

# 氘在锆膜中的分布

梁建华, 彭述明, 龙兴贵, 张晓红, 张涛

(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:**电阻蒸发制备的锆膜氢化后,利用二次离子质谱(SIMS)对其进行了深度剖析与成像分析,结果表明氘与氘在锆膜深度分布均匀,在过渡层中呈递减分布,并消失于过渡层与衬底的交界处。锆膜在  $n(\text{H}) : n(\text{D}) = 0.82$  的气氛中氢化时,会因同位素效应而使氘氧化锆膜中氘的含量高于氘的含量。锆膜表面若有铝、铁、钾以及钠等元素的污染时,会造成表面氘与氘分布不均匀,氘与氘的不均匀分布分别与铝及锆的不均匀分布有关。

**关键词:** 锆膜; 氘; 氘; 二次离子质谱; 深度剖析; 成像

**中图分类号:** TL93    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1000-7512(2003)03-04-0151-04

锆属于典型的低平衡压贮氢材料,具有贮氢容量大,室温平衡压低(小于  $10^{-4}$  Pa)等特点,是一种常见的贮氢材料。文献[1]利用2.8 MeV质子的反散射法对  $0.8 \mu\text{m}$  氧化钼膜中氘的分布进行了研究,结果表明氘在钼膜深度均匀分布。由于二次离子质谱(SIMS)能分析元素周期表上所有元素及其同位素,并且有非常高的检测限( $10^{-6} \sim 10^{-9}$ ),因此,本工作拟采用 SIMS 对氘氧化锆膜及氘氧化钼膜中氘与氘的分布进行研究。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

利用电阻镀膜机对锆进行蒸发成膜,衬底选择金属钼。蒸镀之前,衬底经  $950^\circ\text{C}$  高温氢气还原后置于  $10^{-5}$  Pa 的真空中  $1000^\circ\text{C}$  脱气 1 h。锆膜氧化时先在  $10^{-4}$  Pa 真空中升温脱气,而后在  $1500$  Pa 的氘气或氘氘气氛( $n(\text{H}) : n(\text{D}) = 1.20$ )中进行氧化或氘氧化。取原子比 D 与 Zr 和(H+D)与 Zr 原子比分别为 1.92 和 2.0 的两个样品进行分析,锆膜的厚度分别为  $2.4 \text{ mg/cm}^2$  及  $2.7 \text{ mg/cm}^2$ 。实验所用金属材料的纯度均大于 99.9%,气体纯度大于 99%。

### 1.2 样品分析

在 PHI 公司生产的 TRIFT III TOF-SIMS 上进行 SIMS 分析。分析室保持真空,压力低于  $10^{-6}$  Pa,利用 5 keV 氧枪溅射与 15 keV 的  $\text{Ga}^+$  离子束进行 SIMS 深度剖析,表面成像分析采用 25 keV 的  $\text{Ga}^+$  离子束完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氘氧化锆膜的 SIMS 深度剖析

结果示于图 1。图 1 的横坐标为氧枪溅射时间,与锆膜的深度成正比,纵坐标为溅射过程中的离子计数,与分析元素的浓度成正比。理论上,锆计数降低、钼计数升高的曲线段对应着锆钼过渡层厚度,但由于图 1 中锆与钼的曲线未做归一化,因此只能以图谱较完整的氢为参考。由图 1 可以看出,氘在锆膜的纵深分布均匀。随着锆计数的降低,氘的计数也迅速降低,当锆的计数降到一定值时(对应图中溅射时间约 4000 s),氘的含量已降到本底水平。此处正对应着钼计数的平台,说明整个过渡层在锆膜氧化时也被氧化,且氘在过渡层中呈递减分布,并终止于过渡层与衬底钼的交界处。

收稿日期:2003-08-22;修回日期:2003-10-16

作者简介:梁建华(1974~),男(汉),山西省稷山县人,助理研究员(硕士),从事贮氢材料应用研究

对图1深度剖析氘与氕的积分质谱图示于图2。由于氕气中含有一定量的氘气(氕气纯度大于99%),因而图谱中出现了氘的谱线,但可以看出,氘的含量很少,并且从质谱图的计数看,氘在铪膜中有一定的富集(约占氕氘总量的8%)。

### 2.2 氕氧化铪膜的SIMS深度剖析

结果示于图3,图3深度剖析的积分质谱图示于图4。可以看出,氕与氘在氕氧化铪膜的深度分布均匀。根据二次离子质谱的量化分析公式<sup>[2,3]</sup>作定性判断,尽管铪膜的氕氧化气氛中氕的含量少于氘,但氢化后氕在膜中的含量高于氘在膜中的含量  $n(H) : n(D) \approx 1.55$ ,造成氕与氘含量上的差别的原因是氕氘同位素效应所致。氕与氘在过渡层中的分布与氕在氧化铪膜的过渡层分布相同。

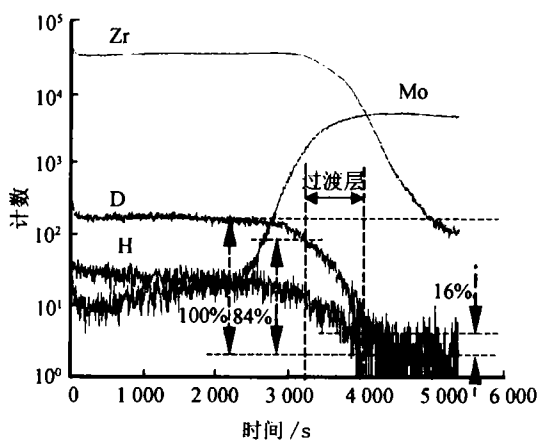


图1 氕氧化铪膜的SIMS深度剖析

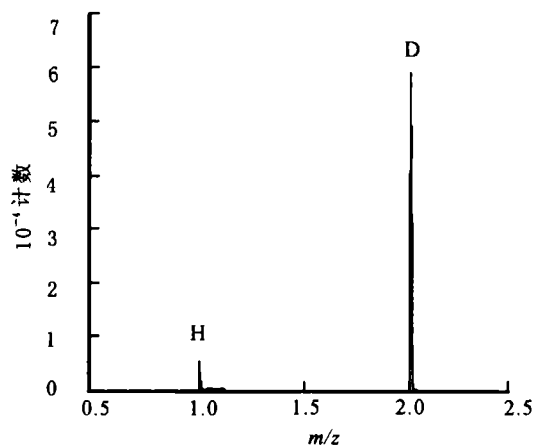


图2 氕与氘在图1深度剖析的积分质谱图

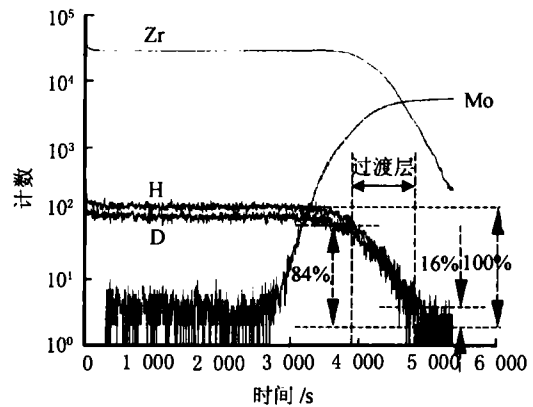


图3 氕氧化铪膜的SIMS深度剖析

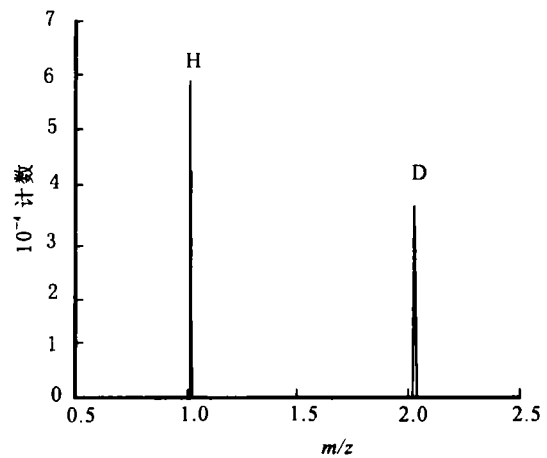


图4 氕与氘在图3深度剖析的积分质谱图

### 2.3 氕氧化铪膜表面的SIMS成像分析

结果示于图5。图5a显示氕在氧化铪膜表面有不均匀分布的现象,图5b显示氘在膜表面含量较少,这是由于膜表面生成一层氧化层(图6g)。

对图5a中氕富集的一点进行了总元素成像分析。分析结果示于图6。由图6可以看出,在氕富集的地方,出现铝、铁、钾以及钠的像,并以铝含量最高(图6c),而铪的含量较少(图6f),说明杂质元素的存在造成了氕在氧化铪膜表面的不均匀分布。同时,对比图6b与图6f以及图6a与图6c可知,氕与铪的分布相同,而氕与铝的分布相同,说明在铝、铁、钾、钠及铪元素中,氕及氘的分布分别与铝及铪的分布有关。

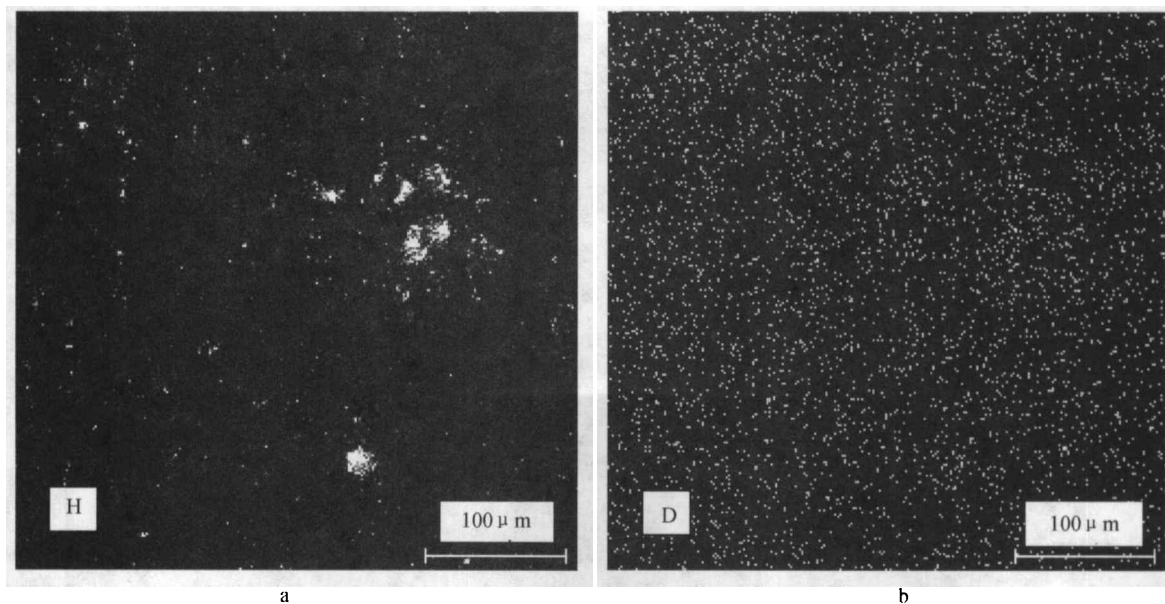


图 5 氧化锆膜的 SIMS 成像分析图

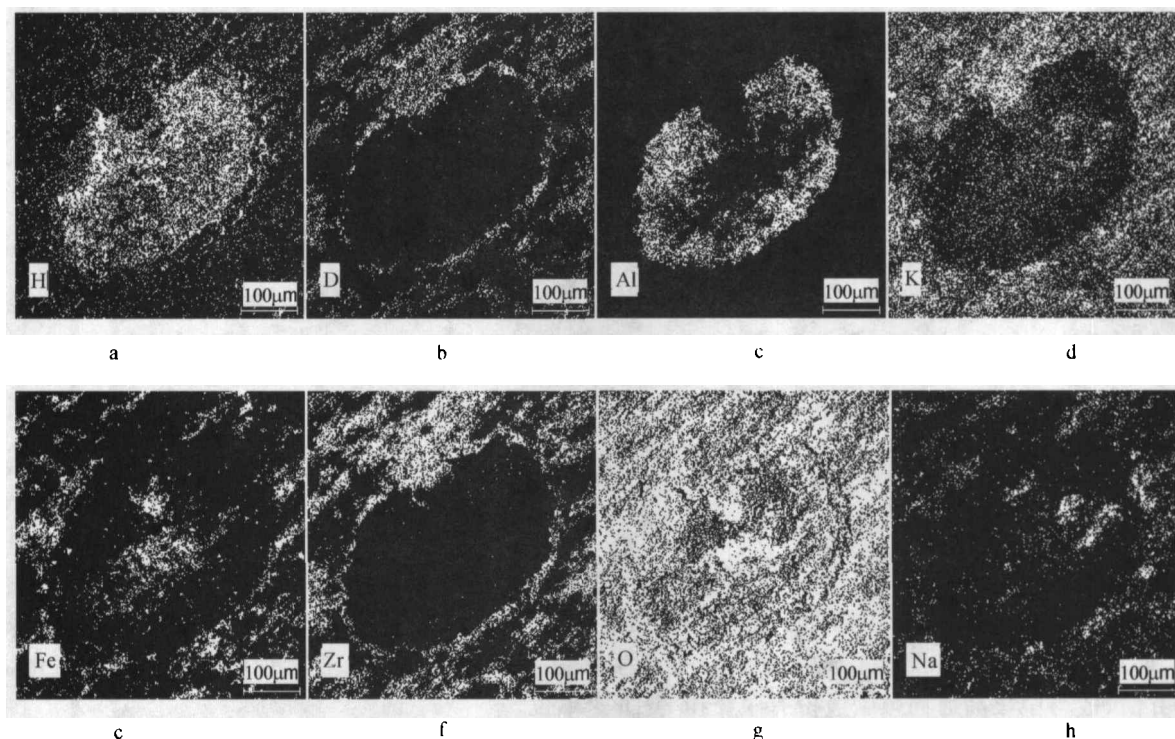


图 6 图 5 中气富集点的元素成像分析

### 3 结论

氧化锆膜及气氧化锆膜的 SIMS 深度剖析与成像分析表明,气与氙在锆膜深度分布均匀,在过渡层中呈递减分布,并消失于过渡层与衬底的交界处。锆膜在  $n(H) : n(D) = 1.20$  的气氛中氢化,会因气氙同位素效应而使气氧化锆膜中气的含量高于氙的含量。锆膜表面若有铝、铁、钾以

及钠等元素的污染时,会造成表面气与氙分布不均匀,在这些元素中,气及氙的分布分别与铝及锆的分布有关。

#### 参考文献:

- [1] Faure C, Bach P, Bernardet H. Tubes Scelles Generateurs de Neutrons, Le Vide, les Couches

- Minces[J]. Mai-Juin-Juillet, 1982,212.
- [2] Walls JM. Methods of Surface Analysis [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1989. 226~227.
- [3] Willson RG, Stevie FA, Magee CW. Secondary Ion Mass Spectrometry: A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis [M]. New York: John Wiley & Sons, 1989. 3. 1-1.

## The Distribution of Protium and Deuterium in Zirconium Films

LIANG Jian-hua, PENG Shu-ming, LONG Xing-gui, ZHANG Xiao-hong, ZHANG Tao  
(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The distribution of protium and deuterium in zirconium hydride films are analyzed by using depth profiles and images of SIMS. The results show that protium and deuterium are uniform in the hydride films, but they are degressive in the transition layers and disappear at the boundary between the layers and substrates. The concentration of protium is higher than that of deuterium in zirconium hydride films because of the isotope effects when they are hydrogenated in the atmosphere of  $n(\text{H}) : n(\text{D}) = 1.20 : 1$ . Contaminations of Al, Fe, K and Na on the surface could result in a different distribution of H and D at the surface of zirconium films. Non-uniform distributions of D and H is directly correlated with Al and Zr, respectively.

**Keywords:** zirconium; protium; deuterium; SIMS; depth profiles; images

### “第二届同位素技术与应用学术研讨会” 会议简报

“第二届同位素技术与应用学术研讨会”于2003年9月22~26日在安徽省黄山市举行。此次会议由北京核学会、《同位素》编辑部、中国核学会同位素学会、中国原子能工业公司四家单位共同举办。与会者近50人,分别来自中国原子能科学研究院、中科院上海应用物理研究所、中国辐射防护研究院、四川大学原子核科学技术研究所、中国药品生物制品检定所、中国工程物理研究院核物理与化学研究所、成都中核高通同位素股份有限公司等16家单位。

本次学术研讨会由中国原子能科学研究院科技信息部副主任、《同位素》编辑部李来霞编审主持,北京核学会秘书长张家骏编审、北京原子高科股份有限公司副总裁崔海平研究员、《同位素》杂志副主编蔡善钰研究员分别代表北京核学会、中国核学会同位素学会、《同位素》编委会在大会开幕式上发言。

此次会议共收到参会论文42篇,其中会前收入会议论文集的论文35篇,会上安排作大会报告的论文21篇;会场学术气氛浓厚,讨论十分热烈。会后《同位素》编辑部精选了参会论文28篇在《同位素》2003年3-4合刊上发表。