

文章编号: 1007-4627(2005)01-0148-05

## 直流磁控溅射沉积含 He 钛膜的研究\*

施立群, 金钦华, 刘超卓, 徐世林, 周筑颖

(复旦大学现代物理研究所, 上海 200433)

**摘要:** 研究了用 He/Ar 混合溅射气体的直流磁控溅射制备钛膜中 He 的掺入现象. 分析结果表明, 大量的 He 原子(He/Ti 原子比高达 56%)被均匀地引入到 Ti 膜中, He 含量可由混合溅射气体的 He 分量精确控制. 通过调节溅射参数, 可实现样品中 He 的低损伤引入. 研究还发现, 溅射沉积的含氦 Ti 膜具有较高的 He 成泡剂量和高的固 He 能力, 这可能是溅射沉积形成了纳米晶 Ti 膜所致. 纳米晶 Ti 膜较粗晶材料具有很高浓度的 He 捕陷中心, 使 He 泡密度增大而泡尺寸减小. 随 He 引入量的增加, Ti 膜的晶粒尺寸减小, He 引起的晶体点阵参数和 X 射线衍射峰宽度增大, 晶体的无序程度增加.

**关键词:** 氦; 损伤; 泡; 钛膜; 溅射沉积

**中图分类号:** TL99 **文献标识码:** A

### 1 引言

在核能技术的许多领域中, 涉及到 He 在材料中的产生及存在行为问题<sup>[1-3]</sup>. 研究材料中的 He 行为必须人为地引入 He, 理想的引入方法是不在材料中产生附加的损伤. 一种引入方法就是通过溶解在材料中的铀(T)衰变产生<sup>3</sup>He(最大能量为 18.6 keV 的  $\beta$  粒子和最大反冲能大约为 3 eV 的<sup>3</sup>He不会引发晶体的离位损伤), 但因 T 的半衰期长, 要产生足够量的 He, 样品必须存放数月至数年, 实验周期太长. 若采用常规的离子注入方法, 根据金属原子的位移能, 最大注入的 He 能量即阈值能仅在几十到几百 eV(取决于金属原子种类), 此时氦的注入深度仅在材料的浅表层内(1 nm 左右). 当材料中存在一定浓度的点缺陷时<sup>[4]</sup>, 其扩散深度(在  $1 \times 10^{-6}$  atoms 空位浓度)也仅能达到几十个 nm, 因此这种低能注入只能研究表面区. 而高能注入虽增加了注入深度, 但沿深度的分布不均匀, 注入过程对晶体结构的损伤也较大, 并很难区分出荷能离子轰击产生的辐照损伤和因 He 积累引起的晶格损伤.

为了模拟铀钛靶中铀衰变产生的 He 的扩散、

成泡行为, 本文采用一种简单、高效的磁控溅射方法沉积含氦 Ti 膜, 借助质子背散射(PBS)和碳离子前向反冲(C-ERD)测量 He 在膜内的浓度及分布, 并用 X 射线衍射(XRD)及透射电镜(TEM)进行膜的微结构分析.

### 2 Ti 膜中的氦引入原理

在通有工作气体 Ar 和 He 的阴极靶材和阳极基片之间, 当加上一定的放电电压时, 将产生气体放电. 等离子体中的 Ar 和 He 离子在阴极区电场的的作用下轰击靶材, 其中一部分离子在接近靶表面时已被中性化了. 靶原子在受到入射粒子的能量传输后, 一旦获得高于其阈值的能量, 将被溅射出来. 已知 Ar 的溅射产额远大于 He, 因此, Ti 膜的沉积主要受 Ar 离子流的控制.

入射靶表面的 He 离子在与靶原子经历单次或多次碰撞后将靶表面背散射(反射), 或慢化在靶表层内(这些被捕获在靶表层内的原子, 在随后碰撞的粒子能量传输或热扩散运动作用下将再次进入等离子体). 为简单分析起见, 认为氦轰击靶表层原子主要为单次二体弹性碰撞, 则背散射粒子

收稿日期: 2004 - 08 - 31

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10176008, 10076003, 50131050)

作者简介: 施立群(1963-), 男(汉族), 江苏镇江人, 副教授, 从事离子束分析及应用研究; E-mail: lgshi@fudan.edu.cn

(大部分为原子)的能量  $E_1$  为

$$E_1 = E_0 \left( 1 + \frac{m_2}{m_1} \right)^{-2} \left\{ \cos\theta + \left[ \left( \frac{m_2}{m_1} \right)^2 - \sin^2\theta \right] \frac{1}{2} \right\}^2,$$

式中,  $E_0$  为入射离子的初始能量,  $m_1$  和  $m_2$  为入射离子和靶原子的质量, 而  $\theta$  为散射角度. 当散射角度  $\theta = 180^\circ$  时, 上式简化为

$$E_1 = E_0 \left[ \frac{(m_2 - m_1)}{(m_2 + m_1)} \right]^2.$$

对于给定的靶原子 Ti, 入射离子 He 和 Ar 的背散射能量分别为入射能量的 0.715 和 0.008. 背散射离子的产额随入射离子的能量减低而急剧增加, 因此, 具有高产额和一定能量的反射 He 原子就能穿过等离子体, 轰击不断生长的 Ti 膜, 并被捕获在膜层内. 而反射能量很低的 Ar 离子则大部分被等离子体散射掉. 关于背散射粒子在靶表面的能量和角度分布及产额可由 TRIM<sup>[5]</sup> 程序模拟给出.

### 3 实验方法

#### 3.1 样品的制备

采用直流磁控溅射方法, 在一定配比的 He/Ar 混合气体工作气氛中将 Ti 溅射沉积在 Si(100) 基片上. 所用的 Ti 靶纯度为 99.99%. 镀膜时系统的本底压强为  $4 \times 10^{-4}$  Pa, 溅射室中工作气体 Ar 和 He 的纯度皆为 99.99%. 沉积过程中基片未加热, 其温度变化为 295—303 K. 引入 Ti 膜中的 He 量, 取决于放电气氛中 He 所占的比例、放电电压和沉积温度等参量. 系统的残余气体及膜的成分分析表明, 由于受溅射系统清洁程度的影响, Ti 膜沉积过程中同时也引入了大量的杂质氢和少量的 C, O 杂质.

#### 3.2 样品测量与分析

离子束分析实验是在本实验室的 9SDH-2 型串联加速器上进行的, 用质子背散射 (PBS) 测量薄膜组分及厚度. 2.5 MeV 的质子束垂直入射到样品上, 背散射粒子探测角为  $161.4^\circ$ . 另外还采用 8 MeV 的  $^{12}\text{C}$  离子前向反冲 (C-ERD) 方法, 测量 He 和 H 在膜中的含量及深度分布. 由于膜中的 C 和 O 污染较低, 所以它们的含量采用 7.6 MeV 的  $^4\text{He}$  离子非卢瑟福增强背散射方法进行测量.

不同含 He 量薄膜样品的晶体结构, 由 XRD (D/max 2550V) 分析确定. 所用的 X 射线源为 Cu  $K\alpha$ , 波长  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , 衍射采用  $2\theta$  模式, 掠射角固定为  $2^\circ$ , 步长为  $0.02^\circ$ , 每步 6 s. 采用 TEM (CM200 FEG) 观察样品的微观结构, 分析 He 泡的形态及分布特征.

## 4 结果

#### 4.1 Ti 膜的引氦量

图 1 给出了测得的溅射沉积含 He 钛膜的 H 与 He 反冲能谱和用 SIMNRA 程序<sup>[6]</sup> 模拟得到的 H 与 He 在膜内的深度分布. 该 Ti 膜样品的制备参数是: Ar/He 流量比为 0.023 8, 混合气体的总压强为 0.95 Pa, 放电电压和电流分别为 310 V 和 0.12 A. 图 1 表明了 Ti 膜沉积过程中引入了大量的均匀分布的 He. 由于真空室表面释放大量的水分子, 在等离子体作用下的活性 H 原子也与 He 一道沉积到 Ti 膜中, 形成了含 He 的氢化物或氢氦固溶体. 然而, 从  $^4\text{He}$  离子非卢瑟福背散射测量看, 膜中的 C 和 O 浓度却很低, 仅为  $1.36 \times 10^{15}$  和  $1.08 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup>, 远低于我们在相同溅射条件但不掺氦时的纯 Ti 样品 ( $\sim 10^{16}$  数量级)<sup>[7]</sup>.

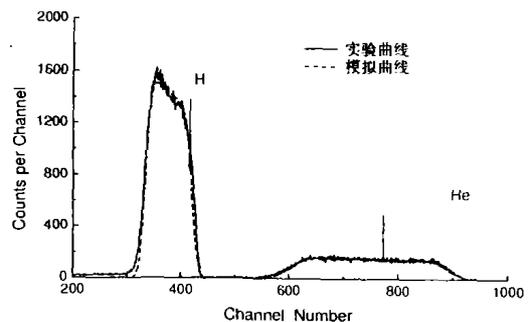


图 1 He 与 Ti 的原子比为 49% 的溅射含氦 Ti 膜的 H 和 He 反冲能谱和模拟谱

实验表明, 可根据溅射时 Ar/He 流量比调节膜中的含 He 量. 图 2 显示了 Ar/He 流量比与 Ti 膜含 He 量的关系. 从图中可看出, 随着放电气体中 He 分量的增加, Ti 膜中的 He 含量几乎成指数增加, 但当 He 分量达到一定值时氦含量趋向饱和. 这一方面是由于放电气体密度的增加, 分子的平均自由程减小, 使从溅射靶表面背向散射的 He 原子在向基片的运动中被碰撞散射的几率增加; 同时, 膜中 He 含量也与膜材料的结构、性质有关, 受其

最大固 He 量的限制. He 粒子(主要为原子)不断地轰击生长的 Ti 膜, 其中一部分粒子在新生长膜表面被反射掉, 其反射几率随粒子的能量增加而减小. 而且, 轰击 Ti 膜的背散射 He 原子因与气体原子碰撞引起其能量和角分布的改变, 使注入效率随粒子的能量减小而减小. 因此, 100 V 溅射电压制备的 Ti 膜含 He 量要低于 300 V 制备的.

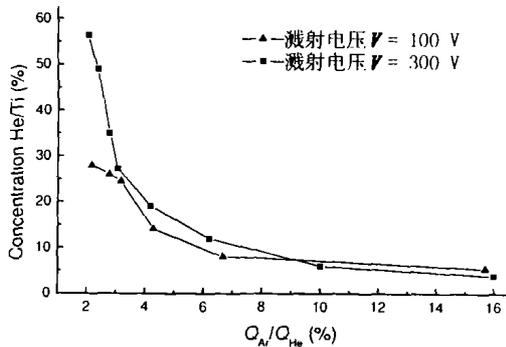


图 2 Ti 膜含 He 原子比与溅射气体 Ar/He 流量比的关系

### 4.2 微观结构分析

图 3 给出了不同含 He 量的 Ti 膜样品的 X 射线衍射图谱. 未含 He 的样品为纳米晶的  $\alpha$ -Ti. 由 Scherrer 公式  $\Delta(2\theta) = 0.88\lambda / (\omega \cos\theta)$  [8], 求得  $\alpha$ -Ti 的平均晶粒尺寸为 78.8 nm. 公式中的  $\Delta(2\theta)$  为晶粒尺寸细化引起的衍射峰宽增加,  $\lambda$  为 Cu K $\alpha$  射线的波长. 与 Ti 粉末样品的标准卡片相比, 谱线的强度发生了变化, 主峰变为 (002) 晶面, 这可能与单晶 Si 基体的取向有关. 随着 Ti 膜含 He 量的增加, 衍射峰向小角度方向移动, 表明晶格常数增加, 同时峰展宽加强, 峰值强度降低, 主峰向 Ti(011) 转化. 含 He 原子比为 2.5% 的 Ti 膜就已

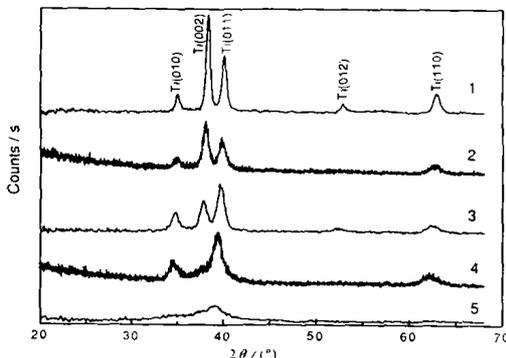


图 3 不同含 He 量(原子比)Ti 膜样品的 X 射线衍射图谱  
 1 未含 He; 2 He/Ti = 2.5%; 3 He/Ti = 15%;  
 4 He/Ti = 28%; 5 He/Ti = 49%.

发生较大的衍射峰移动, 而峰展宽是随着 He 含量急剧增加的. 当含 He 原子比为 49% 时, Ti 膜衍射峰已变成完全展宽的单一漫散峰, 衍射峰的宽化主要是 He 引入产生的晶格应变即氦损伤引起的.

图 4 给出了含氦原子比为 49% 的 Ti 膜的 TEM 典型形貌和电子衍射花样图. 通过使用变聚焦观察实验, 揭示了 He 泡的存在. 直接测量的 He 泡平均尺寸约为 3.6 nm, 且大小不对聚焦值敏感. 另外还发现, 沉积含 He 的 Ti 膜晶粒尺寸大大减小. 电子衍射花样和高分辨晶格图像表明, 含 He 量为 49% 的 Ti 膜仍为多晶结构, 但衍射环趋于弥散, 有向非晶体转化的趋势.

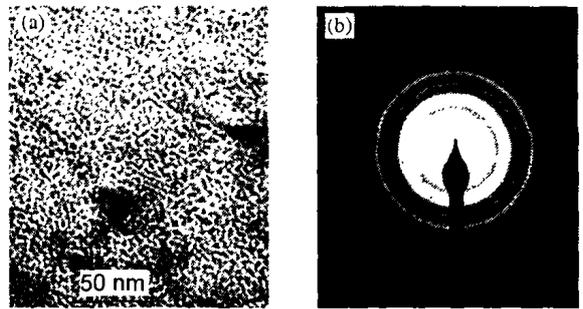


图 4 He 与 Ti 的原子比为 49% Ti 膜的透射电子形貌相(overfocus)(a)和电子衍射花样(b)

## 5 讨论

在 He/Ar 混合气体放电的磁控溅射沉积薄膜中, 从靶表面流向基片的 He 原子流远高于溅射流, 大量的载能 He 原子将注入到溅射沉积的膜中. 薄膜的含 He 量不仅取决于从靶表面背散射的 He 原子能量, 而且取决于放电气体中 He 的分压和总压强, 以及基片的温度和溅射速率等因素. 对于确定的溅射气体和靶原子质量比, 背散射原子的最大能量由放电电压决定. 溅射气体原子在新生长膜上的反射几率随能量增加而单调减小, 增加放电电压可大大减少 He 原子在膜上的反射几率. 然而, 增加 He 原子的能量必然加大膜的损伤, 要实现低于阈值能量的注入, He 原子的能量必须低于  $E_d/G(m, M)$ , 式中  $E_d$  为位移能,  $G = 4mM / (m + M)^2$ ,  $m$  和  $M$  分别为 He 原子和膜材料原子的质量.

沉积膜的含 He 量不仅取决于 He 粒子流的大小和膜的生长速率, 而且与 He 在膜内的捕获几率有关. 注入的 He 粒子, 依据其能量和膜材的性

质, 或者扩散到表面, 或者在晶格内的某一点被捕获. 粒子注入的越深, 在晶体内被 He 捕陷中心捕获的几率就越大, 而扩散到表面的几率就越小. 晶体中的 He 捕陷中心通常是晶体中的空位和其它缺陷, 如位错、晶界和相界等. 薄膜在沉积过程中由于急剧冷却形成大量的超越平衡浓度的点缺陷和位错, 它们通常聚集在晶界附近. 薄膜的晶界体积也很大, 纳米晶 Ti 膜的晶界可能是 He 的主要捕陷中心. 因此, 纳米晶 Ti 膜的 He 捕陷中心数远远超过体材料. 已有实验报道<sup>[9]</sup> He 离子注入到纳米晶 Ti 膜的起泡浓度要远高于粗晶 Ti 膜, 而在本实验中, Ti 膜的固 He 能力已高达原子比 56%, 远大于块体材料(原子比 30% 左右), 直径在 1—3 nm 范围内的 He 泡均匀分布在晶粒中.

薄膜在生长过程中, 由于不断受到高流载能 He 原子的轰击, 产生大量的点、线缺陷, 从而影响成膜结构. 注入 He 原子的 Ti 膜晶粒尺寸显著减小, 并随含 He 量而减小. 晶粒细化机理应与离子注入相似, 是注入产生大量的位错形成的. 在高的 He 注入量下, Ti 膜向非晶体方向转化. 通常, 非晶材料中有较大的能容纳惰性气体原子的空位, 其

浓度要远高于相应的晶体材料. 因而, 在非晶材料中易形成稳定的含高浓度 He 原子的金属或合金.

## 6 结论

用溅射沉积薄膜的方法, 在 Ar/He 混合气体放电情况下可制备高浓度的含 He 金属钛膜, He 在膜中是均匀分布的. 由于注入生长膜的 He 粒子能量可控制在阈值能附近, 因此可使 He 引入过程中附加的辐照损伤很小, 甚至消除. 分析结果表明, 通过调节混合气体中 He 的流量, 可以改变引入膜中的含 He 量. 引入膜中 He 的量可以在较大范围内变动(本实验中可从原子比 0 到 56%).

在引入 He 量相对小时, Ti 膜仍然是多晶的结构, 而当 He 含量较高时, 大量的 He 泡存在, 使膜趋向无定型的结构. 溅射沉积含氦 Ti 膜具有较高的起泡 He 剂量和高的固 He 能力, 其原因在于溅射沉积形成了纳米晶 Ti 膜, 且晶粒大小随 He 粒子注入流的增加而减小. 纳米晶 Ti 膜较粗晶材料具有很高浓度的 He 捕陷中心, 使 He 泡密度增大但尺寸变小.

## 参 考 文 献:

- [1] Chen J, Jung P, Trinkaus H. *Phys Rev Lett*, **29**: 2 709.
- [2] 王佩璇, 宋家树. 材料中的 He 及氦渗透. 北京: 国防工业出版社, 2002, 1.
- [3] 张崇宏, 陈克勤, 王引书等. *物理学报*, 1997, **46**: 1 704.
- [4] Raineri V, Campisano S U. *Appl Phys Lett*, **69**: 1 783.
- [5] Biersack J P, Haggmark L G. *Nucl Instr and Meth*, **174**, 257.
- [6] Mayer M, SIMNRA User's Guide, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik Boltzmannstr. 2 Germany, 1994.
- [7] Shi L Q, Zhou Z Y, Zhao G Q. *J Vac Sci Technol*, 2000, **A18**: 2 262.
- [8] 马世良编著. 金属 X 射线衍射学. 西安: 西北工业大学出版社, 1987, 149.
- [9] Gao Z, Gao Y Z, Li Y H, *et al.* *Nanostructured Materials*, **11**: 867.

## Study on Helium-charged Titanium Films Deposited by DC-magnetron Sputtering\*

SHI Li-qun, JIN Qing-hua, LIU Chao-zhuo, XU Shi-lin, ZHOU Zhu-Yin

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

**Abstract:** Helium trapping in the Ti films deposited by DC magnetron sputtering with a He/Ar mixture was stud-

\* Foundation item: National Natural Science Foundation of China (10176008, 10076003, 50131050)

ied. He atoms with a surprisingly high concentration (He/Ti atomic ratio is as high as 56%) incorporate evenly in deposited film. The trapped amount of He can be controlled by the helium partial amount. The introduction of the helium with no extra damage (or very low damage) can be realized by choosing suitable deposition conditions. It was also found that because of the formation of nanophase Ti film a relative high He flux for bubble formation is needed and the amount of the retain He in sputtering Ti films is much higher than that in the coarse-grain Ti films. The nanophase Ti film can accommodate larger concentration of trapped sites to He, which results in a high density and small size of the He bubbles. With increasing He irradiation flux, the grain size of Ti film decreases and the lattice spacing and width of the X-ray diffraction peak increase due to the He introduction, and the film tends to amorphous phase.

**Key words:** helium; damage; bubble; Ti film; sputtering deposition

(上接第 99 页)

## On Performance of Thin Plastic Scintillator Film Used for Time Measurement of Superheavy Residue Nuclei\*

XU Hua-gen<sup>1,2</sup>, XU Hu-shan<sup>1</sup>, LI Wen-fei<sup>1,2</sup>, JIA Fei<sup>1,2</sup>, CHEN Ruo-fu<sup>1,2</sup>, ZHANG Xue-ying<sup>1,2</sup>, MA Yue<sup>1</sup>,  
LI Song-lin<sup>1</sup>, DUAN Li-ming<sup>1</sup>, SUN Zhi-yu<sup>1</sup>, XIAO Guo-qing<sup>1</sup>, GUO Zhong-yan<sup>1</sup>, ZHAN Wen-long<sup>1</sup>

(1 *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*

2 *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*)

**Abstract:** A thin plastic scintillator film detector with an inner ellipsoidal reflection mirror made of aluminum is introduced. Detection efficiency and light collection efficiency of the detector have been investigated. The time resolution of the detector has been also studied. The testing results show that the detection efficiency of BC498 with the thickness of 1 micron to be used in the coming superheavy synthesis experiments is approximately 100%, and the time resolution is better than 200 ps ( $\sigma$ ). The performances of the thin plastic scintillator film detector meet the requirements for the time measurement of the superheavy element synthesis.

**Key words:** thin plastic scintillator film detector; light collection efficiency; detection efficiency; time resolution

\* **Foundation item:** One Hundred Person Project of Chinese Academy of Sciences; National Key Basic Research and Development Programmer (2001CCB01200); Knowledge Innovation Project of Chinese Academy of Sciences (KJCX2-SW-No2)