

# 氟化钛膜中氦的热解吸行为初步研究

王海峰, 彭述明, 周晓松, 程贵钧, 王维笃, 龙兴贵, 杨本福

(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:**对 He、Ti 原子比  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  为 0.004~0.300 的 7 块氟化钛膜样品在 1 300 K 以下进行热解吸分析, 以获得它们的热解吸谱。在低于 1 300 K 范围内, 氟化钛膜共有 4 种氦的热释放峰, 分别对应于贯穿至表面的氦泡、近表面的氦、体相中的氦泡和氦的小团簇。对这 4 种类型的氦释放峰的解吸温度和解吸量随膜中总氦量的变化分别进行分析, 研究观测膜中各种状态存在的氦量随  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  增加的变化趋势。实验观测到, 升温将导致氟化钛膜可容纳的氦量大幅降低。

**关键词:** T-Ti 膜; 氦; 氦泡; 热解吸

中图分类号: TG139.7

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2008)01-0049-04

## Primarily Study on Thermodesorption From Titanium Tritide Films

WANG Hai-feng, PENG Shu-ming, ZHOU Xiao-song, CHENG Gui-jun,  
WANG Wei-du, LONG Xing-gui, YANG Ben-fu

(China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-220, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The thermal desorption was used to investigate the He release from titanium tritide films with He and Ti atom ratio  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  from 0.004 to 0.300. Below 1 300 K in helium desorption spectra there are four kinds of peaks that account for He bubbles punching up to the surface, the helium near the surface, He bubbles and He cluster. And the study was carried out for the changing of their peak temperature and desorption quantities with  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  in titanium tritide films, and the developing and changing of these helium states in lattice with  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  in titanium tritide films. It is proven the maximum  $^3\text{He}$  conserved quality on titanium tritide decreases with temperature increment.

**Key words:** T-Ti film; He; He bubbles; thermal desorption

由氚衰变产生的氦在金属中的迁移聚集乃至形成的氦泡不仅会导致该金属体积膨胀, 降低其机械性能以及升高金属氟化物平衡压, 而且当氦在金属中积累到一定程度后将导致氦的加速释放, 严重影响氟化物膜的

使用性能。因此, 研究金属氟化物中氦的行为具有重要意义。

对金属中氦的研究可追溯到 20 世纪 60 年代。Barnes 首先报道了受辐照的钢因氦泡在晶界聚集而引起的高温脆性。Thomas 等<sup>[1]</sup>在

室温下通过电镜观察到,在时效几十天的氟化钽中已形成呈均匀分布的 He 泡和沿泡分布的位错环。Schober 等<sup>[2]</sup>对 Zr 的氟化物在不脱氟的情况下进行 TEM 观察,发现样品经 24 h 时效,在  $\delta$  和  $\gamma$  相区均产生了 1 nm 的 He 泡。Vedenev 等<sup>[3]</sup>采用热解吸技术研究了不同氦含量氟化钽粉末样品的  $^3\text{He}$ , 提出氟化钽的热解吸谱存在 5 种氦的释放峰。Thomas 等<sup>[4]</sup>对单晶镍的氟化物时效后从 100~800 K 范围内进行了热解吸实验,结果表明,单个氦在氦泡中的束缚能约为 2 eV,低温下在体相中的迁移能约为 0.35 eV。目前尚未见国内相关的研究报道。本工作将对时效不同周期获得的不同氦含量的氟化钽膜样品进行热解吸分析,研究氦在氟化钽膜中的各种状态以及它们随氦含量增加的变化关系。

## 1 实验

氟、钽靶的制备方法均是将高纯钽采用电阻蒸镀法蒸镀几微米的钽膜到直径为 18 mm 的钼底衬上,再经氟饱和后置于真空柜中贮存。经氟饱和的样品的氟钽原子比相差不大,样品中的 He 含量主要由时效的周期长短决定。当时效一定周期的样品中 He 含量达到所需值后,将该样品从真空柜中取出,并进行热解吸分析。

热解吸实验在自行设计的金属高真空系统上进行。该系统主要由真空解吸系统和 1 台四极质谱计组成。由计算机进行数据自动采集及处理,并对释放的气体压力和对应的退火温度进行实时记录,还可对温控仪程序段进行设置和运行控制。真空解吸系统是一静态解吸系统,解吸的气体在真空室中累积,与系统相连的四极质谱计则记录解吸气体中的  $^3\text{He}$  含量变化。解吸实验时,将老化的金属氟化物样品置于样品托盘上,抽真空至系统压力低于 3 mPa 后,对样品以 10 K/min 的升温速率加热,从室温到 1 273 K,四极质谱计对解吸的气体进行连续取样测量,计算机每 3 s 采集 1 次解吸系统内的气体压力和对应的退火温度。根据温度与时间的线性关系,可得到气体组分的离子流强度与退火温度的变化关系曲线,即气体的释放量与退火温度的关系。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氦的热解吸谱

图 1 示出了  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  为 0.004~0.300 的氟钽膜在 1 300 K 以下的热解吸谱。图中的纵坐标是四极质谱计测定的氦离子流强度,该值与系统中的氦分压成正比,还与测量时四极质谱计所施加的电压有关。因此,不同热解吸谱图中的相同离子强度值代表的系统氦分压并非完全相同。另外,实验采用的四极质谱计的稳定性不佳,测量的氦分压值出现一定波动,因此,只对积分谱进行分析。

从图 1 可看出,7 个样品在 300~1 000 K 温区内存在 4 种释放峰,图中分别以 I~IV 表示。其中,在 500~800 K 间,所有的 7 个样品均存在 1 个释放峰,定义其为第一类释放峰。由该峰计算出的释放量随  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  的变化不大,He 释放量保持在较低水平。热解吸开始时,该释放峰的峰温随  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  的增加而降低,但在第四类释放出现后,由于第四类释放峰的峰温低于第一类释放峰,从图 1 可看出,第四类释放峰对第一类释放峰产生了影响,致使第一类释放峰的峰温升高。根据后面的分析可知,第四类释放峰归因于贯穿至表面的氦泡释放。因此,第一类释放峰可能源自于氟钽膜表面,在贮存仅 15 d 的氟钽靶的热解吸谱中也有这一类释放峰出现,说明它只能是氦团簇或以替代位和间隙位等方式存在的单个氦原子的释放峰。这类释放峰的释放量不高,仅占总解吸量的几十分之一。

在热解吸谱中,除  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  为 0.004 的氟钽靶外,其它样品的解吸谱中在 800~1 100 K 温区均存在 1~2 个释放峰,其释放温度相对较高,释放量大至超过氟钽膜内总氦含量的 50%。因此,这两种释放峰可能是氦泡和氦团簇的释放峰,其中,氦团簇的释放峰温度相对较高,定义其为第二类释放峰,氦泡的释放峰温度相对较低,定义为第三类释放峰。氦团簇释放的第二类释放峰已在  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  为 0.007 时的氟钽靶中出现。该释放峰的峰温随氟钽膜中  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  的增大而缓慢降低,当  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  增大到 0.219 时,这类释放峰已在解吸谱图中消失。 $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  为 0.219 的氟钽膜临近加速释放,并已开始有氦泡的贯

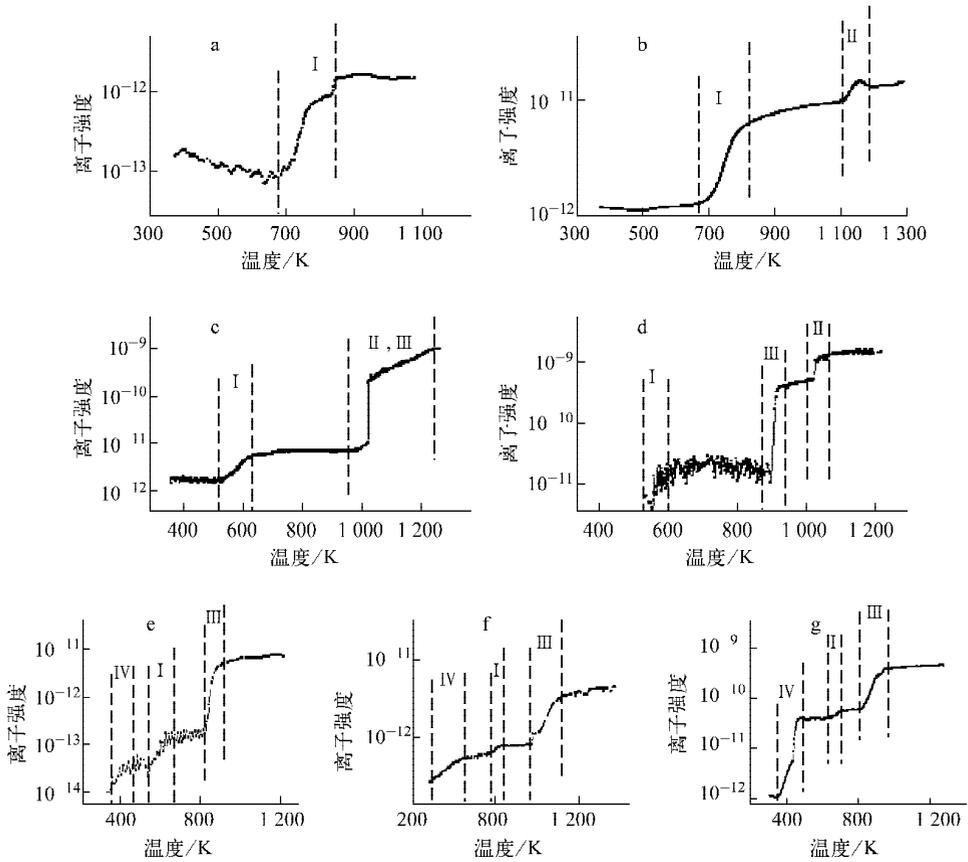


图1 具有不同  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  的氟钛膜的氢热解吸谱

Fig. 1 Thermodesorption spectra of titanium tritide film with various  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$   
 $n(\text{He})/n(\text{Ti})$ , 时效: a—0.004, 15 d; b—0.007, 30 d; c—0.042, 148 d;  
 d—0.067, 231 d; e—0.219, 988 d; f—0.279, 1294 d; g—0.300, 1490 d

穿连通过程。这一过程将使氟钛膜中相对较小的氢团簇与其它的氢泡相连通,最终使膜中的氢团簇与氢泡合并,这可能导致相对较小的氢团簇释放峰消失。第三类释放峰在团簇氢完全长大成氢泡后,逐渐从团簇氢的释放峰中分离出来,并一直存在于其后所有样品的解吸谱中。不论是否处于加速释放过程,该释放峰的温度皆随氟化钛膜中  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  的增大而缓慢降低,释放量则随氟钛膜中氢含量的增加而增大。

在  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  为 0.219 的氟钛膜的热解吸谱图中出现了另一种释放峰。这种释放峰的温度很低,近乎于室温。 $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  为 0.219 的氟钛膜已临界氢的加速释放,此时,膜中已有部分氢泡的贯穿连通过程发生,而这类释放峰几乎在室温已出现,因此,这类释放峰显然与贯穿至表面的通道相连的氢泡释放相关,为此,可定义为第四类释放峰。第四类释放峰也出现于

处在氢的加速释放过程的样品的解吸谱中,且释放量有所增加。值得注意的是,第四类释放峰并非显示着所有氢泡中的氢的完全释放,其原因可能有以下两个方面。

1) 并非所有的氢泡均相互连通。这种情况对于处在氢的加速释放前的样品是存在的,对处在氢的加速释放过程中的样品也同样适用。因为在氢的静态贮存实验中业已观测到样品即使已处于氢的加速释放过程中,但氢的释放系数在加速释放后至少两年内始终小于 1,这意味着处于氢的加速释放过程中的氟钛膜中的  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  仍在缓慢增加,膜中还有一定数量的孤立于其它相互连通的氢泡的团簇氢或小氢泡存在。

2) 个别贯穿至表面的氢泡的氢释放导致膜内的应力收缩,关闭了膜内其它氢泡与膜表面相连氢泡的通道,这可能是导致氢泡中的氢

未全部解吸在第四类释放峰中的主要原因。

## 2.2 解吸谱中各谱峰的氦释放量

表 1 列出  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  为 0.219 和 0.279 的氦钛膜样品的热解吸谱中各谱峰的温度分布和解吸量, 计算中假设氦钛靶膜中的最高氦含量为 0.26。

表 1 贮存 988 和 1 294 d 氦钛膜的热解吸峰分布和解吸量

Table 1 Temperature and quantity of peaks for titanium tritide films age 988 and 1 294 d

贮存 周期/d	$n(\text{He})/$ $n(\text{Ti})$	谱峰分布 温度/K	解吸量 $n(\text{He})/$ $n(\text{Ti})$	残余氦量 $n(\text{He})/$ $n(\text{Ti})$
988	0.219	348~423	0.000 57	0.051
		540~640	0.003 86	
		840~1 220	0.163 6	
1 294	0.279	300~474	0.020	0.067
		600~643	0.007 4	
		813~1 150	0.165	

从表 1 可看出,  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  为 0.219 的样品即将达氦的加速释放期, 而  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  为 0.279 的样品正处在氦的加速释放期, 2 块样品的氦热解吸谱中均出现了 3 种类型相同的释放峰。从解吸谱谱峰分布的温度区间看,  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  为 0.219 的样品 348~423 K 解吸峰的温度分布宽度均小于  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  为 0.279 的在 300~474 K 的解吸峰, 说明随着样品即将进入氦的加速释放过程, 贯穿至近表面的氦泡逐渐增多。从解吸量的对比也可看出这一点。  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  为 0.279 的氦钛膜的 300~474 K 谱峰中含有的氦解吸量是  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  为 0.219 的氦钛膜 348~423 K 谱峰中解吸氦量的 30 多倍, 这将导致贯穿至表面的释放峰温度降低, 温度分布宽度增大。2 块样品在 600 K 左右的谱峰的解吸温度和解吸量随总氦量的增加变化不大。

上述谱峰原子在近表面以单个氦或氦的小团簇形式存在的氦, 它们既向表面扩散, 又得到膜内部的氦泡中扩散过来的氦的补充, 当然, 它也可能向膜内部的氦泡中扩散, 从而在二者之

间达到一动态平衡。随着样品进入加速释放阶段这类释放峰并未出现较大的变化, 说明能够贯穿至表面的氦泡不多, 近表面仍有大量孤立的单原子存在。在 800~1 200 K 之间解吸的高温峰,  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  为 0.279 的样品比  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  为 0.219 的样品的释放峰温度略有降低, 解吸量略有增加, 但变化不明显。由此可看出, 新增加的氦较多进入了贯穿至表面的氦的释放峰中, 之后, 高于 500 K 的样品中氦泡内的氦和单原子氦的量趋于一个饱和值。这说明, 升高温度将导致氦钛膜样品中可容纳的氦量大幅降低, 它使得在解吸温度升高后因到达了氦钛膜的氦容纳极限而几乎所有新生成的进入氦泡的氦全部被解吸出来。

## 3 结论

对  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  为 0.004~0.300 的 7 块氦钛膜样品在 1 300 K 以下进行了热解吸分析, 获得了它们的热解吸谱。在低于 1 300 K 的温度范围内, 氦钛膜的热解吸出现 4 种释放峰, 分别对应于贯穿至表面的氦泡、氦钛膜近表面的氦、氦泡和氦的小团簇。  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  为 0.004 的样品的解吸谱中出现了来自近表面的团簇氦和单个氦的释放峰;  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  达到 0.007 时, 解吸谱中开始出现来自膜内的团簇氦的释放峰; 当  $n(\text{He})/n(\text{Ti})$  达到 0.219 时, 有贯穿至表面的氦泡的释放峰出现, 同时团簇氦的释放峰完全消失。贮存温度的升高导致氦化钛膜可容纳的氦量大幅降低。

## 参考文献:

- [1] THOMAS G J, MINTZ J M. Helium bubbles in palladium tritide[J]. J Nucl Mater, 1983, 336:116.
- [2] SCHOBER T, TRINKAUS H, LASSER R. A TEM study of the aging of Zr tritides[J]. J Nucl Mater, 1986, 141-143: 453-457.
- [3] VEDENEEV A I, LOBANOVA V N, STAROVOITOVA S V. Radiogenic helium thermodesorption from titanium tritide[J]. J Nucl Mater, 1996, 233-237: 1 189-1 192.
- [4] THOMAS G J, SWANSIGER W A, BASKES M I. Low-temperature helium release in nickel[J]. J Appl Phys, 1979, 50: 6 942-6 947.