

# 磁控溅射沉积含 He 纳米晶钛膜制备

宋应民<sup>1</sup>, 罗顺忠<sup>2</sup>, 龙兴贵<sup>2</sup>, 彭述明<sup>2</sup>, 安竹<sup>1</sup>, 刘宁<sup>1</sup>, 庞洪超<sup>1</sup>,  
段艳敏<sup>1</sup>, 吴兴春<sup>2</sup>, 杨本福<sup>2</sup>, 郑思孝<sup>1</sup>

(1. 四川大学 原子核科学技术研究所, 四川 成都 610064;  
2. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:**采用直流磁控溅射方法,通过分别改变衬底温度及 He 分压来制备不同氦含量的钛膜。利用 PBS、XRD、TEM 及 AFM 分别对钛膜中的 He 含量、平均晶粒尺寸及膜的表面形貌进行分析。结果表明:在不同温度范围内,温度变化对所制备钛膜中 He 含量的影响明显不同;He 含量与晶粒尺寸直接相关,氦原子进入钛膜后,抑制了晶粒的长大;随着钛膜中 He 与 Ti 的原子个数比由 1.0% 增加到 11.9%,TEM 测得的平均晶粒尺寸由约 35 nm 减小到约 4 nm;选择合适的 He 分压,能够制备出 He 含量较高的氦钛膜。  
**关键词:**磁控溅射;氦含量;氦钛膜;平均晶粒尺寸

中图分类号:O484.4 文献标识码:A 文章编号:1000-6931(2007)06-0644-04

## Preparation of Helium-Charged Nanocrystalline Titanium Films Deposited by Magnetron Sputtering

SONG Ying-min<sup>1</sup>, LUO Shun-zhong<sup>2</sup>, LONG Xing-gui<sup>2</sup>, PENG Shu-ming<sup>2</sup>, AN Zhu<sup>1</sup>, LIU Ning<sup>1</sup>,  
PANG Hong-chao<sup>1</sup>, DUAN Yan-min<sup>1</sup>, WU Xing-chun<sup>2</sup>, YANG Ben-fu<sup>2</sup>, ZHENG Si-xiao<sup>1</sup>

(1. *Institute of Nuclear Science, Sichuan University, Chengdu 610064, China;*

2. *Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

**Abstract:** Using direct current-magnetron sputtering, He-Ti films with different He contents were prepared with various substrate temperatures and the helium contents in sputter gas. The helium content in Ti films, the average crystal sizes and the surface character of Ti films were analyzed by PBS, XRD, TEM and AFM. The effect of temperature on the He content in Ti films is related to the temperature scope. The He content is directly related to average crystal size and the crystal size is restricted when helium charges into the Ti films. The average crystal size decreases from about 35 nm to about 4 nm when the He/Ti atoms ratio in Ti films increases from 1.0% to 11.9%. The He-Ti films with higher He content can be prepared by choosing the appropriate helium content in sputter gas.

**Key words:** magnetron sputtering; helium content; He-Ti film; average crystal size

纯钛金属是迄今发现的吸氢密度最高的材料,常作为氚靶材料使用。金属氚化物中的氚衰变生成 $^3\text{He}$ 。 $^3\text{He}$ 原子占据金属氚化物的间隙位置,室温下, $^3\text{He}$ 原子是可迁移的,易在相邻 $^3\text{He}$ 原子引起的局部位置膨胀成团。当 $^3\text{He}$ 原子团膨胀达到临界尺寸后,金属原子被挤出所占位置成为自间隙原子,形成稳定的泡粒<sup>[1-2]</sup>。由于不断有 $^3\text{He}$ 生成,泡粒不断生成,形成密集的泡阵列。当已集中的 $^3\text{He}$ 浓度达到某一临界值后,泡间的金属带断裂, $^3\text{He}$ 加速释放。为探明这一演变过程,提供有关预警信息,便捷高效地向材料中引入 He 是开展这项工作的首要问题。

往金属中引入 He 的途径有离子注入、自然氚衰变等。离子注入方法引入的 He 在材料中分布不均匀,注入过程对晶体结构损伤较大,且很难区分出离子轰击产生的辐照损伤和 He 积累引起的晶格损伤<sup>[3]</sup>。自然氚衰变法引入的 He 虽不会产生晶体离位损伤,但 T 的半衰期长(约 12.3 a),要产生足够多的 He,样品须存放数月甚至数年,使得实验周期太长。为模拟氚靶中氚衰变产生的 He 扩散及成泡行为,本工作研究采用一种简单、高效的磁控溅射方法,获得低损伤甚至无损伤的纳米钛膜<sup>[4-7]</sup>。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

采用直流磁控溅射方法,在 He、Ar 气压比  $p_{\text{He}}/p_{\text{Ar}}=4、6、9$  的混合气体工作气氛中将 Ti 溅射沉积在  $\phi 18$  mm 的 Mo 基片上。所用的 Ti 靶纯度为 99.99%,直径 65 mm,厚 7 mm,溅射过程中靶与基片间的距离为 55 mm。基片用酒精、超声波清洗,并在沉积前先将基片高温除气,再用离子束对基片进行清洗。本底真空度为  $2 \times 10^{-4}$  Pa,溅射气体 He 和 Ar 的纯度皆为 99.99%。在沉积过程中,Ar 的分气压保持为 0.1 Pa,溅射弧流为 400 mA。

### 1.2 样品测量与分析

离子束分析在 2.5 MeV 质子静电加速器上进行。用增强质子背散射(EPBS)测量氦的含量及其分布。2.0 MeV 质子垂直于样品表

面入射,出射角为  $20^\circ$ ,散射角为  $160^\circ$ 。沉积膜的晶粒尺度与结构用 D/max-rA 旋转阳极 X 射线衍射仪分析,所用 X 射线源为  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15418$  nm,衍射采用  $2\theta$  模式,掠射角固定为  $2^\circ$ ,步长  $0.02^\circ$ ,每步 6 s。同时用 AFM 和 TEM 观察膜的形貌和平均晶粒尺寸,所用仪器分别为日本精工 SPA400 原子力显微镜和日本电子的 JEM-100CX II 透射电子显微镜。

## 2 实验结果与分析

图 1 所示为沉积温度(衬底温度)与膜中 He 含量及平均晶粒尺寸间的关系。Ti 膜样品制备参数为:  $p_{\text{He}}/p_{\text{Ar}}=9$ ,负偏压 60 V,弧压 280 V,弧流 400 mA。在  $49 \sim 350$   $^\circ\text{C}$  范围内,膜中 He、Ti 原子个数比由 11.9% 降至 1.0%,平均晶粒尺寸由约 4 nm 升至约 35 nm。由图 1 可知:在较低温度区间内,随沉积温度的增加,He 含量有所减少,但减少不明显,超过一定温度后,钛膜中的 He 含量明显减少。这主要归因于以下两方面:直流磁控溅射法对 He 的引入是一低能注入过程,将有一部分 He 进入样品的缺陷结构<sup>[1,8]</sup>,例如,空位、位错和晶界处,随着温度升高,这些部位的 He 将被释放出;该工艺引入的大部分 He 未被缺陷捕陷,处于沉积层之间,或仅被膜表面吸附,随着温度升高,这部分 He 更易释放出。350  $^\circ\text{C}$  时,样品中的 He 含量低,表明 He 释放过程已占主导。氦的渗入有明显抑制晶粒生长的趋势,被缺陷捕陷的 He 阻碍了晶界的迁移,抑制了晶粒的长大。所以,随钛膜中的 He 含量增加,晶粒度随之变小<sup>[9-10]</sup>。

图 2 所示为  $p_{\text{He}}/p_{\text{Ar}}=9$ ,温度分别为 200 和 350  $^\circ\text{C}$  下制备的 He-Ti 膜的 TEM 图。由该图直接测得两种温度下所得氦钛膜的平均晶粒尺寸分别约为 10 和 35 nm。

对于给定的靶原子 Ti,入射粒子 He 和 Ar 的背散射能量分别为入射能量的 0.715 和 0.008。所以,氦原子有足够的能量穿过等离子区,轰击不断生长的钛膜,并被捕陷在膜层内,而反射出的氦原子因其能量低,易被离子或残余气体分子散射,较难沉积到基片上。

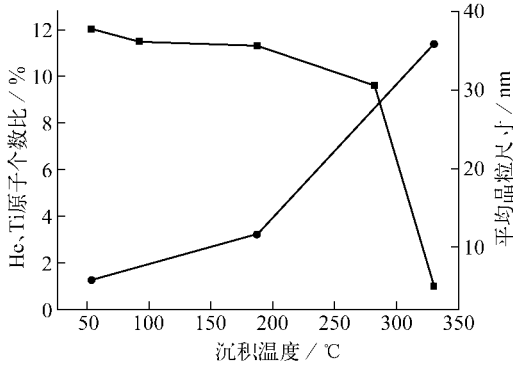


图1 He 含量及平均晶粒尺寸与沉积温度的关系

Fig. 1 Deposited temperature vs. trapped helium concentration and average crystal size

■——He, Ti 原子个数比; ●——平均晶粒尺寸

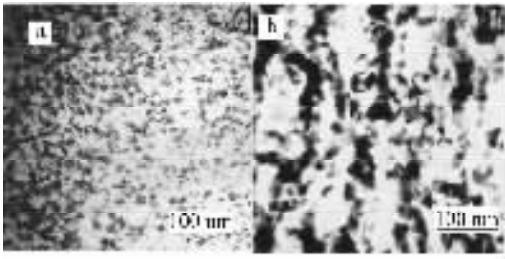


图2 不同温度下制备的 He-Ti 膜的 TEM 图

Fig. 2 TEM diffraction patterns of He-Ti films prepared at different deposited temperatures

a——200 °C; b——350 °C

图3 所示为上述不同温度下含氦钛膜样品的 X 射线衍射图谱。随着温度升高,衍射峰变得尖锐,峰值强度增加,表明晶粒尺寸逐渐增大。这一变化趋势与不同温度升高下的晶粒尺寸增大趋势相一致。

图4 所示为  $p_{\text{He}}/p_{\text{Ar}}=9$ , 温度分别为 200 和 350 °C 下制备的样品的 AFM 图。膜表面相对平整,且形成细小的球形团簇结构。团簇结构的尺寸随衬底温度升高而增大(a 图所示的样品的团簇结构尺寸约为 90 nm, b 图约 340 nm)。可以认为,这些团簇是由若干晶粒组成的。

图5 所示为 He/Ar 分压比与 He-Ti 膜中 He 含量的关系。该膜制备参数为:Ar 分压为 0.1 Pa; 负偏压为 60 V; 弧压保持在 280~290 V 之间; 弧流固定为 400 mA; 沉积时间为 90 min。由图5 可知,选择适当的 He 分压,能够制备出较高 He 含量的氦钛膜,在本实验条

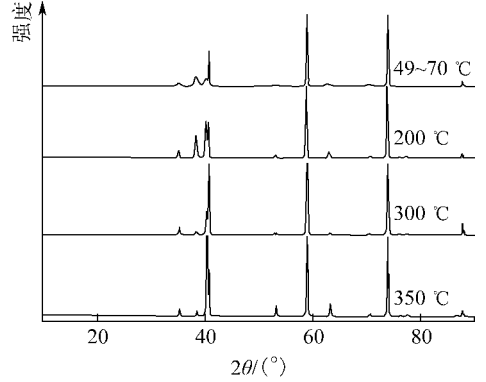


图3 不同温度下含氦钛膜样品 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD patterns of He-Ti films prepared at different deposited temperatures

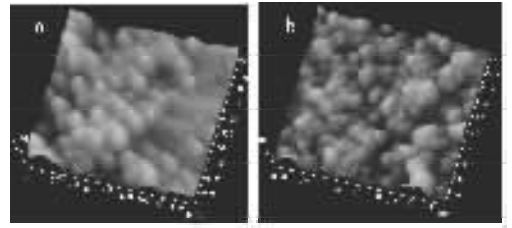


图4 不同温度下制备的 He-Ti 膜的 AFM 图

Fig. 4 AFM micrographs of He-Ti films prepared at different deposited temperatures

a——200 °C; b——350 °C

件下,  $p_{\text{He}}/p_{\text{Ar}}=6$  时制备的氦钛膜中的 He 含量最高。

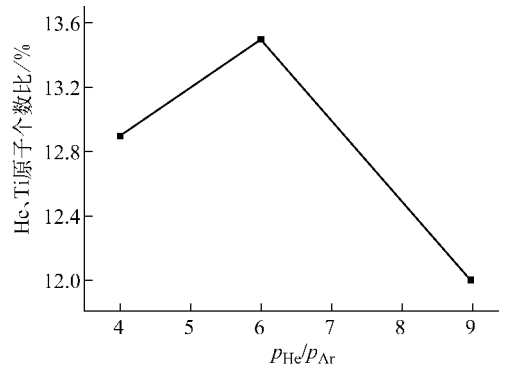


图5 不同 He/Ar 分压比下制备的氦钛膜中的 He 含量

Fig. 5 Helium contents in He-Ti films prepared at various  $p_{\text{He}}/p_{\text{Ar}}$

表1 列出了不同  $p_{\text{He}}/p_{\text{Ar}}$  及不同温度区间内膜材的厚度。随着 He 分压升高,膜厚度降低。这是因为钛膜的沉积速率受 Ar 离子流控

制,但降低沉积速率可增大 He 的引入量。沉积速率低,衬底温升也低,较低的衬底温度有利于获得较高的 He 含量(图 1)。另一方面,随着 He 分压提高,被溅射原子与 He 原子碰撞几率增加,这使得更多的 He 原子获得能量,有利于 He 的引入。但 He 流量达到一定值后,He 的引入量将达到饱和。这是因为,放电气体密度增加,从溅射靶背散射的 He 原子向衬底运动中被碰撞散射的几率随之增加。所以,选择合适的 He 分压方能向钛膜中引入更多的 He。本实验在  $p_{\text{He}}/p_{\text{Ar}}=6$  下制备出 He 含量较高的含氦钛膜。

表 1 不同  $p_{\text{He}}/p_{\text{Ar}}$  下的沉积温度及样品厚度

Table 1  $p_{\text{He}}/p_{\text{Ar}}$  vs. substrate temperature and thickness of Ti films

$p_{\text{He}}/p_{\text{Ar}}$	沉积温度/°C	样品厚度/ $\mu\text{m}$
4	48~91	3.721
6	50~84	3.483
9	49~70	3.287

### 3 结论

1) 改变沉积温度可制备不同 He 含量的含氦钛膜。衬底温度升高,钛膜中的 He 含量减少,晶粒尺度增大,且在较高的温度区域下,温度变化对钛膜中的 He 含量及晶粒尺寸的影响明显增大。氦的渗入有明显抑制晶粒长大的趋势。

2) 保持 Ar 分压不变、改变溅射气体中的 He 分压,可制备出不同 He 含量的含氦钛膜;选择合适 He 分压,能得到较高的含 He 钛膜。

#### 参考文献:

[1] 王佩旋,宋家树. 材料中的氦及氘渗透[M]. 北京:国防工业出版社,2002:1-21.  
 [2] SCHOBER T, FARRWLL K. Helium bubbles in  $\alpha$ -Ti and Ti tritide arising from tritium decay: A TEM study[J]. J Nucl Matter, 1989, 168: 171-177.  
 [3] 郑华,刘实,于洪波,等. 磁控溅射法制备含氦钛

膜及膜中氦的热解吸研究[J]. 原子能科学技术, 2005, 39(增刊):88-93.  
 ZHENG Hua, LIU Shi, YU Hongbo, et al. Preparation of Ti alloy films containing He by magnetron sputtering method and thermodesorption research for He in the films[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2005, 39 (Suppl.):88-93(in Chinese).  
 [4] THAORSEN P A, BILDE-SORENSENJ B. Bubble formation at grain boundaries in helium implanted copper[J]. Scripta Materialia, 2004, 51(6):557-560.  
 [5] KAZUNORI M, RYUICHIRO S. Mechanism map for nucleation and growth of helium bubbles metal[J]. J Nucl Mater, 2006, 353(3):52-65.  
 [6] GAO Z, GAO Y Z. Effects of helium ion implantation on the structure of nano-phase and coarse-gran titanium films[J]. Nano Structured Materials, 1999, 11(7):867-872.  
 [7] 郑思孝,罗顺忠,刘仲阳,等. 纳米晶钛膜中氦注入的保持计量[J]. 物理学报, 2004, 53(2):555-560.  
 ZHENG Sixiao, LUO Shunzhong, LIU Zhongyang, et al. Preservation dose of helium-implanted in nanocrystal titanium films [J]. Acta Physica Sinica, 2004, 53 (2): 555-560 (in Chinese).  
 [8] CAYPHAS J M, HOU M, COHRUR L. The behavior of helium in neutron irradiated beryllium; A motecular dynamic study[J]. Journal of Nuclear, 1997, 246:171-179.  
 [9] 方仁昌,樊子荣,谢平. 纳米微晶钛膜结构及其热稳定性[J]. 原子能科学技术, 2002, 36(4/5): 393-395.  
 FANG Renchang, FAN Zirong, XIE Ping. Nano-crystal titanium films structure and it's heat stability [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2002, 36 (4/5): 393-395 (in Chinese).  
 [10] SHI Liqun, LIU Chaozhuo, XU Shilin, et al. Helium-charged titanium films deposited by direct current magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2005, 479: 52-58.