第 34 卷 第 3 期
2017 年 9 月

原 子 核 物 理 评 论
Nuclear Physics Review

Vol. 34, No. 3
Sep., 2017

文章编号: 1007-4627(2017) 03-0656-05

弹性反冲探测分析技术在材料氦行为研究中的应用

高 杰[1,2], 王春杰[3], 韩志斌[3], 李 燕[1,†], 施立群[3], 雷前涛[1,3], 邓 琪[1], 黄鹤飞[1]

(1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800;
2. 中国科学院大学物理学院, 北京 100049;
3. 复旦大学现代物理系, 上海 200433)

摘要: 弹性反冲探测分析技术(ERDA)对轻元素的测定具有灵敏度高、包含深度信息的优势, 因此在材料氦行为研究中发挥着重要作用。镍基哈氏N合金被认为是未来熔盐堆的结构材料, 氦脆是其服役性能下降的主要因素之一。利用掠入射模式的ERDA, 解析了哈氏N合金样品中的氦原子浓度及其分布, 但仅局限于0~175 nm深度范围内。结果表明: 在800 ℃的退火条件下, 距离样品辐照表面~33 nm深度区域内, 出现了氦原子逃逸现象。更高温度的退火(1 050 ℃)可加剧氦原子的逃逸, 但样品中仍有氦原子滞留。另外, 采用透射式的ERDA, 极大地扩大了对氦原子分析的深度范围, 得到了纯镍薄膜在0~950 nm深度区域内的氦原子浓度分布。这表明将块体材料制备成薄膜样品, 利用透射模式的ERDA, 将可以得到氦原子在更大范围内的扩散、逃逸行为。

关键词: 弹性反冲探测分析; 氦行为; 掠入射; 透射式
中图分类号: TL81 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.34.03.656

http://www.npr.ac.cn

1 引言

材料中氦的产生和积累有多种来源, 常见的主要包括: 裂变反应堆、聚变反应装置第一壁在中子进入材料后, 发生 (n, α) 核反应而产生氦; 聚变反应堆第一壁不断受到逃离等离子区域的 α 粒子轰击, 造成氦的积累; 储氚材料中由于氚衰变而产生氦的同位素 ^{3}He。由于氦原子在材料中具有极低的溶解度, 其会在材料中扩散、聚集, 形成氦-空位团簇。同时, 当氦原子的浓度达到一定数值时, 其会在材料的基体、位错、晶界等位置形成纳米尺寸的氦泡。氦泡的形成会导致材料的延伸率、蠕变断裂时间、疲劳寿命显著变小, 即氦脆[1]。镍基哈氏N合金作为熔盐堆 (第四代先进反应堆型) 的备选结构材料, 由于反应堆内的中子环境, 也面临着氦脆的严重挑战[2]。氦脆的产生是一个多因素共同影响的结果, 如: 温度、氦产生率及浓度、材料结构及应力状态等。研究表明: 氦原子的浓度及其在材料中扩散是氦泡形成、长大的重要因素[3]。材料中氦浓度的定量分析, 对理解氦脆的形成机制、进一步探索抑制氦脆的方法, 具有重要意义。

弹性反冲探测分析 (ERDA) 技术, 利用较重的入射粒子, 碰撞出靶材料内的待测轻元素, 并通过分析反冲轻元素的能谱, 可得到待测轻元素的浓度及深度分布信息。本文简要介绍了ERDA技术的基本原理, 并利用掠入射ERDA实验, 得到了哈氏N合金中氦浓度及深度分布信息, 并分析了氦原子在哈氏N合金中的迁移、逃逸行为。掠入射ERDA实验的分析深度浅, 对合金内部的氦浓度信息探测困难。考虑到镍基哈氏N合金的基体为镍金属, 因此对纯镍中的氦浓度分析可为镍基合金中的氦行为研究提供基础数据。文中利用透射式ERDA实验, 对纯镍薄膜样品整个厚度范围内的氦原子浓度及深度分布进行了分析。

2 ERDA基本原理

弹性反冲探测分析技术, 利用较重的带电原子作为入射粒子, 探测被反冲出靶材料的轻元素。图1为利用 $^{12}C^{3+}$ 作为入射粒子, 探测材料中 ^{4}He 原子浓度的实验设置示意图。如图所示, 为获得合适的探测深度, 入射 $^{12}C^{3+}$ 粒子束在与样品表面成 20° 的方向, 轰击到样品靶上。在散射角为 30° 方向上, 有金硅面垒型半导体探测器, 用以收集被反冲出样品的 ^{4}He 原子, 得到弹性反冲探测 (ERD) 能谱。为屏蔽散射的 ^{12}C 粒子对 ^{4}He 原子能谱的影响, 该探测器前放置有厚度为

收稿日期: 2016-12-06; **修改日期:** 2017-04-05
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91126012); 上海市自然科学基金资助项目(14ZR1448300)
作者简介: 高杰(1991–), 男, 湖北孝感人, 在读博士研究生, 从事核技术及应用研究; E-mail: gaojie@sinap.ac.cn
† **通信作者:** 李燕, E-mail: liyan@sinap.ac.cn.

10 μm 的 Mylar 吸收膜。同时，在散射角为 165° 的方向上，有另一同类型探测器，用以获取背散射 ^{12}C 粒子的 RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) 能谱。进行背散射实验的目的，是为了计算入射到样品靶上 ^{12}C 粒子的数量。因为在 ERD 能谱解析过程中，需要确定入射粒子数量，定量分析样品中待测元素的浓度[4]。这种通过同时测量 RBS 能谱归一入射粒子数的方法，相对于束流积分仪通过积累的电荷计算粒子数目的方法，可以提高测量精度。

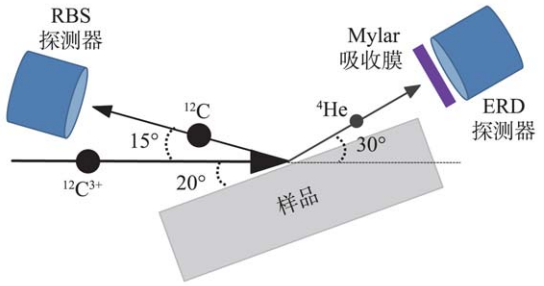

图 1　(在线彩图)掠入射弹性反冲探测分析实验装置示意图

入射 C 粒子与靶材料中的 He 粒子之间的能量传递动力学方程满足:

$$E_{\mathrm{He}}(x)=K_{\mathrm{C-He}}\cdot a-b\ , \tag{1}$$

其中：$E_{\mathrm{He}}(x)$ 是深度为 x 处的 He 粒子，反冲出靶材料的出射能量；$K_{\mathrm{C-He}}$ 为 C，He 粒子的碰撞运动学因子，$K_{\mathrm{C-He}}=\frac{4m_1m_2}{(m_1+m_2)^2}\cos^2\theta$，$m_1$，$m_2$ 分别为 C，He 粒子的原子质量，θ 为实验室系的散射角度。在方程 (1) 中，a 为入射 C 粒子在样品 x 深度处，与 He 原子碰撞时的能量:

$$a=\left[E_0-\int_0^{\frac{x}{\sin\alpha}}\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{c}}\mathrm{d}x\right]\ , \tag{2}$$

其中：E_0 为入射 C 粒子的初始能量；$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{c}}$ 为 C 粒子在靶材料中的阻止本领，可利用SRIM软件[5]计算得到。在方程 (1) 中，b 为在样品 x 深度处的 He 原子，获得碰撞能量 $K_{\mathrm{C-He}}\cdot a$ 后，在反冲出靶材料的过程中损失的能量：

$$b=\int_{\frac{x}{\sin(\theta-\alpha)}}^{0}\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{He}}\mathrm{d}x\ , \tag{3}$$

其中：$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{He}}$ 是 He 原子在靶材料中的阻止本领。同时，ERD 探测器收集的反冲粒子产额，满足如下关系：

$$Y(E_{\mathrm{He}}(x))\cdot\mathrm{d}E_{\mathrm{He}}=N\cdot\Omega\cdot\sigma_{\mathrm{C-He}}(E_{\mathrm{C}}(x),\theta)\cdot C_{\mathrm{He}}(x)\cdot\mathrm{d}x\ , \tag{4}$$

其中：$Y(E_{\mathrm{He}}(x))$ 对应 ERD 能谱每道的计数；N 为入射 C 粒子数量，可通过拟合对应的 RBS 能谱获得；Ω 为 ERD 探测器立体角；$\sigma_{\mathrm{C-He}}$ 是 ^{4}He(^{12}C, ^{4}He)^{12}C 反应在能量为 $E_{\mathrm{c}}(x)$，散射角为 θ 的反冲截面，可根据 SigmaCalc 2.0 数据库中的 ^{12}C (^{4}He, ^{4}He)^{12}C 散射截面转换得到[6]；在已知以上参数的基础上，利用 Alegria 1.2 软件[7]，可计算氦原子浓度随深度的分布 $C_{\mathrm{He}}(x)$。

另外，随着 C 粒子进入靶样品中更深位置，其能量逐渐下降，实验的深度分辨率也随之下降，ERDA 的深度分辨率 δx 定义如下：

$$\delta x=\frac{\delta E_{\mathrm{t}}}{\{S\}}\ , \tag{5}$$

$$\{S\}=K_{\mathrm{C-He}}\cdot\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{C}}\cdot\frac{1}{\sin\alpha}+\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{He}}\cdot\frac{1}{\sin(\theta-\alpha)}\ , \tag{6}$$

其中：δE_{t} 为实验探测系统的总能量分辨率；$\{S\}$ 为能量损失因子。利用 MDEPTH 软件[8]，计算了利用 9 MeV ^{12}C^{3+} 作为入射粒子，在图1所示实验设置下的深度分辨率。结果显示，实验在样品表面的深度分辨率为 20 nm，并随着深度增大而逐渐下降，在深度 175 nm 处，深度分辨率下降至 32 nm。同时，根据误差传递公式，在该实验条件下，氦浓度 $C_{\mathrm{He}}(x)$ 的系统误差小于 5%。

3　ERDA实验与分析：

3.1　掠入射ERDA(块体哈氏N合金)

在室温下，经 30 keV He^{+} 辐照至剂量 5×10^{16}ion/cm^{2} 的哈氏 N 合金(化学成分见文献[3])，分别在 400，800 ℃ 温度下，进行了真空等时退火 1 h (真空度小于 10^{-4} Pa)。利用 9 MeV ^{12}C^{3+} 作为入射粒子，在图 1 所示的实验设置下，对经辐照退火后的合金样品，进行了 ERDA 实验。图 2 (a，b) 分别为实验所测未注入氦离子样品的 ERD、RBS 能谱；图 2 (c，d) 为含氦样品经 400 ℃ (1 h) 退火后，实验测得的 ERD，RBS 能谱。可以看到，在图 2 (a，c) 中，均有一个典型的氢峰，位于反冲能量为 1 930 keV 处，该氢峰来源于样品表面吸附的氢元素。当反冲能量低于 2 030 keV 时，氦、氢能谱相互叠加。因此，只有能量高于2 030 keV 的反冲粒子，为有效的氦反冲能谱。需要说明的是，实验得到的反冲氦原子产额的大小，受到入射粒子束流以及测试时间的限制。实验中，^{12}C 粒子束流

http://www.npr.ac.cn

小于0.3 μA，测试时间小于1 h。过高的束流和长时间粒子轰击，会在样品分析区域，引入额外的辐照损伤和温度效应[9]。在图2(d) 中，利用SIMNRA 软件[10]，拟合了含氦样品的RBS 能谱，得到的总入射C 粒子数 $N = 1.8 \times 10^{14}$。该实验是在复旦大学现代物理研究所的NEC 9SDH-2型串列加速器上完成的[11]。

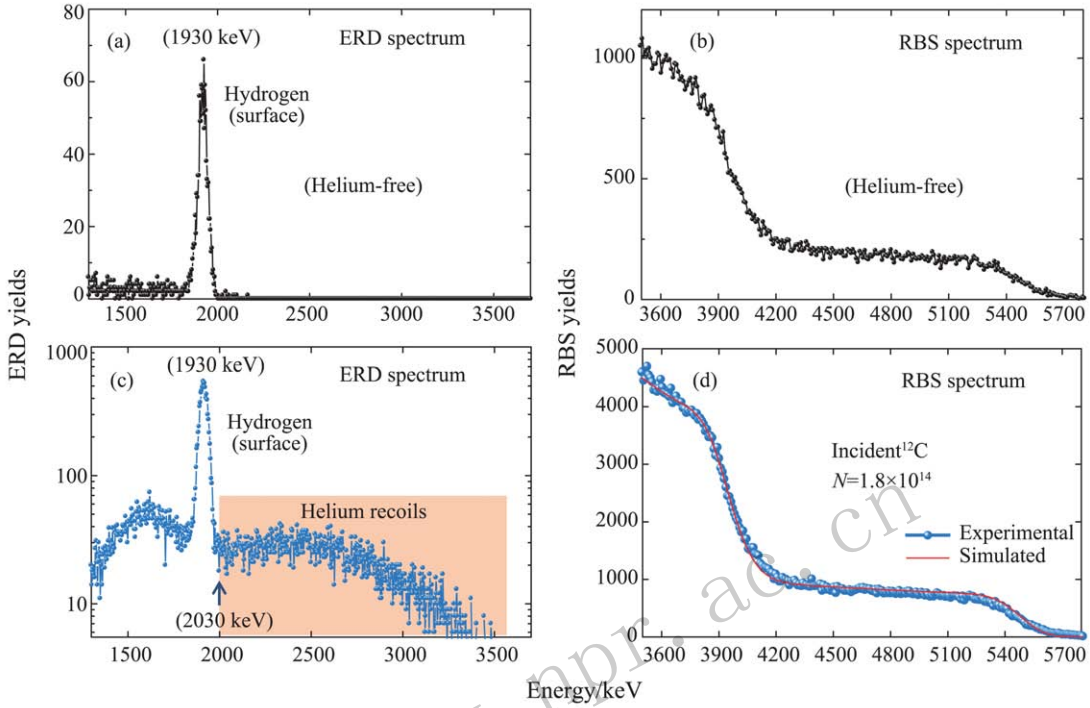

图 2　(在线彩图) 9 MeV $^{12}C^{3+}$ 粒子束轰击哈氏N 合金所得的ERD 能谱及对应的RBS 能谱
(a)(b) 为未注氦样品；(c)(d) 为注氦剂量 5×10^{16} ion/cm^2 样品。

如图3 所示，解析相应的ERD 能谱，得到了氦原子浓度随深度分布，并利用SRIM 软件[12]估算了未退火样品中，氦浓度及DPA 随深度的分布。相对于400 ℃(1 h) 的退火条件，800 ℃(1 h) 退火后的样品内氦原子浓度，在近表面A 区域(深度0 ∼ 33 nm) 出现下降。可以推测，在800 ℃(1 h) 退火过程中，有氦原子从样品表面逸出而释放，造成氦浓度在该区域内下降。分别积分两种退火条件下的该区域内氦原子总量，计算得到约有23% 氦原子从样品内逃逸。另一方面，在样品较深区域(深度33∼175 nm)，800 ℃(1 h) 退火相对于400 ℃(1 h) 退火条件，样品中氦原子浓度未发生明显变化。这表明在800 ℃退火条件下，氦原子可能在基体内没有出现剧烈的扩散运动，而只是在自身周围较小的范围内，迁移聚集而形成了氦空位团簇，甚至氦泡，但不会造成该区域内的氦原子浓度发生剧烈变化。

经800 ℃(1 h) 退火后的合金样品，继续在1 050 ℃下退火5 小时后，氦原子浓度随深度分布如图3 所示。结果显示，在可探测的深度范围内(深度0 ∼ 175 nm)，氦原子浓度发生了剧烈下降，总量约为93% 的氦原子逃逸出样品。在越靠近表面区域，氦原子浓度越低。该

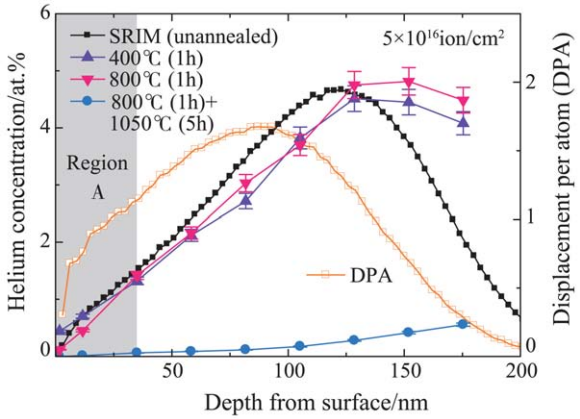

图 3　(在线彩图)哈氏N 合金经不同温度退火后氦原子浓度随深度分布

结果同时表明，在温度1 050 ℃退火条件下，合金样品中的氦原子虽出现了大量逃逸，但仍有少量氦原子停留在基体中。

3.2　透射式ERDA(纯镍金属薄膜)

对于块体靶材料的掠入射ERDA 实验，待测元素的分析深度受到入射粒子能量的影响。较高的能量虽

http://www.npr.ac.cn

可以获得较深的分析深度，但入射能量过大，可能会使弹靶弹性反冲截面出现共振峰，对 ERD 能谱的解析造成困难。对于薄膜样品，利用透射式 ERDA 实验，可以得到样品整个厚度范围内的待测元素信息。本实验以厚度为 950 nm 的纯镍薄膜作为靶材料为例，利用如图 4 所示的透射式 ERDA 实验，解析了样品中的氦原子浓度信息。纯镍薄膜样品的厚度是利用背散射实验所测定。薄膜样品的氦离子注入实验，是在中国科学院上海应用物理研究所完成。为实现薄膜内氦原子浓度的均匀分布，实验采用多能量氦离子注入。具体为：0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1 MeV 的氦离子注入剂量均为 7.5×10^{16} ion/cm^2；1.2 MeV 的氦离子注入剂量为 1.125×10^{17} ion/cm^2，且在样品前放置有相同厚度的镍减能膜。在图 5 中，利用 SRIM 软件[12]计算了样品中氦原子浓度随深度的分布。

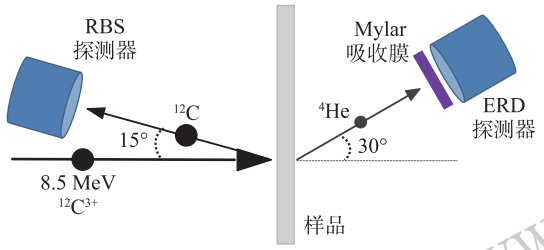

图 4　(在线彩图)透射式射弹性反冲探测分析实验装置示意图

如图 4 所示，8.5 MeV $^{12}C^{3+}$ 粒子在与样品表面垂直的方向轰击样品，C^{3+} 离子束的入射面和 He^{+} 离子的注入面一致。在样品另一侧，散射角为 30° 的方向，有金硅面垒型半导体探测器，收集反冲出样品的 He 粒子。探测器前有厚度为 7 μm 的 Mylar 膜，用以吸收散射的 C 粒子。同时，在散射角 165° 位置处，有同类型探测器收集背散射 C 粒子，用以归一束流剂量。为降低 C 离子轰击样品所引起的温度升高效应对氦扩散的影响，实验中薄膜样品固定于导热良好的不锈钢，C 离子的束流大小控制在 ~50 nA，束斑区域内样品的温度升高对氦原子扩散的影响可以忽略。

图 5 所示为解析相应 ERD 能谱，计算得到的氦原子浓度在样品整个厚度范围内的分布。可以注意到，在前表面区域(深度 0~148 nm)，ERD 所测平均氦原子浓度仅为 0.027%。在深度约 706 nm 位置处，氦原子浓度达到峰值约 4.9%，随之逐渐下降至 0.22%。在样品的两个近表面区域，ERD 所测氦浓度均远低于 SRIM 估算值。造成相对低的氦原子浓度的原因，可能是氦离子注入到样品的过程中的温度效应，导致该区域内的氦原子从样品表面逃逸。

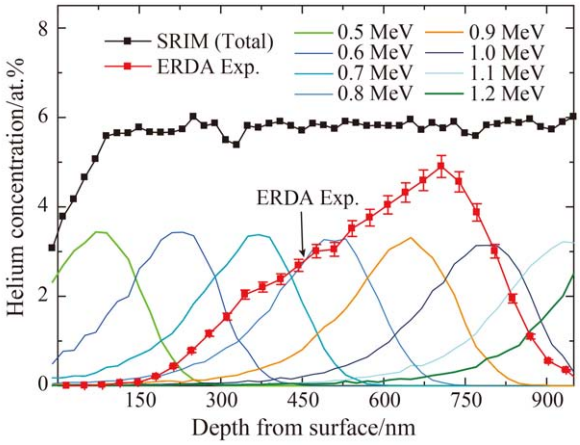

图 5　(在线彩图)利用 SRIM 模拟以及 ERDA 实验得到的纯镍薄膜中氦原子浓度随深度分布

4　结语

利用掠入射模式的 ERDA 技术并结合 RBS 实验，对氦离子辐照后的块体镍基哈氏 N 合金样品，进行了近表面区域内的氦原子浓度分析。研究结果表明：在 800 ℃ 退火条件下，氦原子的迁移与扩散会导致其逃逸现象的发生，但仅出现在样品近表面 ~33 nm 区域内。更高温度 (1050 ℃) 退火使得氦原子的逃逸加剧，但样品中仍有少量氦原子滞留。由于入射 C 离子能量低，对氦原子行为的分析仅局限于样品的浅表面区域 (0~175 nm)。采用高能量的入射 C 离子，预期可以得到更大范围内的氦原子扩散行为。另外，氦原子的扩散、逃逸行为将对哈氏 N 合金的服役性能带来的影响，这需要进一步的研究。对于氦离子辐照后的纯镍薄膜样品，采用透射式的 ERDA 实验，极大地扩大了对氦原子分析的深度范围 (0~950 nm)。因此，将块体材料制备成薄膜样品，透射模式的 ERDA 将在研究氦原子更为完整的扩散、逃逸行为中发挥作用。

参考文献：

[1] TRINKAUSH, SINGHB N. J Nucl Mater 2003, **323**: 229
[2] MCCOY H E. Oak Ridge National Lab Tenn, 1971.
[3] GAO J, BAO L, HUANG H, *et al*, Materials 2016, **9**: 832.
[4] LOUSSOUARN T, BECK L, TROCELLIER P, *et al*, Nucl Instr Meth B, 2015, **360**: 9.
[5] ZIEGLER J F. SRIM-2013, http://www.srim.org.
[6] GURBICH A F. Nucl Instr Meth B, 2010, **268**: 1703.
[7] SCHIETTEKATTE F, ROSS G G. AIP Conf Proc 1997, **392**: 711.
[8] SZILÁGYI E, PÁSZTI F, AMSEL G. Nucl Instr Meth B 1995, **100**: 103.
[9] MARKINA E, MAYER M, LEE H T. Nucl Instr Meth B, 2011, **269**: 3094.

http://www.npr.ac.cn

[10] MAYER M SIMNRA User's Guide, Report IPP 9/113, Max-Planck-Institute für Plasmaphysik, Garching, Germany, 1997.
[11] ZHAO G Q, REN Z G. Technology of Nuclear Analysis[M]. Bejing: Atomic Energy Press, 1989: 141. (in Chinese) (赵国庆, 任炽刚. 核分析技术[M]. 北京: 原子能出版社, 1989: 141.)
[12] ZIEGLER J F. SRIM-2013, http://www.srim.org.

Application of Elastic Recoil Detection Analysis Technique in the Study of Helium Behavior in Materials

GAO Jie[1,2], WANG Chunjie[3], HAN Zhibin[3], LI Yan[1,†], SHI Liqun[3], LEI Qiantao[1,3], DENG Qi[1], HUANG Hefei[1]

(*1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;*
2. School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Since the elastic recoil detection analysis (ERDA) technique has the advantages of high sensitivity and deep information in analyzing the light elements, it plays an important role in the study of helium behavior in materials. Helium embrittlement is one of the main reasons for the degradation of the Hastelloy N alloy, which has been considered as the promising candidate structural material for the further molten salt reactor. In this work, the profile of helium concentrationin sample of Hastelloy N alloy was analyzed by ERDA experiments applying grazing-incidence geometry. However, the result was limited within the depth range of 0∼175 nm, and it shown that helium atoms escaped in the range from the irradiated surface of the sample to the depth of ∼33 nm when annealing the sample at 800 ℃ The annealing at higher temperature (1 050 ℃) increased the escape of helium atoms, but a small fraction of helium atoms still trapped in the sample. In addition, the profile of helium concentration was obtained in the helium-irradiated pure nickel film in the depth range of 0∼950 nm, using the ERDA experiments in transmission geometry. This indicates that the diffusion behavior of helium atoms in bulk samples can be completely obtained using the ERDA experiments in tranmission geometry if the bulk material can be prepared into a thin film sample

Key words: ERDA; helium behavior; glancing incidence geometry; transmission geometry

http://www.npr.ac.cn

Received date: 6 Dec. 2016; **Revised date:** 5 Apr. 2018
Foundation item: National Natural Science Foundation of China (91126012); Natural Science Foundation of Shanghai (14ZR1448300)
† **Corresponding author:** LI Yan, E-mail: liyan@sinap.ac.cn.