

# EAST 装置中 TZM 材料基底表面硅化镀膜特性研究

管艳红<sup>1,2</sup> 左桂忠<sup>1\*</sup> 孟献才<sup>1,3</sup> 徐伟<sup>1,3</sup> 黄明<sup>1</sup> 胡建生<sup>1</sup>

(1. 中国科学院合肥物质科学研究院等离子体物理研究所 合肥 230031; 2. 中国科学技术大学 合肥 230026;  
3. 合肥综合性国家科学中心能源研究院 合肥 230031)

## Characteristic Investigation of the Silicon-Coated Films on TZM in EAST

GUAN Yanhong<sup>1,2</sup>, ZUO Guizhong<sup>1\*</sup>, MENG Xiancai<sup>1,3</sup>, XU Wei<sup>1,3</sup>, HUANG Ming<sup>1</sup>, HU Jiansheng<sup>1</sup>

(1. Institute of Plasma Physics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

3. Institute of Energy, Hefei Comprehensive National Science Center, Hefei 230031, China)

**Abstract** Siliconization using 10%SiD<sub>4</sub>+90%He assisted by ion cyclotron range of frequency discharge (ICRF) or glow discharge (GD) was performed to investigate the characteristics of silicon (Si) film on titanium-zirconium-molybdenum (TZM) wall in EAST. The experimental results indicated that the Si film coated with higher baking temperature was more compact and flat compared with that with lower baking temperature under the same working power. It was possibly due to the release of more physically adsorbed impurity gas from the surface with the high baking temperature. With the same baking temperature, the ICRF working power improved from 20 kW to 40 kW, the content of Si was increased, and the thickness of Si film was thicker about 1.5 nm. The higher working power was helpful in removing oxides and other impurities on the TZM sample, and also could increase the ionization and deposition of SiD<sub>4</sub>. In addition, due to the higher working pressure and continuous working time, Si-coated film assisted by GD was thicker about 3.0 nm, compared with that assisted by ICRF. The above studies provide strong data support and experimental accumulation for EAST to evaluate the influence of silicon-coated film on TZM wall surface on plasma performance and its application in future fusion devices.

**Keywords** Siliconization, Glow Discharge, Ion Cyclotron Range of Frequency Discharge, Experimental Advanced Superconducting Tokamak

**摘要** 文章研究了 EAST 聚变装置中,在离子回旋(ICRF)和直流辉光(GD)两种放电辅助下氟化硅烷与氦的混合气体(10%SiD<sub>4</sub>+90%He)在第一壁钛钨钼合金(Titanium-zirconium-molybdenum, TZM)表面硅化镀膜的特性。实验结果表明,相同工作功率的 ICRF 辅助硅化,烘烤温度更高比烘烤温度低的样件表面沉积的硅膜均匀光滑。这可能是由于样件表面烘烤温度越高,越有利于表面物理吸附的杂质气体的释放,从而获得致密平整的硅膜。相同烘烤温度(60℃)的 ICRF 辅助硅化,工作功率由 20 kW 提升至 40 kW,样件表面沉积的硅膜 Si 含量增加,且硅膜的膜层厚约 1.5 nm。这是因为提高 ICRF 工作功率,有助于清除 TZM 样件表面的氧化物和其他化合物,可增加 SiD<sub>4</sub> 电离和沉积,显著提高 Si/O 和薄膜厚度。相同烘烤温度(160℃)下, GD 辅助硅化比 ICRF 辅助硅化沉积的硅膜厚约 3.0 nm。这可能是由于 GD 相比于 ICRF 工作气压更高,工作时间更连续均匀。以上研究为 EAST 中评估钨基壁材料表面硅化镀膜效果对等离子体性能的影响及其在未来和聚变装置中的应用提供了有力的数据支持及实验积累。

**关键词** 硅化镀膜壁处理 辉光放电 离子回旋放电 EAST 装置

中图分类号: TL62+7

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202212016

等离子体与壁相互作用(Plasma-Wall Interaction, PWI)是磁约束托卡马克聚变装置放电过程中

急需解决的一个非常关键的科学问题。在 PWI 过程中,一方面高能粒子和巨大的热流会造成第一壁

收稿日期: 2022-12-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFE0301100); 国家自然科学基金项目(11905138; 11905148; 11905254); 中国科学院合肥大科学中心高端用户项目(2020HSC-UE010); 合肥综合性国家科学中心能源研究院项目(21KZS202; 21KZS208); 中国科学院青年交叉团队项目

\* 联系人: E-mail: zuoguizh@ipp.ac.cn

材料的腐蚀和熔化,影响材料的性质,缩短第一壁寿命<sup>[1]</sup>。另一方面,从表面释放出的各种杂质粒子进入等离子体,会严重影响等离子体性能和装置放电的稳定性<sup>[2]</sup>。目前托卡马克装置中主要通过等离子体面壁材料的选择、以及常规的壁处理方法包括烘烤,放电清洗以及镀膜壁处理等方式来缓解 PWI,限制等离子体中的杂质,改善等离子体的约束,获得高品质的等离子体<sup>[3-4]</sup>。

在磁约束聚变装置中,第一壁材料需要长时间承受芯部等离子体的强热流和强粒子流的轰击,能承受高热负荷轰击且与等离子体兼容性好的材料的选择尤为重要。目前国内外聚变装置上广泛采用的金属第一壁材料主要包括钨、钨和钼<sup>[3,5-6]</sup>。原子序数是指元素在周期表中的序号,Z代表原子序

数,钨材料的原子序数为 42,是典型的高 Z 元素。钨材料具有高热导率、高熔点(2896 K)、低腐蚀、低燃料滞留和低溅射率等优点,作为优秀的面对等离子体材料,被广泛应用在目前的核聚变装置中<sup>[7]</sup>。在意大利的 FTU 装置中,金属钨和不锈钢组成了主要的第一壁材料,展现出了良好的抗腐蚀效果<sup>[8-9]</sup>。目前 EAST 装置中,主要采用高 Z 金属 TBM 作为第一壁材料,用在装置的高场和低场侧,以承受高的粒子流和热流<sup>[10]</sup>。EAST 装置中,第一壁材料分布如图 1(a)。近年来,随着高功率长脉冲放电实验的进行,壁材料承受较高的热负荷,同时 TBM 材料与高温等离子体之间的强相互作用,导致了壁材料的侵蚀和损伤、等离子体约束降低等一系列问题<sup>[11,12]</sup>。

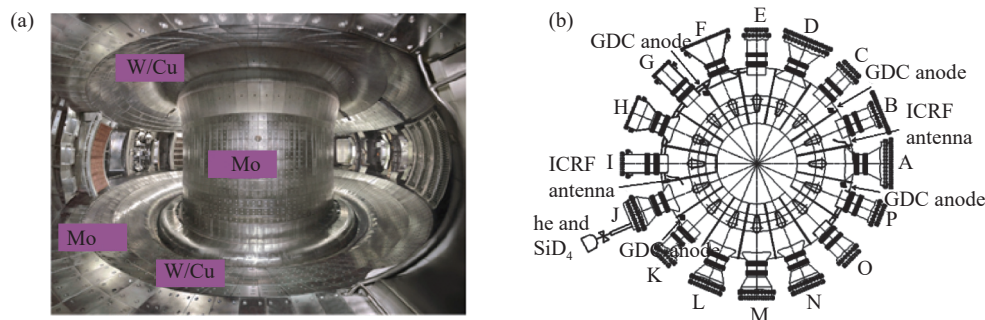


图1 EAST 装置介绍。(a)EAST 装置中第一壁材料分布,(b)各系统在 EAST 装置中的位置

Fig. 1 The structure of EAST fusion device. (a) The first wall material distribution in the EAST, (b) the location of each system in EAST

许多的聚变装置中采用了烘烤、放电清洗、镀膜等多种壁处理方式对第一壁进行了适当的处理,为放电提供洁净的第一壁条件和低再循环水平。比如,在聚变装置中采用高温烘烤预处理能够有效清除吸附在第一壁表面的结合能较弱的杂质粒子,获得良好的壁条件。但是受到托卡马克聚变装置内部复杂结构的限制,烘烤温度通常在 150℃-300℃ 之间,对于结合能较高的杂质粒子清除效果有限,还要结合放电清洗和镀膜壁处理,进一步优化壁条件<sup>[12]</sup>。TEXTOR、HL-1M 装置中使用硅烷的混合气体(0.9He+0.1SiH<sub>4</sub>)进行了硅化壁处理,结果发现硅化能够有效抑制高 Z 杂质,降低氢(H)及其同位素的再循环<sup>[13-14]</sup>。EAST 装置中采用特定比例的氟化硅烷与氦的混合气体实现硅化壁处理,来降低放电过程中 H 的释放及 H/(H+D),提高等离子体密度以及改善燃料再循环<sup>[15]</sup>。ICRF 和 GD 是硅化镀膜壁

处理常采用的辅助等离子体放电类型。ICRF 能够有效清除杂质和滞留的燃料粒子,且清洗效果随着工作功率的提高而增强,但是只在环向对称需要施加适当的垂直场来抑制纵向场的不均匀性<sup>[16]</sup>。

为了深入了解硅化镀膜的沉积机制,掌握在 EAST 装置中进行硅化壁处理的技术,本文对不同放电辅助类型、工作功率及材料烘烤温度下 TBM 材料上硅化镀膜沉积特性进行研究,为 EAST 未来开展长脉冲高参数等离子体放电前的第一壁处理提供数据支持及实验积累。

## 1 实验系统与方法

### 1.1 系统介绍

本实验中硅化镀膜壁处理采用离子回旋和直流辉光两种等离子体放电方式进行辅助,工作气体为特定比例的氟化硅烷与氦的混合气体(10%SiD<sub>4</sub>+

90%He)。ICRF 系统由 2 套天线和 2 套 50 kW 射频发射机组成,位于 B 窗口和 I 窗口(如图 1(b))。ICRF 系统在环向磁场(BT)为 $\sim 0.2$  T 条件下工作,工作气压约为  $10^{-2}$  Pa,工作功率为 20–40 kW,工作模式为脉冲式(0.5 s 开/5 s 关)。直流辉光系统由 4 个电极(2 A, 200 V)组成,位于 P-A, B-C, F-G, J-K 窗口(如图 1(b))。辉光系统工作气压约为  $10^{-1}$  Pa,工作功率为 1.6 kW。本次实验中选用 TZM 样品作为衬底,样品尺寸为: 10 mm $\times$ 13 mm $\times$ 1 mm,样品表面进行机械抛光打磨处理。实验前使用无水乙醇(99.9%)将样品表面清洗干净。

通过 EAST 装置上的材料与等离子体评估系统(Materials and Plasma Evaluation System, MAPES)平台在不影响清洗放电、不破坏主放电室真空的条件下从 EAST 低场侧中平面将 TZM 样品推进至 2.356 m(主限制器位于 2.35 m)处的硅化镀膜实验位置,该位置位于等离子体刮削层中。

## 1.2 薄膜制备

在硅化镀膜实验开始之前,EAST 主真空室内通过 He-ICRF/GD 和烘烤(60 $^{\circ}$ C/160 $^{\circ}$ C)对 TZM 样品表面进行 30 min 的清洗,获得良好的衬底条件。实验中主要采用热氮气对真空室整体进行烘烤。EAST 装置中,第一壁材料通水时器壁的温度为 30–60 $^{\circ}$ C,热烘烤时的温度为 140 $^{\circ}$ C–160 $^{\circ}$ C,为了模拟装置中的环境,实验中选取了低温烘烤(60 $^{\circ}$ C)和高温烘烤(160 $^{\circ}$ C)这两个温度点。He-ICRF 和 He-GD 辅助硅化镀膜实验时间约为 110 min,工作气压分别为 0.01 Pa 和 0.1 Pa。He-ICRF 的功率范围为 20–40 kW, GD 功率为 400 W。具体实验参数如表 1 所示。

表 1 TZM 表面硅化镀膜参数

Tab. 1 Experimental parameters of siliconization on TZM surface

	功率/kW	气压/Pa	烘烤温度/ $^{\circ}$ C
ICRF 辅助镀膜	20	0.01	$\sim 60$
	20	0.01	160
	40	0.01	$\sim 60$
GD 辅助硅化镀膜	1.6	0.1	160

## 1.3 薄膜的表征

放电辅助硅化镀膜结束后,停止烘烤,退出 MAPES 平台并充入惰性气体(Ar)保护样品,样品取出后在干燥密闭环境中保存。采用扫描电子显

微镜(SEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)对 TZM 样品表面沉积的硅膜的微观形貌、薄膜厚度和元素成分进行分析。

## 2 结果及分析

### 2.1 ICRF 辅助硅化镀膜特性研究

图 2 为硅化镀膜实验前原始 TZM 样品表面的 SEM 微观图像。原始样品表面平整无开裂等缺陷、粗糙度较小、无明显吸附杂质,表面深色区域为钼金属氧化物。

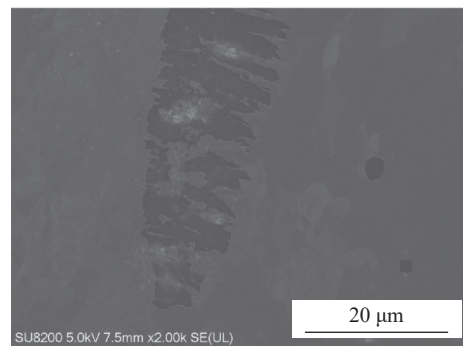


图 2 原始 TZM 样品表面的微观图像

Fig. 2 The SEM image of the original TZM surface

图 3(a), (b)是相同工作功率 20 kW 的 ICRF 辅助硅化,样品烘烤温度分别为 60 $^{\circ}$ C 和 160 $^{\circ}$ C 时, TZM 样品表面沉积硅膜的 SEM 微观图像。对比图 2 原始 TZM 样品表面,可以发现图 3(a)中样品表面明显有硅膜沉积。在 60 $^{\circ}$ C 烘烤温度下,硅膜表面有条纹褶皱聚集分布,约占硅膜表面的 60%,如图 3(a)。这表明在较低烘烤温度时,沉积的硅膜与 TZM 样品之间的结合力较弱,这种硅膜在 EAST 装置放电运行过程中可能会脱落。当提高烘烤温度至 160 $^{\circ}$ C 时,沉积在 TZM 样品表面的硅膜没有明显的起皱现象,薄膜较为平整服帖,如图 3(b)。以上结果表明升高烘烤温度有助于提高硅膜与 TZM 样品之间的膜基结合力,使薄膜更平整服帖。图 3(c)所示为烘烤温度为 60 $^{\circ}$ C 时, TZM 表面硅膜成分随膜厚深度的分析结果,在 0–1.2 nm 范围内 O、Si、Mo 元素都呈缓慢增长趋势。在 1.2–6.0 nm 内, O 元素含量百分比先增长,到达 2.4 nm 后呈下降趋势; Si 元素含量百分比持续下降直到 4.5 nm 处含量为 0 后无明显变化; Mo 元素含量百分比呈持续增长趋势。由此,可以推断该条件下硅膜厚度约为 4.5 nm。图 3(d)所示为烘烤温度为 160 $^{\circ}$ C 时,样品表面硅膜成份随厚度的分析结果,在 0–0.6 nm 内, O 元素含量



呈下降趋势, Mo 元素含量缓慢上升, Si 元素含量为增加趋势且增速明显大于 Mo 元素。在 0.6-6.0 nm 内, O 元素含量先呈增长趋势到 1.8 nm 后转为下降趋势。Si 元素含量下降趋势明显直到 3.0 nm 处含量为 0 后无明显变化, Mo 元素含量一直呈增

长趋势。由此推测该环境下硅膜厚度约为 3.0 nm。通过对比可以发现, 两种烘烤温度下, 样件表面的硅膜中均含有氧, 可能是样件在运输和检测过程中硅膜发生了氧化。此外, 样件在高温烘烤下其表面硅膜中的 Si 含量要明显高于低温烘烤的样件。

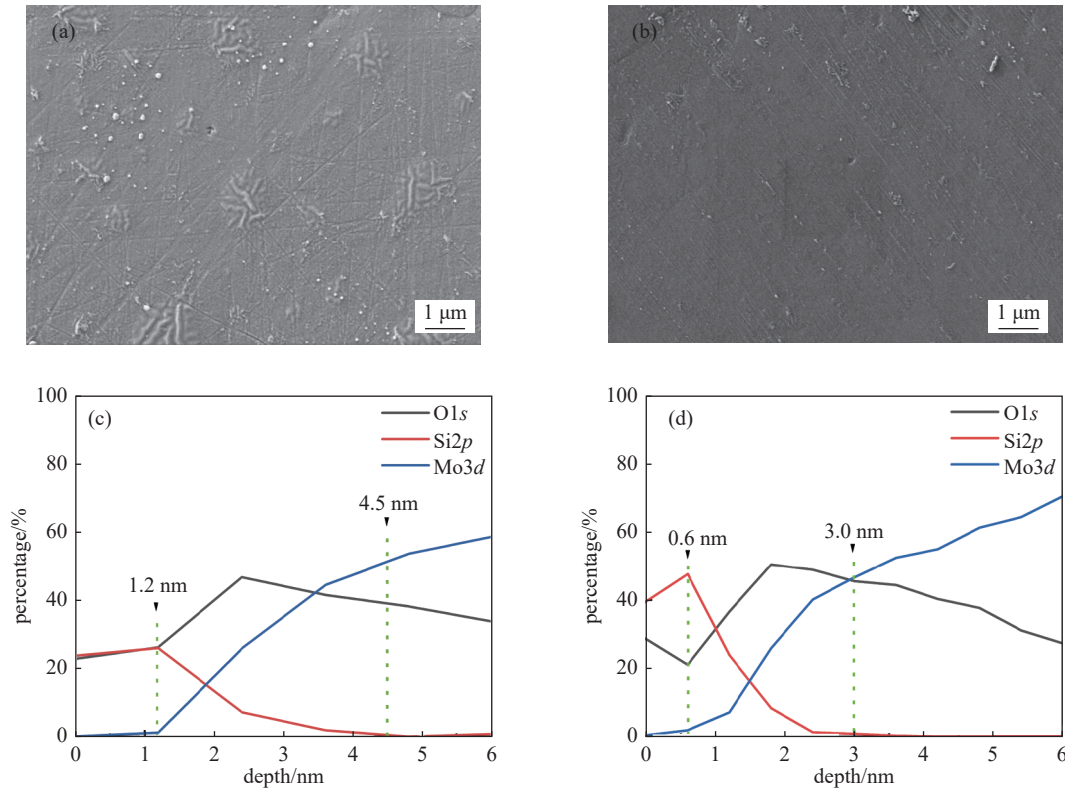


图3 功率为 20 kW 的 ICRF 辅助硅化, 烘烤温度分别为 60°C 和 160°C, 样件表面沉积硅膜的 SEM 和 XPS 分析结果: (a) 烘烤温度为 60°C 时, 硅膜微观图像; (b) 烘烤温度为 160°C 时, 硅膜微观图像; (c) 烘烤温度为 60°C 时, 硅膜表面元素及厚度分析; (d) 烘烤温度为 160°C 时, 硅膜表面元素及厚度分析

Fig. 3 The SEM images and the results of the XPS analysis of the surface of the TZM samples for Si coating via ICRF at 20 kW working power and 60°C and 160°C baking temperature: (a) the microstructure of the Si film at 60°C, (b) the microstructure of the Si film at 160°C, (c) the distribution of elements with film thickness at 60°C, (d) the distribution of elements with film thickness at 160°C

图 4 为工作功率为 20 kW 的 ICRF 辅助硅化, 烘烤温度分别为 60°C 和 160°C 时, 样品表面沉积硅膜的 XPS 元素能谱随厚度的分布结果, 从硅膜表面向内部取 6 个位点, 分别为 0.0 nm(硅膜表面), 1.2 nm, 2.4 nm, 3.6 nm, 4.8 nm, 6.0 nm(TZM 表面)。当烘烤温度为 60°C 时, 在 0-2.4 nm 深度范围内, 测得 Si 2p 的最高峰对应的结合能的位置为 100.40 eV、101.10 eV、102.80 eV(如图 4(a)), 结合 O 1s 的最高峰对应的结合能的位置为 530.50 eV、532.27 eV、530.50 eV(如图 4(b)), 可以得出该范围内 Si 元素以 SiO<sub>2</sub> 的形式存在。距离硅膜表面 3.6-6.0 nm 处

Si 2p 能谱变化不明显。距离硅膜表面 2.4-6.0 nm 处, 测得的 Mo 3d 的最高峰对应的结合能的位置相同, 分别为 228.80 eV 和 231.90 eV, 如图 4(c)所示, 结合 O 1s 的最高峰对应的结合能的位置为 530.68 eV, 可以推断出 Mo 元素对应为 MoO<sub>2</sub> 和 MoO<sub>3</sub>。这说明烘烤温度为 60°C 时, 硅膜的成份主要以氧化物 SiO<sub>2</sub> 为主, 样件表面也发生了氧化, 主要产物为 MoO<sub>2</sub> 和 MoO<sub>3</sub>。当烘烤温度为 160°C 时, 硅膜表面 0-1.2 nm 处, Si 2p 的最高峰对应的结合能的位置为 99.50 eV、101.90 eV, 与 O 1s 的最高峰对应的结合能的位置 532.10 eV、532.40 eV 结合可确定其主

要成份为  $\text{SiO}_2$ 。距离硅膜表面 2.4–6.0 nm 处  $\text{Si } 2p$  能谱变化不明显。测得的  $\text{Mo } 3d$  的最高峰对应的结合能的分别为 229.10 eV 和 232.30 eV, 结合  $\text{O } 1s$  的

最高峰对应的结合能的位置 530.60 eV,  $\text{Mo}$  元素主要以  $\text{MoO}_2$  和  $\text{MoO}_3$  的形式存在, 该结果与 60℃ 烘烤温度下相似。

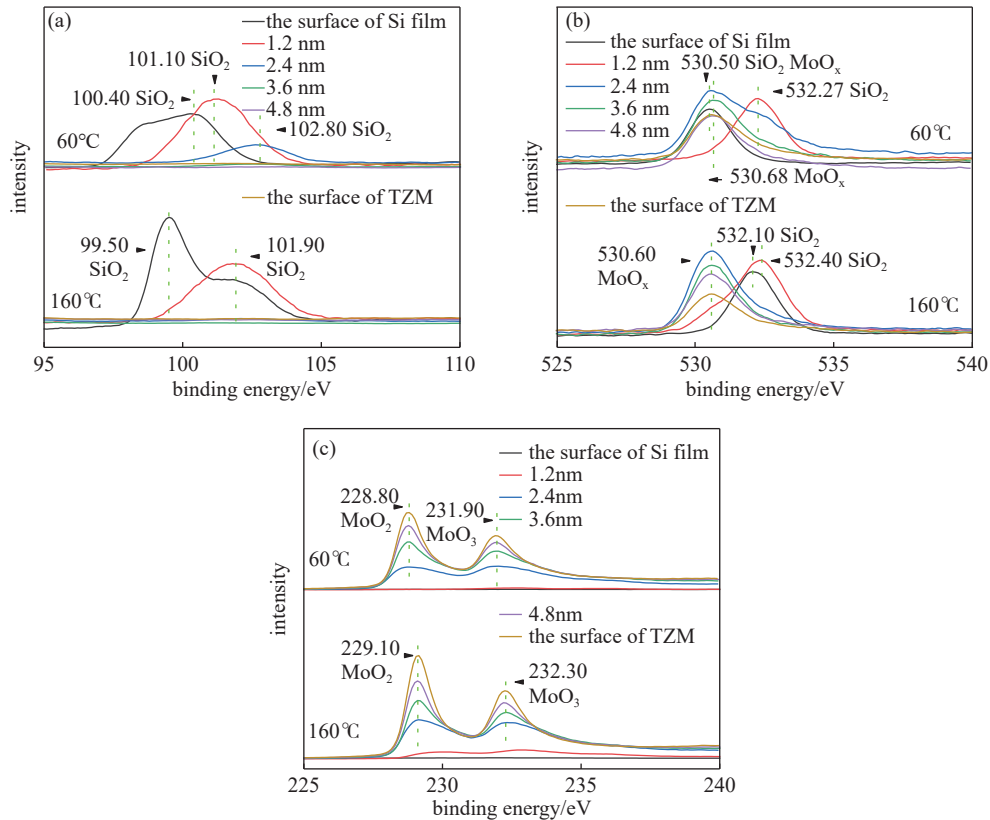


图4 放电功率为 20 kW 的 ICRF 辅助硅化, 烘烤温度分别为 60℃ 和 160℃ 时, 样件表面沉积硅膜深度的 XPS 元素能谱分析结果: (a)  $\text{Si } 2p$  能谱; (b)  $\text{O } 1s$  能谱; (c)  $\text{Mo } 3d$  能谱

Fig. 4 The XPS spectra of the Si coating on the TZM samples via ICRF at 20 kW working power and 60℃ and 160℃ baking temperature: (a)  $\text{Si } 2p$  spectra, (b)  $\text{O } 1s$  spectra, (c)  $\text{Mo } 3d$  spectra

综上所述, 高温烘烤有助于提高硅化镀膜的平整度、硅含量以及与基底的结合力。这主要是因为硅元素易与  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等发生反应生成  $\text{SiO}_2$ , 较高的烘烤温度能够清除 TZM 样件表面吸附的低结合能杂质气体  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  等<sup>[4]</sup>, 减少  $\text{SiO}_2$  的生成。低温烘烤下, 样件表面吸附的杂质气体较多, 沉积的硅膜被氧化使得其与 TZM 结合能力差, 出现褶皱。高温下, 样件表面杂质气体得到充分的解吸, 沉积的硅膜较为干净, 膜与基底的结合力较好, 硅膜也相对平整。烘烤温度提高至 160℃ 后, 获得的硅膜厚度比 60℃ 烘烤温度下获得的硅膜薄约 1.5 nm。烘烤温度较高的样件, 更容易释放出表面吸附的低结合能杂质气体, 实验中电离粒子在沉积过程受到杂质气体的干扰, 偏离了原来的沉积路线, 使得沉积的硅膜厚度减薄。由于硅膜沉积过程中, 从

样品表面清除的氧部分被抽除, 另外一部分将和硅元素一起共同沉积到 TZM 样品表面; 同时, 样件在运输和检测过程中会暴露在空气中, 且硅膜较薄易氧化, 因此在 XPS 的分析中硅薄膜中的主要成份为  $\text{SiO}_2$ 。而 TZM 样件表面发现  $\text{MoO}_2$  和  $\text{MoO}_3$  也主要是因为  $\text{Mo}$  元素也极易与  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  反应形成钼的氧化物。

烘烤温度为 60℃ 的 ICRF 辅助硅化, 将工作功率由 20 kW 提升至 40 kW 时, 样件表面沉积硅膜的微观形貌和表面元素分析结果如图 5 所示。对比图 1 中的 TZM 原始样件, 硅化镀膜后 TZM 表面明显被覆盖, 样件表面有硅膜沉积。与图 3(a) 中硅膜微观形貌对比, 提高工作功率后, TZM 样件表面硅膜没有起皱现象, 硅膜服帖均匀的沉积在基底上。同时, 可以明显观察到硅膜由小颗粒叠加聚集构成,

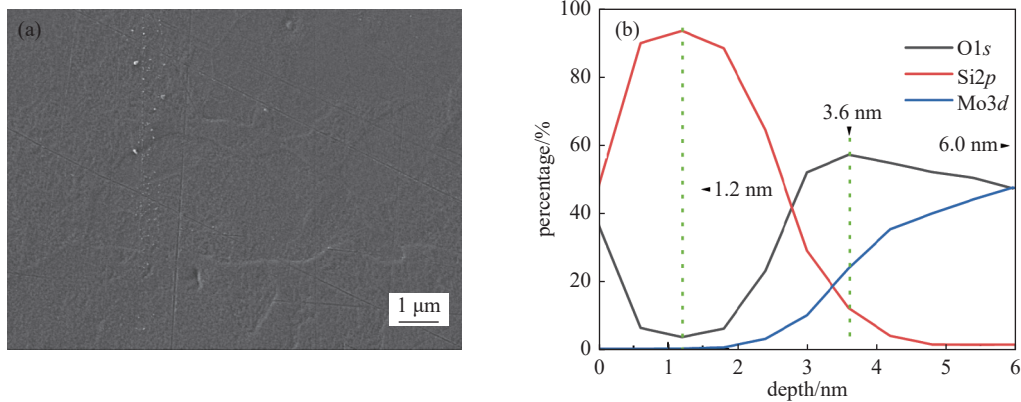


图5 工作功率为 40 kW, 烘烤温度为 60℃ 时, ICRF 硅化镀膜沉积在样品表面的硅膜的 SEM 微观图像和 XPS 元素分析数据: (a) 硅膜的微观图像, (b) 样品表面元素分析和硅膜厚度

Fig. 5 The SEM images and the results of the XPS analysis of Si coating on the surface of the TZM samples performed by ICRF at 40 kW working power and 60℃ baking temperature: (a) the microstructure of the film, (b) the distribution of the elements with film thickness

硅膜有明显毛绒质感, 这与图 3(b) 中硅膜的微观形貌相似。以上现象表明, ICRF 硅化镀膜实验中, 提高工作功率有助于增加硅膜与样件的膜基结合力。

如图 5(b) 所示, 0-1.2 nm 内, O 含量快速下降, Si 含量快速增长, Mo 含量变化不明显。1.2-6.0 nm 范围内, O 含量先快速增长到达峰值后缓慢下降, Si 含量持续下降直到 5.0 nm 处含量为 0, Mo 含量缓慢增长。由此推测硅膜厚度约为 5.0 nm。通过对比图 3(c) 可以发现, 硅膜厚度比工作功率为 20 kW 时厚约 0.5 nm。

图 6 烘烤温度为 60℃ 的 ICRF 辅助硅化, 工作功率为 40 kW 时, 沉积在样品表面硅膜的 XPS 元素能谱随厚度的分析结果, 与之前的测试相同, 从硅膜表面向内部去 6 个位点, 分别为 0.0 nm (硅膜表面), 1.2 nm, 2.4 nm, 3.6 nm, 4.8 nm, 6.0 nm (TZM 基底)。如图 6(a), 在 0-2.4 nm 深度范围内, 测得 Si 2p 的最高峰对应的结合能的位置为 99.67 eV 和 103.10 eV, 结合 O 1s 的最高峰对应的结合能的位置为 532.40 eV、99.67 eV、532.50 eV, 推测该范围内 Si 元素以 Si、SiO<sub>2</sub> 的形式存在。3.6-6.0 nm 范围内, Si 2p 无明显起伏。根据以上现象发现, 提升工作功率, 获得的硅膜的主要成分为 Si, 硅氧化物含量减少。图 6(c) 为 Mo 3d 的能谱图, 0.0-3.6 nm 范围内 Mo 3d 的能谱起伏不明显, 3.6-6.0 nm 深度范围内, Mo 3d 的最高峰对应的结合能的位置分别为 227.95 eV、228.20 eV、228.40 eV、231.10 eV 和 231.70 eV, 结合 O 1s 的最高峰对应的结合能的位置为 530.70 eV, 对应的化合物为 Mo、MoO<sub>2</sub> 和 MoO<sub>3</sub>。对比图 4

发现, 提高工作功率后, 样品表面硅膜中出现纯硅, 硅氧化物含量减少, 且样品中钼元素主要以纯钼和钼氧化物的形式存在。对比图 3 和图 5 所示的样品表面, 氧含量从 TZM 基底表面开始向表面是有一个轻微递增的过程, 主要是 TZM 表面清除的氧杂质与硅共沉积的过程。随着膜厚的增加, 被清除的氧杂质含量逐渐减少, 导致共同沉积的氧含量也逐渐变少。其中 40 kW 的 ICRF 辅助镀膜的样品中氧含量从 3.6 nm 到 1.2 nm 快速下降, 下降趋势相对于 20 kW 的 ICRF 辅助镀膜更快, 主要是由于 40 kW 的 ICRF 镀膜速率更快, 氧主要沉积在 3.6-6.0 nm 的膜层中, 随着膜层的增加, 从 TZM 表面清除的氧快速减少。图 3 和图 5 样品 1.2 nm 或 0.6 nm 处, 是氧含量发生变化的拐点处, 从该处到表面, 氧含量停止快速下降, 甚至有些上涨, 意味着表层的氧主要是来自于运输过程中氧的吸附。

综上所述, 烘烤温度相同, 将工作功率由 20 kW 提高至 40 kW 后, 被电离的气体量增加, 离子密度和温度提高, 最终到达样品表面的离子量更多, 硅膜厚度增加。同时由于提高了工作功率, ICRF 清洗效果变强<sup>[17]</sup>。这有助于清除表面氧化物和其他化合物, 使得硅膜中出现纯硅, 硅氧化物含量减少, 且样品中钼元素主要以纯钼和钼氧化物的形式存在。

## 2.2 GD 辅助硅化镀膜特性研究

图 7(a) 是烘烤温度为 160℃, 工作功率为 1.6 kW 的 GD 辅助硅化, 沉积在样品上的硅膜的 SEM 微观形貌。观察沉积在样品表面的硅膜发现, 硅膜分布均匀、服帖, 无鼓包褶皱等起皱现象, 基底表面被完

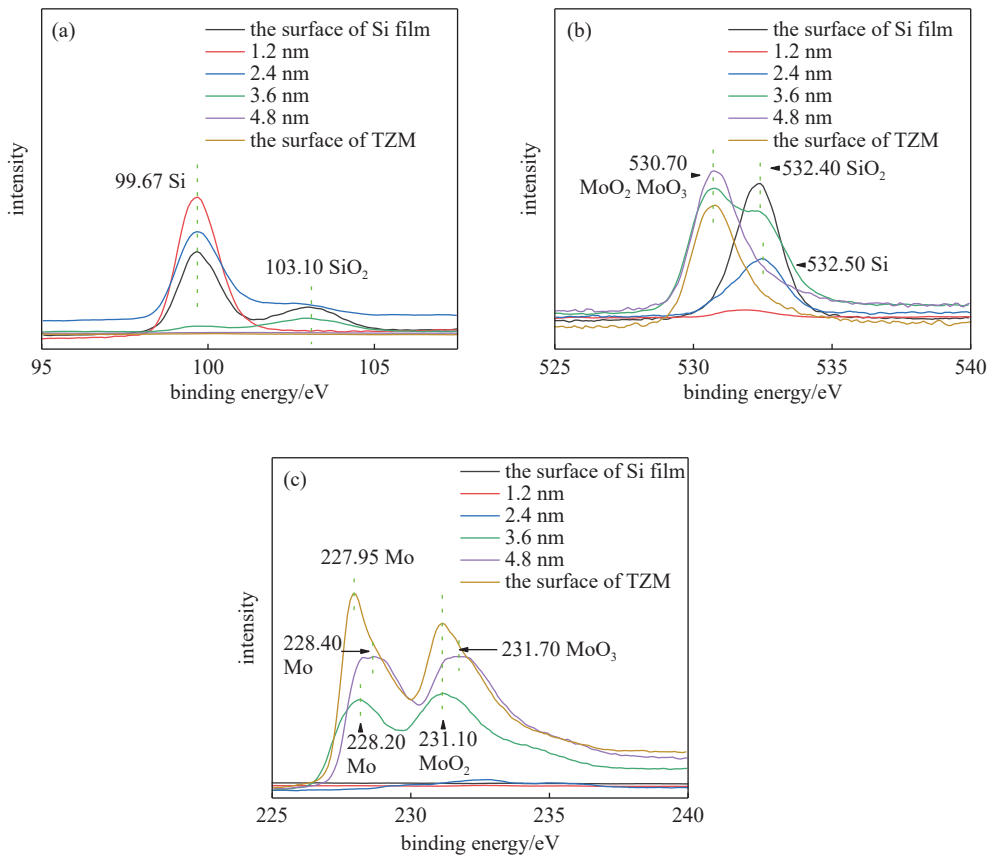


图6 工作功率为 40 kW, 烘烤温度为 60℃ 时, ICRF 硅化镀膜沉积在 TZM 样品表面硅膜的 XPS 元素能谱分析图: (a) Si 2p 能谱, (b) O 1s 能谱, (c) Mo 3d 能谱

Fig. 6 The XPS spectra of the Si coating on the surface of the TZM sample formed by ICRF at 40 kW working power and 60℃ baking temperature: (a) Si 2p spectra, (b) O 1s spectra, (c) Mo 3d spectra

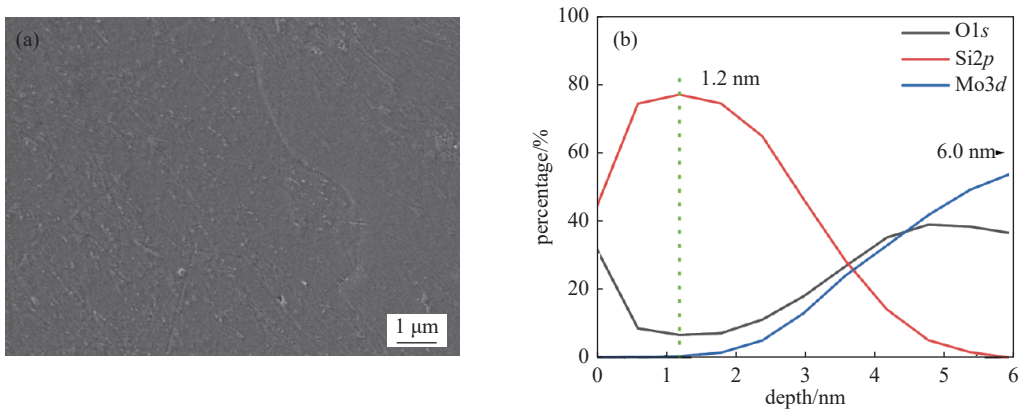


图7 烘烤温度为 160℃ 时, GD 辅助硅化镀膜沉积在 TZM 样品表面的硅膜的 SEM 微观图像和 XPS 元素分析结果: (a) 硅膜的微观图像; (b) 硅膜表面元素和厚度分析

Fig. 7 The SEM images and the results of the XPS analysis after siliconization of the surface of the TZM samples, assisted by GD at 160℃ baking temperature: (a) the microstructure of the film, (b) distribution of the elements with film thickness

全覆盖。图 7(b)所示为 GD 硅化镀膜沉积的硅膜成份随膜厚深度的变化。在 0-1.2 nm 内, O 含量迅速下降, Si 含量呈上升趋势增长速度较快, Mo 含量变化趋势不明显。在 1.2-6.0 nm 范围内, O 元素含

量先缓慢增长至峰值后缓慢下降, Si 元素含量呈下降趋势至含量为 0 处, Mo 元素含量逐步增加。通过以上现象, 可以确定硅膜厚度约为 6.0 nm。对比图 3(d), 硅膜厚度增加了约 3.0 nm。



图8为烘烤温度为160℃,工作功率为1.6 kW的GD辅助硅化,样件表面的硅膜的XPS元素能谱随厚度的分析结果。从硅膜表面向内部取6个位点,分别为0.0 nm(硅膜表面),1.2 nm,2.4 nm,3.6 nm,4.8 nm,6.0 nm(TZM底片)。图8(a)为0-3.6 nm范围内,测得Si 2*p*的最高峰对应的结合能的位置为99.80 eV、102.80 eV,结合O 1*s*的最高峰对应的结

合能的位置为532.50 eV、530.60 eV,可以得出该范围内Si元素以纯硅的形式存在,即GD辅助镀膜沉积的硅膜的主要成分为纯硅。图8(c)为2.4-6.0 nm深度范围内,测得Mo 3*d*的最高峰对应的结合能的位置为227.95 eV、231.10 eV,可以得出该范围内Mo元素以Mo的形式存在。即GD辅助硅化镀膜中TZM样件表面主要为纯铝。

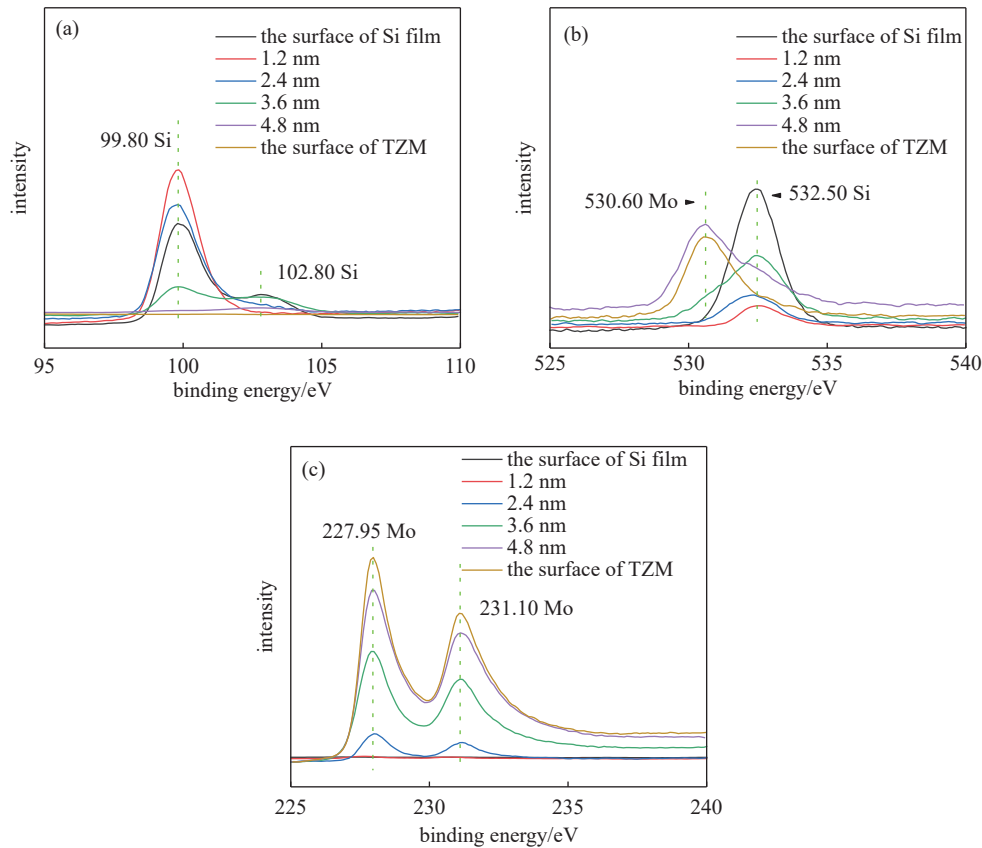


图8 烘烤温度为160℃时,GD硅化镀膜沉积在样件表面硅膜的XPS元素能谱分析图:(a)Si 2*p*能谱;(b)O 1*s*能谱;(c)Mo 3*d*能谱

Fig. 8 The XPS spectra of siliconization of TZM samples assisted by GD at 160℃ baking temperature: (a) Si 2*p* spectra, (b) O 1*s* spectra, (c) Mo 3*d* spectra

ICRF放电采用2套天线和2套50 kW射频发射机,工作气压为 $10^{-2}$  Pa,工作模式为脉冲式。辉光放电由4个电极(每个电极工作功率为400 W)组成,工作气压为 $10^{-1}$  Pa,通常采用连续运行模式。在硅化过程中,ICRF的工作时间通常设置为0.5 s开/5 s关,实际工作时间为10 min,明显短于GD的工作时间(110 min)。此外,GD的工作气压为 $10^{-1}$  Pa,约为ICRF工作气压的10倍,因此,GD辅助硅化对样件表面的清洗更均匀、更彻底。同时GD辅助硅化期间的电离粒子比ICRF涂层辅助硅化过程

中的电离粒子多, $\text{SiD}_4$ 得到了进一步的电离,电离粒子更容易到达并沉积在第一壁上。因此,在GD辅助的硅化作用下,薄膜厚度显著增加,硅膜更为纯净。

### 3 结论

本文主要开展了EAST装置中在直流辉光放电和离子回旋辅助放电下使用氟化硅烷在TZM材料基底上镀膜的沉积特性研究。研究结果表明:

(1)相同放电方式和功率下,60℃烘烤的样件



表面的硅膜出现了明显的起皱现象, 160℃ 的样件表面的硅膜更加紧致均匀, 说明烘烤温度越高硅化沉积的硅膜膜质量越好, 可见高温烘烤对基材表面以低能键结合的杂质有较好的去除效果, 能够提高成膜质量。

(2) 相同放电方式和烘烤温度下, 40 kW 的 ICRF 镀膜中形成的膜层相对于 20 kW 中形成的膜层厚约 1.5 nm, 硅膜中出现纯硅, 硅氧化物含量减少, 硅含量显著提高, 且样件中钼元素主要以纯钼和钼氧化物的形式存在。硅化镀膜过程中, ICRF 辅助功率越高, 硅膜厚度增加, 膜层中硅含量越高。主要由于功率越高清洗效果越强, TZM 样件表面低结合能的杂质和部分钼氧化物被清除, 使膜层中氧化物减少同时工作气体电离率增加, 提高了硅膜的厚度和硅含量。

(3) 相同烘烤温度下, GD 辅助硅化比 ICRF 辅助硅化(工作功率为 20 kW)获得的硅膜厚度提高了约 2 倍, 硅膜中硅元素主要以纯硅的形式存在, 样件表面钼元素以纯钼的形式存在。辉光放电工作时间连续, 工作气压更高, 所以 GD 辅助硅化对样件表面的清洗更均匀、更彻底。同时, GD 硅化过程中电离粒子量增加, 这有助于膜层厚度均匀、提高膜层结合力。

#### 参 考 文 献

- [1] Federici G, Skinner C H, Brooks J N, et al. Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors[J]. *Nuclear Fusion*, 2001, 41(12): 1967–2137
- [2] Huang J, Wan B N, Gong X Z, et al. Behaviors of impurity and hydrogen recycling on the HT-7 tokamak[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, 363-365: 751–758
- [3] Li C L, Zuo G Z, Maingi R, et al. Deuterium retention characteristics in Li film by coating and during flowing liquid Li limiter operation in experimental advanced superconducting tokamak[J]. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 2021, 63(1): 015001
- [4] Zuo G Z, Hu J S, Yu Y W, et al. Reduction of hydrogen content in deuterium plasma with mixed graphite and tungsten divertors in EAST[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2018, 131: 41–48
- [5] Craston J L, Hancox R, Robson A E, et al. The role of materials in controlled thermonuclear research[C]//Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. 1958
- [6] Pitts R A, Carpentier S, Escourbiac F, et al. Physics basis and design of the ITER plasma-facing components[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 415(S1): S957–S964
- [7] Zuo G Z, Li C L, Maingi R, et al. Results from a new flowing liquid Li limiter with TZM substrate during high confinement plasmas in the EAST device[J]. *Physics of Plasmas*, 2020, 27(5): 052506
- [8] Pericoli-Ridolfini V, Apicella M L, Mazzitelli G, et al. Edge properties with the liquid lithium limiter in FTU—experiment and transport modelling[J]. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 2007, 49(7): S123–S135
- [9] Tuccillo A A, Alekseyev A, Angelini B, et al. Overview of the FTU results[J]. *Nuclear Fusion*, 2009, 49(10): 104013
- [10] Li C L, Zuo G Z, Maingi R, et al. Evidence of vapor shielding effect on heat flux loaded on flowing liquid lithium limiter in EAST[J]. *Plasma Science and Technology*, 2022, 24(9): 095104
- [11] Cairns R A. Tokamaks 3rd edition by John Wesson, Oxford university press 2004, 749pp, hardback 0 19 850922, £135[J]. *Journal of Plasma Physics*, 2005, 71(3): 377
- [12] Federici G, Biel W, Gilbert M R, et al. European DEMO design strategy and consequences for materials[J]. *Nuclear Fusion*, 2017, 57(9): 092002
- [13] Samm U, Bogen P, Esser G, et al. Plasma edge physics with siliconization in TEXTOR[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1995, 220-222: 25–35
- [14] Peng L L, Wang E Y, Zhang N M, et al. Improvement of plasma performance with wall conditioning in the HL-1M tokamak[J]. *Nuclear Fusion*, 1998, 38(8): 1137–1147
- [15] Zuo G Z, Hu J S, Zhen S, et al. Comparison of various wall conditionings on the reduction of H content and particle recycling in EAST[J]. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 2012, 54(1): 015014
- [16] Hu J S, Wang X M, Li J H, et al. Vacuum and wall conditioning system on EAST[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2009, 84(12): 2167–2173
- [17] Brakel R, Hartmann D, Grigull P. ICRF wall conditioning experiments in the W7-AS stellarator[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2001, 290-293: 1160–1164