

钛薄膜氢化及热释放特性研究

施立群, 周筑颖, 赵国庆

(复旦大学 现代物理研究所, 上海 200433)

摘要:用高能离子非卢瑟福背散射分析和前向反冲分析方法研究了 C、O 污染对 Ti 膜的吸放氢能力的影响。实验观测到, $1.26 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ C}$ 和 $2.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ O}$ 的双重污染可使 Ti 膜在 300 nm 的范围内存在着低的 H 浓度区, 使氢的热释放温度大大提高。表面镀 Ni 可显著增强 Ti 膜的吸放氢能力, 使 H 在 Ti 膜中均匀地饱和分布, 同时, 将 H 的热释放温度降到了热力学分解温度附近。

关键词:钛膜氢化; 热释放; 离子束分析

中图分类号: TQ122.3; O484.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6931(2000)04-0328-06

氢和钛的相互作用已得到了广泛的研究^[1]。这不仅是由于钛-氢系统为理论研究提供了粒子与表面作用的典型例子, 更重要的是钛及其钛合金与氢反应生成金属氢化物, 作为重要的储存材料有着广泛的应用前景。然而, 金属钛是一种化学活性极强的金属, 即使在超高真空条件下, 其表面也会存在氧污染^[1]。表面污染或氧化层的存在极大影响了氢化速率, 甚至使氢化完全不能进行^[2,3], 这严重影响了材料的吸放氢效率。如在中子管的离子源中, 要求 Ti 片中的 D 具有快速吸放功能, 而表面污染的存在是极其有害的。

氧化层控制着 Ti、TiH_x 表面的氢吸附和释放速率, 其主要危害是大大减少表面可提供氢化学吸附的活性点^[4], 阻止表面的氢解离, 但并不完全充当扩散障碍^[5,6]。若在氧化层上再镀 1 层新鲜的钛膜又可使吸附恢复^[3]。实验证明, 贵金属 Pd 不仅能作为表面催化剂, 提高氢化效率, 而且也能作为表面保护层, 阻止表面氧化^[7]。过渡金属 Ni 也是一种具有较好催化活性的材料, 本文用离子束分析方法研究有无 Ni 镀层的 Ti 薄膜的吸放氢特性以及表面污染对它们的影响。

1 实验方法

1.1 样品制备

采用磁控溅射方法分别制备表面有无催化层 Ni 的 Ti 薄膜。Ti 薄膜采用直流(DC)溅射, 而 Ni 采用射频(RF)溅射。所用的基片材料为 Mo。镀膜时的本底压强为 $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 放电气压(99.99 %纯 Ar)为 0.1 Pa(Ti 膜)和 0.30 Pa(Ni 催化层膜)。

氢化和热释放均在 1 台新建的吸放氢测试系统中进行。系统的本底压强为 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,

收稿日期: 1999-05-24; 修回日期: 1999-09-05

作者简介: 施立群(1963—), 男, 江苏丹徒人, 讲师, 博士, 真空科学与技术专业

吸氢压强为 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \sim 1 \text{ MPa}$ 。加热源是 0.5 mm 厚的 Mo 膜片,直接通电后加热,加热温度范围从室温到 800 。在 Mo 膜片上放置样品,下方紧贴着标准 Pt 热电阻片以测试样品温度。纯 Ti 薄膜样品吸氢前先在 500 下真空退火除气(汽),后在一定的氢化温度下通入 99.99 % 的 H_2 。

1.2 样品测量

薄膜的厚度和表面污染分别采用 2 MeV ^4He 离子卢瑟福背散射(RBS)和 6.2、6.6 MeV 的高能非卢瑟福背散射方法进行测量;氢含量采用 3 MeV ^4He 离子前向反冲方法(ERD)测量。离子束分析实验在复旦大学现代物理研究所的 9SDH-2 型串列加速器上进行。实验装置示意图参见文献[8]。其中薄膜吸氢量及热释放同时采用了理想气体状态方程(PVT)方法,即根据吸氢的样品在一定体积内加热释放引起的静压强上升值来计算。2 种方法的测量误差均小于 6 %。

2 结果和讨论

2.1 C、O 污染对 Ti 膜吸氢的影响

由于钛膜极活泼,很难避免在真空溅射制取薄膜和样品送入氢化装置过程中引入的 C、O 杂质污染及氧化层的生成。因此,在吸氢前必须对钛膜进行表面激活^[6]。氢化时,容器中的残余气体杂质 C、O 严重影响 Ti 表面对氢的化学吸附和反应,其中以 CO 形式存在的 C 危害最大。当杂质含量较低时,它们主要以表面吸附占据 Ti 表面活性态而降低氢的化学吸附粘滞系数;当杂质含量变高时,O 与 Ti 反应生成的氧化膜大大降低了氢化速率。CO 在高温时与 Ti 反应生成的 TiC 膜以类似的方式阻止氢的溶入和反应。

TiH_x 在不同的氢化温度下的反冲能谱和用 Alegria 1.0 程序转换的深度分布示于图 1。从图 1 可以看出:随着氢化温度的升高,含氢量逐渐增加。这是因为温度升高加快了表面氧化膜的结构失效,同时氢在氧化物和金属体内的流动性大为提高,使氢化速度加快。因此,400 下的含氢量最高,且达到热力学稳定状态。从图 1(b)中还可看出: TiH_x 中的 x 随着深度而递增,且曲线的低氢含量区很大,并随温度的升高而增大。这一关系是与表面氧化膜的生长情况相关联的,即与氧化膜的增长温度、压力和氧化时间有关。6.2 MeV He 离子背散射能谱示于图 2。60、200 和 400 下的含氧量分别约为 1.3×10^{16} 、 2.1×10^{16} 和 $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$;碳含量分别为 1.44×10^{16} 、 7.7×10^{15} 和 $1.26 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 。氢沿深度的浓度分布主要依赖于 O 的浓度。根据用 Rump 程序模拟高能背散射谱中的 C、O 峰宽分析可知:氧化层厚度在 4 nm 范围内(1 nm 相应于 $6.41 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$),O 在体内存在较深的体含量分布(约 300 nm),而 C 主要是在表面吸附及氧化层内,体内的含量很少。

2.2 C、O 污染对 TiH_x 中 H 的热释放影响

TiH_x 在不同温度下等温释放 90 min 后的 ERD 能谱及深度分布示于图 3。该吸氢样品的成分在两相区内,由 H 的固溶体和相氢化物 TiH_x ($1.5 < x < 2.0$) 组成。而 C、O 含量分别为 $3.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 和 $5.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 。从深度分布看,在氢化物未分解前(200 时),加热使氢扩散增强。但因表面氧化物势垒阻挡,只有少量 H 从固溶体内逸出。当达到分解温度(环境压力在 $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 时, TiH_x 分解温度为 380 左右)时,H 应大量释放,但是表面氧化物的存在阻止了 H 的逸出,薄膜内有近 40 % 的 H 未逸出,说明仍有一定的氢化物存在。表

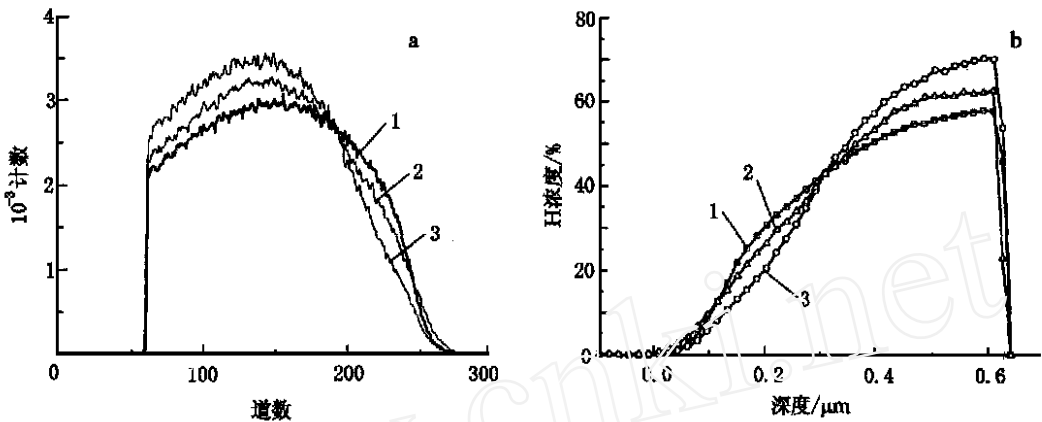


图1 TiH_x 的 He-H 反冲能谱(a)和相应的深度分布(b)
 Fig. 1 He-H recoil spectra(a) and depth profiles(b) of TiH_x
 1—60 ;2—200 ;3—400

面氧化物成为 H 释放的速率控制关键所在。

2.3 表面镀 Ni 后对 Ti 膜吸放氢的影响

Ni/TiH_x 样品在不同污染气氛中的 He-H 反冲能谱和解谱后的 H 深度分布示于图 4。从图 5 的 6.6 MeV He 离子背散射能谱(6.2 MeV He 离子的背散射已测不出 C、O 杂质)求出吸氢后的污染是:曲线 a 的 O 约为 $4.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, C 含量低于探测灵敏度;曲线 b 的 O 约为 $1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, C 含量为 $9.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 。因此,镀 Ni 后样品的 C、O 含量都得到了不同程度的下降,尤其是抗 C 污染能力有了很大提高。

从图 4 中的 H 分布情况看,a 曲线显示样品的表面几乎不受污染影响,H 在 Ti 中均匀分布,且达到了饱和。曲线 b 说明所受的污染影响不严重,H 分布略有倾斜,O 沿深度有一定分布,氧化物层是 NiO_x 还是 TiO_x 或两者并存形式还不十分清楚,但有少量的 O 吸附和溶解在 Ni 表面和体内。然而,由于表面催化剂 Ni 对氢反应具有高催化活性的作用,对氢的解离吸附影响不大。这是由 Ni 的电子结构所决定的,Ni 电子能态结构中近费米能级处浅密的 d 态能同 H₂ 分子有效的作用,降低了由少量污染产生的吸附激活能。所以,一定量的 O 污染尽管占据了一定数量的活性点,但只能降低 Ni 的吸附速率,并不影响基体 Ti 的储存能力。

图 6 为 Ni/TiH_x 在不同温度下等温释放 90 min 后的 ERD 能谱及深度分布。由于表面镀 Ni 大大提高了 H 在表面的再结合系数和脱附速率,使氢大量释放的起始温度降低,并有可能影响到氢化物分解温度。H 释放时已不受样品表面污染造成的障碍势垒的影响,H 原子可在

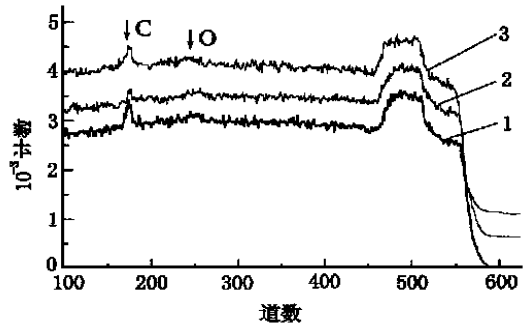


图2 TiH_x 样品的 6.2 MeV He 离子背散射能谱
 Fig. 2 Backscattering spectra with 6.2 MeV He ions for TiH_x sample
 1—60 ,O: $1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, C: $1.44 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$;
 2—200 ,O: $2.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, C: $7.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$;
 3—400 O: $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, C: $1.26 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

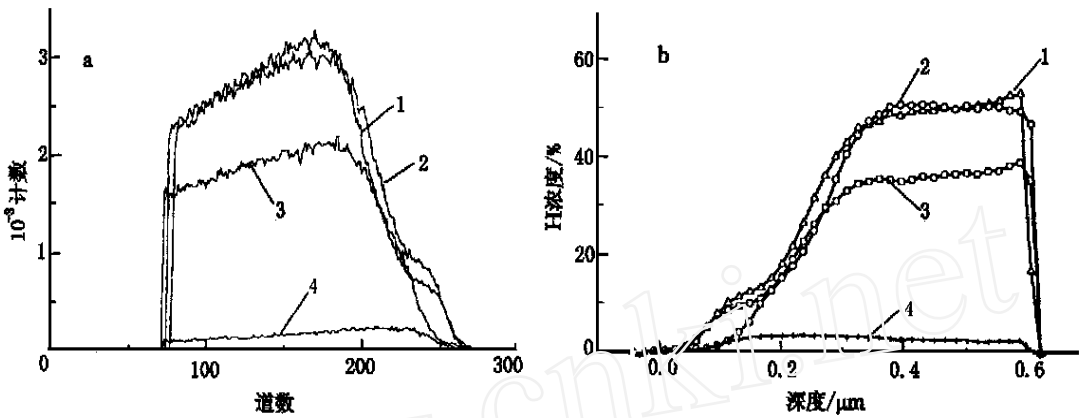


图3 TiH_x 在不同温度下等温释放 90 min 后的 ERD 能谱(a)及深度分布(b)

Fig. 3 He-H recoil spectra(a) and depth profiles(b) of TiH_x

at different annealing temperature (90 min)

1 — 未退火; 2 — 250 ; 3 — 400 ; 4 — 500

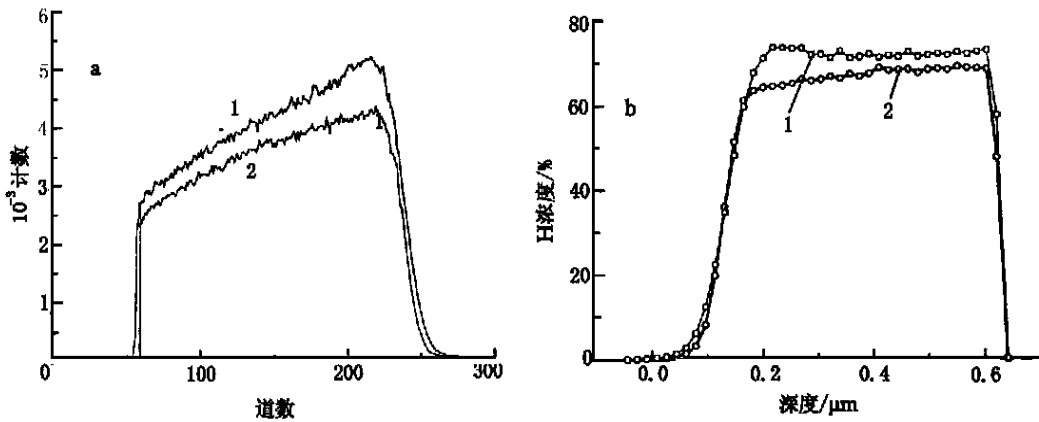


图4 Ni/ TiH_x 样品的 He-H 反冲能谱(a)和 H 深度分布曲线(b)

Fig. 4 He-H recoil spectra(a) and depth profiles(b) of Ni/ TiH_x samples

1 — $p_0 = 2 \times 10^{-4}$ Pa; 2 — $p_0 = 4 \times 10^{-3}$ Pa

体内顺利地扩散至表面活性点再结合成 H_2 分子而飞离表面。

3 结论

(1) Ti 表面极易受有害气体 C、O 的污染,严重影响其吸氢性能。Ti 膜氢化后,在前沿区存在很深的低 H 含量区,它随氢化温度的升高而增大,但在大于 300 nm 的深度范围内,氢浓度随氢化温度的升高而增加,这主要是受 C、O 在薄膜中分布的影响。

(2) Ni 有较高的催化活性和一定的抗 C、O 污染能力,尤其是 C 污染。近费米能级处浅密的 d 态能同 H_2 分子有效的作用,在较低温度下就能降低由少量污染产生的吸附激活能,使键

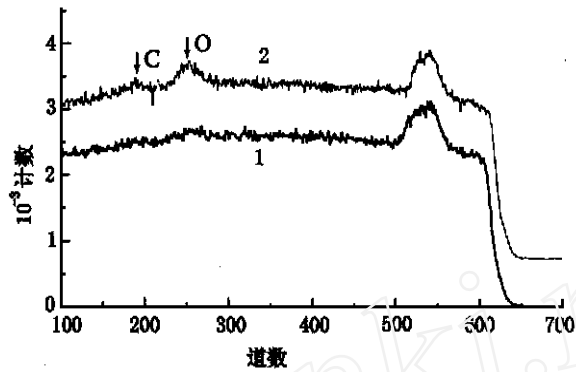


图5 Ni/TiH_x 样品的 6.6 MeV He 离子背散射能谱

Fig. 5 Backscattering spectra with 6.6 MeV He ions for Ni/TiH_x samples

1 — $p_0 = 2 \times 10^{-4}$ Pa; 2 — $p_0 = 4 \times 10^{-3}$ Pa

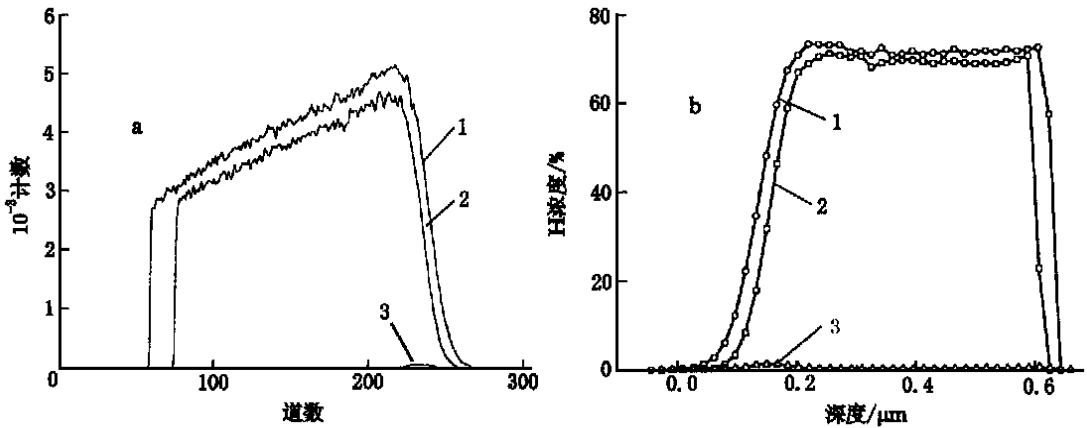


图6 Ni/TiH_x 样品在不同温度下等温释放 90 min 后的 ERD 能谱(a)及深度分布(b)

Fig. 6 He-H recoil spectra(a) and depth profiles(b) of TiH_x at different annealing temperature (90 min)

1 — 未退火; 2 — 250 ; 3 — 400

Ni 后 Ti 薄膜的氢化性能得到了显著的提高。

(3) C、O 污染严重影响了 H 在 Ti 膜中的热释放特性,在表面形成了较高的障碍势垒,阻止 H 向表面扩散逸出,大大提高了氢化物的分解和大量释放的起始温度。镀 Ni 的 Ti 薄膜极大地提高了 H 在表面的再结合系数,加快了 H 释放速率,释放温度降低到氢化物分解温度附近。

参考文献:

- [1] 张强基,傅希涌,漆其鸿,等. 钯对钛薄膜吸氢能力的抗污染作用的研究[J]. 真空科学与技术,1997, 17:394~399.

- [2] Burrell CC,Armstrony NR. Deuterium Uptake in Titanium Thin Films: the Effect of Oxide, and Metal[J]. Surface Science, 1985, 160:235~252.
- [3] Malininowski ME. Clean and Contaminated TiD₂ Films: Fabrication and Auger Spectra[J]. J Vac Sci Technol, 1978, 15:39~43.
- [4] 张强基,漆其鸿,曹昭,等. 碳污染对钛膜吸氢能力影响的研究[J]. 真空科学与技术,1997,17:45~50.
- [5] Bloch J, Mintz MH. Kinetics and Mechanisms of Metal Hydrides Formation[J]. J Alloys Comp, 1997, 253~254:529~541.
- [6] Yaraskavitch JM, Holtslander WJ. Storage of Tritium in Metal Hydrides[A]. Verziroglu T N Metal-Hydrogen Systems[C]. Oxford:Pergamon Press, 1981. 619~630.
- [7] Griessen R, Huiberts JN, Kremers M, et al. Yttrium and Lanthanum Hydride Films With Switchable Optical Properties[J]. J Alloys Comp, 1997, 253~254:44~50.
- [8] 赵国庆,任轶刚. 核分析技术[M]. 北京:原子能出版社,1989. 141~142.

Hydrogenation And Thermal Release of Hydrogen in Titanium Thin Films

SHI Li-qun, ZHOU Zhu-ying, ZHAO Guo-qing

(Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The carbon and oxygen contamination on Ti surface strongly influences the hydrogen absorption and desorption capability, and even can completely passivate the surface. The effect of C and O on Ti films is investigated by high-energy nonrutherford backscattering and elastic recoil detection. The experiment results show that the concentration gradient in the region of about 300 nm near the surface is very large due to the joint contamination of about $1.26 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ C and $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ O, and thermal releasing temperature is also increased greatly. Thin Ni film coated on the Ti film may considerably improve the hydrogen absorption and desorption capability.

Key words: hydrogenation of Ti; thermal release; ion beam analysis