

氧氩比对低活化马氏体钢表面氧化钪 涂层性能的影响

宋斌斌 吴平 周多文 闫丹 赵以德 赵守田 张师平 陈森
(北京科技大学物理系 北京 100083)

摘要 本文采用射频磁控溅射法在不同氧氩比下制备氧化钪涂层。研究了涂层的沉积速率、表面形貌、微观结构和电绝缘特性随氧氩比的变化。结果表明用此方法在低活化马氏体钢上制备的氧化钪涂层表面致密、无明显孔洞；低活化马氏体钢为衬底时涂层较易结晶为以单斜相为主的晶体结构；且涂层的绝缘特性受氧氩比影响较大，氧氩比为0.7和1.2下制备的涂层击穿场强小于1 MV/cm，电绝缘特性较差，在较低氧氩比下制备的涂层有较理想的绝缘性能。

关键词 射频磁控溅射，氧化钪，X射线衍射，绝缘涂层

中图分类号 O484.1, TG17

液态金属 Li-Pb 包层是很有发展潜力的聚变堆包层，其结构材料有一定的结构强度，又有抗热冲击、耐高温、高绝缘、耐腐蚀和低氦渗透等性能^[1]。一般将低活化铁素体/马氏体钢作候选结构材料^[2]。但是，单一结构材料难以满足 Li-Pb 包层的使用要求，日本、美国、欧洲和我国各国均在研究聚变堆结构材料上的涂层材料功能体^[3-6]，聚变堆涂层材料的性能要求主要是：(1) 较小的氦渗透率，减少氦通过结构材料的渗透；(2) 较好的绝缘性能，降低管道内液态金属在流动过程中产生的磁流体动力学(Magnetohydrodynamics, MHD)压降效应；(3) 在高温和长期辐照的环境下经受液态金属长时间腐蚀。

目前制备涂层的主要方法有溅射镀膜、热喷涂、热浸镀、自蔓延和离子渗透等，溅射镀膜法成膜坚固、均匀，纯度较高，方法简单，其它方法则需高温制备，衬底和涂层间会产生较大热应力，涂层脱离衬底，降低 MHD 压降效应和阻氦性能^[7,8]。本文用磁控溅射法在低活化马氏体钢表面制备氧化钪涂层，研究制备工艺参数对涂层表面、结构和绝缘特性的影响。

1 材料与方法

用 JGP450 型高真空射频磁控溅射仪(中国科学院沈阳科仪中心)制备氧化钪涂层。溅射靶材为纯度 99.95% 的 HfO₂ 陶瓷靶(美国 Kurt J. Lesker 公司)， $\Phi 60 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。用低活化马氏体钢和玻璃作衬底，

制备涂层前将镀膜面打磨抛光为镜面，用丙酮、去离子水超声清洗，无水乙醇脱水。本底真空度 $3.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ，溅射气压 0.5 Pa，靶基距 40 mm，衬底温度 300℃，溅射功率 100 W，调节溅射气体比例为 O₂/Ar = 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 和 1.2，制备氧化钪涂层样品。

用 F20 膜厚仪(美国 Filmetrics 公司)测量涂层厚度；用日本理学 D/max-RB X 射线衍射仪(XRD)测定涂层结构，X 射线源为 Cu K α 线，连续扫描方式，扫描角度 20°~90°，扫描速度 6°/min，步长 0.02°；用原子力显微镜(中国本原纳米仪器有限公司)观察涂层表面形貌；涂层电阻率通过橡皮电极/氧化钪涂层/低活化马氏体钢衬底结构，在电极和钢衬底间加直流电压，用纳安表测量电流随电压变化。

2 结果与讨论

2.1 氧氩比对沉积速率的影响

表 1 是 HfO₂ 沉积速率随氧氩比的变化。氧氩比为 0.1~0.4 时，涂层沉积速率较高(70 nm/h 左右)；O₂/Ar = 0.7，沉积速率为 30 nm/h，减小一半多，氧氩比再增大，沉积速率变化缓慢。

溅射过程中，影响沉积速率的因素较多。本试验主要控制氧氩比制备涂层样品，氧氩比较小时，氩离子轰击会造成氧化钪靶材表面化合物中氧的偏失，使化合物中金属成分偏高^[9]，而金属的溅射产额高于其氧化物的溅射产额，故沉积速率较高。

第一作者：宋斌斌，男，1982 年出生，2005 年毕业于聊城大学物理系，现为北京科技大学物理系在读博士研究生，从事功能材料的研究

收稿日期：2008-11-07，修回日期：2008-12-21

表 1 不同氧氩比制备氧化铪涂层的沉积速率
Table 1 Deposition rates for HfO₂ coatings under various O₂/Ar flow ratios

氧氩比 O ₂ /Ar ratio	沉积时间 Deposition time /h	厚度 Thickness /nm	沉积速率 Deposition rate /nm·h ⁻¹
0.1	8	502	63
0.2	10	730	73
0.3	10	671	67
0.4	11	894	77
0.7	10	310	31
1.2	20	540	27

2.2 表面形貌

图 1 为 O₂/Ar=0.1、0.3 和 1.2 下制备的氧化铪涂层的表面形貌。样品表面由大小均匀、粒径 100 nm 左右的颗粒构成；颗粒间紧密结合，未出现明

显孔洞；涂层均方根粗糙度为 4.5~6.5 nm，表面较平整。其他氧氩比下制备样品的表面形貌与图 1 类似。可见氧氩比对涂层表面形貌并无明显影响。

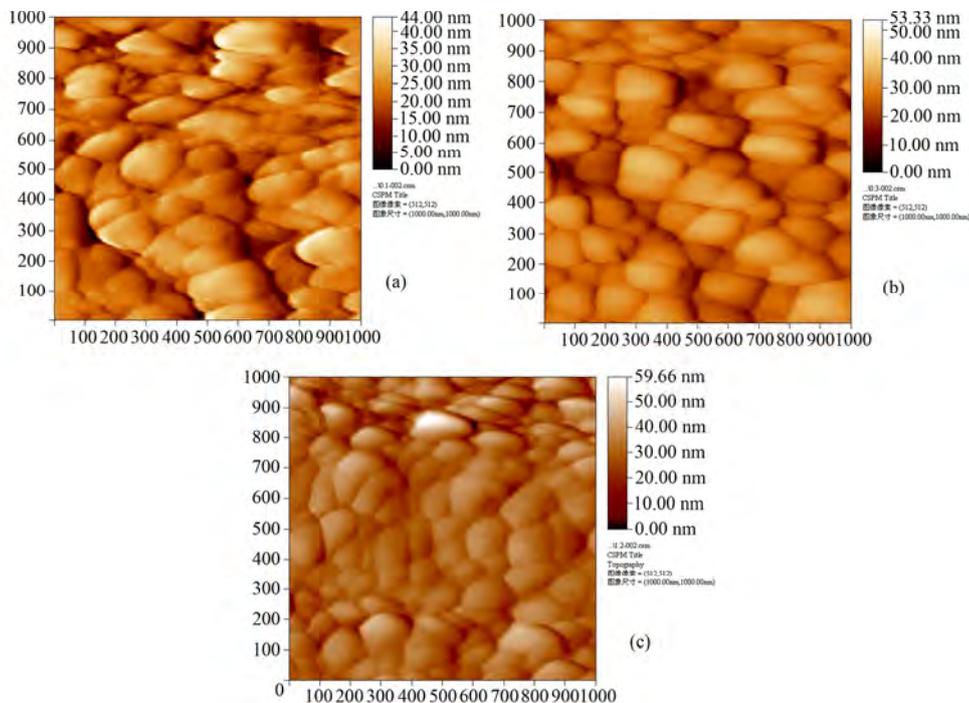


图 1 氧氩比为 0.1(a)、0.3(b)与 1.2(c)下制备 HfO₂ 涂层的 AFM 表面形貌图
Fig.1 AFM images of HfO₂ coatings prepared under O₂/Ar flow ratios of 0.3(a), 0.7(b) and 1.2(c).

2.3 组织结构

图 2 为以低活化马氏体钢为衬底的氧化铪涂层的 XRD 谱。衬底温度 300℃ 时，氧化铪涂层在各个氧氩比下均已结晶，谱中以单斜相的衍射峰最强，同时出现了较弱的正交相和四方相的衍射峰。

衬底温度为室温，很难制得以单斜相为主的晶体结构。衬底温度升高，被溅射出的粒子在衬底表面的迁移能增大，使涂层结晶化程度提高^[10,11]。单斜相氧化铪在 <1720℃ 下为稳定相，有利于氧化铪涂层在包层环境中稳定存在。

图 3 为用谢乐公式计算低活化马氏体钢衬底上氧化铪晶粒尺寸与氧氩比的关系。涂层晶粒尺寸为 7~8 nm，可见氧氩比对制备涂层的晶粒尺寸也无明显影响。

图 4 给出了玻璃衬底上制备氧化铪涂层的 XRD 图谱，图中氧化铪特征峰的强度随氧氩比增大而逐渐减弱，当 O₂/Ar=1.2 时，XRD 图谱只出现较大的馒头峰，表明此时氧化铪涂层已为非晶结构，说明氧氩比增大会降低涂层的结晶化程度。氧氩比增大过程中，溅射气体中氩离子减少，当氩离子轰击靶

材表面时, 溅射出粒子的能量降低, 粒子到达衬底表面时的能量降低, 使粒子扩散降低, 涂层结晶程度降低。当衬底为低活化马氏体钢时, $O_2/Ar=1.2$ 氧化铪涂层依然为以单斜相为主的晶体结构(图 2), 这表明在低活化马氏体钢衬底上更容易得到结晶的氧化铪涂层。

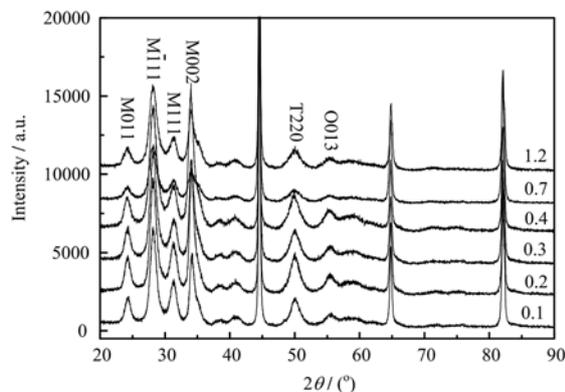


图 2 低活化马氏体钢衬底上制备氧化铪涂层的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of HfO_2 coatings prepared on low activation Martensitic steel substrates at $300^\circ C$ under O_2/Ar flow ratios of 0.1~1.2.

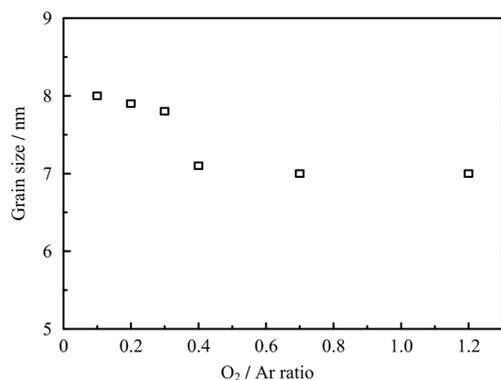


图 3 不同氧氩比下溅射沉积的氧化铪涂层的平均晶粒尺寸
Fig.3 Grain size of the HfO_2 prepared under various O_2/Ar ratios.

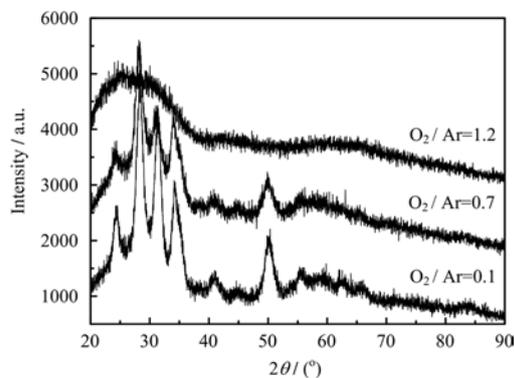


图 4 氧氩比对玻璃衬底上涂层结构的影响
Fig.4 XRD spectra of HfO_2 coatings prepared on glass substrates.

2.4 氧氩比对涂层绝缘性能的影响

测量涂层绝缘特性过程中, $O_2/Ar=0.7$ 和 1.2 下制备的涂层在 $1.0 MV/cm$ 的场强下被击穿, 低于其它氧氩比下制备的涂层样品, 因此我们只测量了 $O_2/Ar=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ 下制备涂层样品的电阻率, 图 5 给出了这四个氧氩比下制备涂层样品的电阻率值。由图 5 可见, 涂层的电阻率均高于 $1.6 \times 10^{11} \Omega \cdot cm$, 在锂铅包层中附着于其结构材料上的涂层电阻率与其厚度的乘积大于 $100 \Omega \cdot cm^2$ 时, 才可有效降低 MHD 压降效应^[12], 本试验利用磁控溅射方法制备的氧化铪涂层可达到此要求。

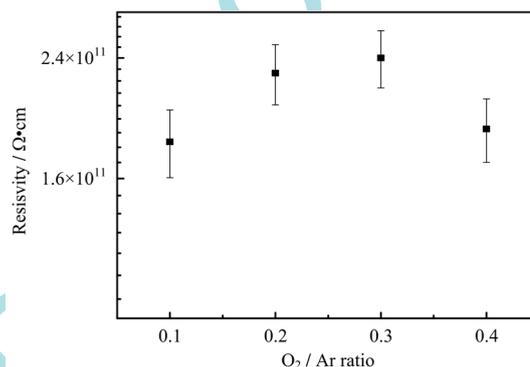


图 5 不同氧氩比下制备涂层的电阻率
Fig.5 Resistivity of the HfO_2 coatings prepared under different O_2/Ar ratios.

氧氩比 0.7 和 1.2 下制备的涂层样品有较差电绝缘性能, 主要是由于利用氧化物陶瓷靶材制备氧化物涂层时, 较高的氧氩比会使制备涂层中的氧含量高于正常的化学计量比^[13], 过高的氧含量使涂层引入大量肖特基缺陷, 增加漏电流的通道, 降低涂层电绝缘性能^[14]。因此在利用此方法制备高绝缘性能的氧化铪涂层时氧氩比不宜过高。

3 结论

采用射频磁控溅射方法在低活化马氏体钢上制备氧化铪涂层, 研究了氧氩比对沉积速率、表面形貌、微观结构、电绝缘特性的影响。结果表明, 以低活化马氏体钢为衬底, 衬底温度为 $300^\circ C$ 时, 制备的氧化铪涂层表面致密、晶体结构以单斜相为主, 且比以玻璃为衬底时更容易结晶。制备的氧化铪涂层表面致密、晶体结构以单斜相为主, 且比以玻璃为衬底时更容易结晶。氧氩比 0.7 和 1.2 时制备的涂层样品的电绝缘性能较差, 这是由于 HfO_2 涂层中氧含量过高, 引入大量肖特基缺陷的缘故。为使涂层材料有效降低 MHD 压降效应, 涂层中的氧含量应控制为不高于正常的化学计量比。

参考文献

- 1 Terai T, Mitsuyama T, Yoneoka T. *Fus Eng Des*, 2000, **51-52**: 207-212
- 2 Huang Q, Li C, Li Y, *et al.* *J Nucl Mater*, 2007, **367-370**(Part 1): 142-146
- 3 Koch F, Brill R, Maier H, *et al.* *J Nucl Mater*, 2004, **329-333**(Part2): 1403-1406
- 4 Giancarli L, Bonal J P, Caso A, *et al.* *Fus Eng Des*, 1998, **41**(1-4): 165-171
- 5 Wong C P C, Chernov V, Kimura A, *et al.* *J Nucl Mater*, 2007, **367-370** (Part 2): 1287-1292
- 6 Sze D K, Billone M C, Hua T Q, *et al.* *Fus Eng Des*, 1998, **41**(1-4): 371-376
- 7 Bühler L. *Fus Eng Des*, 1995, **27**: 650-658
- 8 Xu Z Y, Pan C J, Wei W H, *et al.* *Fus Eng Des*, 2006, **81**: 491-497
- 9 Voigt M, Sokolowski M. *Mater Sci Eng B*, 2004, **109**: 99-103
- 10 Kuo C T, Kwor R, Jones K M. *Thin Solid Films*, 1992, **213**: 257-264
- 11 Pereira L, Barquinha P, Fortuanto E, *et al.* *Mater Sci Eng B*, 2005, **118**: 210-213
- 12 Smith D, Konys J, Muroga T, *et al.* *J Nucl Mater*, 2002, **307-311**(Part 2): 1314-1322
- 13 Ha H W, Choo H M, Im S. *J Non-Cryst Solids*, 2002, **303**: 78-82
- 14 金格瑞. 陶瓷导论. 中国建筑工业出版社, 1982
Kingery W D. *Introduction to Ceramics*. China Building Industry Press, 1982

Characterization of hafnium oxide coatings on low activation Martensitic steel at various O₂/Ar flow ratios

SONG Binbin WU Ping ZHOU Duowen YAN Dan ZHAO Yide
ZHAO Shoutian ZHANG Shiping CHEN Sen

(Physics Department, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract Hafnium oxide coatings were prepared at various O₂/Ar flow ratios by RF(radio frequency) magnetron sputtering on low activation Martensitic steel. The effects of O₂/Ar flow ratio on the deposition rate and the properties of HfO₂ are studied. The results show that the deposition rate decreases with increasing the O₂/Ar flow ratio. Moreover, the coatings prepared at various O₂/Ar flow ratios are compact and the main phase of the coatings is monoclinic. Additionally the coatings prepared at the O₂/Ar ratios 0.7 and 1.2 were broken down under 1 MV/cm and show poor electrical insulation properties, while the coatings prepared at smaller O₂/Ar flow ratios show better electrical insulation properties.

Key words RF magnetron sputtering, Hafnium oxide, X-ray diffraction, Insulation coating

CLC O484.1, TG17

WWW.SCIENPRESS.COM