

贮氢金属中氢同位素的离子束分析方法评估

丁伟¹, 施立群², 龙兴贵¹

(1. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 复旦大学 现代物理研究所, 上海 200433)

摘要: 文章介绍用离子束方法分析贮氢金属中氢同位素含量与分布的实验条件与设计, 并分析各自的优、缺点。通过实验测量与分析表明, 用离子束分析方法可获得氢同位素含量与分布的丰富信息和精确数值。用 6.0 MeV 的 O 离子束进行 ERD 分析的优点是截面为卢瑟福截面, 所用的 Mylar 膜薄, 能使 H、D、T 明显分开, 测量精确, 缺点则是对样品制备要求高, 分析深度小; 用 7.4 MeV 的 ⁴He 离子束进行 ERD 分析能得到 H、D、T 的分布信息, 对 Ti 的分析深度可达到 3.0 μm, 缺点则是三者的谱图相互重叠, 模拟解谱的误差较大; 用 3.0 MeV 的质子进行 PBS 分析, 只能获得 D、T 的分布信息, 但分析深度更深。

关键词: 离子束分析; 贮氢金属; 氢同位素; 含量与分布

中图分类号: TL8

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2006)S0-0146-06

Assessment for Ion Beam Analysis Methods About Hydrogen Isotope in Hydrogen Stored Metal

DING Wei¹, SHI Li-qun², LONG Xing-gui¹

(1. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics,
P. O. Box 919-202, Mianyang 621900, China;

2. Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: In this paper, experimental arrangements of measuring hydrogen isotope concentration and distribution in metal hydride with ion beam analysis methods were reported, and the advantage and disadvantage of different methods were analyzed too. Experiment results show that it can get abundant information and accurate value by these ways. It can get an accurate value since it's the Rutherford cross-section, and the Mylar film used in the experiment is thin enough for H, D and T distinguishing each other while using ERD analysis method with 6.0 MeV O ion beam to proceed this work, but the disadvantage of this method is that the sample preparing is more difficult, and the analysis depth is lower. It could get the distribution information of H, D and T and the analysis depth is about 3.0 μm while using ERD analysis method with 7.4 MeV ⁴He ion beam, but the disadvantage is that the spectra of H, D and T overlap each other, which makes a big error in simulated calculation. If using PBS method with 3.0 MeV

proton, the analysis depth is deeper, but it couldn't get the H distribution information.

Key words: ion beam analysis; metal hydride; hydrogen isotope; concentration and distribution

贮氢金属的氢化物中氢密度高,贮存方便,通过减压或加热可使氢很容易地释放出来,并能可逆地回收氢,是一种安全、可靠和方便的贮氢材料。随着与聚变能相关的研究不断深入,氢同位素在贮氢金属中的含量与分布等研究成为相关课题的一个重要方向。

国内外研究者均广泛采用离子束分析方法研究贮氢金属材料中氢同位素含量与分布,通常是采用轻离子弹性反冲(ERD)方法,即通过一定方向获取的 ERD 能谱分析相关信息,也有用卢瑟福背散射(RBS)和核反应(NRA)分析方法进行类似研究的,但多作为辅助手段以获得更多的信息。如王运来、宋世战用 ERD 法分析了 Ti 膜中 H 和 D 的深度分布^[1],所用入射粒子为 4.5 MeV 和 4.2 MeV 的 ^4He 离子,其分析深度为 1.0~1.2 μm ,深度分辨率约为 200 nm;J. A. Sawicki 用 ERD 和 NRA 两种方法分析了聚变发生器壁材料 Ti、石墨和 LiAlO_2 中的 T 深度分布^[2],材料中的 T 通过注入法获得,ERD 分析采用 ^4He 离子束,NRA 分析则采用了 $\text{T}(\text{D},\alpha)\text{n}$ 反应,二者的分析灵敏度均达到 10^{15} cm^{-2} ;L. Wielunski 等用 4~6 MeV 的 ^4He 离子束分析了薄膜样品中 H、D 的分布^[3],并证明了用这方法测量薄膜中氢同位素的原子比浓度可达到 1×10^{-6} ,甚至更低;B. Tsuchiya 等用 ERD 方法分析了氢化钛中的 H 元素^[4],其中,入射 $^4\text{He}^{2+}$ 离子能量为 2.8 MeV,分析深度约为 350 nm,测量精度约为 5%。该文还用中子辐照成像(NRG)技术作了对比分析;Ryoya Ishigami 等用 15 MeV 的 ^4He 离子束的 ERD 方法分析了 Ti 中的 D^[5],其样品与入射离子垂直,分析深度达到了 70 μm ;T. Calligaro 等用 3 MeV 的 ^4He 离子微束分析了样品中的 H 和 D^[6],其显著特点是,出射粒子的测量在 0.1 MPa ^4He 的气体室中而不是在真空室中进行,因此,散射 ^4He 离子被气体室内的 ^4He 气体所屏蔽,不再需要另外的吸收膜,与传统的真空 ERD 分析方法相比较,其结果毫不逊色;J. F. Browning 等^[7,8] 用 9.0~11.4 MeV 的

^4He 离子束分析了钨膜中的 H、D、T,最初分析精度约为 7.3%^[7],后经一系列校正措施,如减少探测器的立体角误差、采用旋转装置更精确地测量入射束流等,使测量精度达到了 3.2%^[8]。

非离子束分析方法从事类似研究的文献则很少,仅 1 篇文献报导用负的 SIMS 方法分析 TiD_x 中的 D 深度^[9]。该文献中所用 Ti 膜厚度约数 μm ,用精密凹痕研磨机将样品抛磨成微细的球冠,然后用 SIMS 的离子束沿斜壁逐点扫描进行取谱分析。用负的 SIMS 方法进行分析,排除了 H_2^+ 对 D^+ 的干扰,其深度分辨率约为 0.06 μm 。此方法的缺点是对样品具有破坏性,而且制样困难。

因此,采用离子束分析方法有更多的优点:制样简单、分析无损,测量精度、灵敏度及分辨均能达到很高的水平。

1 实验方法设计

ERD 方法对各种材料的分析深度与入射粒子的能量及其在材料中的能损率相关。在同样入射能量下,能损率越小,则粒子在靶材料中穿透深度越大,分析深度越深。根据 Bethe-Bloch 公式,粒子在靶物质中的电子能损率正比于 $Z_1^2 Z_2$,其中, Z_1 、 Z_2 分别为入射粒子与靶元素的电荷数。因此,束流能量越大、入射粒子与靶材元素电荷数越小,分析深度就越深。对固定的靶材而言,要达到更深的分析深度,就必须尽量用较少电荷数的入射粒子和更高的入射能量,所以,选择 ^4He 离子束进行分析可以获得最大的分析深度。如前文介绍的文献中,15 MeV 的 ^4He 离子束对 Ti 的分析深度(束流与样品垂直)达到 70 μm ^[5],11.4 MeV 的 ^4He 离子束对 Er 的分析深度(束流与样品夹角 15°)达到 5 μm ^[7]。

本实验选用 Ti 的氢化物作为分析用靶。Ti 的原子序数相对 Zr、Er 而言小很多,且其价格低廉,易获取,吸氢工艺简单且安全、稳定,是应用十分广泛的一种贮氢金属材料。研究思路是将 Ti 制备成膜,在一定比例的 H、D、T 气氛

中饱和和吸气,然后用 ERD 方法和质子背散射 (PBS)方法分析 Ti 膜中的氢同位素含量与分布。对于较厚的样品,ERD 测量采用 7.4 MeV 的 ^4He 离子束,在 30° 方向上获取其反冲能谱。测量中遇到的问题是,3.0 MeV 以后的截面没有相关的文献报导,需通过实验测量获得;对于厚度 $<100\text{ nm}$ 的较薄样品则可用 6.0 MeV 的 O 离子进行 ERD 测量,其好处是碰撞截面为卢瑟福截面,可直接通过计算获得。在 PBS 方法中用 3.0 MeV 的质子轰击靶材,在 165° 方向上获取其背散射能谱。由于质子对 H 的散射角不超过 90° ^[9],因此,PBS 能谱中不包含 H 的分布信息,只能分析靶中的 D 和 T,但这也使 HD 样品和 HT 样品的 PBS 能谱与 D 样品和 T 样品的能谱更具可比性。

离子束分析在复旦大学现代物理研究所的加速器(NEC 9SDH-2 $2\times 3\text{ MV}$ tandem accelerator)上进行。其中,ERD 分析的工作原理如图 1 所示。在 30° 方向上探测反冲粒子,对于 7.4 MeV 的入射 ^4He 离子束,屏蔽散射离子的 Mylar 膜厚可设置为 $38\ \mu\text{m}$;而对于 6.0 MeV 的入射 O 离子,屏蔽散射离子的 Mylar 膜厚为 $10\ \mu\text{m}$ 即可。另外,在束流 165° 方向上同时收集入射离子的背散射(RBS)能谱,以归一束流剂量。PBS 分析的仪器安排与之类似,不同在于样品置放与束流垂直,只收集 165° 方向上的散射质子能谱。

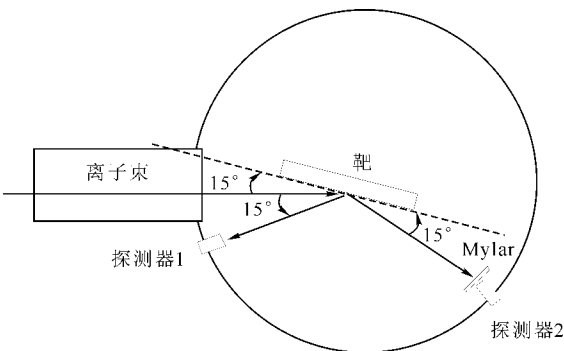


图 1 ERD 分析的实验装置示意图

Fig. 1 Experimental arrangement for ERD analysis

2 测试结果

2.1 O 离子束对薄样品的 ERD 测试

最初制备的样品是在 Mo 底衬上镀一层厚

约 100 nm 的 Ti,经饱和吸氢(同位素)后,用 8.5 MeV 的 O^{4+} 离子对其进行 ERD 分析,结果发现其 ERD 能谱中氢同位素能很好分开,但同时获得的 RBS 谱的分辨率极低(图 2),无法算出入射离子剂量,因此,不能进行定量测量。

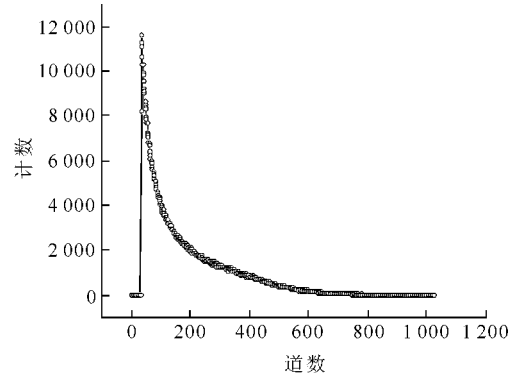


图 2 8.5 MeV 的 O 离子对 Ti-Mo 样品斜放 15° 的 RBS 谱

Fig. 2 RBS spectrum for 8.5 MeV O ion to Ti-Mo sample inclined for 15°

在总结这次实验的基础上得出了以下几点经验。

- 1) 用 O 离子做 ERD 分析时对样品表面的光洁度要求非常高,因此,底衬必须非常光亮;
- 2) 底衬物质的原子序数应小于膜材的原子序数;
- 3) 膜厚应小于 100 nm,最好在 50 nm 以下。

因此,在第二次样品制备时,选用石英作为底衬,它满足第 1、2 两条要求,并用离子溅射方法制备了约 50 nm 的 Ti 膜。为防止 Ti 膜氧化,其上又加镀一层保护 Ni 膜,厚约 15 nm。采用离子溅射方法镀的膜与底衬结合紧密,膜厚易控制,制备的样品很好地满足了测量要求。随后用 6.0 MeV 的 O^{4+} 对其中的 D 靶和 DT 靶进行了 ERD 分析,从其 RBS 谱(图 3)中可以看到,其分辨率明显提高,可以实现束流的定量测量。但两样品的 RBS 谱表面分辨率差异很大,这反映出其表面平整度和 Ti、Ni 相互扩散的差异,这进一步说明,此方法对样品制备要求极高,且样品的表面状况对测量的精度影响极大。

图 4 所示为样品的 ERD 能谱。从谱中可以看到,样品表面均有 H 存在,这说明样品制

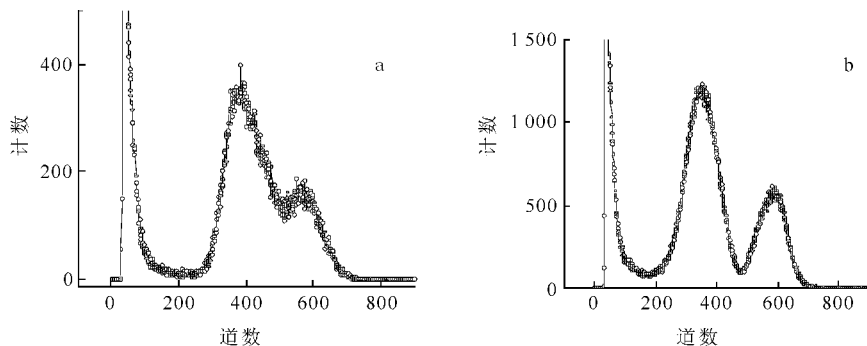


图3 6.0 MeV的O离子对样品的RBS谱

Fig. 3 RBS spectra of 6.0 MeV O ion on different samples

a——D样品;b——DT样品

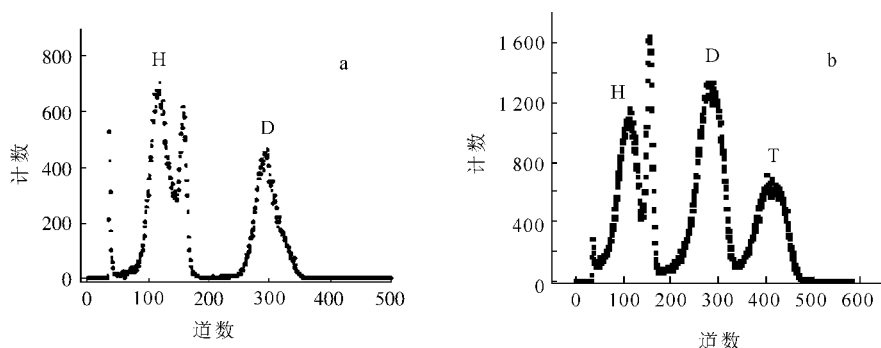


图4 6.0 MeV的O离子对各靶的ERD谱

Fig. 4 ERD spectra of 6.0 MeV O ion on different samples

a——D样品;b——DT样品

备过程中不可能排除H的影响,另外,H、D、T均清晰地分开,因此,膜中的H、D、T均能精确地计算。依据这些能谱对两个样品的D、T含量进行定量计算,其误差小于7%,较好地满足了测量要求。

2.2 ^4He 离子束对较厚样品的 ERD 测试

用4~7 MeV的 ^4He 离子束对上述D样品和DT样品进行了ERD分析,发现其同时获得的RBS能谱分辨率比用O离子时高很多,两样品之间的差异不大,说明轻的粒子对样品制备要求更为宽松,这也是 ^4He 离子束分析的一大优势。

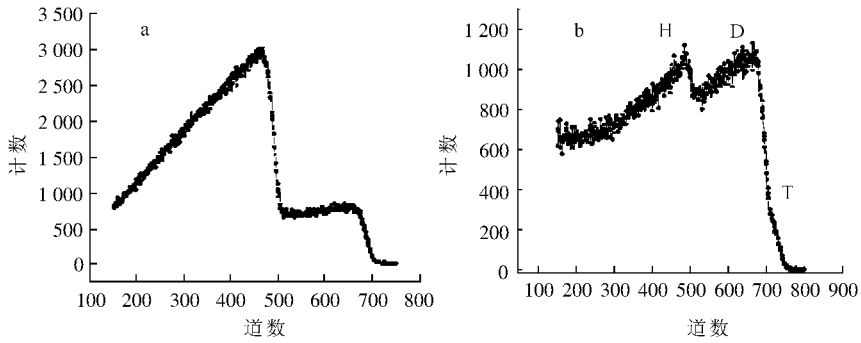
用7.4 MeV的 ^4He 离子束对膜厚为3~5 μm 的HD靶和DT靶进行了ERD分析,两样品均为Mo底衬上镀Ti后吸氢同位素饱和而成,图5所示为获得的ERD能谱。从谱中可以看到,D、T的ERD谱重叠严重,几乎无法区分,而H和D的表面谱约有200道的谱分开,

用Alegria程序对这200道谱进行解谱,可得到膜内约1.7 μm 的深度分布,对H、D进行拟合解谱分析,则能得到膜内约3 μm 的深度分布,结果分别示于图6和7。

对于DT样品,其表面还有H存在,这对D、T定量分析的影响十分显著,故只能解谱500道以后的能谱,结果示于图8。由于其中D、T的能谱过于靠近,其解谱误差较大。通常,国外的类似研究^[5,7]中使用 ΔE -E探测器,将ERD能谱中的H、D、T区分开来,这样不仅可避免解谱误差,也能排除表面H的影响,达到更深的分析深度。

2.3 较厚样品的 PBS 分析

用3.0 MeV的质子对HD-Ti和D-Ti进行了质子背散射分析。从PBS能谱(图9)中可以看到,质子从D上散射出来的能谱叠加在从Mo中散射出来的能谱上,扣除Mo的本底峰后得到的D的模拟谱图示于图10,从图10可

图5 7.4 MeV的 ^4He 离子对各样品的ERD能谱Fig. 5 ERD spectra for 7.4 MeV ^4He ion to different samples

a——HD样品;b——DT样品

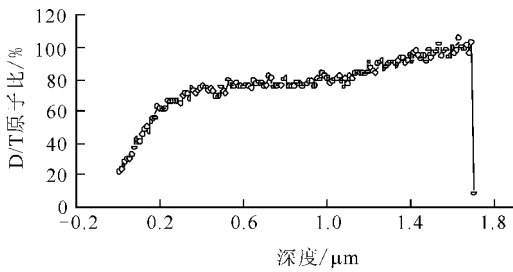


图6 D在HD靶中随深度的分布

Fig. 6 D depth distribution in HD sample

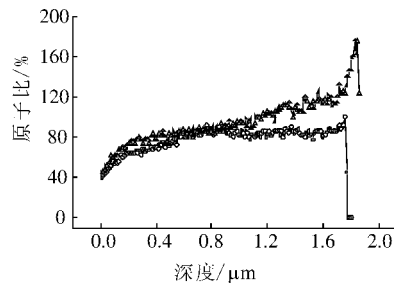


图8 DT样品中D、T的拟合深度分布

Fig. 8 Simulated depth distribution of D and T in DT sample

○——D;▲——T

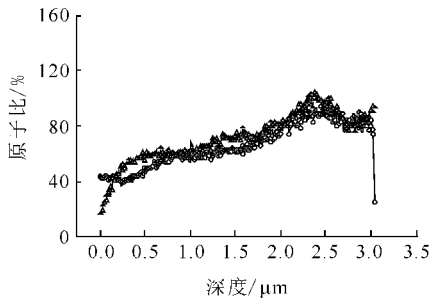


图7 HD靶中H、D的拟合深度分布

Fig. 7 Simulated depth distribution of H and D in HD sample

○——H;▲——D

以计算出两个样品中D的分布。由于此条件下质子对D的碰撞截面已偏离了卢瑟福截面,所以,其解谱需通过实验测量截面数据,但从谱中可定性地看出,两个样品中D的分布趋势是一致的,这同图9中反映的分布趋势是吻合的。

3 结论

从前面的分析中可以得知,用离子束方法

分析贮氢金属中的氢同位素含量与分布是可行的,可获得丰富的信息和精确的数值。针对不同的情况可以选择适当的实验条件,同时也存在不同的优缺点。

当样品较薄($<100\text{ nm}$)时,可用6.0 MeV的O离子束进行ERD分析,其优点是截面为卢瑟福截面,所用的Mylar膜薄,H、D、T的能谱分得较开,测量精确,缺点则是对样品制备要求高;当样品较厚时,可用高能的 ^4He 离子束进行ERD分析,或用高能质子进行PBS分析,前者能得到H、D、T的分布信息,但三者的谱图相互重叠,模拟解谱的误差较大,如果有粒子鉴别技术,如 ΔE -E探测器,则可克服此缺点。

7.4 MeV的 ^4He 离子束对Ti的分析深度可达到 $3\ \mu\text{m}$,3.0 MeV的质子的分析深度更深,但只能获得D、T的分布信息。

另外,文献中给出的截面数据十分有限,在进行定量分析时,需通过实验测量截面数据,使

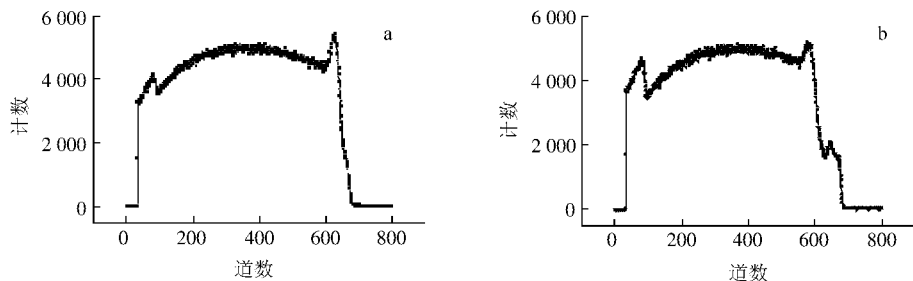


图9 3.0 MeV的质子对各样品在165°方向上的PBS能谱
Fig. 9 PBS spectra for 3.0 MeV proton to HD-Ti sample at 165°
a——HD样品;b——D样品

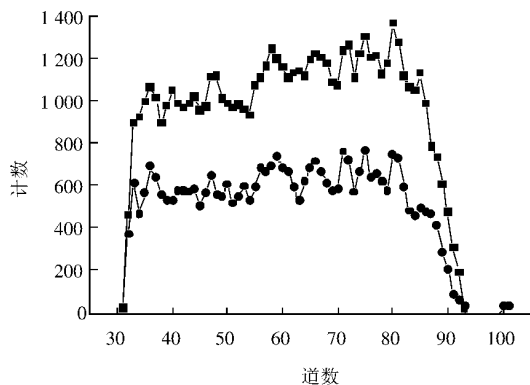


图10 HD-Ti和D-Ti样品的D模拟PBS能谱
Fig. 10 Simulated PBS spectra
for HD-Ti sample and D-Ti sample
■——D样品;●——HD样品

工作量大为增加。

复旦大学现代物理研究所加速器组的全体同志为本实验开展提供了良好的条件,在此表示衷心的感谢。

参考文献:

[1] 王运来,宋世战. 采用弹性反冲分析法同时测量薄膜中氢和氘的深度分布[J]. 核技术,1997,20(10):611-614.
WANG Yunlai, SONG Shizhan. Depth profiling of hydrogen and deuterium in films by ERDA [J]. Nuclear Techniques, 1997, 20(10): 611-614 (in Chinese).
[2] SAWICKI J A. Tritium implantation and depth profiling in fusion related material[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1987, B23: 521-526.
[3] WIELUNSKI L, BENENSON R, HORN K, et al. High sensitivity hydrogen analysis using elas-

tic recoil[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1986, B15: 469-474.
[4] TSUCHYA B, TESHIGAWARA M. Hydrogen analyses of titanium hydride by ERD and NRG methods[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2002, B190: 699-703.
[5] ISHIGAMI R, ITO Y, YASUDA K, et al. Transmission ERDA measurement of deuterium in titanium with thickness $\sim 70 \mu\text{m}$ using 15 MeV ^4He beams[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2002, B194: 257-268.
[6] CALLIGARO T, CASTAING J, DRAN J C, et al. ERDA with an external helium ion microbeam: Advantages and potential applications[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2001, B181: 180-185.
[7] BROWNING J F, LANGLEY R A, DOYLE B L, et al. High accuracy, high energy He-ERD analysis of H, D and T[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2000, B161-163: 211-215.
[8] BROWNING J F, BANKS J C, WAMPLER W R, et al. Cross-sections for the elastic recoil of hydrogen isotopes for high energy helium ions [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2004, B219-220: 317-322.
[9] 李宏发,翟国良. SIMS对氘靶膜中氘的分布研究[J]. 原子能科学技术,1996,30(1):65-68.
LI Hongfa, ZHAI Guoliang. Study on deuterium distribution in deuterium-titanium target by SIMS [J]. Atomic Energy Science and Technology, 1996, 30(1): 65-68(in Chinese).
[10] 赵国庆,任焯刚. 核分析技术[M]. 北京:原子能出版社,1989.