

doi: 103969/j.issn.0490-6756.2016.11.026

# 温度和 He 累积损伤对 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 薄膜 相结构及结晶度的影响

石云龙<sup>1,3</sup>, 劳远侠<sup>2</sup>, 王 玲<sup>2</sup>, 张海斌<sup>3</sup>, 邓爱红<sup>1</sup>, 汪 渊<sup>2</sup>

(1. 四川大学物理科学与技术学院, 成都 610064;

2. 四川大学原子核科学与技术研究所辐射物理及技术教育部重点实验室 成都 610064;

3. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

**摘要:** 采用反应磁控溅射法制备  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜, 并利用 X 射线衍射仪 (XRD), 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对含 He 的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜的结晶情况、截面和表面形貌进行表征, 结果表明: 无 He 的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜在  $500^\circ\text{C}$  退火时相结构基本保持稳定, 在  $700^\circ\text{C}$  退火时  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜发生明显的单斜相向立方相的转变. 而含 He 的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜的结晶度可能与 He 的存在形式有关. 掺氦量较小时, 未形成 He 泡, 由于 He 的引入  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜的结晶度下降; 随着掺氦量增加, He 泡形成带来很高的内压, 而在高压下  $\text{Er}_2\text{O}_3$  单斜相更易保持稳定.

**关键词:**  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜; 相稳定; He 损伤

中图分类号: O469

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2016)06-1340-05

## Effects of temperature and He cumulative damage on $\text{Er}_2\text{O}_3$ film phase structure and crystallinity

SHI Yun-Long<sup>1,3</sup>, LAO Yuan-Xia<sup>2</sup>, WANG Ling<sup>2</sup>, ZHANG Hai-Bing<sup>3</sup>,  
DENG Ai-Hong<sup>1</sup>, WANG Yuan<sup>2</sup>

1. Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 2. Key Laboratory for Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 3. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** In this paper,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  films are prepared in mixing atmosphere by radio frequency magnetron sputtering method. The phase structures, surface and cross-section morphologies of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  films are characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM), respectively. The results show that the phase structure of the pure  $\text{Er}_2\text{O}_3$  film is still stable under the annealed temperature of  $500^\circ\text{C}$ . However, with the annealing temperature increasing, the monoclinic phase of the  $\text{Er}_2\text{O}_3$  film can transform into cubic phase at  $700^\circ\text{C}$ . In addition, for the  $\text{Er}_2\text{O}_3$  film with He containing, the degree of crystallinity may be affected by He atoms. He bubbles can not be formed with small amount of He doped in, and the diffraction peak of the  $\text{Er}_2\text{O}_3$  film is decreased obviously compared with that of the pure  $\text{Er}_2\text{O}_3$  film. As the content of the doped He atoms increase, the monoclinic phase of the  $\text{Er}_2\text{O}_3$  film becomes more stable under the high internal pressure due to the forming of He bubbles.

收稿日期: 2016-03-12

基金项目: 国家自然科学基金(51171124, 11505121); 国家国际科技合作专项(2014DFR50710); 四川省科技支撑计划(2014GZ0004)

作者简介: 石云龙 (1988-), 男, 四川成都人, 硕士研究生, 从事材料改性研究. E-mail: syl028501@126.com

通讯作者: 汪渊. E-mail: wyuan@scu.edu.com

**Keywords:** Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film; Phase stable; He damage

## 1 引言

Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 因其具有热力学稳定性高,良好的绝缘性和热机械稳定性等优点在核领域中有广泛的应用<sup>[1-4]</sup>. 如 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜由于在高温液态铀环境(800-1500℃)中性质稳定,被用作液态铀的耐腐蚀涂层<sup>[6]</sup>. 同时,Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有较高的阻氦性能,1μm厚的 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 其阻氦渗透系数(permeation reduction factor)可达1000,与液态Li相容性好,再加之其有较好的热机械稳定性,更容易制备等优点,因此,Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜也被认为是很有潜力的聚变堆用阻氦渗透材料<sup>[7-15]</sup>.

一般地,Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有三种晶型<sup>[17]</sup>,分别为,立方相(C-phase),单斜相(B-phase)和六方相(A-phase). 其中在常压下,立方相最为稳定,单斜相为亚稳相<sup>[14]</sup>. 聚变堆服役环境恶劣,阻氦涂层将经受辐照,热冲击等种种不利因素的考验. 辐照常使材料相结构发生重大转变<sup>[5]</sup>,如Tang等人<sup>[14,16]</sup>对Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>用300keV的Kr<sup>2+</sup>辐照后发现,辐照可诱发Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>从立方相向单斜相转变. 而且,还有研究表明亚稳的单斜Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有比立方Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>更强的耐中子辐照损伤能力<sup>[11,19]</sup>. 因此,具有单斜结构的Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>更适用于聚变堆用阻氦涂层. 不过,值得注意的是阻氦涂层在服役环境中,还要经受强烈的热冲击影响,以及由于中子辐照引起的(n,α)核反应,或氦衰变而在涂层内生成He带来的影响. 因此,在高温下,亚稳的单斜Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>结构是否能够保持稳定,同时,阻氦涂层在长期服役时,He原子会在薄膜中持续累积,聚集、长大,最终形成He泡,使得材料宏观性能下降,单斜结构的Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜在此条件下能否稳定存在,都是需研究的问题.

因此,本文采用反应磁控溅射方法制备出Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜,通过混合气氛溅射的方法向Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜中引入He,利用温度变化以及He含量调控等方法,研究了不同温度,以及不同含He条件下,单斜Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜相结构及其结晶度的变化.

## 2 实验方法

### 2.1 薄膜制备

本文采用QX-500超高真空反应磁控溅射设备制备Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜,所用基底为N型单晶Si(100)单面抛光片和抛光的316L不锈钢,基底经酒精超

声清洗10min,丙酮超声清洗10min,酒精再次清洗5min,烘干后放入真空室. 实验所用靶材为金属Er(纯度99.99%). 向真空室内通入Ar、O<sub>2</sub>和He的混合气体,待气压稳定后向基底沉积薄膜,其中Ar为工作气体,O<sub>2</sub>为反应气体,He为掺杂气体,制备未引入He样品的溅射气压为Ar分压0.55Pa,O<sub>2</sub>分压0.10Pa,样品编号记为S1. 引入He的样品保持Ar和O<sub>2</sub>分压不变,通入He的分压分别为0.10Pa,0.20Pa,0.30Pa,样品编号分别记为S2,S3,S4. 不同参数下制备的样品薄膜厚度约为400nm. 为研究在高温下Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜的相稳定性,未引入He样品以为5℃/min左右的平均升温速率分别升温至500℃、600℃、700℃,保温一小时,分别记为S1-500,S1-600,S1-700. 样品编号及工艺参数见表1.

表1 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜制备工艺参数

Tab.1 Deposition parameters for erbium oxide thin films

样品编号	气氛	总气压/Pa	退火温度/℃
S1	Ar/O <sub>2</sub>	0.64	RT
S1-500	Ar/O <sub>2</sub>	0.64	500
S1-600	Ar/O <sub>2</sub>	0.64	600
S1-700	Ar/O <sub>2</sub>	0.64	700
S2	He/Ar/O <sub>2</sub>	0.74	RT
S3	He/Ar/O <sub>2</sub>	0.84	RT
S4	He/Ar/O <sub>2</sub>	0.94	RT

### 2.2 薄膜表征

采用X射线衍射仪(XRD,日本理学D/Max-3AX)薄膜的晶体结构进行表征(Cu-K,40kV,40mA),掠射角分别为2°和0.5°,扫描范围为20°-80°. 采用场发射扫描电镜(FESEM,岛津S-4800)检测薄膜的表面和截面形貌.

## 3 结果与讨论

### 3.1 退火温度对Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜相结构的影响

图1为无He的Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜在不同退火温度下的XRD图谱. 由图1可知,沉积态的Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜在30°附近出现衍射峰对应于单斜相(402)峰,且峰形较宽. 一般地,在粉末衍射标准图谱中,Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>立方相(222)晶面的结晶峰位置29.3°,因此,此时无法确定制备的薄膜中是否含有立方相. 若进一步在掠射角0.5°时观察S1的XRD图谱,发现样品分别在在26°,29°,30°,32°附近出现的衍

射峰位置与  $\text{Er}_2\text{O}_3$  单斜相衍射峰相吻合,由此确定薄膜以单斜相结构为主. 当样品在  $500^\circ\text{C}$  下退火后,其晶相组成无明显变化,且 XRD 衍射峰形略为变窄、峰强略为增强. 当样品在  $600^\circ\text{C}$  下退火后,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  单斜相(310)峰强进一步增加. 当退火温度增加为  $700^\circ\text{C}$  后,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (402)衍射峰基本消失,但在  $32.4^\circ$  出现一个(310)衍射峰,同时在  $29.3^\circ$ 、 $34.0^\circ$  和  $57.9^\circ$  处亦出现  $\text{Er}_2\text{O}_3$  立方相衍射峰.

由此可见,薄膜在  $500^\circ\text{C}$  退火后,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  单斜相仍能保持亚稳相的稳定,尽管此时衍射峰峰强出现略微变化,应是退火消除薄膜中的应力,复合缺陷所致. 若退火温度进一步升高,则发生单斜相向立方相的转化. 这很可能是由于足够高的温度使  $\text{Er}_2\text{O}_3$  单斜相获得能量越过势垒,从而导致单斜相向立方相的转化.

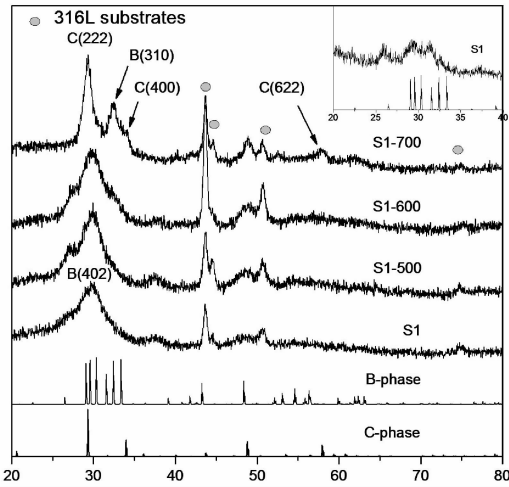


图 1 不同退火温度下  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  thin films after annealed at different temperatures

### 3.2 He 对 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 薄膜相结构及形貌的影响

不同 He 分压下  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜掠射角为  $2^\circ$  的 XRD 图谱如图 2 所示. 由图 2 可知,当 He 分压为  $0.1\text{ Pa}$  时,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜 S2 的衍射峰峰位未发生改变,衍射峰峰强较低. 然而随着 He 分压继续升高从  $0.1\text{ Pa}$  增加到  $0.2\text{ Pa}$  时,样品 S3 在  $30^\circ$  和  $32^\circ$  附近出现衍射峰,与 S1 相比峰形较尖锐,该峰主要为单斜相衍射峰. 若继续增加 He 分压至  $0.3\text{ Pa}$  时,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜 XRD 衍射峰峰强稍微下降,峰形稍显加宽.

对于不同 He 分压下的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜,表面及截面形貌如图 3 和图 4 所示. 当 He 分压为  $0.1\text{ Pa}$  时,其表面(图 3-S2)基本保持平整,并未因为引入

He 而出现大量的凸起或鼓包,但从 XRD 图谱和 S2 的截面形貌(图 4-S2)观察,此时薄膜结晶状态最差,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  为微晶或非晶态. 在较高的 He 分压 ( $0.2\text{ Pa}$ ,  $0.3\text{ Pa}$ ) 时,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜表面(图 3-S3 和图 3-S4)变得凹凸不平,出现大量的凸起和鼓包;而由图 2 可知,当 He 分压从  $0.2\text{ Pa}$  增加至  $0.3\text{ Pa}$  时,可观察到其 XRD 衍射峰的峰强基本不变,且与未引入 He 时的 XRD 衍射峰峰强相近,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜在高的 He 含量下保持了相结构稳定. 从图 4 的截面形貌中也可看出,较高 He 分压 ( $0.2\text{ Pa}$ ,  $0.3\text{ Pa}$ ) 时  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜的结晶状态好于 He 分压为  $0.1\text{ Pa}$  时的薄膜. 由此可知,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜结晶状态的变化,很可能是由于 He 泡聚集前后, He 在  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜存在形式不同所导致.

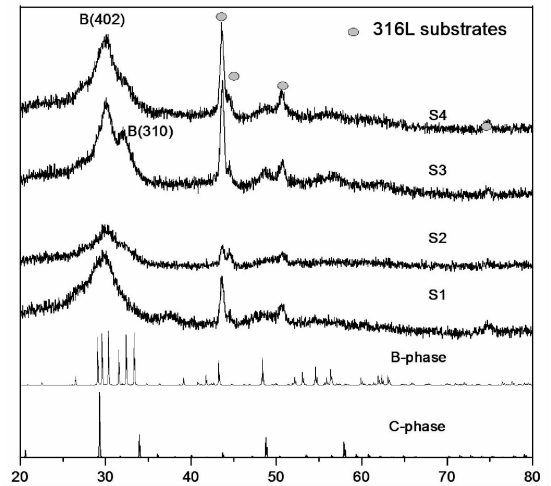


图 2 不同 He 分压  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  thin films at different He partial pressures

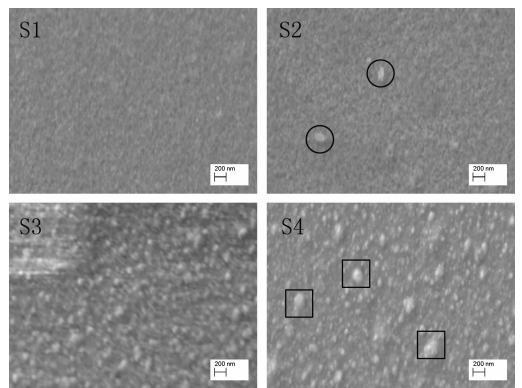


图 3 不同氦分压下制备的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜 FESEM 表面形貌  
Fig. 3 FESEM surface morphologies of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  thin films at different He partial pressures

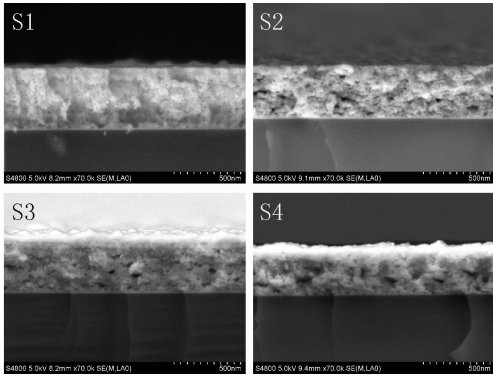


图 4 不同氦分压下制备的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜 FESEM 表面形貌

Fig. 4 FESEM cross-section morphologies of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  thin films at different He partial pressures

而从 Adachi 等人<sup>[19]</sup>对稀土氧化物的研究中可知,在高压下  $\text{Er}_2\text{O}_3$  单斜相更为稳定. 而在压力释放后,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  单斜相仍然可以保持稳定<sup>[17,19]</sup>. 由此推测在  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜中,当 He 分压为 0.1 Pa 时,由于 He 在  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜中含量较低,主要以 He 原子或 He 团簇的形式存在,所以没有在表面形成凸起或鼓包. 但 He 在  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜中打乱了晶体原子排布从而使薄膜结晶度降低;而在 0.2 Pa 和 0.3 Pa He 分压下,大部分 He 已在薄膜中聚集长大形成 He 泡产生很高的内压,He 泡产生的内压促使单斜的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  在压力下保持稳定,而在随后 He 泡通过在表面形成的凸起和鼓包的形式释放内应力的过程中  $\text{Er}_2\text{O}_3$  单斜相可以继续保持稳定,最终与 He 分压为 0.1 Pa 的样品相比结晶度升高.

同时从 Guo 等人<sup>[17]</sup>对  $\text{Er}_2\text{O}_3$  的研究可知,当压力在 9.9 GPa 下,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  就开始从稳定的立方相到亚稳的单斜相的转变. 第一性原理计算甚至预测<sup>[17]</sup>在 7.0 GPa 时  $\text{Er}_2\text{O}_3$  就会发生从立方相到单斜相的转变. 在较低温度 ( $T \leq T_m/3$ ) 下, He 原子聚集在一起, He 泡可通过“冲出位错环”机制而形成及长大. 在位错环很小时,有 ( $P_0$  为热平衡时的 He 泡压力,  $P_{\max}$  为松弛前 He 泡的最大压力):

$$P_0 = 2\gamma/r \quad (1)$$

$$P_{\max} = P_0 + \mu b/r = 2\gamma/r + \mu b/r \quad (2)$$

其中  $\gamma$  为表面自由能,  $r$  为 He 泡半径,  $\mu$  为切变模量,  $b$  为位错环的伯格斯矢量,一般为晶格参数量级. 对于切变模量  $\mu = 0.5E/(1+\nu)$ ,  $E$  取 179 GPa,  $\nu$  取最大值 0.5, 则有  $\mu_0 = 59.7$  GPa. 而 He 原子聚集形成 He 泡时首先形成小 He 泡, 因此取 He 泡半径 1 nm,  $b$  则取  $3.45 \text{ \AA}$  ( $\text{Er}_2\text{O}_3$  单斜相晶格常

数<sup>[17]</sup>:  $a = 13.92 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.46 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.56 \text{ \AA}$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  立方相晶格常数  $a = b = c = 10.55 \text{ \AA}$  可得:

$$P_{\max} = P_0 + 20.6 \text{ Pa} > 9.9 \text{ Pa} \quad (3)$$

由此推测,较大掺氦量下,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜一开始与 He 分压为 0.1 Pa 时  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜类似,处于能量较高的微晶和非晶态,而 He 原子聚集形成 He 泡时所形成的很高内压力不但促使单斜相更为稳定,由于 He 泡带来高的应变能超过由立方相转变为单斜相所需的最低压力,因此在薄膜中还可能由于高内压诱导薄膜发生从较为疏松的非晶态向密度较大的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  单斜相转变. 而在随后 He 泡释放应力后,让  $\text{Er}_2\text{O}_3$  单斜相继续保持稳定.

## 4 结 论

本文采用反应磁控溅射向  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜中引入 He, 通过 XRD, SEM 对样品进行表征, 可得出以下结论: 1. 单斜相  $\text{Er}_2\text{O}_3$  在  $500^\circ\text{C}$  退火温度下仍可保持稳定; 在  $600^\circ\text{C}$  时,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  结晶情况开始发生变化; 在  $700^\circ\text{C}$  时,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜发生单斜相向立方相的转变. 2.  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜当引入的 He 含量较低时, 会导致材料的结晶状态变差. 但随着掺 He 分压的增加, He 泡形成带来很高的内压, 在高压下  $\text{Er}_2\text{O}_3$  单斜相更易保持稳定. 3. 当 He 量进一步加大,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜 XRD 衍射峰峰强基本不变, 显示出单斜相有较强的抗 He 累积损伤能力.

## 参考文献:

- [1] Zhu, B L, Tahara, Y, Yasunaga, K, *et al.* Characterisation of oxidised erbium films deposited on Si (100) substrates [J]. *J Alloy Comp*, 2006, 100: 366.
- [2] Antic B, Kremenovic A, Draganic I, *et al.* Effects of  $\text{O}_2^+$  ions beam irradiation on crystal structure of rare earth sesquioxides [J]. *Appl Surf Sci*, 2009, 255: 7601.
- [3] Zhu H, Ohno H, Kosugi S, *et al.* Effects of swift heavy ion irradiation on the structure of  $\text{Er}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{CeO}_2$  [J]. *Nuclear Instr Methods Phys Res*, 2010, 268: 3199.
- [4] Levchuk D, Levchuk S, Maier H, *et al.* Erbium oxide as a new promising tritium permeation barrier [J]. *J Nuclear Mater*, 2007, 105: 433.
- [5] Sasajima N, Matsui T, Furuno S, *et al.* Damage accumulation in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  during  $\text{H}_2^+$  or He ion irradiation [J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res B*, 1999,

- 148: 745.
- [6] Davis H A, Wood B P, Munson C P, *et al.* Ion beam and plasma technology development for surface modification at Los Alamos National Laboratory [J]. *Mater Chem Phys*, 1998, 54: 213.
- [7] 李信连, 吴平, 邱宏等. 脉冲磁控溅射法制备单斜相氧化铈涂层[J]. *物理学报*, 2011, 60: 036805.
- [8] Pint B A, DeVan J H, DiStefano J R. Temperature limits on the compatibility of insulating ceramics in lithium[J]. *J Nucl Mater*, 2002, 307-311: 1344.
- [9] Levchuk D, Levchuk S, Maier H, *et al.* Erbium oxide as a new promising tritium permeation barrier [J]. *J Nucl Mater*, 2004, 329-333: 1403.
- [10] Adelhelm C, Pickert T, Balden M, *et al.* Influence of deposition temperature and bias voltage on the crystalline phase of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  thin films deposited by filtered cathodic arc [J]. *J Nucl Mater*, 2011, 417: 798.
- [11] Adelhelm C, Pickert T, Balden M, *et al.* Monoclinic B-phase erbium sesquioxide ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) thin films by filtered cathodic arc deposition[J]. *Scr Mater*, 2009, 61: 789.
- [12] Chikada T, Suzuki A, Adelhelm C, *et al.* Surface behaviour in deuterium permeation through erbium oxide coatings [J]. *Nuclear Fusion*, 2011, 51: 063023.
- [13] Chikada T, Suzuki A, Kobayashi T, *et al.* Microstructure change and deuterium permeation behavior of erbium oxide coating[J]. *J Nucl Mater*, 2011, 417: 1241.
- [14] Tang M, Lu P, Valdez J A, *et al.* Ion-irradiation-induced phase transformation in rare earth sesquioxides ( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ) [J]. *J Appl Phys*, 2006, 99: 063514.
- [15] Li X L, Wu P, Qiu H, *et al.* Crystallization behavior and mechanical properties of erbium oxide coatings fabricated by pulsed magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520: 2316.
- [16] Tanaka T, Tsuchiya B, Sato F, *et al.* Examination of electrical insulating performance of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  ceramic coating under ion beam irradiation[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2008, 83: 1300.
- [17] Guo Q X, Zhao Y S, Jiang C, *et al.* Pressure-Induced Cubic to Monoclinic Phase Transformation in Erbium Sesquioxide  $\text{Er}_2\text{O}_3$  [J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46: 6164.
- [18] Tan X Y, Luo L M, Chen H Y, *et al.* Mechanical properties and microstructural change of W -  $\text{Y}_2\text{O}_3$  alloy under helium irradiation [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 1.
- [19] Adachi Gin-ya, Imanaka N. The binary rare earth oxides [J], *Chem Rev*, 1998, 98: 1479.
- [20] Kittiratanawasin L, Smith R, Uberuaga B P, *et al.* Atomistic simulations of radiation induced defect formation in the  $\text{Er}_2\text{O}_3$  sesquioxide[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2008, 266: 2691.