱, 如图 7 所示.

从图 7 分析可知:

1) 图 7(a) 中, 两个主对角线上的自动峰的强度差别对比明显, 说明这两个峰的比值 (即相对强度) 对于 SiC 密度变化 (即多孔性) 是灵敏的, 即用两个峰的相对强度来判断 SiC 的密度变化是有效的; 非对角元素上的交叉峰为正, 则表示 No.1 和 No.2 模式对于密度变化引起的强度变化是一致的 (即同大同小), 但增长比例不同, No.1 的增长比例较 No.2 的大.

2) 图 7(b) 中, No.1 和 No.2 模式的互相关峰表明在密度变化时 No.2 将先于 No.1 发生强度上的变化, 因此 No.2 模式对于密度变化更加敏感. 此外, 在对角线两侧还出现了很小的交叉峰 (正负对称),

这是包含在主峰里面的二级声学模 $TA(L)+LA(L)$ 和 $TA(L)+LA(X)$, 这表明利用二维相关谱, 可以精细的分辨出在普通 Raman 光谱上得不到的峰信息不难看出, 这两个模式对于密度变化引起的峰强变化幅度是 $TA(L)+LA(L) > TA(L)+LA(X)$, 但由于它们的强度较弱, 不适用于用于密度变化的分析.

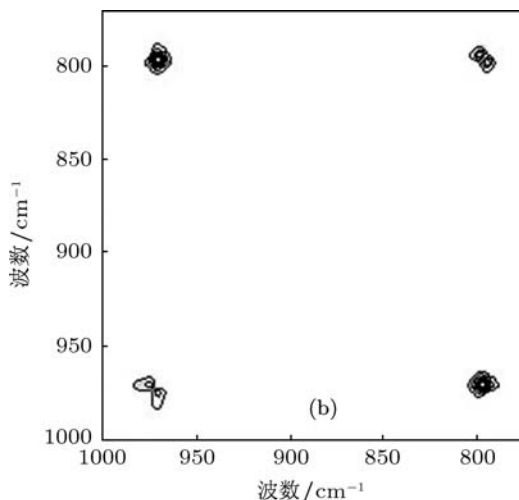
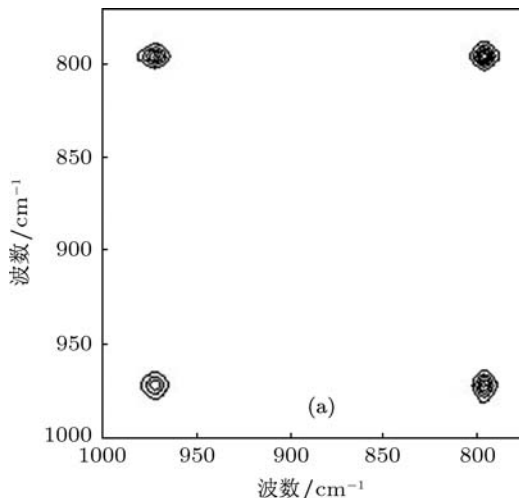


图 7 SiC 层 No.1, No.2 峰的二维同步、异步相关谱 (a) 同步; (b) 异步

4 结论

本文通过 Raman 光谱的方法, 对在不同温度下制备的 SiC 包覆层进行了光谱学分析. 研究表明, SiC 包覆层为 β -SiC, 无其他晶形的 SiC 存在. 通过研究 Raman 峰的位移、半高全宽和强度的变化与密度的关系, 断定其密度的变化主要是 SiC 包覆层内微孔的影响, 并给出了判断 SiC 层密度是否低于工程设计值的判据. 此外, 通过二维相关谱研究, 明确了一级峰对于密度变化的响应敏感性, 并论证了

利用 Raman 强度判断包覆颗粒 SiC 层密度的合理性. 对于球床高温气冷堆的燃料元件包覆颗粒而言, SiC 层的密度是考量其阻挡裂变产物释放的一个重要指标, 而利用 Raman 光谱的方法, 我们可以

准确的评估 SiC 层的品质, 从而为进一步优化高温气冷堆燃料元件包覆颗粒的 SiC 层的制备工艺提供依据.

-
- [1] Zhang Z, Yu S 2002 *Nucl. Eng. Des.* **218** 249
- [2] Ball S J, Morris R N 2008 ORNL/NRC/LTR-07
- [3] IAEA-TECDOC-978 1997 International Atomic Energy Agency
- [4] Wu Z X, Zhang Z Y 2004 *Advanced Nuclear Power System and High-temperature Gas-cooled Reactor* (First Edition) (Beijing: Tsinghua University Press) (in Chinese) [吴宗鑫, 张作义 2004 先进核能系统和高温气冷堆 (第 1 版) (北京: 清华大学出版社)]
- [5] Kissane M P 2009 *Nucl. Eng. Des.* **239** 3076
- [6] Fang C, Wu G Z 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 2345 (in Chinese) [房超, 吴国祯 2009 物理学报 **58** 2345]
- [7] Fang C, Sun L F 2011 *Chin. Phys. B* **20** 043301
- [8] Liu M, Liu B, Shao Y L, Fang C 2011 *At. Energ. Sci. Technol.*, accepted (in Chinese) [刘马林, 刘兵, 邵友林, 房超 2011 原子能科学技术, 已接受]
- [9] Feng Z C 2004 *SiC Power Materials: Devices and Applications* (Berlin: Springer)
- [10] Rohmfeld S, Hundhansen M, Ley L 1998 *Phys. Rev. B* **58** 9858
- [11] Nakashima S, Harima H 1997 *Phys. Stat. Sol. (a)* **162** 5
- [12] Lysenko V, Barbier D, Champagnon B 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2366
- [13] Hélyary D, Bourrat X, Dugne O, Maveyraud G, Pérez M 2004 *Proceedings of 2nd International Topical Meeting on HTR Technology*
- [14] Windl W, Karch K, Pavone P 1994 *Phys. Rev. B* **49** 8764
- [15] Yan Y, Huang F M, Zhang S L, Zhu B F, Shang E Y, Fan S S 2011 *Chinese Journal of Semiconductors* **22** 726 (in Chinese) [阎研, 黄福敏, 张树霖, 朱邦芬, 尚尔轶, 范守善 2011 半导体学报 **22** 726]
- [16] Noda I, Dowrey A E, Marcott C 1988 *Appl. Spectrosc.* **42** 203
- [17] Noda I 1989 *J. Amer. Chem. Soc.* **111** 8116
- [18] Noda I 1990 *Appl. Spectrosc.* **44** 550

The study of the Raman spectra of SiC layers in TRISO particles*

Fang Chao[†] Liu Ma-Lin

(*Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 14 August 2011; revised manuscript received 5 September 2011)

Abstract

The Raman spectra of the SiC layers in TRISO particles of fuel elements of HTGRs are studied. Through the analysis of the Raman shifts, the FWHM and intensities, the crystal phases, the residual stress and densities of SiC layers and corresponding spectroscopic features are clarified. The study of the 2D correlation spectrum of first order Raman scattering of SiC layer shows that the LO mode is much more sensitive than the TO mode to the change of density of SiC layer. All these conclusions are significant for synthesising TRISO particles and fuel elements of HTGRs and estimating their qualities.

Keywords: HTGR, TRISO particle, SiC, Raman spectrum

PACS: 78.30.-j, 63.20.-e, 96.15.Pf

* Project supported by the National S&T Major Project (Grant No. ZX06901), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11104156).

[†] E-mail: fangchao@tsinghua.edu.cn