

单晶 6H-SiC 经氦离子辐照及退火后的微观组织研究

李瑞祥¹, 周 韦², 冉 广¹, 沈 强¹, 冯琦杰², 叶 超¹, 李 宁¹

(1. 厦门大学, 福建 厦门 361102)

(2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 629000)

摘 要: 在 400 °C 下对单晶 6H-SiC 进行了 400 keV 氦离子辐照, 辐照剂量为 1×10^{16} He⁺/cm², 随后在 1200 和 1500 °C 退火 30 min。采用透射电子显微镜和扫描电子显微镜对辐照态和退火态 SiC 进行微观结构观察与分析。结果表明, 单晶 6H-SiC 在 400 °C 经氦离子辐照后, 仅观察到由辐照引起的位移损伤带, 而未观察到明显尺寸的氦气泡。但经 1200 °C 退火 30 min 后, 在辐照损伤区域形成了呈血小板状的气泡簇, 其主要分布在(0001)晶面上, 少量形成在(11 $\bar{2}$ 0)晶面。辐照未在 6H-SiC 表面上形成明显尺寸的缺陷, 而经 1200 °C 退火 30 min 后, SiC 表面出现大尺寸的起泡和凹坑, 进一步提高退火温度至 1500 °C 时, 表面起泡和形成凹坑更严重, 并产生了大量裂纹。本研究同时对微观结构演化的机理进行了分析与讨论。

关键词: 6H-SiC; 离子辐照; 氦气泡; 退火; 微观组织

中图分类号: TL62⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0378-05

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^[1], 是核电领域重要的候选材料, 比如在 TRISO 核燃料球中作为结构支撑与防止核裂变产物外泄的包壳层, 在聚变堆中作为面向等离子体的第一壁材料等。SiC 在核反应堆中的服役环境苛刻, 特别是嬗变反应或氦氟反应产生的 He 原子在 SiC 中的溶解度很低, 在热效应作用下, He 原子将发生迁移、聚集和生长, 形成大尺寸的缺陷团, 从而引起 SiC 物理和机械性能的退化, 影响其服役行为与寿命。因此, 研究 He 缺陷在 SiC 中的演化行为具有重要的科学意义。

已有的采用氦离子辐照模拟中子辐照以研究 He 缺陷在 SiC 中的演变行为主要集中在 SiC 受离子辐照及后续退火行为^[2-4]、微观结构演化^[5,6]、气泡形成与演化^[7,8]、辐照诱导的非晶 SiC 重结晶^[9,10]等方面。Li^[11]等采用不同剂量的氦离子辐照 6H-SiC 并在 873~1473 K 下退火 30 min, 得知在未形成氦泡时辐照损伤层的硬度随退火温度的增加而降低, 而在形成大量氦泡后其硬度在 600~1073 K 范围内先降低后增加。L. Vincent 等^[12]采用 500 keV 的氦离子对 6H-SiC 和 α -SiC 辐照 5×10^{15} He⁺/cm² 剂量后, 发现在 6H-SiC 中未形成气泡

而在 α -SiC 的晶粒中却观察到氦气泡。B. S. Li 等^[13]在常温下对 6H-SiC 进行了 15 keV 的氦离子辐照并退火, 结果表明, 辐照诱发了 SiC 非晶化, 且退火过程中的重结晶首先在未辐照层与非晶层界面处形核并生长, 在非晶层内部则被抑制。S. Miyagawa 等^[14]研究表明, 采用在 3~100 keV 能量范围内的氦离子辐照, 在常温下 SiC 表面出现多孔状结构而在 600 °C 辐照时其表面保持光滑状态。I. Sin 等^[15]对 SiC 进行了 H⁺和 He⁺离子辐照行为研究, 结果表明两种离子辐照均能导致 SiC 表面起泡, 但获得同等起泡密度所需的 He⁺离子剂量约为 H⁺离子剂量的两倍。M. Shunsuke 等^[16]在采用 19 keV 的氦离子辐照 6H-SiC 时得出 SiC 表面起泡的机制与其内部气泡的长大有关。然而, 尽管 6H-SiC 经氦离子辐照并退火的研究已获得了较多结果, 但是氦缺陷与表面起泡的关联内因始终缺乏, 而且气泡析出的形态与取向还需要深入研究。因此, 本实验在 400 °C 下对单晶 6H-SiC 进行 400 keV 的氦离子辐照, 以研究 SiC 在辐照和退火条件下的微观组织结构的演变行为。

1 实 验

实验用 SiC 材料来源于 MTI 公司生产的[0001]晶

收稿日期: 2017-01-03

基金项目: 中国工程物理研究院 NPL, CAEP 项目资助 (2015AB001)

作者简介: 李瑞祥, 男, 1992 年生, 硕士, 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102, E-mail: rx-li8045@foxmail.com

体取向的单晶 6H-SiC, 尺寸为 $10\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 0.3\text{ mm}$ 。其中一个 $10\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 面经抛光后粗糙度低于 1.5 nm , 以用于离子辐照。在课题组的美国 NEC 公司生产的离子注入机上进行 400 keV 氦离子辐照, 辐照剂量和温度分别为 $1\times 10^{16}\text{ He}^+/\text{cm}^2$ 和 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 。采用 SRIM 2008 软件模拟计算的 SiC 经 400 keV 氦离子辐照 $1\times 10^{16}\text{ He}^+/\text{cm}^2$ 剂量的位移损伤和氦离子浓度随辐照深度的变化趋势如图 1 所示。计算所用参数: SiC 密度 3.21 g/cm^3 , C 和 Si 原子的离位能分别为 20 和 35 eV 。结果表明, 氦离子辐照引起的位移损伤和氦的浓度分布沿辐照深度呈正态分布。氦离子的最大射程为 1300 nm , 位移损伤峰值为 0.275 dpa (displacement per atom) 位于 1100 nm 深度, 氦离子的浓度峰值为 0.65% 位于 1140 nm 深度。将经氦离子辐照后的样品置于氩气保护的管式炉中, 分别在 900 、 1200 和 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 30 min 。

采用扫描电子显微镜对退火态的 SiC 表面形貌进行观察。而后采用 G1 热干胶将单晶 Si 片对粘在受辐照的 SiC 表面, 然后采用美国 Buehler 公司生产的精密金刚刀切割仪沿离子入射方向切割出厚度约为 1 mm 的薄片。利用金刚石砂纸将薄片的厚度减薄至 $10\sim 15\text{ }\mu\text{m}$, 然后粘贴在圆孔铜网上, 最后采用 Gatan 695 PIPS 精密离子减薄仪将薄片厚度减薄至 100 nm 以下。随后将制备的薄片样品置于 JEOL 2100 透射电子显微镜下进行截面 SiC 样品的微观组织观察与分析。

2 结果及分析

6H-SiC 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 经 400 keV 氦离子辐照 $1\times 10^{16}\text{ He}^+/\text{cm}^2$ 剂量并进行退火后的截面样品的 TEM 形貌如图 2 所示, 其中图 2a 为辐照态, 图 2b 为 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 退火

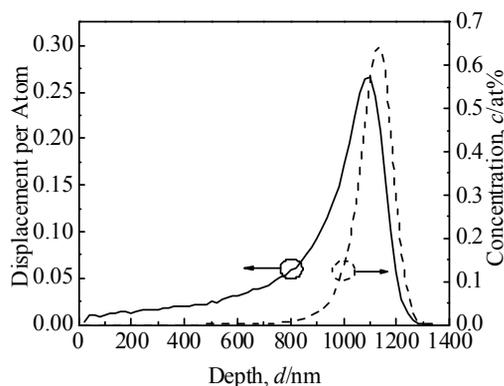


图 1 采用 SRIM 2008 软件模拟的 SiC 经 400 keV 氦离子辐照 $1\times 10^{16}\text{ He}^+/\text{cm}^2$ 剂量的位移损伤和 He 浓度随深度变化的曲线

Fig.1 Curves of displacement damage and helium concentration vs. depth of the SiC sample irradiated by 400 keV He^+ with $1\times 10^{16}\text{ He}^+/\text{cm}^2$ fluence

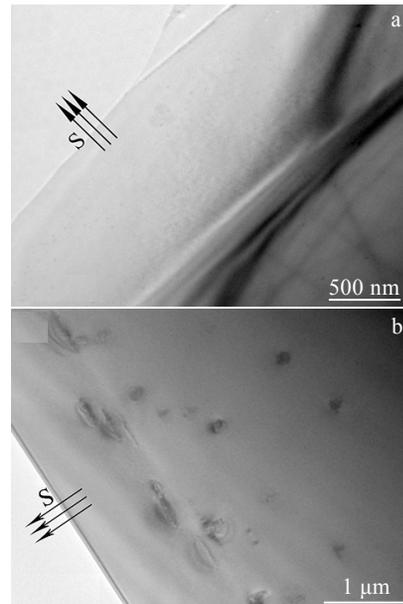


图 2 6H-SiC 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 经 400 keV 氦离子辐照 $1\times 10^{16}\text{ He}^+/\text{cm}^2$ 剂量和随后 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 30 min 的截面样品 TEM 照片
Fig.2 TEM images showing the cross-sectional microstructure of the 6H-SiC irradiated by 400 keV He^+ ions with $1\times 10^{16}\text{ He}^+/\text{cm}^2$ fluence at $400\text{ }^\circ\text{C}$: (a) as-irradiated and (b) annealed at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min

30 min 。图中字母 S 与黑色箭头指向样品的辐照表面, 黑色箭头的反向表示离子入射方向。从图 2a 得知, 在 $900\sim 1200\text{ nm}$ 深度区域形成了明显衬度的辐照损伤带, 根据 SRIM 软件模拟计算的结果显示, 该区域是位移损伤峰值区域, 也是氦浓度峰值区域。在辐照损伤区域中没有观察到明显尺寸的氦气泡。然而, 在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 30 min 的截面样品中观察到了大量氦气泡簇。这些气泡簇主要分布在 (0001) 晶面上, 其尺寸范围从几十纳米到几百纳米。

6H-SiC 经氦离子辐照后, 在位移损伤峰值 1100 nm 深度靠近试样表面一侧具有最大的空位浓度, 随着远离峰值位置, 空位浓度迅速降低。氦原子浓度在 1140 nm 位置处最大, 远离该位置氦原子浓度也迅速降低, 如图 1 所示。氦离子辐照过程中, 由于较低的辐照温度未能使空位、氦原子得到充分的迁移、聚集和长大, 氦气泡处于孕育期, 未能形成明显尺寸的气泡。而在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 退火时, 空位和氦原子获得了足够高的动能, 可以很容易克服跃迁的能垒, 得以充分的迁移和聚集。空位和氦原子在不断迁移和聚集过程中, 会形成 He_xV_y 复杂结构, 如 He_2V 、 He_3V 和 He_4V_2 等 (V 代表空位)。同时气泡核的长大和位错环的长大是同时发生并且对应的, 当有空位进入气泡核中时, 就会有

相应的间隙原子进入位错中^[17]。当增加退火时间，气泡得以不断长大，同时间隙原子团和位错不断吸收间隙原子长大，使得退火后气泡簇周围形成了位错环。另外，在大于 1300 nm 最大辐照深度区域也观察到氦气泡，表明受辐照的 SiC 在退火过程中其内部的氦原子除了短程的扩散聚集外，也会向未辐照区域扩散，这主要归因于氦原子在辐照区域的浓度远大于未辐照区域，在化学势的作用下得以迁移。当迁移至未辐照区域的氦原子在能量起伏与结构起伏的作用下，一些位置处将形成大于临界气泡尺寸 r^* 的氦泡，而后在周围氦原子的继续聚合中得以生长成明显尺寸的气泡，且退火温度越高 He 原子的热扩散运动越剧烈，其平均扩散距离也就越远。这样使得部分 He 原子在 SiC 的未辐照区域更深处形成核、聚集和长大。

实际上，本研究在 900 °C 退火 30 min 的截面样品中未观察到如图 2b 所示的簇状气泡。然而，J. F. Barbot 等^[18]在常温下对 4H-SiC 进行了 1×10^{16} He⁺/cm² 剂量的氦离子辐照，在 700 °C 退火 30 min 后却在(0001)面上观察到尺寸在 10~20 nm 的血小板气泡。这种差异应该归因于辐照温度的影响。在 SiC 中预先形成一定程度的有效位移损伤是形成气泡簇的必要条件^[19]，而有效位移损伤的程度与辐照温度相关。在辐照剂量和剂量率相同的条件下，常温辐照时氦离子在 SiC 中形成的有效位移损伤量要大于 400 °C 辐照的情况^[20]，这是因为辐照温度越高，辐照造成的位移损伤的回复也就越快，辐照后的有效位移损伤量越小。有效位移损伤

的增加使得氦原子被空位俘获的量增加，从而容易形成明显尺寸的气泡簇^[21]。因此，退火时在常温辐照样品种中比在 400 °C 辐照样品种中更容易观察到气泡簇。

在晶体中，不同晶面族上的原子密排程度与晶面间距是不一样的，通常最密排面的面间距最大，原子在最密排面的密排方向上移动距离最小。氦原子和空位容易在密排面<0001> 和<11 $\bar{2}$ 0>面上聚集，形成特定形状的聚集体，如图 3 所示。图 3a 显示的是在(0001)面上气泡簇的侧面形貌，(0001)晶面是垂直于纸面。选区电子衍射花样的标定结果表明其观察方向是沿着[10 $\bar{1}$ 0]晶带轴。图 3b 与图 3c 为同一个气泡簇在不同方向上观察得到的形貌。根据选区电子衍射花样分析的结果可以得知图 3b 的观察方向沿着[10 $\bar{1}$ 0]晶带轴，而图 3c 的观察方向沿着[$\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0]晶带轴。由此得知图 3b 与图 3c 中的气泡簇以血小板的形态分布在(11 $\bar{2}$ 0)晶面上。图 3d、3e 和 3f 分别为图 3a、3b 和 3c 中气泡簇的模型示意图，气泡簇以血小板的形态主要在(0001)面聚集形成，少量在(11 $\bar{2}$ 0)面聚集形成。6H-SiC 是密排六方结构，其(0001)面是最密排面，晶面间距最大，为 0.253 nm，晶面内键能强，晶面间的结合键能低，使空位和氦原子易于聚集在密排面上形成气泡簇^[6]。同样的(11 $\bar{2}$ 0)面是六方晶体结构的棱柱面，晶面间距也相对较大，为 0.154 nm，相应的结合键能较低，He 原子在此处同样容易发生聚集和生长，形成气泡簇析出。另外，在图 3b 和图 3c 中用黑色箭头所指的气泡簇中形态如长方形和线形的气泡实际为

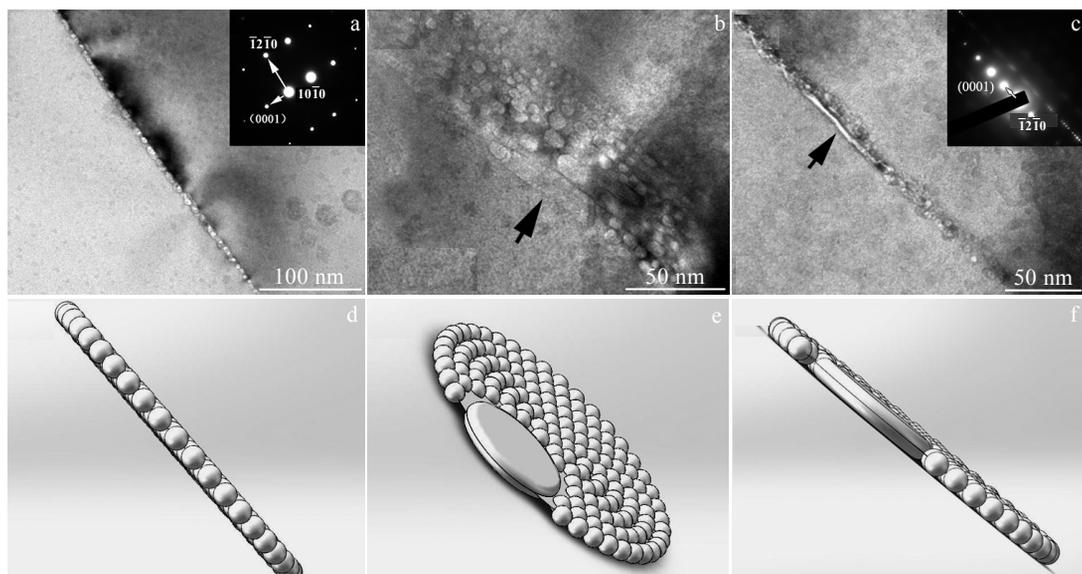


图 3 退火态 6H-SiC 的截面 TEM 形貌及气泡模型

Fig.3 TEM images showing the cross-sectional microstructure of the irradiated and annealed 6H-SiC: (a) the morphology of bubble cluster lying on (0001) plane; (b) and (c) the morphology of bubble cluster lying on (11 $\bar{2}$ 0) plane viewed along [10 $\bar{1}$ 0] and [$\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0] crystal axis, respectively; (d), (e) and (f) the models of bubble clusters in Fig.3a, 3b and 3c, respectively

血小板型气泡的侧面结构, 图 3e 和图 3f 中的气泡模型更清楚的表明了这种形状。这种异于其它尺寸的大气泡来源于气泡的聚集与合并。随着退火时间的延长, 气泡不断长大, 当气泡半径达到一定程度后, 会受到晶格的束缚作用, 部分气泡将晶面间的晶格原子和间隙原子排开, 使其发生合并。由于晶面间的结合键能低, 结合键易发生断裂, 使得气泡簇之间的间隙原子发生移动, 从而使气泡进行融合。因此位于(0001)底面和(11 $\bar{2}$ 0)棱柱面上的气泡会优先沿着二维方向进行扩展, 使气泡的二维尺寸不断增加。随着气泡的不断合并, 最终形成了血小板气泡。

由扫描电子显微镜观察得到的辐照态和后续退火态 SiC 样品的表面形貌如图 4 所示。其中, 图 4a 为 400 °C 辐照样品的表面形貌, 图 4b 和图 4c 分别为 1200 和 1500 °C 退火 30 min 的表面形貌, 图 4d 为图 4c 中方框区域放大图。观察得知, 图 4a 中辐照态 SiC 表面形貌呈平滑态, 没有明显的辐照缺陷。而在图 4b 中, 1200 °C 退火 30 min 样品表面出现气泡和由气泡破裂形成的凹坑。它们随机的分布在 SiC 表面, 气泡的直径主要为几微米, 个别达到十几微米。然而, 当退火温度继续升高至 1500 °C 时, 气泡和凹坑的尺寸大幅度增加, 尺寸甚至超过 100 μm , 同时在 SiC 表面观察到大量剥离片。对图 4c 中矩形区域的微观组织进行高倍观察, 得知退火后剥离片局部与 SiC 表面脱离, 在 1500 °C 退火时 SiC 表面出现了严重的变形。

R. Singh 等^[22]曾在 SiGe 辐照行为研究中观察到表面起泡是由入射离子浓度峰值处的氦气泡形成与长大导致的。同样的, 本实验中的 SiC 表面起泡与氦浓度峰值处的 He 原子聚集、长大, 形成的氦泡有关。氦离子的注入在 6H-SiC 晶体中形成位移损伤, 导致部分 Si-Si 键、C-C 键和 Si-C 键断裂, 以及 C 和 Si 原子从晶格点阵上离位等, 从而形成大量点缺陷或缺陷团。由于离子辐照过程中温度较低, 注入的氦原子、形成的空位和本征间隙原子等不能充分的进行迁移, 因此, 辐照态 SiC 表面没有明显的缺陷。当在 1200 °C 退火, 外界的热能转换为晶体的内能, 氦原子、空位与本征间隙原子获得了足够高的能量并进行迁移与聚集, 空位将俘获 He 原子并在氦浓度峰值处形成气泡, 分割 SiC 基体, 大尺寸的气泡簇可以看成微裂纹。这种情况与氦离子辐照 Si 材料而形成氦气泡并在 Si 内部引起裂纹的现象类似^[23]。在氦泡形成初始阶段, 由于氦泡直径较小, 呈弥散分布状态, 其引起的面内应力较小, SiC 表面起泡现象不明显。随着退火时间延长, 氦气泡不断的俘获氦原子和空位, 得以长大, 而且当氦气泡相互接触后将发生聚合。因此, 随着位移损伤

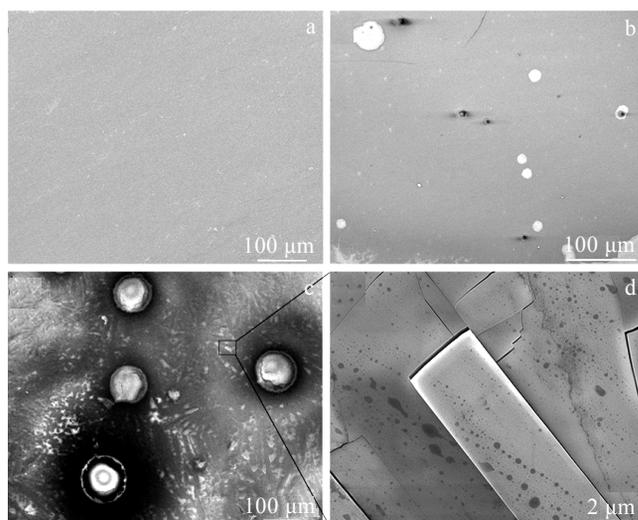


图 4 6H-SiC 表面的扫描电子显微镜形貌

Fig.4 SEM images showing the morphology of 6H-SiC surface: (a) as-irradiated; (b) and (c) annealed for 30 min at 1200 and 1500 °C, respectively; and (d) high magnification of rectangle area in Fig.4c

峰值处的氦泡尺寸增加, SiC 面内应力得以增加, SiC 表面在内部应力作用下而上升^[16], 使得表面出现起泡现象。当进一步增加退火温度至 1500 °C, 氦原子和空位具有更大的动能进行迁移和聚集, 氦泡急剧长大, 使得面内应力急剧增加, 表面起泡尺寸增大。同时, 由于退火温度的增加使得表面变形加剧, SiC 内部出现裂纹, 最终使其表面形成裂纹, 如图 4d 所示。

3 结 论

1) 单晶 6H-SiC 在 400 °C 经氦离子辐照后, 只观察到由辐照形成的位移损伤带而未观察到明显尺寸的氦气泡。但经 1200 °C 退火 30 min 后, 在辐照损伤区域形成了呈血小板状的气泡簇, 其主要分布在(0001)晶面上, 少量形成在(11 $\bar{2}$ 0)晶面。同时, 在辐照态的 6H-SiC 表面上未观察到明显尺寸的缺陷, 而经 1200 °C 退火 30 min 后, SiC 表面出现大尺寸的起泡和凹坑, 这归因于加热过程中, 氦原子剧烈的迁移、聚集和长大而形成大尺寸气泡并向外挤开表面而形成, 同时当气泡尺寸达到一定值后在应力的作用下崩塌而形成了凹坑。

2) 进一步升高退火温度至 1500 °C 时, SiC 表面起泡和形成凹坑更容易, 同时产生了大量裂纹。

参考文献 References

[1] Oliviero E, Beaufort M F, Pailloux F *et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*[J], 2004, 218: 391

- [2] Li B S, Zhang C H, Zhang H H *et al.* *Vacuum*[J], 2011, 86(4): 452
- [3] Linez F, Garrido F, Erramli H *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 459(1-3): 62
- [4] Yunosuke I, Shinji N, Zhao M *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 455 (1-3): 512
- [5] Chen J, Jung P, Trinkaus H. *Physical Review B*[J], 2000, 61(19): 923
- [6] Texier M, Pichaud B, Beaufort M F *et al.* *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2013, 46(48): 485 105
- [7] Shen Q, Ran G, Hinks J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 471: 149
- [8] Oliviero E, David M L, Beaufort M F. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 91(3): 1179
- [9] William J W, Wang L, Zhang Y *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*[J], 2008, 266(12-13): 2793
- [10] Toyohiko Y, Yusuke F, Saishun Y *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 442(1-3): S399
- [11] Li B S, Wang Z G, Zhang C H *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 455(1-3): 116
- [12] Vincent L, Sauvage T, Carlot G *et al.* *Vacuum*[J], 2009, 83: S36
- [13] Li B S, Du Y Y, Wang Z G. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*[J], 2015, 345(1): 53
- [14] Miyagawa S, Ato Y, Miyagawa Y. *Journal of Applied Physics* [J], 1982, 52(13): 8697
- [15] Sin I, Shunsuke M, Tetsuo T. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2002, 307–311(2): 1126
- [16] Shunsuke M, Tetsuo T, Tadashi M. *Materials Transactions*[J], 2003, 44(12): 2599
- [17] Yu Jinnan(郁金南). *Radiation Effect of Materials(材料辐照效应)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 204
- [18] Barbot J F, Leclerc S, David M L *et al.* *Physical Status Solidi*[J], 2009, 206(8): 1916
- [19] Zhang C H, Donnelly S E, Vishnyakov V M *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2003, 94(9): 6017
- [20] Zhang H H, Zhang C H, Li B S *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*[J], 2010, 268(14): 2318
- [21] Oliviero E, Veen A, Fedorov A V *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*[J], 2002, 186: 223
- [22] Singh R, Radu I, Reiche M *et al.* *Materials Science and Engineering B*[J], 2005, 124–125(12): 162
- [23] Li B S, Wang Z G, Zhang H P. *Thin Solid Films*[J], 2015, 590(9): 64

Microstructural Investigation of Single Crystal 6H-SiC Irradiated by He⁺ Ions and Annealed after Post-irradiation

Li Ruixiang¹, Zhou Wei², Ran Guang¹, Shen Qiang¹, Feng Qijie², Ye Chao¹, Li Ning¹

(1. Xiamen University, Xiamen 361102, China)

(2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 629000, China)

Abstract: The single crystal 6H-SiC was irradiated by 400 keV He⁺ ions with 1×10^{16} He⁺/cm² fluence at 400 °C and then annealed for 30 min at 1200 and 1500 °C. The microstructure was observed by transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. Results show that only the damaged layer is observed and no visible helium bubbles are formed in SiC matrix after helium ion irradiation at 400 °C. However, after annealing at 1200 °C for 30 min, platelet-like planar bubbles are formed in the irradiated region, which are distributed mainly on the (0001) plane and less on the (11 $\bar{2}$ 0) crystal plane. There is no visible size defect formed on 6H-SiC surface after helium ion irradiation. But, blisters and craters are formed after annealing at 1200 °C for 30 min and become more severe with annealing temperature increasing. Some cracks are generated after annealing at 1500 °C. The mechanism of microstructural evolution was also analyzed.

Key words: 6H-SiC; ion irradiation; helium bubble; annealing; microstructure

Corresponding author: Ran Guang, Ph. D., Associate Professor, Nuclear Energy Research Institute, College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, P. R. China, Tel: 0086-592-2185278, E-mail: gran@xmu.edu.cn