

文章编号: 1005-5630(2024)02-0063-06

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.202303130055

磁控溅射制备碳化硼薄膜的结构与成分分析

朱京涛¹, 刘扬^{1,2}, 周健荣^{2,3}, 周晓娟^{2,3}, 孙志嘉^{2,3}, 崔明启³

(1. 同济大学物理科学与工程学院, 上海 200092;

2. 散裂中子源科学中心, 广东 东莞 523803;

3. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

摘要: 近年来国际上³He资源的短缺造成了基于³He的中子探测器高昂的成本, 而以碳化硼薄膜作为中子转换层的硼基中子探测器逐渐成为了最有前景的替代方案。通过直流磁控溅射制备了Ti/B₄C多层膜, 并使用透射电子显微镜(TEM)、飞行时间二次离子质谱(ToF-SIMS)、X射线光电子能谱(XPS)等手段对薄膜的结构与成分进行表征。结果表明: Ti层存在结晶情况; H、O、N元素为薄膜内部的主要杂质, 且多分布于Ti层与B₄C-on-Ti过渡层中; 更高的本底真空度能够降低碳化硼薄膜内的杂质含量, 提高B含量占比; 中子探测效率测试结果证明本底真空度的提高能够有效提高碳化硼中子转换层的效率。

关键词: 中子光学; 碳化硼薄膜; 直流磁控溅射; 透射电子显微镜(TEM); X射线光电子能谱(XPS); 中子探测

中图分类号: O 484 文献标志码: A

Structural and component analysis of boron carbide films prepared by magnetron sputtering

ZHU Jingtao¹, LIU Yang^{1,2}, ZHOU Jianrong^{2,3}, ZHOU Xiaojuan^{2,3}, SUN Zhijia^{2,3}, CUI Mingqi³

(1. School of Physical and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Spallation Neutron Source Science Center, Dongguan 523803, China;

3. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In recent years, the world's shortage of ³He resources has led to the high cost of ³He neutron detectors. The boron-based neutron detectors using boron carbide films as neutron conversion layers have gradually become the most promising alternative. In this paper, we prepared Ti/B₄C multilayers using direct current magnetron sputtering method. The structure and composition of the films were characterized by transmission electron microscopy (TEM), time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that there is crystallization in the Ti layer. H, O, N are the main impurities in the films,

收稿日期: 2023-03-13

基金项目: 国家自然科学基金(U1932167, 12175254, 11875204, U2032166, 11975255, 12227810); 中央高校基本科研业务费专项资金(22120210446, 22120180070)

第一作者: 朱京涛(1978—)男, 教授, 研究方向为X射线薄膜光学与技术。E-mail: jtzu@tongji.edu.cn

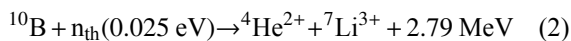
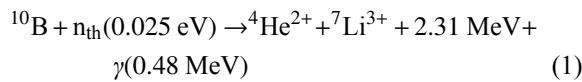
通信作者: 周健荣(1983—)男, 副研究员, 研究方向为中子探测。E-mail: zhoujr@ihep.ac.cn

and are mainly distributed in the Ti layer and B₄C-on-Ti transition layer. Higher base pressure can reduce the impurity content and increase the proportion of B content in the boron carbide films, thus improving the neutron conversion efficiency of the films. The results of neutron detection efficiency test prove that the high base pressure can effectively improve the efficiency of boron carbide neutron conversion layers.

Keywords: neutron optics; boron carbide film; direct current magnetron sputtering; transmission electron microscopy; X-ray photoelectron spectroscopy; neutron detection

引 言

中子探测器是中子光学实验中用于监测通量的重要部件,被称作中子散射谱仪的“眼睛”^[1]。近年来国际上³He资源出现短缺^[2-3],使得传统的基于³He的气体中子探测器成本逐渐攀升。因此,急需研制替代³He的新型中子探测技术,其中最有希望的方案是基于¹⁰B的中子探测器,将碳化硼薄膜作为中子转换层与带电粒子探测器相结合^[4-7]。¹⁰B与热中子的反应式为



当中子入射到转换层薄膜时,被转换层中的¹⁰B俘获发生如上核反应,生成的次级粒子从转换层内进入工作气体产生电离,生成的电信号被电子学设备收集。对于热中子而言,¹⁰B的吸收截面可达到³He的72%^[1],且碳化硼的获取难度与成本相较于³He低很多,因此含¹⁰B的碳化硼薄膜作为硼基中子探测器的核心器件,近年来受到了越来越多的关注。

直流磁控溅射法凭借着成膜速率高、粘附性好、可大面积生产等优点^[8-9],是目前制备高质量B₄C薄膜的主要方法。2012年,林雪平大学Höglund等^[10]使用直流磁控溅射法沉积了用于中子探测的碳化硼薄膜,通过提高基底温度与溅射功率的方法,成功制备出了高密度的碳化硼薄膜。Schmidt等^[11]使用大功率脉冲法与直流磁控溅射法,对不同基底温度、工作气压下制备的碳化硼薄膜进行了表征,并根据薄膜生长速率、密

度、杂质含量与残余应力对薄膜进行了性能评估。结果表明直流磁控溅射法在工作气压300 mPa、基底温度400 °C下得到了密度接近2.3 g/cm³, B/C接近4,残余压应力小于220 MPa的碳化硼薄膜。德国亥姆霍兹中心Nowak等^[12]使用磁控溅射制备了用于中子探测的天然B₄C与浓缩¹⁰B₄C薄膜,并使用X射线和中子等手段对薄膜质量进行表征与测试,成功制备了2 μm的非晶态、高粘附性的天然B₄C与浓缩¹⁰B₄C薄膜。

随着中国散裂中子源(CSNS)^[13]的建设,大量的中子散射谱仪迫切需要配备高效率、大面积的中子探测器。为了开发出更高性能的中子探测碳化硼薄膜,本文使用直流磁控溅射法在不同的本底真空度下制备了Ti/B₄C多层膜,并使用透射电子显微镜(TEM)对薄膜的微观结构进行表征;使用飞行时间二次离子质谱(ToF-SIMS)与X射线光电子能谱(XPS)对薄膜成分进行了表征,讨论了薄膜内部的元素分布与成分含量;最后进行了中子探测实验以验证薄膜制备的本底真空度对于碳化硼中子转换层的探测效率的影响。

1 薄膜的制备与表征

采用直流磁控溅射法分别在 2×10^{-5} Pa与 2×10^{-4} Pa的本底真空度下在Si基底上制备了Ti/B₄C多层膜。除此之外,其余工艺参数均保持相同:多层膜周期数为10,每个周期厚90 nm,由50 nm厚的Ti层与40 nm厚的B₄C层组成;薄膜沉积温度为室温,靶材尺寸为750 mm × 125 mm,其中Ti靶材纯度≥99.95%,B₄C靶材纯度≥99.5%;Ti与B₄C阴极靶的溅射功率均控制为1000 W,沉积速率分别为20 nm/min与6.67 nm/min,靶基距均为75 mm;

溅射气体为高纯 Ar 气(99.999%), 溅射气压为 0.5 Pa。实验采用掠靶镀膜的方式制备薄膜, 在沉积过程中通过控制样品架在靶前来回掠动的次数与样品架的运动速率来控制沉积的薄膜厚度。在进行沉积前, 对每个阴极靶进行 15 min 的预溅射, 以减少靶材表面的污染对实验结果的影响。

采用透射电子显微镜(TEM)对薄膜样品的截面进行表征, 设备为美国 FEI 公司的 Tecnai G2 F20 S-Twin 高分辨透射电子显微镜, 加速电压设定为 200 kV。采用 ToF-SIMS 对薄膜样品的成分进行定性分析, 测试模式为深度剖析, 设备型号为德国 IONTOF 公司 SIMS 5。溅射能量为 1keV, 在正离子模式下使用 O_2^+ 测试了 H, 负离子模式下使用 Cs^+ 测试了 B、C、O、Ti、N。分析过程采用 30 keV 的 Bi^+ 研究元素分布。薄膜成分定量分析由 XPS 深度刻蚀表征获得, 设备型号为 Thermo fisher Scientific Nexsa, 光源为单色 Al-K α 射线(1.49 keV), 测试时分析面积为 $(400 \times 400) \mu m^2$, 通能为 60 eV, 步长 0.1 eV, 扫描次数 5 次。XPS 测试元素为 B、C、O、Ti、N。

2 薄膜表征结果分析与讨论

2.1 薄膜结构表征与分析

为了确定薄膜的结晶情况, 对本底真空度为 2×10^{-5} Pa 的 Ti/B₄C 多层膜样品进行了选区电子衍射(SAED)测试。测试结果如图 1 所示, 衍射花样为多晶衍射环, 两个最强衍射环的衍射晶面间距 d 为 0.227 nm 与 0.125 nm, 分别对应了 ASTM 卡中 Ti 的(1 0 1)与(1 1 2)晶面, 证明了多层膜样品 Ti 层中存在结晶情况。

图 2 展示了本底真空度为 2×10^{-5} Pa 的 Ti/B₄C 多层膜样品的 TEM 截面测试结果, 左侧为总览图, 右侧为顶部与底部的放大图。多层结构显而易见, 深色部分为 Ti 层, 浅色部分为 B₄C 层, 黑色部分为 Si 基底。B₄C 呈现层状生长, 其截面的柱状结构清晰可见。薄膜在基底附近刚开始生长时膜层界面较为平整; 随着膜层数的增加,

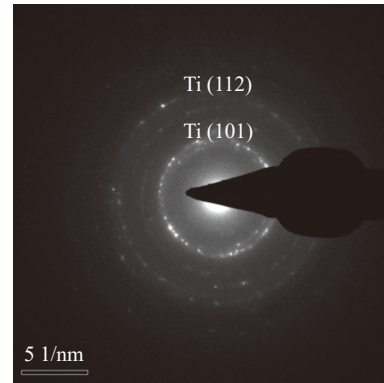


图 1 Ti/B₄C 多层膜样品的 SAED 图

Fig. 1 SAED diagram of the Ti/B₄C multilayer sample

界面逐渐出现波浪状弯曲的趋势, 且越靠近顶部弯曲越严重。这种膜层间波浪状的弯曲可能是由于 Ti 层在生长过程中逐渐结晶, 上下膜层应力不匹配造成, 且会随着膜层生长而累加^[14]。膜层间的界面随着薄膜生长由底部的清晰分明变为了顶部模糊, 这说明了膜层间的互扩散效应随着层数的增加在加重, 过渡层的厚度也因此逐渐变大。

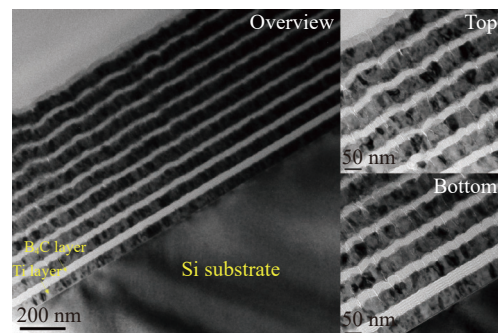


图 2 Ti/B₄C 多层膜样品的 TEM 截面图

Fig. 2 TEM cross section of the Ti/B₄C multilayer sample

2.2 薄膜成分表征与分析

图 3 展示了本底真空度为 2×10^{-5} Pa 的 Ti/B₄C 多层膜样品的 ToF-SIMS 深度剖面曲线, B⁻与 C⁻曲线波动趋势相同: 波峰处对应的刻蚀位置即为 B₄C 层中心; 波谷处对应着 Ti⁻波峰, 相应的刻蚀位置即为 Ti 层中心; NH⁻信号噪声较大, 波形不明显。可见薄膜中主要的污染元素为 H、O、N, 表现为图中的 H⁺、O₂⁻、NH⁻ 3 条曲线, 这主要归因于真空镀膜室内的残余空气与水汽对薄膜沉积过程的污染。O₂⁻曲线波动趋势及峰谷位置与 Ti⁻相近, 证明了 O 污染多存在于 Ti 层中, 这主要是由于金属 Ti 具有很高的化学

活性，易与残余空气中的 O 元素发生氧化，所以在沉积过程中更易遭受 O 污染。H⁺的波峰总是分布在 Ti 波峰与 B、C 波谷之后，证明 H 元素主要存在于 B₄C-on-Ti 过渡层中。

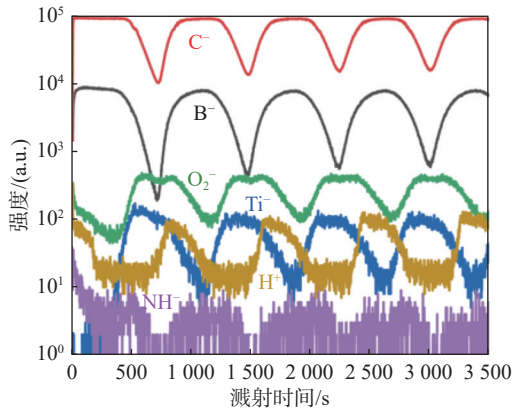


图 3 Ti/B₄C 多层膜样品的 ToF-SIMS 深度剖面曲线
Fig. 3 ToF-SIMS depth profile curve of the Ti/B₄C multilayer sample

分别对本底真空度为 2×10^{-5} Pa 与 2×10^{-4} Pa 的 Ti/B₄C 多层膜样品进行 XPS 测试，选定 5 种测试元素：B、C、O、Ti、N，图 4 为测试结果。由于样品并未镀制保护层，所以表面 B₄C 层有一定程度的污染，在曲线中表现为初期 B 含量较低、C 含量较高。随着刻蚀的深入，曲

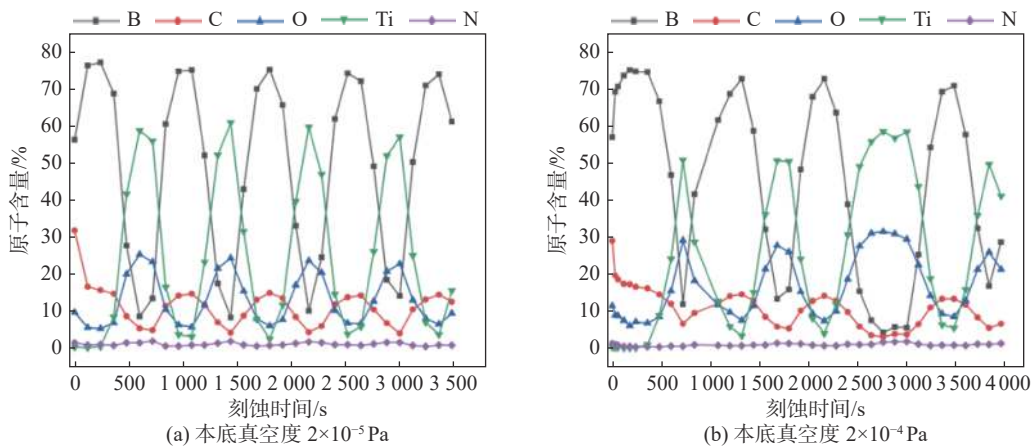


图 4 Ti/B₄C 多层膜样品的 XPS 测试曲线
Fig. 4 XPS test curve of the Ti/B₄C multilayer samples

3 中子探测效率测试与分析

为了确定碳化硼中子转换层的制备本底真空度的提升对中子探测效率的影响，在 CSNS 的 BL 20 使用陶瓷 GEM 探测器^[16]进行中子探测。

线呈周期性变化。图 4(a)中，薄膜内部 B 原子含量范围为 8.4%~77.15%，C 原子含量范围为 4.13%~15.05%，O 原子含量范围为 5.83%~25.42%，Ti 原子含量范围为 2.67%~59.73%，N 原子含量范围为 0.62%~2.05%。图 4(b)中，薄膜内部 B 原子含量范围为 4.48%~75.16%，C 原子含量范围为 3.30~14.79%，O 原子含量范围为 7.03%~31.23%，Ti 原子含量范围为 3.62%~58.64%，N 原子含量范围为 0.57%~2.03%。两组数据中，B 与 C 的变化趋势相同，B₄C 层内部 B / C 的平均值为 5.06，其值高于天然 B₄C 的化学计量比(B / C = 4)，可能是由于再溅射效应致使部分 C 原子损失而导致。O、N 与 Ti 的波动趋势相同，峰谷值也相互对应，可见 O、N 污染多存在于 Ti 层。对比可见，图 4(a)中薄膜内 B 原子含量的占比整体得到提高，峰值约提高了 2%；当刻蚀至 B₄C 层内部时 O 原子含量占比约降低了 1.2%；这意味着更高的本底真空度有助于降低残余气体对薄膜的影响，从而提高薄膜纯度。两组的 N 原子含量范围较为接近，可能是由于其含量占比太低，设备测试精度不够而导致。更高的 B / C 值代表着 B₄C 层中更高的 B 含量，也意味着更高的中子转换效率^[15]。

在探测器的 Al 制阴极上进行 B₄C 薄膜的沉积，50 mm × 50 mm 沉积区域被划分为面积相等的两部分：Area 1 与 Area 2，分别沉积了 2×10^{-5} Pa 与 2×10^{-4} Pa 的本底真空度的 1 μm 厚 B₄C 单层膜，其余的制备工艺参数条件均与章节 2 中保持

一致。

中子束流的波段范围为 $2.5 \times 10^{-10} \sim 7 \times 10^{-10}$, 实验时使用数个聚乙烯片对中子束流进行散射, 最大程度地降低其强度分布误差。当中子束流入射探测窗时, 可以认为其强度分布相对均匀。通过测量与对比 Al 阴极上的两部分不同工艺的涂硼区在相同的束流条件下的计数率, 可以得到两种工艺的探测效率性能差异。

图 5(a)展示了中子探测束斑成像情况, 黑色虚线为区域的分界线, 可以明显地看出 Area

1 的中子计数率整体要高于 Area 2。由于入射探测器的中子束流强度分布仍存在一定程度的波动, 所以同一片区域中不同位置的计数分布也存在较小的差异。分别在 Area 1 与 Area 2 的中心区域划分出像素面积相同的两个计数区: Zone 1 与 Zone 2, 其中子计数结果如图 5(b)所示。Zone 1 的计数率为 2.153×10^6 , 而 Zone 2 的计数率为 1.707×10^6 , 其比值为 1.262, 证明 Zone 1 的探测效率相较于 Zone 2 高出了 26.2%。

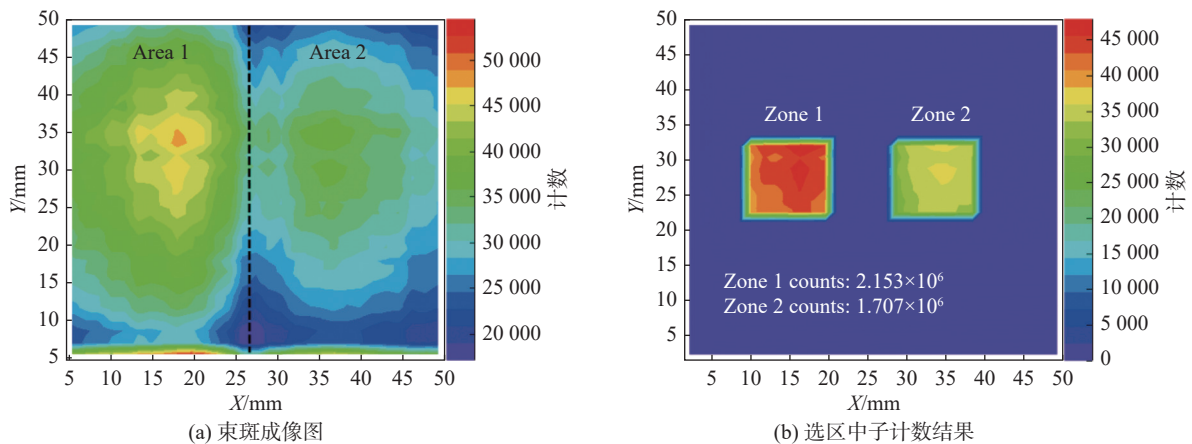


图 5 中子探测效率测试

Fig. 5 Neutron detection efficiency test

中子探测效率实验可以得出结论: 2×10^{-5} Pa 的本底真空度下制备的 $1 \mu\text{m}$ 厚的 B_4C 中子转换层的探测效率比 2×10^{-4} Pa 时提高了 26.2%。而 XPS 表征结果显示, 2×10^{-5} Pa 本底真空度下制备的 B_4C 层的 B 含量相较于 2×10^{-4} Pa 时约提高了 2%, 这显然无法使得 $1 \mu\text{m}$ 厚的 B_4C 中子转换层探测效率提高 26.2%, 所以仍需进行进一步的研究, 以探索本底真空度的变化带来的其他能够影响碳化硼中子转换层探测效率的因素。

4 结 论

本文采用直流磁控溅射制备了 $\text{Ti}/\text{B}_4\text{C}$ 多层膜样品, 并对薄膜结构与成分进行了表征。SAED 测试证明了多层膜的 Ti 层存在结晶的现象。TEM 截面测试可见 $\text{Ti}/\text{B}_4\text{C}$ 多层膜随着膜层的累加, 由于结晶原因膜层弯曲情况逐渐严重,

互扩散效应也有所加重。ToF-SIMS 深度剖面测试可知, 薄膜内的主要杂质成分为 H、O、N, 其主要来自于镀膜真空室内的残余空气与水汽, 且 O 与 H 污染分别主要分布在 Ti 层与 B_4C -on-Ti 过渡层中。不同本底真空度样品的 XPS 测试可知, B_4C 层 B/C 平均值为 5.06, 本底真空为 2×10^{-5} Pa 时的 B_4C 薄膜相较于 2×10^{-4} Pa 时 B 含量约提高了 2%, O 含量约降低了 1.2%, 这说明更高的本底真空度能够降低碳化硼薄膜内的杂质含量, 提高 B 含量。中子探测效率测试证明更高的制备本底真空度能够有效提高碳化硼中子转换层的探测效率: 2×10^{-5} Pa 的本底真空度下制备的 $1 \mu\text{m}$ 厚的 B_4C 中子转换层的探测效率比 2×10^{-4} Pa 时提高了 26.2%。

参考文献:

- [1] 周健荣. 二维位置灵敏 GEM 中子探测器研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2020.

- [2] 杨涛. 高位量分辨率 GEM 中子探测器的研究 [D]. 北京: 中国科学院高能物理研究所, 2022.
- [3] SHEA D A, MORGAN D. The helium-3 shortage: supply, demand, and options for congress[R]. Washington DC: Congressional Research Service, 2010.
- [4] ZEITELHACK K. Search for alternative techniques to helium-3 based detectors for neutron scattering applications[J]. *Neutron News*, 2012, 23(4): 10 – 13.
- [5] PISCITELLI F, KHAPLANOV A, DEVISHVILI A, et al. Neutron reflectometry on highly absorbing films and its application to $^{10}\text{B}_4\text{C}$ -based neutron detectors[J]. *Proceedings of the Royal Society A:Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2016, 472(2185): 20150711.
- [6] LACY J L, ATHANASIADES A, SUN L, et al. Boron-coated straws as a replacement for ^3He -based neutron detectors[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2011, 652(1): 359 – 363.
- [7] HENSKE M, KLEIN M, KÖHLI M, et al. The ^{10}B based Jalousie neutron detector—An alternative for ^3He filled position sensitive counter tubes[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2012, 686: 151 – 155.
- [8] 张勇喜, 金秀, 胡雯雯, 等. 靶材刻蚀对磁控溅射镀膜厚度分布的影响 [J]. *光学仪器*, 2011, 33(1): 78 – 82.
- [9] 张涛, 洪瑞金, 张大伟, 等. 柔性衬底直流磁控溅射 ZnO 基高性能透明导电薄膜的制备及性能研究 [J]. *光学仪器*, 2018, 40(2): 77 – 84.
- [10] HÖGLUND C, BIRCH J, ANDERSEN K, et al. B_4C thin films for neutron detection[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(10): 104908.
- [11] SCHMIDT S, HÖGLUND C, JENSEN J, et al. Low-temperature growth of boron carbide coatings by direct current magnetron sputtering and high-power impulse magnetron sputtering[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(23): 10418 – 10428.
- [12] NOWAK G, STÖRMER M, BECKER H W, et al. Boron carbide coatings for neutron detection probed by x-rays, ions, and neutrons to determine thin film quality[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(3): 034901.
- [13] CHEN H S, WANG X L. China's first pulsed neutron source[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(7): 689 – 691.
- [14] 朱航宇. 磁控溅射制备中子光学薄膜器件及其光学与机械性能表征研究 [D]. 上海: 同济大学, 2021.
- [15] 苏晓斌, 侯龙, 刘世龙, 等. $\text{B}_4\text{C}/\text{Al}$ 材料中子吸收性能检测设备研制 [J]. *原子核物理评论*, 2021, 38(3): 283 – 292.
- [16] ZHOU J R, ZHOU X J, ZHOU J J, et al. A novel ceramic GEM used for neutron detection[J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2020, 52(6): 1277 – 1281.

(编辑: 张 磊)