

贮氢金属多层膜制备技术及吸氢性能研究

刘锦华, 丁伟, 梁建华

(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: 研究了用电子束蒸发方法在 Mo 底衬上制备 Ti-Ni 复合膜和在 SiO₂ 底衬上制备 Mo-Ti-Ni 复合膜的方法, 用离子束分析方法测量了各膜层的厚度, 并对样品的吸氢性能进行了分析。研究发现, Ti 膜表面镀 Ni 后, 其吸氢温度降低, 吸氢总量增加, 表明其吸氢活性增强; Mo-Ti-Ni 复合膜在 Ti 氢化后与 SiO₂ 底衬结合良好, 并具有较高的强度, 但这种膜对底衬的清洁度要求更高; 50 nm 的 Ti 膜难以吸氢, 原因可能是膜制备过程中温度过高, 导致 Mo-Ti-Ni 之间扩散加深, 形成相对过厚的过渡层, 这还需进一步研究。

关键词: 贮氢金属; 镀膜; 复合膜; 吸氢

中图分类号: TL503.4 文献标志码: A 文章编号: 1000-6931 (2010) S0-0567-05

Preparation of Multi-layer Film About Hydrogen Storage Metal and Its Hydrogenation Character Study

LIU Jin-hua, DING Wei, LIANG Jian-hua

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Multiple film preparation of Ti-Ni on Mo and Mo-Ti-Ni on SiO₂ substrate with the method of electron beam physical vapor deposition was studied. The depth of every layer of the film was measured by using ion beam analysis method, and the hydrogenation characters of the samples were analyzed as well. It is found that the Ti-Ni film hydrogenated temperature is lower and hydrogenated ratio is higher than Ti film which shows a higher activity. The Mo-Ti-Ni film can still combine tightly with the SiO₂ substrate after hydrogenation, while the substrate is cleaned more carefully. It is more difficult for the 50 nm Ti film to be hydrogenated because of the high temperature during the film preparation, which may induce a deeper diffusion among Ti, Mo and Ni to generate a thicker transition zone between Ti and Mo or Ti and Ni.

Key words: hydrogen storage metal; film preparation; multi-layer film; hydrogenation

贮氢金属在氢同位素贮存中有广泛的应用, 还可制备成膜形成各种器件, 对核物理实验及加速器应用研究具有重要意义。加速器分析氢元素用靶通常采用吸氢金属膜, 其优点在

于氢以固态存在于膜内, 密度大且性能稳定, 易于制备、转移和安装。通常采用真空蒸镀法制备金属薄膜, 在真空环境中利用电子束蒸发源对膜料进行加热气化, 最终沉积在底衬材料

上形成薄膜^[1]。使用最多的底衬材料是金属钼，主要考虑钼中基本不渗透氢，在高温下也不易变形，是一种理想的底衬材料。为获取表面光洁度更高的膜样品，实现更好的离子束测量与分辨，也曾尝试将贮氢金属膜制备在光洁的SiO₂底衬上，但用电子束蒸镀法制备的膜与SiO₂底衬的结合力不高，金属氢化后存在较大的晶格膨胀，在氢化时极易脱落。因此，1个可行的方法是在SiO₂底衬上先镀1层约10 nm的Mo作为过渡层，然后将贮氢金属膜镀在Mo上。这样做的优点是，Mo不存在氢化膨胀，因此与SiO₂的结合将保持稳定，而贮氢金属膜与Mo具有更强的结合力，在氢化时不易从Mo上脱落，这样可解决金属膜在吸氢时的粉化与脱落问题。贮氢金属均具备良好的活性，其表面极易氧化形成1层钝化层，这会严重影响其吸氢性能和吸氢容量，施立群等^[2-6]曾通过离子溅射镀膜方式在吸氢金属表面镀Ni和Pd提高其吸氢活性。因此，我们也尝试用电子束蒸镀方式，在吸氢金属膜的表面镀约10 nm的Ni或Pd，利用Ni和Pd的抗氧化性能和对H的渗透性，制备没有表面氧化层的吸氢金属膜。在这种需求背景下，本工作开展多层膜制备技术研究和其吸氢性能考核。

1 贮氢金属的镀膜技术研究

1.1 Mo底衬上多层膜的制备与测量控制

镀膜设备采用多坩埚电子束蒸发镀膜机，配备有INFICON公司生产的IC/5膜厚仪控制蒸镀过程中的蒸发速率及膜厚。根据设计预期，希望在Mo底衬上蒸镀5 μm的Ti膜，并在Ti膜层上蒸镀10~50 nm的Ni。由于Ni膜极薄，对蒸发速率的控制尤为重要。另外，膜厚的测量也是需解决的问题，对单层膜厚度的测量可在镀膜完成后用天平测量质量的增加从而计算膜厚，对多层膜则只能测量总的质量，各单层质量不能确定。因此，在实际操作中，通过控制Ti和Ni的蒸发速率与成膜时间，并结合膜厚仪控制成膜厚度，各层的最终成膜厚度通过离子束分析(IBA)测量确定，并根据IBA测量结果计算膜的总质量，与天平测量结果比对。

镀膜实验用Mo作底衬，先后在其上蒸镀Ti膜和Ni膜，采用IC/5膜厚控制仪对蒸镀过程的蒸发速率及膜厚进行控制，具体参数设置列于表1，膜质量为各膜质量之和，表2同。将制备后的多层膜样品寄往复旦大学，用2.0 MeV的质子背散射(PBS)分析能谱(图1)。图中，Ti与Ni的分辨率不高，但由此能谱仍得出，样品中Ti的厚度约为6.8 μm，Ni厚约为30.7 nm。

表1 IBA测量与实际样品质量比较

Table 1 IBA measurements compared with actual quality of sample

底衬材料	膜层材料	蒸发速率/ (nm·s ⁻¹)	成膜时间/s	膜厚/nm		膜质量/mg	
				IBA 测量	膜厚仪测量	IBA 测量	天平测量
Mo	Ti	5	496	6 800	2 500	6.40	7.14
	Ni	2	20	30.7	15	(以原子数计)	

通过IBA与天平测量的膜质量的对比可看出，两者误差约为10%。分析误差来源，主要来自两种测量方法的差异：IBA分析测量的是某一测量点附近的原子面密度(cm⁻²)，并根据这一点推算整个膜面的原子数与总质量，但薄膜厚度并不均匀，且膜面积的计算也存在一定误差，这些误差的累积造成IBA分析结果与天平称量结果的差异，这一结果也说明IBA的测量数据具有非常高的准确度与可信度。膜厚仪对成膜厚度的在线测量结果与上述二者有超过1倍的差异，因此，膜厚仪的测量结果

不能作为膜质量的依据，但可根据累积的经验数据，通过膜厚仪在线控制多层膜制备过程，得到所设计膜厚的多层膜。

1.2 SiO₂底衬上多层膜的制备与测量控制

设计的样品制备过程如下：在SiO₂底衬上首先镀1层厚约10 nm的Mo作为过渡层，然后再分两炉次将厚约5 μm及50 nm的Ti膜沉积在Mo上，最后在Ti膜上蒸镀Ni膜，厚度控制为10~50 nm。Mo与SiO₂的结合力较金属间的差，因此，需对制备方法和控制参数进行仔细设计。

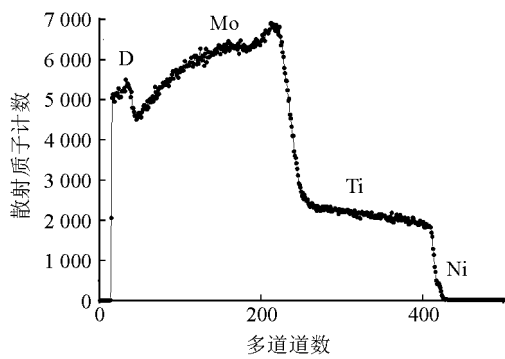


图1 Mo作底衬制备的多层膜样品的PBS谱
Fig.1 PBS spectrum of multilayer samples based on Mo
质子能量 2.0 MeV, 探测角度 165°

为使 Mo 与 SiO₂ 结合更为牢固, 特地将 SiO₂ 底衬加热至 500 °C 以上镀膜, 膜厚的参数控制与前面相同。试镀的第 1 炉样品显示出有沾污点迹, 用镊子叩击膜面, 发现膜与底衬的结合非常牢固, 但在样品吸氢后, 发现膜面有数点存在脱膜的孔眼, 直径约 1 mm, 且沾污

痕迹更为明显, 这说明此类样品对底衬要求更为严格, 需进行更彻底的处理。为此, 设计了新的底衬清洗方案: 首先用 5% 的 HF 浸泡、清洗约 1 min; 然后用水充分冲洗后, 再用丙酮浸泡, 并用超声波清洗约 15 min; 最后用丙酮清洗 3 次后脱水, 冷风吹干。

清洗完成后, 底衬立即放入镀膜机中抽真空, 并加热至 700 °C 以上除气, 同时将镀 Mo 的温度也设计在 700 °C, 以增强膜与底衬的结合力, 而在镀 Ti 和 Ni 时则将温度降至 500 °C 以下, 其它流程则保持不变。重新清洗后的底衬镀出来的膜显得光亮、干净, 无沾污痕迹, 吸氢后也未出现脱膜现象。样品制备后, 用 4.0 MeV 的 ⁴He 离子束分析了各膜层厚度, 其能谱如图 2 所示。此分析结果表明, 用氦离子束的 RBS 分析对 nm 量级的薄膜有极高的分辨率, 而对 5 μm 以上的 Ti 则不能分析完全, Ti 膜下面的 Mo 层和 SiO₂ 底衬则根本无法探测。多层膜的制备参数控制与膜厚测量结果列于表 2。

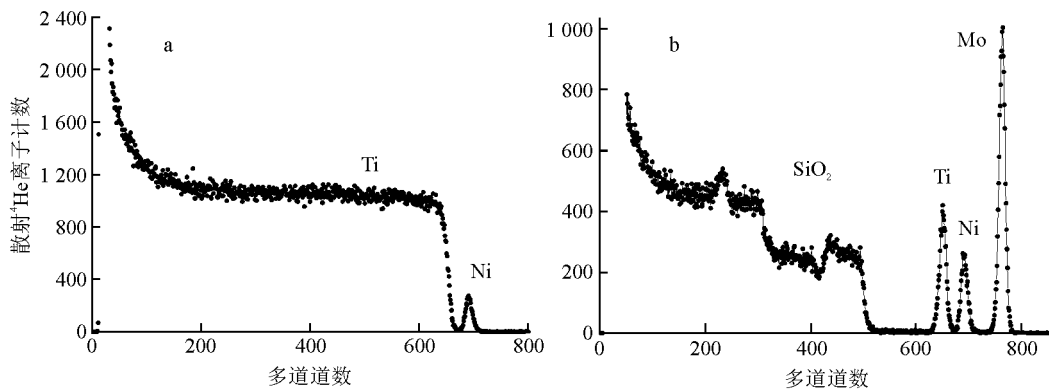


图2 SiO₂底衬多层膜样品的RBS谱
Fig.2 RBS spectrum of multilayer samples based on SiO₂
a—5 μm 的 Ti 膜样品; b—50 nm 的 Ti 膜样品

表 2 镀膜的参数控制与膜厚测量结果

Table 2 Control parameters of coating and its thickness

底衬材料及 样品类别	膜层 材料	蒸发速率/ (nm·s ⁻¹)	成膜 时间/s	沉积时底衬 温度/°C	IBA 测量 膜厚/cm ⁻²	膜厚仪测量 膜厚/nm	膜质量/mg	
							IBA 测量	天平测量
SiO ₂ Ti 膜厚 约 5 μm	Mo	2	27	720	—	50	—	—
	Ti	5	1 838	500	—	9 150	—	4.62
	Ni	2	20	250	1.3×10 ¹⁷	30	—	—
SiO ₂ Ti 膜厚 约 50 nm	Mo	2	27	720	1.45×10 ¹⁷	50	0.101	0.13
	Ti	5	19	500	2.3×10 ¹⁷	100	—	—
	Ni	2	20	250	9×10 ¹⁶	30	—	—

虽未能用 IBA 法测出厚膜样品中 Ti 与 Mo 的厚度, 但根据表 2 中膜厚仪的参数和天平测量结果, 可得到 Ti 膜质量为 4.61 mg, 而 Mo 厚可认定与薄膜样品一致, 为 $1.45 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 。这些测量还提示, 针对不同的膜结构与质量, 应设计不同的测量方法, 并将各自测量结果予以组合分析。

2 金属膜的吸氢性能及氢化效应

2.1 Mo 底衬上金属膜的吸氢性能及氢化效应

氢化膜的制备方法为: 将样品置入专用充气系统中, 抽高真空并加热至一定温度, 然后将氢气放入系统, 让样品充分吸氢。

实验中, 将表面镀 Ni 的 Ti 膜样品加热至 300 °C, 放入足量氘气, 同时用绝对压强计监测氘气压的变化。在监测过程中, 发现样品在 300 °C 下吸氘非常迅速, 并很快达到饱和状态。由于样品中 Ni 的厚度不及 Ti 的 1%, 故忽略 Ni 的质量, 视整个膜的质量为 Ti 的质量计算样品吸气率, 得到吸气原子比接近 2.0 的水平。

样品取出后观察膜面光洁, 呈银灰色, 样品制备获得成功。对样品进行的 PBS 分析 (图 1) 中也看到了明显的 D 峰, 其分析结果也显示, D 对 Ti 的原子比达到了 2.0。

此前, 曾制备过表面未镀 Ni 的氢化钛膜, 其吸氢温度约 500 °C, 在 300 °C 时 Ti 膜根本不会吸气。另外, 受表面氧化层的影响, 其吸氢原子比通常约 1.7, 很难超过 1.8 的水平。表面镀 Ni 的 Ti 膜在 300 °C 时就有很快的吸氢速率, 且其吸氢原子比极易达到 2.0 的水平, 说明表面镀 Ni 确实能阻止 Ti 膜表面产生钝化层, 增

加膜面的活性, 有助于提升 Ti 膜的吸氢能力。

2.2 SiO₂ 底衬上金属膜吸氢性能及氢化效应

同上所述, 先将镀在 SiO₂ 底衬上的膜样品置入系统进行吸氢条件试验, 发现在 300 °C 下样品几乎无吸气现象发生, 随后将样品进行升温, 到 400 °C 以上时才发现样品有缓慢吸气, 待其不再吸气后, 计算其吸 D 原子比, 得到其氘钛比不足 0.4。此炉样品未获成功, 但得到一重要认识, 即镀在 SiO₂ 底衬上的膜比 Mo 底衬上的膜活性低。由于 Ti 是镀在 Mo 过渡膜层上, 未直接与 SiO₂ 接触, 因此影响 Ti 膜活性的不会是底衬的化学性质, 而应是其光洁度。由于 SiO₂ 底衬具有更高的光洁度, 因此其上面膜的活性比表面远小于 Mo 底衬上面膜的活性比表面, 这就会影响其吸气速率, 而吸气速率过慢, 膜则易在高温下氧化, 从而影响吸气总量。

随后在第 2 炉样品的试验中, 直接将样品加热到 450 °C, 然后放入氘气, 此时发现样品的吸气速率明显加快, 但仍慢于 Mo 底衬上 Ti 膜的吸气速率。吸气完成后, 计算其吸氘原子比, 发现其仍达到 2.0 的水平。但样品在取出后发现脱膜现象。如前所述, 在调节了底衬清洗程序和镀膜温度后, 解决了样品脱膜问题。

在正式样品的制备中, 将厚度 5 μm 左右的 Ti 膜与 50 nm 的 Ti 膜 (制备工艺参数见表 2) 放在同一炉中吸气, 这是因为 50 nm 的 Ti 膜在本系统中的吸气量仅为数 Pa, 压强计不易测出, 其吸气过程难以控制。样品制备完成后用 4.0 MeV 的 ⁴He 离子束进行 ERD 分析, 发现 5 μm 的 Ti 膜吸 D 量大, 原子比达到了 2.0, 而 50 nm 的 Ti 膜则几乎没有吸 D (能谱如图 3 所示)。

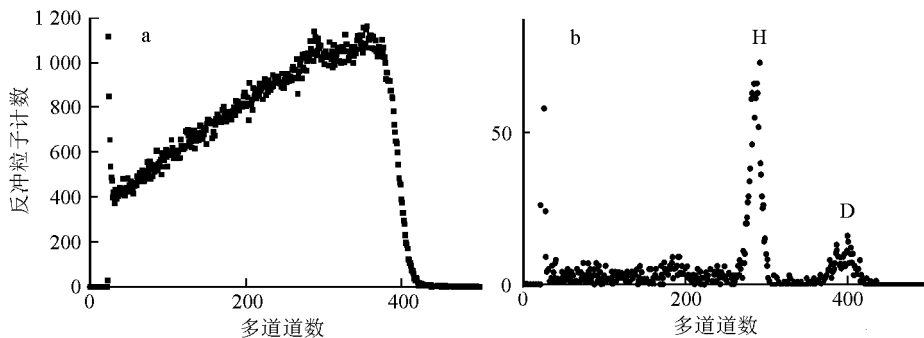


图3 多层膜中不同 Ti 膜厚度的样品吸氘后的 ERD 谱

Fig. 3 ERD spectrum of multiplayer with different thickness of Ti film samples after deuterium absorption

a—5 μm 的 Ti 膜样品; b—50 nm 的 Ti 膜样品

对这种吸气现象的分析认为，这不可能是表面氧化引起的，因两种样品的表面一致，差异仅为膜厚不同。因此，50 nm 的 Ti 膜不吸气的原因可能是因镀膜温度过高，导致 Ti 与 Mo 之间和 Ti 与 Ni 之间均有较强的扩散，形成的过渡层有可能达到 10 nm 量级以上，这对 μm 量级的 Ti 膜吸氢没有影响，对于 50 nm 的 Ti 膜而言，可彻底破坏其吸氢活性。因此，对于 nm 量级的薄膜制备，还需继续探索镀膜温度的控制，既要保持膜的较强结合力，又要防止过渡层过厚，影响膜的吸氢活性。

3 讨论

多层膜制备的一个难点在于各层膜的厚度控制，尽管装备了膜厚控制仪，但其控制并不精确，还需结合经验，通过控制成膜速率与时间才能制备出符合设计预期的膜；各层膜厚的测量难以通过常规手段测量，实验中，采用 IBA 方法测出了各层膜的厚度，取得了满意的效果。

从多层膜的吸氢效果看，表面镀 Ni 后，可阻止表面氧化层的形成，有助于提高 Ti 膜的吸氢活性。另外，Ti 膜镀在 Mo 的过渡膜层上，可防止吸氢后的粉化，此前曾在 SiO_2 底衬上蒸镀 Ti 膜，在其吸氢后便全部粉化脱落，此次实验在 Ti 与 SiO_2 之间增加了 Mo 作过渡膜层，氢化后膜仍保持良好的强度，但这种膜对底衬的清洁度要求极高，如果底衬的清洗处理不够彻底，则氢化后依然会有少量脱膜现象。

由于分析实验的需要，本工作开展了多层膜的制备与性能考核研究，但这项工作才刚起步，它提出了诸多新的课题需进一步深入研究，在计划中还需进行以下几个方向的研究：

1) 各层膜厚的常规测量，这可通过 XRD 小角掠射实现，其样品需较高的光洁度，在 SiO_2 底衬上制备的样品恰好可满足这一要求；

2) 各膜层间的过渡层分析，这可通过二次离子质谱 (SIMS) 法实现，此项研究有助于

探索膜的生长机理和各物质间相互扩散与运动机制，对膜的制备与控制具有重要意义；

3) 纳米量级薄膜制备的温度控制和吸气温度控制，需找到一最佳控制点，同时保持膜的强度与吸氢活性；

4) Ni 厚对吸氢速率的影响研究。

以上研究的展开，将有助于制备更高品质的样品，满足更精确分析的需要。

本工作中样品的 IBA 分析由复旦大学施立群教授帮助完成，在此表示衷心感谢。

参考文献：

- [1] 田民波. 薄膜技术与薄膜材料[M]. 北京：清华大学出版社，2006.
- [2] SHI L Q, ZHOU Z Y, ZHAO G Q, et al. Hydrogenation characteristics and observation of disintegration conditions of Ti-Mo and Ni-coated Ti-Mo thin films[J]. J Vac Sci Technol, 2001, A19: 240-245.
- [3] SHI L Q, ZHOU Z Y, ZHAO G Q. Effect of a thin Ni layer on hydrogenation and thermal release characteristics of Ti thin films[J]. J Vac Sci Technol, 2000, A18: 2 262-2 266.
- [4] SHI L Q, YAN G Q, ZHOU Z Y. Investigation of the hydrogenation properties of Zr films under unclean plasma conditions[J]. J Vac Sci Technol, 2002, A20: 1-6.
- [5] XIA X J, DING W, ZHANG B, et al. Cross-section for proton-tritium scattering from 1.4 to 3.4 MeV at the laboratory angle of 165° [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2008, 266: 705-708.
- [6] DING W, SHI L Q, LONG X G, et al. Cross-section for $\text{D}(p, p)\text{D}$ elastic scattering from 1.8 to 3.3 MeV at the laboratory angle of 155° and 165° [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2009, 267: 2 341-2 344.