

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 32420141152249

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

单晶 SiC 经氦离子辐照及退火的微观组织
结构研究

**Microstructural Investigation of Single Crystal SiC after
Helium Ion Irradiation and Post-irradiation Annealing**

李瑞祥

指导教师姓名: 李 宁 教 授

冉 广 副 教 授

专 业 名 称 : 材 料 工 程

论文提交日期: 2017 年 4 月

论文答辩日期: 2017 年 5 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(SiC 的低能离子注入辐照实验及透射电镜分析) 课题的研究成果,获得(中国工程物理研究院, NPL, CAEP, 2015AB001) 课题经费的资助,在(辐射效应与纳米材料) 实验室完成。

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

()1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

()2.不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年 月 日

摘 要

SiC 具有高的熔点、耐腐蚀性和热导率，以及低的热膨胀系数和热中子吸收截面等优点，是核电领域重要的候选材料。嬗变反应和氦气反应产生的氦原子在 SiC 中的溶解度低，容易团聚形成大尺寸气泡，从而造成其机械性能退化，影响其服役寿命。本论文采用氦离子辐照模拟中子辐照对单晶 6H-SiC 进行了 400keV 的氦离子辐照并退火，采用 TEM 和 SEM 研究了微观结构的演变行为与规律。

在 400℃ 下辐照 $1 \times 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ 剂量的氦离子并退火后，辐照态和 900℃ 退火 30min 的试样中没有观察到明显尺寸的气泡，而在 900℃ 退火 15h 后形成了稀疏分布的气泡簇和缺陷。1200℃ 退火 30min 后试样中形成了大量的气泡簇，其主要分布在(0001)晶面上，少量偏析于(11-20)晶面，部分气泡发生迁移与合并形成呈血小板形状的气泡。气泡尺寸的统计分析显示相同的退火时间下气泡平均尺寸与退火温度呈线性增加关系。

常温下辐照 $1 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ 剂量的氦离子并退火后，气泡的分布与氦离子浓度分布相同，在辐照底端界面处气泡较小，随后气泡急剧增加至最大，而后随着与界面处距离的增加而逐渐减小；在临近离子辐照表面氦离子浓度较低的区域出现了稀疏的气泡层；退火后试样发生重结晶，生成了大量的堆垛层错，并形成晶向不同的 SiC 及 3C-SiC 晶粒。而在 400℃ 下辐照的 6H-SiC 在 600℃ 退火后仅在辐照带中出现密集的小气泡，900℃ 退火后辐照带两侧出现偏析于(0001)晶面的气泡簇，且近表面的气泡簇厚度小于远表面；升高退火温度至 1200℃，气泡尺寸明显增加，退火 15h 后气泡簇消失，并形成血小板气泡；1400℃ 退火后，气泡尺寸急剧增长，密度显著降低，辐照带两侧的二维气泡簇生长成为三维椭球型气泡；退火时间不变时，增加退火温度气泡尺寸呈指数上升。

在常温和 400℃ 下辐照 $1 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ 剂量的氦离子并退火后气泡尺寸在退火初期迅速增加，且其生长速率最大，随着退火时间的延长，长大速率逐渐降低。基于气泡尺寸的统计结果，获得了气泡尺寸随退火时间和温度演变的定量模型。以此模型可以计算常温和 400℃ 辐照 $1 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ 剂量氦离子的 SiC 气泡平均尺寸在各种退火温度下的相应值。

SiC 经氦离子辐照后表面保持平整, 经过 1200℃退火 30min 后, 试样表面出现起泡和部分起泡发生破裂形成的凹坑和孔洞。起泡直径在相同的退火温度下随退火时间的增加而增大。增加退火温度至 1500℃, SiC 表面变形加剧, 起泡直径急剧增加, 同时出现剥落和裂纹。

关键词: SiC 辐照损伤 氦泡行为

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

SiC has the advantages of high melting point, corrosion resistance and thermal conductivity, as well as low coefficient of thermal expansion and thermal neutron absorption cross section, which is an important candidate material in nuclear power field. Because of the low solubility of helium ions produced by transmutation reaction and deuterium-tritium reaction, aggregation occurred and then large scale bubbles formed. The formation of bubbles can lead to the degeneration of mechanical properties of SiC, decreasing its service life of the reactor. Therefore, it is very important to study the microstructure evolution of SiC. In this paper, the single crystal 6H-SiC were irradiated by 400keV He⁺ ions and then subsequently annealed. The microstructure evolution of the samples was investigated by transmission electron microscopy and scanning electron microscopy.

Only a damaged layer was observed with no visible helium bubbles formed after helium irradiation with a fluence of 1×10^{16} He⁺/cm² and subsequently annealed at 900°C for 30min. However, after annealed at 1200°C for 30 minutes, platelet-like planar bubbles were formed in the irradiated region and they were mainly distributed on the (0001) plane with a small amount lying on the (11-20) plane. Statistical analysis of the bubble size shows that the average size of the bubbles at the same annealing time is linearly increased with the annealing temperature.

When 6H-SiC samples were irradiated at room temperature with a fluence of 1×10^{17} He⁺/cm² and then subsequently annealed, the distribution of the bubbles in the irradiation layer was consistent with that of the helium concentration, bubbles at the bottom of the irradiated layer is small, and then increased sharply to the maximum, and gradually decreased with the distance from the interface. And layer of sparse bubbles in the upper area of irradiated layer were observed. Recrystallization occurred after 6H-SiC annealed at high temperature, a large number of stacking layers are formed and crystal poly-types silicon carbide with new crystal orientation were

formed. When irradiated at 400°C, no bubbles were observed after annealing at 600°C and the bubble clusters lying on the (0001) plane appeared at both sides of the irradiated zone after annealing at 900°C. Thickness of the upper bubble clusters layer was less than the lower. The bubble clusters in the interface of the irradiated zone evolved into platelet-type bubbles after annealing at 1200°C for 15h. When annealed at 1400°C, the bubble size in the irradiation layer drastically increased and the density was remarkably reduced. The two-dimensional bubble clusters on both sides of the irradiation zone grow into three-dimensional ellipsoidal bubbles. When the annealing time is constant, the bubble size increases exponentially with the annealing temperature.

When 6H-SiC samples were irradiated and then subsequently isothermal annealed, the bubble size in the early annealing increased rapidly, and then the growth rate gradually decreased with the annealing time. Based on the statistical results of bubble size, a quantitative model of bubble size with annealing time and temperature evolution was obtained. The model can be used to calculate the corresponding values of the average size of SiC bubbles at a variety of annealing temperatures at room temperature and 400 ° C irradiated with a fluence of $1 \times 10^{17} \text{ He}^+ / \text{ cm}^2$.

There were no visible defects formed on the surface of 6H-SiC after irradiation. Nevertheless, blistering and craters were formed after annealing at 1200°C. The formation of surface blistering and craters became much easier and plenty of flaking were generated when annealed above 1500°C.

Key Words: SiC; irradiation damage; helium bubble behavior

目 录

摘 要.....	1
Abstract	111
第一章 绪论.....	1
1.1 研究背景	1
1.2 SiC 的性质和应用领域	2
1.2.1 SiC 的性质	2
1.2.2 SiC 的应用领域	4
1.3 材料辐照效应.....	7
1.3.1 基本理论.....	7
1.3.1.1 辐照损伤基础.....	7
1.3.1.2 dpa 计算.....	9
1.3.1.3 气泡形成与长大.....	10
1.3.2 研究方法.....	11
1.4 He 离子辐照 SiC 材料的研究意义及国内外研究现状	13
1.4.1 He 离子辐照 SiC 的意义.....	13
1.4.2 国内外研究现状.....	13
1.5 本论文研究目的、内容及技术路线.....	15
1.5.1 研究目的和内容.....	15
1.5.2 技术路线.....	16
第二章 实验材料与方法.....	17
2.1 实验对象	17
2.2 离子辐照实验.....	17
2.2.1 He 离子辐照实验方案.....	17
2.2.2 SRIM 模拟	17
2.2.3 退火实验方案.....	18
2.2.3.1 TEM 观察 SiC 截面样品的实验方案.....	19

2.2.3.2 SEM 观察 SiC 试样的实验方案.....	19
2.2.4 氦离子辐照平台.....	20
2.3 微观组织结构分析.....	21
2.3.1 TEM 样品的制备.....	21
2.3.2 SEM 样品的制备.....	22
第三章 低剂量氦离子辐照 SiC 的实验结果及分析.....	23
3.1 辐照态 SiC 的微观组织.....	23
3.2 辐照退火 SiC 的微观组织.....	23
3.2.1 退火时间的影响.....	23
3.2.2 退火温度的影响.....	29
3.3 结果分析.....	30
3.4 本章小结.....	31
第四章 高剂量氦离子辐照 SiC 的实验结果及分析.....	32
4.1 常温辐照.....	32
4.1.1 辐照态 SiC 的微观组织.....	32
4.1.2 退火态 SiC 的微观组织.....	33
4.1.3 结果分析.....	36
4.2. 400℃辐照.....	40
4.2.1 辐照态 SiC 的微观组织.....	40
4.2.2 退火态 SiC 的微观组织.....	40
4.2.2.1 退火温度的影响.....	40
4.2.2.2 退火时间的影响.....	43
4.2.3 结果分析.....	46
4.3 本章小结.....	49
第五章 SiC 试样表面起皮、起泡实验结果及分析.....	51
5.1 低剂量氦离子辐照并退火后的 SiC 表面形貌.....	51
5.2 高剂量氦离子常温辐照并退火后 SiC 的表面形貌.....	52
5.3 高剂量氦离子 400℃辐照并退火后 SiC 的表面形貌.....	54
5.4 结果分析.....	55
5.5 本章小结.....	55

第六章 结论.....	56
参 考 文 献.....	58
致 谢.....	65
学 术 成 果.....	66

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese..... I

Abstract in English.....III

Chapter 1 Introduction.....1

1.1 Research background.....1

1.2 Properties and application fields of SiC.....2

1.2.1 Properties of SiC.....2

1.2.2 Application fields of SiC.....4

1.3 Material irradiation effect.....7

1.3.1 Basic theory of material irradiation.....7

1.3.1.1 Basic principle of Ion irradiation damage.....7

1.3.1.2 Dpa calculation.....9

1.3.1.3 Nucleation and growth of bubbles.....10

1.3.2 Reaserch methods of material irradiation damage behaviors.....11

1.4 The significance of helium ion irradiation of SiC material and research status at home and abroad.....13

1.4.1 The significance of helium ion irradiation on SiC.....13

1.4.2 Research status of helium ion irradiation at home and abroad.....13

1.5 Research purpose, contents and technical route of this paper.....15

1.5.1 Research purpose, contents of this paper.....15

1.5.2 Technical route.....16

Chapter 2 Experimental material and methods.....17

2.1 Experimental material.....17

2.2 Ion irradiation experiments.....17

2.2.1 Helium ion irradiation experiment methods.....17

2.2.2 SRIM simulation.....17

2.2.3 Annealing experiments projects.....18

2.2.3.1 Experimental methods of SiC cross sections observed by TEM.....	19
2.2.3.2 Experimental methods of SiC observed by SEM.....	19
2.2.4 Helium ion irradiation platform.....	20
2.3 Microstructure analysis.....	21
2.3.1 TEM experimental samples preparation.....	21
2.3.2 SEM experimental samples preparation.....	22
Chapter 3 Experimental results and analysis of SiC irradiated at a low-dose helium ion.....	23
3.1 The microstructure of as-irradiated SiC.....	23
3.2 The microstructure of SiC after annealing.....	23
3.2.1 Effect of annealing time.....	23
3.2.2 Effect of annealing temperature.....	29
3.3 Results analysis.....	30
3.4 Summary.....	31
Chapter 4 Experimental results and analysis of SiC irradiated at a high-dose helium ion.....	32
4.1 Room temperature irradiation.....	32
4.1.1 The microstructure of as-irradiated SiC.....	32
4.1.2 The microstructure of SiC after annealing.....	33
4.1.3 Results analysis.....	36
4.2 400 °C irradiation.....	40
4.2.1 The microstructure of as-irradiated SiC.....	40
4.2.2 The microstructure of SiC after annealing.....	40
4.2.2.1 Effect of annealing temperature.....	40
4.2.2.2 Effect of annealing time.....	43
4.2.3 Results analysis.....	46
4.3 Summary.....	49
Chapter 5 Experimental Results and Analysis of surface blister of SiC.....	51

5.1 Surface morphology of SiC irradiated at a low-dose helium ion and then annealed.....	51
5.2 Surface morphology of SiC irradiated at room temperature with a high-dose helium ion and then annealed.....	52
5.3 Surface morphology of SiC irradiated 400 °C with a high-dose helium ion and then annealed.....	54
5.4 Results analysis.....	55
5.5 Summary.....	55
Chapter 6 Conclusion and prospect.....	56
References.....	58
Acknowledgment.....	65
Academic achievement.....	66

第一章 绪论

1.1 研究背景

随着人类工业的发展，大量化石燃料被消耗，人类正面临着化石燃料越来越少的严峻现实。根据不完全统计，目前已知的各种化石储存能源如煤、石油等将在未来一个到几个世纪中消耗殆尽。为缓解越来越严峻的能源危机，人们迫切需要新的可持续且清洁的能源。

人类和平利用核能的历史可以追溯到苏联 1954 年建成的第一座商用核反应堆发电站——奥布灵斯克核电站。经过 60 多年的发展，人类对于核能的利用越来越成熟，到目前为止，国际上在运的核电站 430 多座，总计运行超过 10000 堆/年^[1]。2012 年，我国颁布了《国务院关于印发“十二五”国家战略性新兴产业规划的通知》，在新能源核电技术产业通知中指出：加强核电安全、核燃料后处理和废物处置等技术研究，在确保安全的前提下，开展二代在运核电安全运行技术及延寿技术开发，加快第三代核电技术的消化吸收和再创新，统筹开展第三代核电站建设；实施大型先进压水堆及高温气冷堆核电站科技重大专项，建设示范工程；研发快中子堆等第四代核反应堆和小型堆技术，适时启动示范工程；发展核电装备制造和核燃料产业链。因此，核反应堆材料作为核能应用的核心问题之一，是极其重要且不可回避的一部分。由于核能利用难度大，需要的技术高，并且其能量的释放要求长期且高效，因此对于材料的综合性能要求很高。

早在 1946 年，Fermi 就指出，核技术的成败取决于材料在反应堆中强辐射场下的行为^[2]。其后几十年核动力堆、核电站、快堆、聚变堆的发展都验证了其推断的正确性。核技术的发展离不开核材料抗辐照性能的改进和发展，纵观人类利用核电的历史，从三里岛核电站 5 级核事故到前苏联的切尔诺贝利 7 级核事故，再到近期日本福岛核电站 7 级核事故，核电的几次发展低迷时期都是核反应堆堆芯燃料元件破损造成的。燃料元件破损使核反应堆放射性物质泄露，导致核事故发生，使得核电发展在核事故后变得迟缓。因此，提高核材料元件的抗辐照性能对核电的发展十分重要。

1.2 SiC 的性质和应用领域

1.2.1 SiC 的性质

SiC 是以共价键为主、离子键为辅的化合物，共价键部分占 88%，离子键部分占 12%，基本单元为四面体，以四个 C 原子和一个 Si 原子交替的以 sp^3 键构成，如图 1.1 所示。

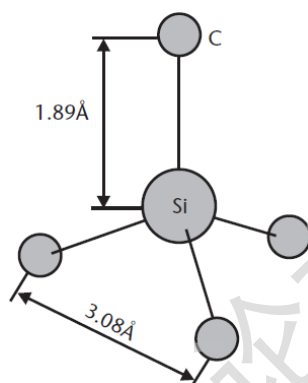


图 1.1 SiC 基本结构图

Fig. 1.1 Basic structure of SiC

制作 SiC 的主要方法有化学气相渗透工艺(Cheical Vapor Infiltration, CVI)、纳米浸渍与瞬时共晶(Nano Infiltration and Transient Eutectics, NITE)、先驱体浸渍与裂解工艺(Polymer Impregnation Pyrolysis, PIP)和浆料注入/热压法(Slurry Impregnation/Hot Pressing, SIHP)。SiC 的最显著特点是晶体结构多型体，目前发现的多型体高达 250 种以上。最常见的 SiC 结构是立方密堆积的闪锌矿结构(C)、六方密堆积的纤锌矿结构(H)、菱形密堆积结构(R)。并以字母前的数字代表堆积周期中 SiC 原子的密排层数，如 3C 代表 SiC 晶体为周期 3 层的原子密排堆积形成的立方晶体；6H 代表 SiC 晶体为周期 6 层的原子密排堆积形成的六方晶体；15R 代表 SiC 晶体为周期 15 层的原子密排堆积形成的菱形晶体。3C、4H 和 6H 立体堆叠模型的区别只在于密排堆积面之间的层叠顺序不同^[3]，它们的平面和立体堆叠模型如图 1.2 所示。室温下 SiC 的一些参数如表 1.1 所示。

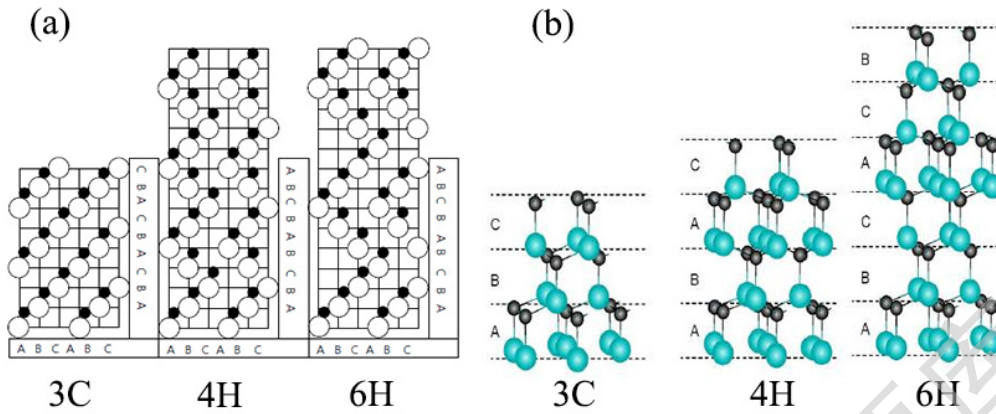


图 1.2 SiC 平面(a)和立体(b)堆叠模型

Fig. 1.2 The planar (a) and three-dimensional (b) stacking models of SiC

表 1.1 SiC 的基本参数^[4,5]

Tabel 1.1 Basic parameters of SiC

性质	晶型		
	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
密度(g/cm ³)	3.21	3.21	3.21
熔点(K)	约 3200(3.5MPa)	约 3100(3.5MPa)	约 3100(3.5MPa)
摩尔质量(g/mol)	40.097	40.097	40.097
晶格常数(Å)	4.3596	a=3.073 c=10.053	a=3.089 c=15.117
热导率(W/(cm.K))	3.6	3.7	4.9
弹性常数(GPa)	—	—	C ₁₁ =500, C ₁₂ =92 C ₃₃ =564, C ₄₄ =168
弹性模量(GPa)	410	—	—
莫氏硬度	9.5	9.5	9.5
热膨胀系数(×10 ⁻⁶ K ⁻¹)	3.8 (at RT)	C ₁₁ =4.47 C ₃₃ =4.06	4.25
禁带宽度(eV)	2.4	3.23	3.02
介电常数	9.7	9.7	9.7
电子迁移率(cm ² /V.s)	1000	800	600
饱和电子速度(10 ⁷ V/cm)	2	2	2

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库