

# 类 Ni-Nd X 射线激光靶表面氧化研究\*

张 哲 陈玲燕 吴永刚 乔 轶

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

(1999 年 8 月 7 日收到)

用磁控溅射镀膜法制备了 Nd 靶, 研究了 Nd 靶在不同环境气氛下的氧化过程, 并利用 X 射线光电子能谱、原子力显微镜对表面氧化物的化学态、表面形貌进行了分析和研究, 得出 Nd 靶防氧化主要是防止表面的氢氧化这一结论.

PACC: 6822

## 1 引 言

利用电子碰撞机制造成粒子数反转的条件产生 X 射线激光增益是近年来软 X 射线激光研究最活跃的领域之一<sup>[1]</sup>. 以类氦锗 3P—3S 的跃迁放大产生的 X 射线激光的研究经过双靶对接<sup>[2]</sup>、多靶串接<sup>[3]</sup>、反射镜双程放大<sup>[4]</sup>和远距离行波放大<sup>[5]</sup>等一系列实验, 已经取得了强度达到增益饱和、发射角接近衍射极限的类氦锗 X 射线激光输出<sup>[5]</sup>. 随着软 X 射线激光研究的发展, 如何获得波长更短、高亮度、高相干和高效率的 X 射线激光成为新的研究任务. 为此, 当前工作一方面是使用新的方法和技术控制 X 射线激光的产生过程<sup>[6]</sup>, 另一方面是寻找新的靶材料和制作新结构的靶<sup>[7]</sup>.

就靶材料而言, 类 Ni 机制的 Nd 靶相对于类 Ne 机制的 Ge 靶可以降低电子碰撞驱动能量, 提高效率, 获得更短波长甚至是单线的 X 射线激光<sup>[6]</sup>, 因此更具实用价值. Daid<sup>[6]</sup>做了类 Ni-Nd 的 X 射线激光实验, 功率密度为  $6.9 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , 增益系数为  $3.1 \text{ cm}^{-1}$ , X 射线激光波长为 7.97 nm. 然而 Nd 是一种易氧化的材料, 若驱动激光打在氧化层上, 由于 Nd 的浓度较低会降低增益系数. 如果能搞清楚 Nd 靶上氧化层的情况, 采用预脉冲烧蚀氧化层, 则可以提高 Nd 的 X 射线激光增益系数. 因此研究 Nd 靶表面在环境中氧化物生长的过程以及形貌和化学态, 对于理解氧化层生长过程的动力学和机理, 改善和增进激光靶的抗氧化能力有重要作用, 同

时也为研究类 Ni 稀土如 Sm, Gd, Tb, Dy 等的氧化性能打下基础. 图 1 为利用 Nd 靶得到的 X 射线激光.

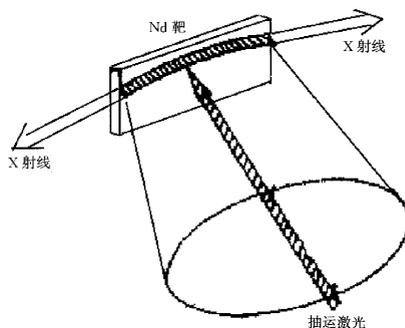


图 1 利用 Nd 靶得到 X 射线激光

## 2 Nd 靶的制备及在不同环境中的氧化过程

Nd 元素位于元素周期表中第六十位, 是一种稀土元素, 其单质是一种银灰色的金属, 用 Nd 靶可以获得近水窗波段的软 X 射线激光. 本实验所用的 Nd 靶的溅射材料的纯度为 99.5%.

膜的制备是在上海航天研究所制造的 CGY-1S-5B 射频磁控溅射仪上采用直流溅射的方法, 使 Nd 成膜于玻璃基片上. 制备过程为: 基片用无水酒精清洗之后, 装在靶材料的上方, 先后用机械泵和 FB-500 分子泵将真空度抽至  $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  以下, 再向钟

\* 国家高技术研究发展计划(批准号 863-410-3-9)资助的课题.

罩内充入氩气,控制其压强在 2 Pa 左右,打开直流溅射电压,首先对靶材料进行清洗,然后开始溅射镀膜.在溅射过程中用石英晶体振荡膜厚监控仪对膜的厚度进行监控,并用  $\alpha$ -STEP 台阶仪进行校核.样品厚度约为 1  $\mu\text{m}$ .

为了研究在不同氧化环境下激光靶表面氧化层的生长过程,在溅射结束后使真空室内具有不同的氧化环境,然后测量晶振片的振荡频率随时间的变化曲线.经过定标后的晶振片振荡频率变化可以直接反映氧化层厚度随时间的变化.

除潮湿空气以外,氧化过程可以用方程

$$f(t) = A_1 \times \{1 - \exp(-t/\tau_1)\} + A_2 \times \{1 - \exp(-t/\tau_2)\} + y_0 \quad (1)$$

来描述,其中  $f(t)$  为氧化层厚度(单位: nm),  $t$  为时间(单位: min),  $\tau_1, \tau_2$  为衰减常数(单位: min),  $A_1, A_2, y_0$  为常数(单位: nm). 显然只要把  $A_1, A_2, y_0$  相加,即可知道对应环境下氧化层的最终厚度.为了验证这一方法的可靠程度,还用 AES(俄歇电子能谱)氩离子刻蚀方法测定氧化层厚度,证明与上述方法所得结果符合较好.

图 2 为 Nd 靶在高真空、低真空、直接通入干燥空气以及饱和水蒸汽条件下 Nd 靶的氧化情况.可以看到高真空条件下的氧化程度最小,低真空、干燥空气则逐步增大,这显然与环境中的 O 的含量有关.

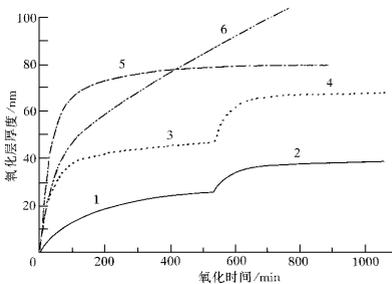


图 2 Nd 靶的氧化情况

1 为高真空( $5 \times 10^{-4}$  Pa)的氧化情况, 2 为高真空后通入干燥空气的情况, 3 为低真空(2 Pa)的氧化情况, 4 为真空后通入干燥空气的情况, 5 为直接通以干燥空气氧化情况, 6 为在饱和水蒸汽中的氧化情况

此外,从图 2 还可以看到 Nd 靶表面经过一个快速氧化增厚以后(约 150 min)即达到饱和,此后的氧化进行得较缓慢,对最终厚度影响不大,这也说明表面所形成的致密氧化层对靶有一定的保护作用.

在饱和水蒸汽中 Nd 靶的氧化过程明显不同于以上的几种情况,可以看出 Nd 靶在水蒸汽中氧化层的厚度几乎是直线增长的.而且我们发现,随着暴露在水蒸汽中时间增大,Nd 靶会变得透明,最后彻底氧化从基片上脱落.

### 3 用 X 射线光电子能谱(XPS)测量 Nd 靶表面氧化物的组分

XPS 可以通过对光电子的动能测量,求出表面原子芯电子的结合能,通过测量表面原子结合能的变化,可以间接得出表面原子化学态的变化,因此 XPS 在研究表面氧化物的价态方面有相当重要的作用. XPS 的谱形往往有复杂的结构,它可以分为主峰和伴峰两个部分.主峰通常属于体系在基态时的谱峰,其能量较稳定,强度也较大,便于进行元素鉴定.伴峰在 XPS 中是值得研究的内容.如果所测得主峰的半宽度较大或线性对称性较差,表明主峰可能由多个峰合成,应用谱分离技术将各个峰解叠.从各个伴峰的结合能位置的差异可以得出与表面原子的几种不同化学态的相关信息.

图 3 为 Nd 靶的一个典型的 XPS 全谱图.为了从 XPS 图中得到不同环境下 Nd 靶表面氧化的信息,分别对在潮湿空气(湿度 > 90%)、干燥空气(湿度 < 50%)、真空三种氧化条件下(分别对应图 4 中曲线 1、2、3)的 O1s XPS 进行比较.从图 4 发现,Nd

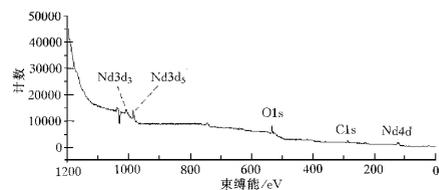


图 3 Nd 靶的 XPS 全谱图

靶表面氧化物 O1s 谱具有较为复杂的结构,不是由一个 Gaussian-Lorentzian 信号组成,经过数据处理能够分解出峰位分别在 530.6, 532, 533.2 eV 三个独立的 O1s 信号.查阅 XPS 的标准数据表<sup>[8]</sup>,得知 Nd 的氧化物  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  中的 O1s 光电子峰的峰位为 530.6 eV.另外两个 O1s 信号分别对应于 Nd 的氢氧化物中的 O 及吸附在 Nd 靶表面上的 O 的信号.数据处理中用方程(2)的形式进行解谱运算,

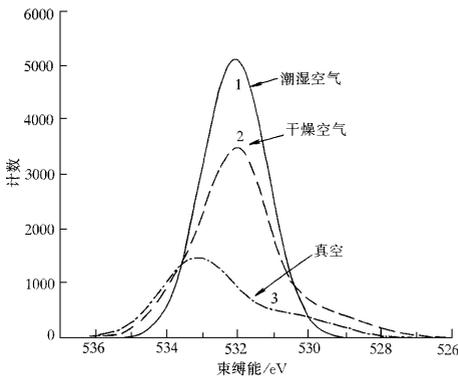


图 4 潮湿空气、干燥空气、真空下的 XPS 比较图

$$f(x) = A_1 \exp\left[-\frac{(x - U_1)^2}{C_2}\right] + A_2 \exp\left[-\frac{(x - U_2)^2}{C_2}\right] + A_3 \exp\left[-\frac{(x - U_3)^2}{C_3}\right], \quad (2)$$

式中  $U_1 = 530.6 \text{ eV}$ ,  $U_2 = 532 \text{ eV}$ ,  $U_3 = 533.2 \text{ eV}$ .  $U_1, U_2, U_3$  代表光电子峰的峰位, 实际上就是 O 的  $1s$  电子的结合能.  $A_1, A_2, A_3$  则决定峰的强度, 即峰面积.

图 5 至图 7 为潮湿空气、干燥空气、真空条件下对  $O_{1s}$  光电子峰解谱的结果. 解谱所得高斯拟合参数见表 1.

在潮湿空气条件下的 O 峰, 由于其半宽度较小, 对称性较好, 并且在  $530.6, 533.2 \text{ eV}$  位置的计数相对于主峰  $U_2 = 532 \text{ eV}$  的计数可以忽略, 故采

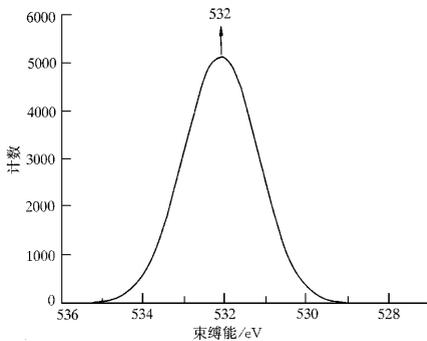


图 5 潮湿空气下  $O_{1s}$  解谱结果

用一高斯拟合比较合适. 这说明靶表面的氧化物主要以氢氧根 ( $\text{OH}^-$ ) 中的 O 的形式存在, 而且主峰强度系数  $A_2$  也明显大于干燥空气条件下的  $U_2 = 532 \text{ eV}$  峰的强度系数. 显然这是由于潮湿空气中有较多的水蒸汽参与氧化过程, 导致靶的表面的吸附 O 和氧化物  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  也被氢氧化, 从而使靶表面物质主要以 Nd 的氢氧化物形式存在, Nd 的元素性质也表明这是一种很容易氢氧化的物质.

表 1 解谱所得的高斯拟合参数数据

	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$U_1$	$U_2$	$U_3$
潮湿空气		5106.8			532	
普通空气	650	2529.3	1100	530.6	532	533.2
高真空	414.3		1400	530.6		533.2

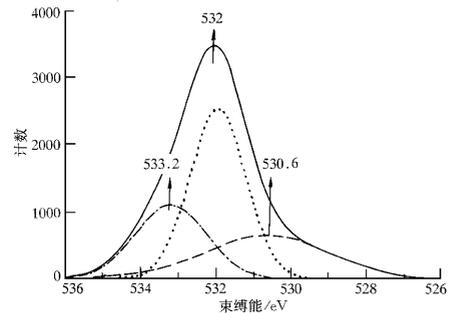


图 6 干燥空气下  $O_{1s}$  解谱结果

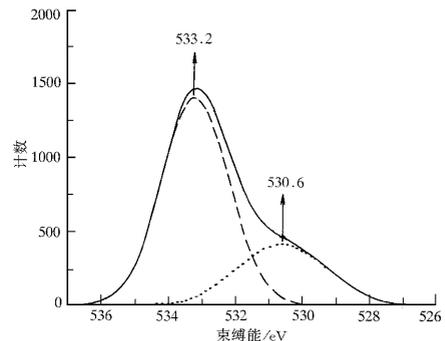


图 7 真空下  $O_{1s}$  解谱结果

干燥空气条件下  $O_{1s}$  谱可以分解为三个信号, 这是因为吸附 O、氢氧根中的 O、氧化物  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  中的 O 均存在, 但是从主峰强度系数看还是氢氧根为多.

高真空状况下的  $O1s$  谱分解为吸附  $O$  和氧化物  $Nd_2O_3$  中的  $O$  两个信号,比较符合实际谱形,由于高真空( $5 \times 10^{-3}$  Pa)条件下水蒸汽很少,因此氢氧根可以忽略.

综上所述,在普通状况下  $Nd$  靶表面物质主要以  $Nd$  的氢氧化物形式存在.我们认为这一结论有较为重要的现实意义,因为固然在  $Nd$  靶的制备和保存上可以采取如真空封装或充惰性气体保护等措施,但实际应用中样品暴露在空气中,以及由此导致的自然氧化(主要为氢氧化)不可避免,因而了解  $Nd$  靶表面的组分对防氧化措施的采取有重要的现实意义.

#### 4 用原子力显微镜(AFM)对 $Nd$ 靶表面氧化形貌的研究

AFM 是 80 年代初发展起来的一类新型的表面研究新技术,其核心思想是利用探针尖端与表面原子间局域的相互作用来测量表面原子结构.本实验采用了中国科学院上海原子核研究所的 Nanoview-2 型原子力显微镜.

图 8 至图 10 分别为用 AFM 观测到的在潮湿空气、干燥空气、真空条件下保存的  $Nd$  靶样品的表面形貌图,扫描尺寸为  $0.1 \mu m \times 0.1 \mu m$ .可以看到潮湿空气下氧化的靶表面是由一些直径为  $5-7$  nm

也是  $Nd$  的氢氧化物,但仍有一些  $Nd$  的氧化物和吸附  $O$  微粒,而在真空条件下保存的样品表面覆盖的主要是吸附  $O$  和  $Nd$  的氧化物.

图 9 干燥空气下  $Nd$  靶的表面形貌图

图 10 真空条件下  $Nd$  靶的表面形貌图

图 8 潮湿空气下  $Nd$  靶的表面形貌图

的小颗粒组成的,并且表面的起伏不大.干燥空气下,表面大部分都是一些和潮湿空气下表面差不多大小的小颗粒,但是在众多的小颗粒之间有两个直径在  $20$  nm 左右的大颗粒.而在真空中保存的样品表面的起伏较大,并且样品表面的颗粒直径明显较大,也在  $20$  nm 左右.可以看出,氢氧化物的颗粒比氧化物颗粒为小.潮湿空气条件下样品覆盖着一层  $Nd$  的氢氧化物,干燥空气条件下的样品表面大部分

#### 5 总 结

稀土元素  $Nd$  靶在制备结束后有一个初始的快速氧化过程,形成的氧化层厚度及所需时间与环境有很大关系.在真空环境中形成初始氧化层的厚度最小,在干燥气氛中的其次,在潮湿空气环境中的最大.通过对  $Nd$  靶在高真空、低真空以及干燥空气中的氧化过程研究,初步得出了  $Nd$  靶在这三种环境气氛中的氧化规律.用 XPS、AFM 对几种在不同环境中氧化的  $Nd$  靶表面形貌进行观察,发现在真空中  $Nd$  靶表面为一些尺度约  $20$  nm 的颗粒(吸附  $O$  和  $Nd$  的氧化物)所覆盖,在有水蒸汽的情况下,表面会被进一步氢氧化而由一些尺度较小( $5-7$  nm)的颗粒( $Nd$  的氢氧化物)所覆盖.因此  $Nd$  靶的防氧化应着重防止水对靶表面的氢氧化.作者认为在保存方面应将制备好的  $Nd$  靶置于高真空下一定时间( $5-8$  h)以生成致密而具有保护作用的氧化物,而

后放于干燥容器里即可(最后厚度约为 20 nm,由图 2 和 AES 可知)。

- [1] S. Wang, Y. Gu *et al.*, *Chin. Phys. Lett.* **8**(1991) 618.  
 [2] Wang Shi-ji *et al.*, *J. Opt. Soc. Am.* **B9**(1992) 260.  
 [3] Wang Shi-ji *et al.*, Experimental Study of a Neatly Saturated Ne-Like Ge Soft-X-Ray Laser by Multi-Target Series Coupling. Presented at Int. Colloquium on X-ray Laser (Schliersee, Germany, 1992).

- [4] Wang Shi-ji *et al.*, *High Power Laser and Particle Beams*, **9**(1993) 57.  
 [5] Wang Shi-ji *et al.*, *Chin. J. Lasers*, **B2**(1993) 481.  
 [6] H. Daido *et al.*, *Opt. Lett.* **20**(1995) 61.  
 [7] R. Kodama *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **73**(1994) 3215.  
 [8] C. Chen, "S. J. Splinter, Measurement of oxide film growth on Mg and Al surfaces over extended periods using XPS", *Surface Science Letters* (1997).

## STUDY ON THE SURFACE OXIDATION OF Ni-LIKE Nd TARGET USED IN SOFT-X-RAY LASER\*

ZHANG ZHE CHEN LING-YAN WU YONG-GANG QIAO YI  
 (Pohl Institute of Solid Physics, Tongji University, Shanghai 200092)

(Received 7 August 1999)

### ABSTRACT

The surface oxidation of Nd target is significant to the stability of the results in the X-ray experiment. We prepare the Nd target by sputtering and study the oxidation process under different environment, the surface oxide and appearance are studied by X-ray photoelectron spectroscopy and Atomic Force Microscopy respectively. Thus we believe that it is important to prevent the generation of hydroxide for the aim of anti-oxidation.

PACC : 6822

\* Project supported by the Foundation of High Technology Research and Development Plan of China (Grant No. 863-410-3-9).