

惯性约束聚变用合金薄膜靶制备方法

吴卫东, 许华, 唐晓虹, 陈志梅

(中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘要:阐述了与制备惯性约束聚变(ICF)用合金薄膜靶有关的理论和方法,讨论了 ICF 合金薄膜靶制备中存在的问题与解决方案。对制备方法的选择、组成合金薄膜的性质与结构和成分分布的关系进行了分析及讨论。

关键词:惯性约束聚变;合金;薄膜

中图分类号:O484.5

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2002)04/05-0309-04

Fabrication Method of Inertial Confinement Fusion Alloy-films Target

WU Wei-dong, XU Hua, TANG Xiao-hong, CHEN Zhi-mei
(Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics,
P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China)

Abstract: In the paper, the theory and method of inertial confinement fusion alloy-films targets fabrication are reviewed briefly. The exciting problems and their solutions are discussed in detail.

Key words: inertial confinement fusion; alloy; films

惯性约束聚变(ICF)实验中,合金薄膜靶是常用的靶型之一,主要用于基础基准实验及电子温度测量等^[1]。合金薄膜制备采用单源蒸发法^[2,3]、瞬时蒸发法、多源蒸发法^[4]、多靶头同时溅射^[5]、单靶头合金靶溅射或单靶头复合靶溅射^[5]及多层热扩散法^[6]等。合金薄膜的结构及成分分布不仅与制备方法有关,而且与组成合金的各元素性质有关。

ICF实验常使用 Au、Gd、Cu、Al、Mg、Si 等金属元素。使这些元素构成的合金薄膜具有单一结构和均匀的成分分布是合金薄膜制备的关键。

1 基本理论

把数量不等的几种金属混合在一起所形成的一个整体称为合金。从结构上合金可划分为固溶体、金属间化合物、复相弥散形固体和非周期结构的固相合金。第4种类型已超出本工作所要讨论的范畴,故不予讨论。

1.1 固溶体

根据溶质原子在点阵上的情况,可将固体分为3类:1) 替代式固溶体,即溶质原子替代溶剂原子点阵中的某一原子;2) 填隙式固溶体,即溶质原子填充在母相点阵中的间隙位置;

收稿日期:2001-08-25;修回日期:2001-12-20

基金项目:国家“863”计划资助项目(863-416-5)

作者简介:吴卫东(1967—),男,湖北武汉人,副研究员,凝聚态物理专业

3) 缺位式固溶体。在 ICF 实验靶中,通常不会遇到缺位式固溶体,故在此不予讨论。

利用点阵参数的测量结果,可用下式^[7]判断固溶体的类型:

$$n = \frac{\rho \times 10^{-24}}{A_r \times 1.65 \times 10^{-24} \cdot p} \quad (1)$$

式中: p 为晶胞体积; ρ 为密度; A_r 为固溶体的平均相对原子质量; 常数 1.65×10^{-24} 为氧原子相对原子质量的 $1/16$ 。

根据 n 、 p 的测量结果,可得到 n 。设 n_0 为溶剂的标准点阵上的坐位数,若 $n = n_0$,则为替代式;若 $n > n_0$,则有一部分或全部原子在间隙,因而是填隙式的;若 $n < n_0$,为空位式的。应当注意,不论原子直径大小如何,填隙式因溶体恒使点阵参数加大。

并非将任意几种金属混合在一起熔融凝固后即可形成固溶体,要想形成固溶体,必须满足若干条件。对于填隙式固溶体,要求溶质的原子尺寸必须与溶剂原子的间隙相当。对于替代式固溶体,则需考虑如下因素。

1) 原子尺寸因素 休漠-饶塞里等^[7]总结了大量的实验数据,提出了如下的经验规律:当溶剂原子与溶质原子的半径比超过 $14\% \sim 15\%$ 时,尺寸因素不利于大量固溶体的形成,溶解度较小;如果尺寸比在上述范围内,则尺寸因素有利于大量固溶体的形成,但能否真正形成固溶体,还应看其它因素是否有利。

2) 电负性因素 当两种元素的化学亲和力很强时,往往容易形成很稳定的化合物,而不是固溶体。根据泡利理论,电负性的数值与元素的化学性质有关,两种元素电负性差值的大小,表明了化学亲和力的强弱,因此,电负性差值大的元素不易形成大量的固溶体。

3) 价电子因素 虽然电负性因素的影响中已包含了一些价电子效应,但它往往仅适用于与典型的金属键相偏离的情况。休漠-饶塞里对一些贵金属合金(如金基等)的分析表明,溶质原子价的效应是受电子浓度控制的。合金电子浓度 c 定义为价电子数和原子数比值,其表达式为:

$$c = \frac{V(100 - x) + vx}{100} \quad (2)$$

式中: x 为溶质原子的百分数; v 为溶质原子的

原子价; V 为溶剂原子的原子价。

1.2 金属间化合物

当组成合金的金属元素电负性差值较大时,所形成的金属间的化合物往往带有离子键成分,具有一定的原子比;当电负性差值不是很大时,则带有金属键性质,其成分可在一定范围内改变,不能用单一的化学式来表示。

1.3 复相弥散形固体

组成合金的元素因尺寸、电负性、价电子等因素影响既不能形成固溶体也不能形成金属间化合物时,相同溶质原子相互聚集形成微小颗粒弥散于溶剂中,形成一种复杂的多相结构。

2 制备方法

2.1 热蒸发法

热蒸发法制备合金薄膜可分为单源蒸发法^[2,3]、多源蒸发法及瞬时蒸发法^[4]。

单源蒸发法是将合金原料直接放入一个蒸发舟中加热沉积合金薄膜。当合金中原子间的结合力较小时,合金中各元素原子的蒸发过程实际上可以被看做是各自独立的过程,就像它们在纯元素蒸发时的情况一样,因此,该方法只适用于固溶体合金作为蒸发源。以二元合金固溶体为例,假设 AB 二元合金的两组元 A-B 原子间的作用能与 A-A 或 B-B 原子间的作用能相等时,它可看成一理想溶液,其组分 A(B) 的蒸气压可表示为 $p_{A(B)} = x_{A(B)} p_{A(B)}(O)$ 。式中: $x_{A(B)}$ 为元素 A(或 B) 在合金中的活度系数; $x_{A(B)}$ 为元素 A(或 B) 的摩尔分数; $p_{A(B)}$ 为纯元素 A(或 B) 的标准蒸气压。因此得组成 A 及 B 的蒸发速率 ϕ 之比为:

$$\frac{\phi_A}{\phi_B} = \frac{x_A p_A(O)}{x_B p_B(O)} \sqrt{\frac{A_{r,A}}{A_{r,B}}} \quad (3)$$

式中: $A_{r,A}$ 和 $A_{r,B}$ 分别为元素 A 或 B 的相对原子质量。因此,欲得到设计配比的合金薄膜,其蒸发源必须按公式(3)确定其元素配比。

应当注意,对于初始成分确定的蒸发源,由式(3)确定的物质的蒸发速率之比将随时间的变化而发生变化。其原因是,易于蒸发的组元被优先蒸发而使得该组元不断贫化,进而造成该组元蒸发速率不断下降。因此,必须使用较多的蒸发物质作为蒸发源,以尽量减小各组元成分的相对变化率。

单蒸发源装置简单,易操作,但其缺点较多:1)被蒸发的物质种类受限制;2)薄膜的成分不易控制;3)难以找到合适的蒸发原料;4)蒸发原料的配比不易确定。因此,该方法不宜用于有精密实验要求的 ICF 合金薄膜靶。为解决上述困难,采用瞬时蒸发法和多源方法。瞬时蒸发法采用向蒸发舟中每次只加入少量的蒸发物质,实现不同组元的瞬时同步蒸发。但该方法装置复杂,且蒸发源难以制备。

多源方法在目前较为普遍使用。该方法使用可单独控温的多个蒸发舟,分别控制和调节每一组元的蒸发速率。该方法具有装置相对简单、薄膜成分精确可控、不需单独制备蒸发源等优点。该方法不适用于难熔金属合金的制备,适用于低熔点的 ICF 用合金薄膜靶的制备。

2.2 磁控溅射法

用多靶头磁控溅射可得到成分精确、成分配比可调、分布均匀的合金薄膜。该方法是制备 ICF 精密薄膜靶的首选方法,但设备昂贵。

单靶头磁控溅射的靶材有两种选择,一是合金靶材,二是复合靶材。合金靶材可用冶炼法或粉末冶金法制备。因溅射产额的差别造成靶材表面成分偏离很快使靶材表面成分趋于某一平衡成分,使得在随后的溅射过程中实现成分的自动补偿效应,即溅射产额高的物质已贫化,溅射率下降;而溅射产额低的元素增多,溅射速率上升。因此,尽管靶材表面的化学成分随时改变,但溅射出来的物质成分总体上与靶材原始成分相同。沉积在基片上的薄膜宏观上具有一定的成分均匀性及与靶材成分的一致性,从微观结果上来说,它具有某种层状结构。

复合靶则是将不同种类的靶材按一定的几何形状拼装成一个整体。图 1 示出实验中常用的几种复合靶的结构。使用复合靶的优点是可同时溅射不同种类的金属单质,缺点是只适用于二元合金的制备,且需进行一系列的条件试验,以标定复合靶的面积比。

3 ICF 用合金薄膜靶的制备

3.1 Mg 基合金薄膜

在 ICF 实验中,目前经常用到的合金薄膜有 Au/Gd、Mg/Si、Mg/Al、Cu/Au 等。用单靶头复合靶磁控溅射法制备了符合 ICF 实验用

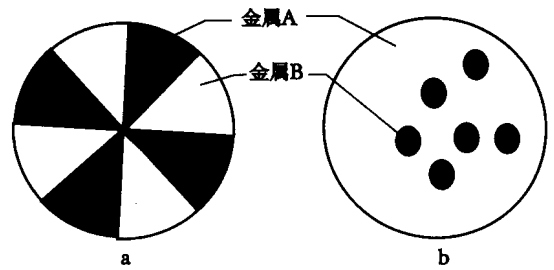


图 1 实验中常用的几种复合靶的结构

Fig. 1 Composite target structure in experiment

a——扇形复合靶;b——点形复合靶

的合金薄膜靶,合金元素的原子百分比为 0.1%~10%。在宏观上,合金元素的成分分布是均匀的,但在局部微观上,则存在复杂结构。

于对 Mg/Si 及 Mg/Al 合金,由于负电性及尺寸等因素,Al 在 Mg 中的溶解度(原子百分比)大于 5%,因而,Mg/Al 合金薄膜在结构上是单一的。Si 在 Mg 中的溶解度小于 5%,其 X 射线衍射(XRD)及透射电镜(TEM)分析^[10]表明:Mg 以单取向向外延膜形式存在,而 Si 则以纳米非晶颗粒形式弥散于 Mg 晶粒之间。从 Mg-Si 合金的金相图^[9]中也知, Si 在 Mg 中的溶解度极小。由于 Mg-Si 金属间化合物 Mg₂Si 的反应温度在 680 以上,故当基片不加热时,不能产生 Mg₂Si 化合物。在 Mg/Si 合金薄膜的 XRD 分析中曾观测到 Mg₂Si 的衍射峰,这证实了 Si 以单质颗粒形式随机分散于 Mg 晶粒之间。尽管从纳米尺度上讲 Mg/Si 合金薄膜不均匀,但在几微米微区内,它仍然是均匀的。

3.2 Au/Gd 合金薄膜

Au/Gd 合金薄膜的制备难度相当大,采用单靶头磁控溅射法制备的 Au/Gd 合金薄膜因其内应力大而极易破碎。若以退火方式消除内应力,则 Au 的偏析严重,造成宏观上的不均匀性,其原因如下。

1) Au 的原子半径为 1.44×10^{-10} m, Gd 的原子半径为 1.80×10^{-10} m,两者半径相差 25%(Au 为溶质),超过了 15%,因此,不可能形成大量的固溶体。Gd 在 Au 中的溶解度极小,退火时,Au 原子大量迁移聚积,从而造成严重偏析,使得 Au/Gd 合金在宏观上不均匀。

2) Au 的还原电位为 1.40 V, Gd 的还原电位为 -2.4 V, 两者电负性相差极大。另一方面, Au 的外层电子结构为 $4f^{10}5d^{10}s^1$, Au 的原子结构是类碱金属结构。Gd 的外层电子结构为 $4f^75d^1s^2$, f 外壳层为半满结构, s 壳层为全满结构, 这两个壳层较为稳定, 5d 层仅有 1 个电子, Au-Gd 极易形成金属间化合物。从它们的电子结构来看, Au-Gd 应当形成某种以 Gd 原子为中心、Au 为配合体的密堆拓扑结构的合金薄膜, 薄膜的内应力极大, Au/Gd 薄膜易破碎。

由上所述, 未退火前, Au/Gd 合金薄膜应当是 Au、Gd、Au-Gd 金属间化合物这三相的混合物, 由于 Au-Gd 金属间化合物的存在, 使得薄膜的内应力大且极易破碎。当对薄膜退火时, 除了 Au 原子本身的迁移之外, Au-Gd 合金薄膜中少量存在的 Gd 与 Au 结合, 加速了 Au 原子的迁移, 使得多余的 Au 原子偏析聚积形成大颗粒的 Au 晶粒(达微米量级)而造成宏观上不均匀性。图 2 示出了 Au/Gd 合金薄膜退火前和退火后的扫描电子显微镜(SEM)照片。从图中可清晰地看出退火之后 Au 的偏析。

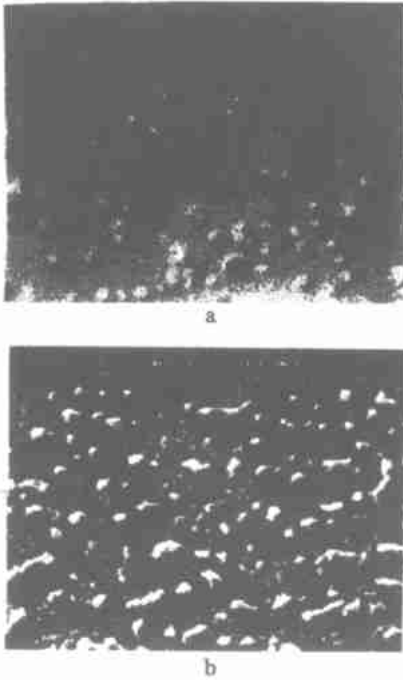


图 2 Au/Gd 合金薄膜退火前(a)和退火后(b)的 SEM 照片

Fig. 2 The SEM photo of Au/Gd alloy films pre-annealing(a) and post-annealing(b)

为了解决单靶头复合靶制备 Au/Gd 合金薄膜的问题, 本工作试图用多层扩散法制备 Au/Gd 合金薄膜。用磁控溅射法制备的 Au/Gd 多层膜表面出现很多裂纹, 并起泡。图 3 示出了 Au/Gd 多层薄膜的 SEM 图, 从图 3 可清晰地看到裂纹的存在。产生裂纹的原因仍然是 Au-Gd 极易形成金属间化合物, 使得 Au/Gd 薄膜内局部发生形变造成的。

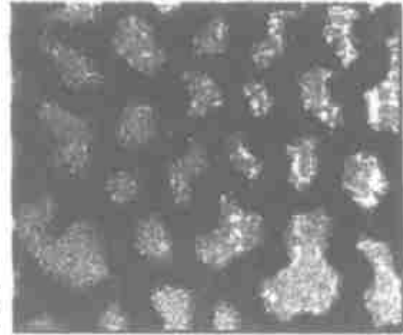


图 3 Au/Gd 多层薄膜的 SEM 图

Fig. 3 The SEM photo of Au/Gd multilayer alloy films

从上面的分析可知, 欲形成宏观上均匀的 Au/Gd 合金薄膜, 必须使 Au-Gd 金属间化合物团簇弥散于 Au 原子之中。具体做法是: 在合适的单晶衬底上外延 1 层金原子, 然后再生长 Gd 原子, 由于 Au-Gd 极易形成金属间化合物, 故可很快形成岛状的 Au-Gd 金属间化合物, 厚度应控制在 5 nm 以内; 之后, 再生长若干原子层的 Au 膜, 接着再生长 Gd, 使之再与 Au 形成 Au-Gd 金属间化合物岛, 厚度控制在 5 nm 以内。如此反复循环。这是制备 Au/Gd 合金薄膜的较好的方案, 且能满足 ICF 实验要求。这种制备方法对设备提出了严格要求, 需有原位监测装置及很高的背景真空(10^{-6} Pa 以上)。

4 结论

制备的 ICF 合金薄膜中, Mg/Al 合金薄膜因原子半径比和电负性相差较小, 可形成单一结构的固溶体。Mg/Si 合金薄膜中, Mg/Si 原子半径比和电负性相差较大, 金属间化合物需在 680 以上才能形成, 因而, 在所制备的 Mg/Si 合金薄膜中, Si 以纳米非晶粒形式弥散在

(下转第 347 页)

表1 衬底上施加偏压对膜厚均匀性的影响

Table 1 The effect of substrate bias voltage on the uniformity of film thickness

衬底	在不同偏压(V)下制备的膜厚分布/ μm											
	0				- 100				+ 100			
玻璃片	5.067	5.839	5.541	6.08	4.095	4.117	4.16	4.27	4.190	4.222	5.640	
硅片	5.409	5.716	5.756	5.767	4.22	4.23	4.22		5.402	5.556	5.739	

注:沉积条件为 H_2 分压 3 Pa、苯乙烯分压 6 Pa、 H_2 流量 $15 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、RF 功率 15 W

3 塑料微球表面碳氢涂层的涂敷

以苯乙烯和 H_2 为工作气体,在 H_2 分压为 3.2 Pa、 H_2 流量为 $15 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、苯乙烯分压为 5.3 Pa、RF 功率为 15 W 的优化工艺条件下,结合反弹盘技术,在塑料微球上涂敷了一层厚 40~80 μm 的 C_xH_{1-x} 涂层。在上述工艺条件下, C_xH_{1-x} 薄膜的沉积速率约为 $4 \mu\text{m}/\text{h}$ 。经测试,微球表面碳氢涂层的表面均方根粗糙度小于 50 nm。

参考文献:

[1] Aisenberg S, Chabot R. Ion Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon [J]. J Apply

Phys, 1971, 42:2 953~2 958.

[2] Moravec JT, Orent WT. Electron Spectroscopy of Ion Beam and Hydrocarbon Plasmagenerated Diamondlike Carbon Films [J]. J Vac Sci Technol, 1981, 18(2):226~228.

[3] Koepe VP, Kapoor JV. Effect of Substrate Bias on the Properties of Diamondlike Carbon Films Deposited Using Unbalanced Magnetron Sputtering [J]. J Vac Sci Technol, 1995, A13(6):2 856~2 861.

[4] 吴卫东,罗江山,张占文,等. C_xH_{1-x} 薄膜的制备 [J]. 原子能科学技术,1999,33(4):319~322.

[5] 李正中. 固体理论 [M]. 北京:高等教育出版社,1987,105~126.

(上接第 312 页)

Mg 晶粒之间,形成了宏观上均匀一致的薄膜。对于 Au/Gd 合金,两者的原子半径比相差 25%,电负性差值大,极易形成金属间化合物,从而使得合金薄膜难以制备。目前,所制备的 Au/Gd 合金薄膜的成分及结构在宏观上不均匀,而且极易破碎。制备成分及结构分布均匀的 Au/Gd 合金薄膜是今后的研究内容之一。

参考文献:

[1] 陈伯,郑志坚,丁永坤,等. 等电子谱线法测量镁硅等离子体电子温度空间分布 [J]. 强激光与粒子束,2001,13(1):56~60.

[2] 唐为忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用 [M]. 北京:冶金工业出版社,1998. 27~30.

[3] Holland L. Vacuum Deposition of Thin Films [M]. New York: Chapman & Hall, 1960. 190~192.

[4] Sato T, Sakata M, Nose H. Ferromagnetic Resonance of Amorphous $\text{Gd}_{1-x}\text{Fe}_x$ Thin Films [J]. Phys Soc Jpn, 1981, 50: 2 246~2 250.

[5] 田民波,刘德令. 薄膜科学与技术手册 [M]. 北京:机械工业出版社,1991. 37~40.

[6] Smith DL. Thin Film Deposition [M]. New York: McGraw-Hill Inc, 1995. 46~52.

[7] 冯瑞. 金属物理 I [M]. 北京:科学出版社,1998. 109~120.

[8] 许华,吴卫东,陈志梅,等. 用于等电子谱线法诊断电子温度的镁硅混合膜制备工艺研究 [J]. 原子能科学技术,2002,36(4/5):371~373.

[9] 机械部工艺科学材料研究所编著. 金相图谱 [M]. 北京:机械工业出版社,1959. 81.