

# AlFe 单晶薄膜微结构与热力学性质研究\*

王 锋 吴卫东<sup>†</sup> 唐永建

(中国工程物理研究院, 激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2009 年 7 月 23 日收到; 2009 年 9 月 1 日收到修改稿)

采用 PLD 方法, 在 573 K 条件下制备了 AlFe 单晶合金薄膜. X 射线衍射与透射电子衍射表明, AlFe 空间点群为  $PM-3M$ , 晶格常数  $a = 0.297$  nm (略大于 bcc-Fe 的晶格常数,  $a = 0.293$  nm), 且 AlFe 晶体结构为 bcc-Fe 晶格体心 Fe 原子被 Al 取代产生的新结构. 采用第一性原理与准谐德拜模型研究了 AlFe 合金的化学势与热力学性能, 计算表明 AlFe 合金具有更低的化学势, 导致在生长过程只出现 AlFe 相. 与此同时, AlFe 合金具有与 bcc-Fe 与 fcc-Al 相比更优秀的热力学性能, 在 150—1000 K 范围内, AlFe 合金的等压热容远高于单质 Fe 或 Al, 并且 AlFe 合金具有极低且稳定的热膨胀系数.

**关键词:** PLD, AlFe 单晶薄膜, 第一性原理, 准谐德拜模型

**PACC:** 8115I, 7115A, 0570C

## 1. 引 言

在间接驱动<sup>[1]</sup> ICF 实验<sup>[2]</sup> 中, 驱动燃料靶丸的能量来自激光<sup>[3]</sup> 加热黑腔时产生的软 X 射线. 因此, 改善黑腔材料, 增强产生软 X 射线能量、提高软 X 射线利用率是一个重要问题, 而多层膜和混合膜是解决这一问题的有效途径. 在 ICF 物理实验和核爆模拟中, 电子温度是激光等离子体的基本状态量, 对其精确测量是不可缺少的工作. 上世纪 90 年代发展起来的等电子谱线法是高精度诊断等离子体电子温度的一种新方法, 它利用原子序数不同的中  $Z$  值<sup>[4]</sup> 的两种示踪元素的等离子体电子/离子同一跃迁谱线强度比、辐射加热吸收谱等方法来确定电子温度<sup>[5]</sup>. 要实现软 X 射线能量、提高软 X 射线利用率以及等电子谱线法以及吸收谱的测量, 就必须制备具有精确原子比, 且能够自支撑的混合膜, 而 Fe/Al 合金薄膜是常用的主要薄膜靶之一.

由于 Fe 是磁性高熔点金属, 采用一般的方法难以制备 Fe/Al 合金薄膜, 而脉冲激光沉积 (pulse laser deposition, PLD) 方法<sup>[6-8]</sup> 对源材料的选取没有任何限制, 因此, 本工作采用 PLD 方法制备 Fe/Al

合金薄膜. 然而, Fe/Al 合金薄膜用于测量用黑腔材料以及测量用靶, 从靶材料到装配均有较高的要求<sup>[9]</sup>, Fe/Al 混合薄膜必须有确定的原子比, 且自支撑. 然而, 薄膜中原子比取决于 Fe/Al 的生长及微结构, 而薄膜的生长很大程度上取决于材料的吉布斯自由能 (化学势,  $\mu$ )<sup>[10-12]</sup>, 然而自由能的测量是很困难的. 此外无支撑材料的等压热容 ( $C_p$ ) 与热膨胀系数 ( $\alpha$ ) 等很大程度上决定了其宏观上是否破裂或褶皱, 但是 AlFe 的热力学性质的实验值还没有系统的被专门的文献或数据库报道. 因此, 本工作在研究薄膜成分与微结构的同时, 采用第一性原理与准谐德拜模型 (quasi-harmonic Debye model) 研究 AlFe 合金的生长与热力学性质.

## 2. 实验与计算参数

本实验采用 PLD 方法制备 Fe/Al 合金薄膜. KrF 激光 (波长 248 nm, 脉宽 ~ 20 ns, 单脉冲能量 ~ 180 mJ) 聚焦后作用于 Fe/Al 拼靶 (面积比为 1:1) 表面, 形成等离子体, 绝热膨胀向前喷发, 在 Si (100) 衬底上生长成为薄膜, 具体实验参数如表 1 所示.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10804101)、等离子体国防科技重点实验室基金 (批准号: 9140C6805020806) 和国家重点基础发展计划项目 (批准号: 2007CB815102) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: wuweidongding@163.com

表 1 实验参数

激光设备	KrF 激光, 波长: 248 nm
单脉冲能量密度 / $J \cdot cm^{-2}$	8
靶基距 / mm	55
衬底温度 / K	293, 373, 473, 573, 673, 773, 873 (命名为 1#—7#)
靶材料	Fe/Al 拼靶 (面积比为 1:1)
衬底材料	Si(100)
本底真空度 / $10^{-6} Pa$	5

用 Digital Instrument Nanoscope IIIa 型原子力显微镜 (AFM) 测试薄膜的表面形貌; 采用等离子体发射谱 (ICP) 测试样品中 Fe/Al 的原子比; 用 PHILIPS X'Pert Pro MPD X 射线衍射仪 (XRD)、透射电子衍射 (TED), 分析样品的物相、结构、晶格常数、平均晶粒尺寸等。

利用 CASTEP 程序包计算不同元胞体积的晶体总能. 单质 fcc-Al 选择非局域超软赝势, 广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA), Perdew - Burke - Ernzerhof 基组<sup>[13,14]</sup>. 平面波截断能 (cut off energy) 选取 300 eV,  $K$  点选择  $12 \times 12 \times 12$ ; 单质 bcc-Fe 与 AlFe 合金选择 LDA +  $U$  方法计算不同元胞体积的晶体总能, 平面波截断能 (cut off energy) 选取 300 eV,  $K$  点选择为  $12 \times 12 \times 12$ , Hubbard  $U$  值为 d 电子 7 eV. 参与计算的元素价电子态为 Fe  $3d^6 4s^2$ , Al  $3s^2 3p^1$ . AlFe 合金, bcc-Fe 与 fcc-Al 的  $E-V$  曲线如图 4 所示, 通过准谐德拜模型计算了 AlFe 合金, bcc-Fe 与 fcc-Al 的  $C_p, \mu$  以及  $\alpha$ .

### 3. 实验结果

图 1 为样品的 XRD 谱与 TED 图片. 如图 1(a) 所示, 1#—7# 样品的 XRD 谱中均没有单质的 Fe 或 Al 的衍射峰出现, 表明样品中没有单质的 Fe 或 Al 晶体存在. 每个样品在  $2\theta = 52.75^\circ$  和  $2\theta = 54.94^\circ$  附近出现的衍射峰或衍射包为衬底信息 (Si 或  $SiO_2$ ). 随着衬底温度的升高, 在  $2\theta = 43.97^\circ$  处附近逐渐出现一个小衍射包, 当衬底温度达到 573 K 时,  $2\theta = 43.97^\circ$  处出现明锐的衍射峰 (去卷后, 半高宽  $FWHM = 0.22^\circ$ ), 然而随着衬底温度的继续升高, 衍射峰逐渐消失. 对比标准粉末衍射数据库 (PDF 卡片), 结合等离子体发射谱 (ICP) 测试结果 (4# 样品中, Fe 与 Al 原子比为 1:1),  $2\theta = 43.97^\circ$  衍射峰对应的物相为 AlFe, 晶面为 (110) 面, AlFe 合金晶格结构为立方, 空间点群为  $PM-3M$ , 晶格常数  $a = 0.297$

nm. 由 Scherrer 公式 (平均晶粒尺寸  $S = k\lambda/\beta\cos\theta$ ) 求得 AlFe (110) 面平均晶粒尺寸为 82nm. 如图 1(b) 所示, 4# 样品的透射电子衍射花样为清晰的衍射斑而非衍射环, 表明, 样品是单晶结构.

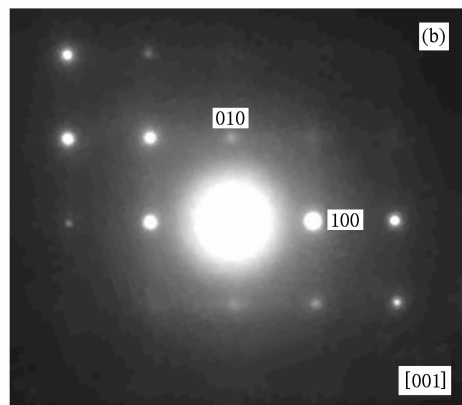
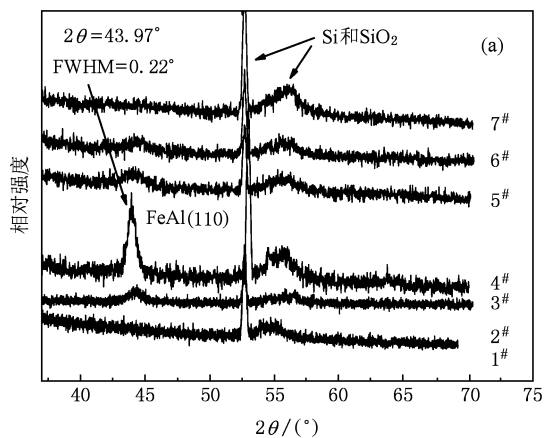


图 1 X 射线衍射谱与 4# 样品透射电子衍射图片 (a) XRD 谱; (b) 电子衍射图片

图 2 为 2# 与 4# 样品的原子力显微镜图片 (AFM), 由图 2(a) 所示, 2# 样品表面没有明显的晶粒或规则的几何体出现 (1#, 3#, 5#—7# 样品的 AFM 图片基本与 2# 一致); 而由图 2(b) 所示, 表面有几何形状明显、清晰且排列整齐、规则的晶粒.

XRD (只有一个 AlFe 晶体的衍射峰), TED (衍

射花样为衍射斑), ICP (Fe/Al 原子比为 1:1) 与 AFM 结果表明, 衬底温度没达到 573 K 或高于 573 K 时, 样品不能较好结晶, 以无定形态存在; 在 573

K 附近时, 样品以晶态存在, 且晶粒排列整齐, 为 AlFe 单晶.

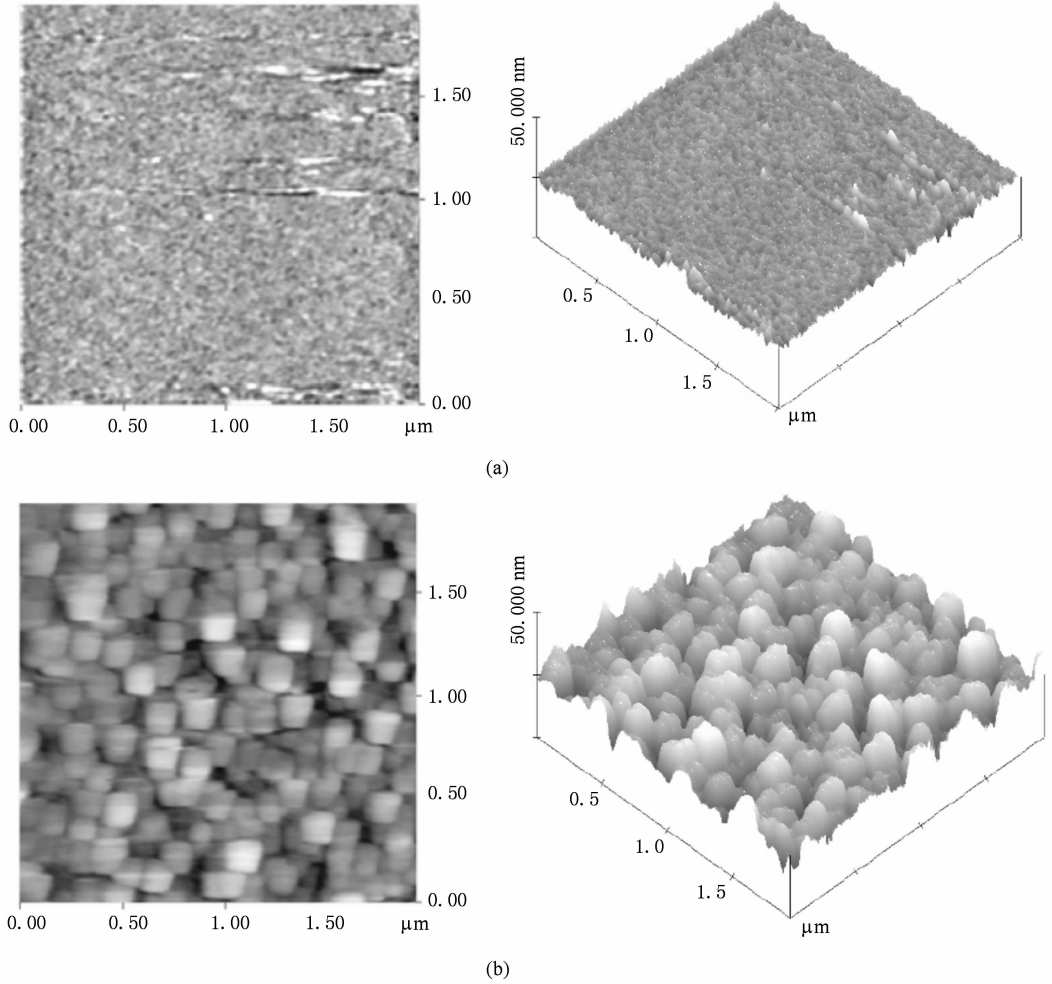


图2 典型无定形结构与单晶结构的 Fe/Al 合金薄膜 AFM 图片 (a) 无定形结构<sup>2#</sup>; (b) 单晶结构<sup>4#</sup>

图3为 bcc-Fe, fcc-Al 与 AlFe 的晶体结构. AlFe 晶体空间点群为  $PM-3M$ , 由图可知 AlFe 为 bcc-Fe 体心 Fe 原子被 Al 原子取代后生成的结构. 因此, 所

以本工作采用第一性原理与准谐德拜模型计算 AlFe 合金及 Fe, Al 单质的热力学性质, 并研究三者之间的关系.

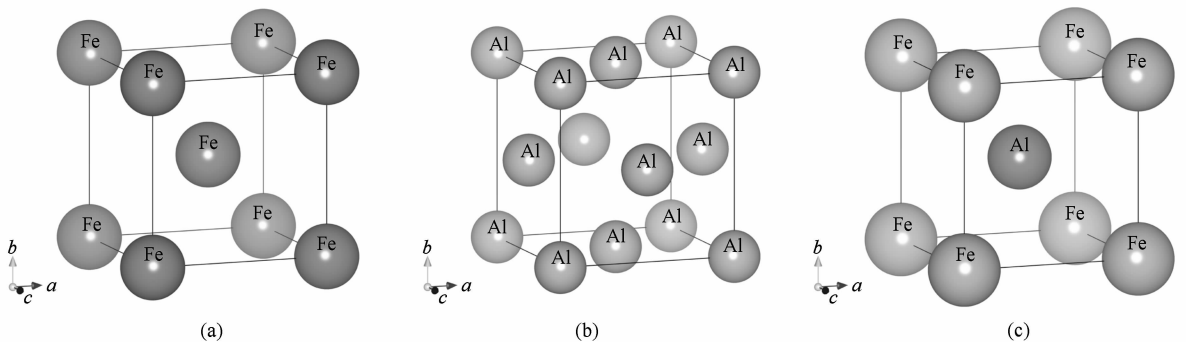


图3 bcc-Fe, fcc-Al 与 AlFe 合金的晶体结构 (a) bcc-Fe; (b) fcc-Al; (c) AlFe 合金

## 4. 热力学性能

### 4.1. 计算理论

根据准谐振德拜<sup>[10, 15, 16]</sup>, 晶体非平衡吉布斯函数(化学势,  $\mu$ )表示为

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(V; T), \quad (1)$$

式中  $E(V)$  为不同体积单位元胞的总能量,  $P$  为静压力,  $A_{\text{vib}}$  为亥姆霍兹振动自由能. 化学势,  $\mu(P, T) = G^*(V_{\text{opt}}(P, T); P, T)$ <sup>[10]</sup>. 考虑准谐振近似<sup>[11]</sup>与德拜模型的声子态密度,  $A_{\text{vib}}$  可以写作<sup>[10, 17, 18]</sup>

$$A_{\text{vib}}(\Theta; T) = nkT \left[ \frac{9}{8} \frac{\Theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\Theta/T} - D\left(\frac{\Theta}{T}\right)) \right], \quad (2)$$

式中,  $\Theta(V)$  为德拜温度,  $D(\Theta/T)$  表示德拜积分 ( $D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx$ ),  $n$  为单位元胞中原子个数(例, AlFe 合金元胞中有两个原子).  $\Theta$  可以表示为

$$\Theta = \frac{\hbar}{k} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}}, \quad (3)$$

式中,  $M$  为单位元胞的分子量,  $\sigma$  为泊松比(对于各向同性的固体,  $\sigma = 0.25$ <sup>[19]</sup>),  $B_s$  为绝热体积模量.  $f(\sigma)$ <sup>[20, 21]</sup>,  $B_s$ ,  $B_T$ ,  $C_v$  与  $C_p$ <sup>[10]</sup> 分别表示为

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1 + \sigma}{1 - 2\sigma} \right)^{3/2} + \left( \frac{1}{3} \frac{1 + \sigma}{1 - \sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3}, \quad (4)$$

$$B_s = V \left( \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right),$$

$$B_T(p, T) = \left[ V \left( \frac{\partial^2 G^*(V; p, T)}{\partial V^2} \right)_{p, T} \right]_{V_{\text{opt}}(p, T)}, \quad (5)$$

$$C_v = 3nk \left[ 4D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right],$$

$$C_p = C_v(1 + \alpha\gamma T), \quad (6)$$

式中,  $\alpha$ ,  $\gamma$  分别为热膨胀系数与 Grüneisen 参数 ( $\gamma = -\frac{d \ln \Theta(V)}{d \ln V}$ ,  $\alpha = \frac{\gamma C_v}{B_T V}$ ). 所以, 经过一系列变换, 晶体的热力学性质可以写成关于  $E(V)$  的函数.

### 4.2. 计算结果与讨论

为了验证第一性原理与准谐振德拜模型对本工作的适用性, 我们分别计算了 fcc-Al, bcc-Fe 和 AlFe

合金的等压热容 ( $C_p$ ), 其中 Fe 和 Al 与计算值与 American institute of physics handbook (AIPH)<sup>[22]</sup> 的实验值进行对比.

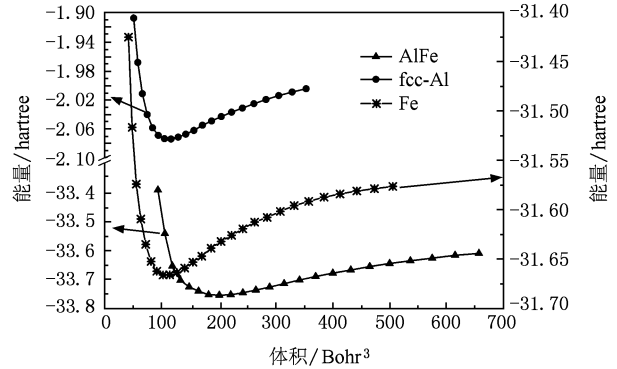


图4 AlFe 合金 bcc-Fe, fcc-Al 的能量-体积曲线 (1hartree = 27.21 eV)

图 5(a) 为 bcc-Fe 与 fcc-Al 等压热容的计算值与实验值, 由图 5(a) 可知, 在温度低于 800 K 时 bcc-Fe 与 fcc-Al 的计算值与实验值非常符合, 表明第一性原理与准谐振德拜模型适用于本工作的体系. 准谐振德拜模型成立的前提是材料具有完整的晶格, 如果温度较高或靠近熔点或相变点处 (Fe 的熔点为 1808 K,  $\alpha$  相  $\rightarrow$   $\gamma$  相的相变点为 1184 K, Al 熔点 933 K)<sup>[23]</sup> 的计算结果有较大的误差, 因此, 本工作只考虑低于熔点和相变点的计算值.

本工作中,  $C_p$ ,  $\mu$  与  $\alpha$  的计算范围为 0—1000 K. 图 5(a) 为 0.1 GPa 条件下 AlFe, bcc-Fe 与 fcc-Al 的  $C_p$  随温度的变化情况. 由图可知, AlFe, bcc-Fe 与 fcc-Al 的  $C_p$  均随温度增加而增加, 在温度小于 300 K 时,  $C_p$  值迅速增加, 当温度大于 300 K 时,  $C_p$  增大的趋势逐渐变缓. 由计算结果可知, 在相同的温度条件下, AlFe 的  $C_p$  远大于单质的 Fe 或 Al. 结果表明, bcc-Fe 晶格的体心 Fe 原子被 Al 原子取代后, 生成 AlFe 合金, 等压热容的值大约为单质 Fe 或 Al 晶体的 2 倍左右.

如图 5(b) 给出不同温度条件下 AlFe, bcc-Fe 与 fcc-Al 的热膨胀系数 ( $\alpha$ ). 在 0.1 GPa 条件下, 相同温度条件下,  $\alpha$ -Al 最大,  $\alpha$ -Fe 次之,  $\alpha$ -AlFe 最小. 并且 AlFe 的膨胀系数在 150—1000 K 的温度范围内变化非常小, 只是略有增加. 结合图 5(a) 可知, 在一定的压强且吸热条件下, AlFe 合金的温度变化最小, 且膨胀系数最小, 这一性质使得 AlFe 合金薄膜在无支撑条件下体积变化最小, 无支撑薄膜能保持良好的面形, 不会褶皱甚至破裂.

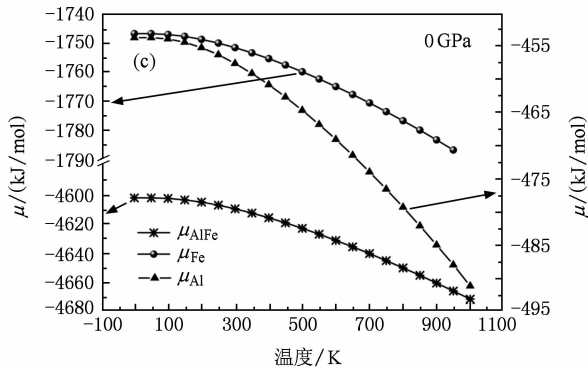
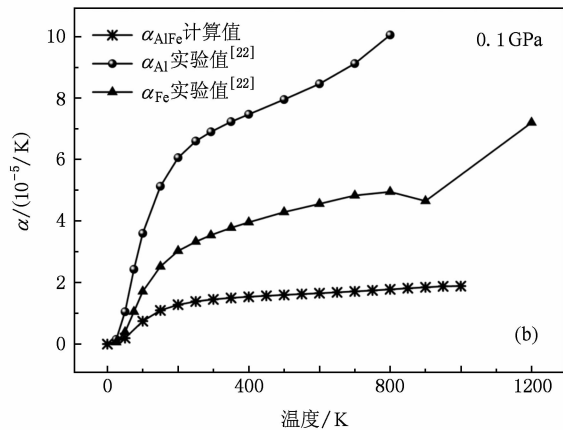
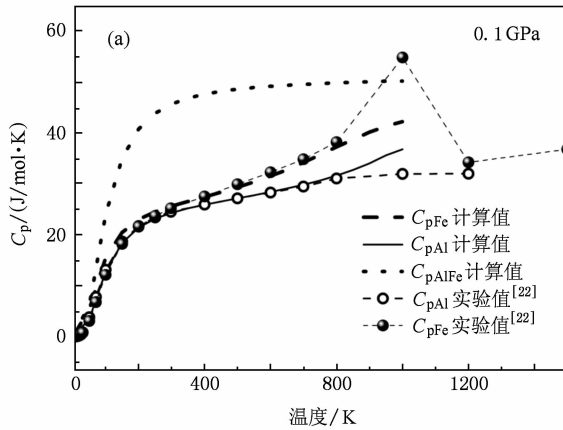


图5  $C_p$ ,  $\alpha$  与  $\mu$  计算值 (a)  $C_p$ ; (b)  $\alpha$ ; (c)  $\mu$

图5(c)为0 GPa条件下 AlFe, bcc-Fe 与 fcc-Al

的化学势( $\mu$ ), 如图所示, 在相同条件下, AlFe 的化学势是远小于 bcc-Fe 与 fcc-Al, 而决定一个相是否稳定的关键因素是化学势<sup>[12]</sup>, 化学势越低, 相更稳定. 由 PLD 方法制备薄膜的生长过程可知, 在绝热的非平衡条件下, 激光产生的 Fe, Al 粒子(离子、原子以及团簇等)的生长具有选择性, 并由化学势大小决定. 计算表明, AlFe 合金的化学势更低, 在生长过程中, AlFe 相生长可能性更大. 而 ICP 结果表明, 样品中 Fe/Al 原子比为 1:1, 因此, 样品中 Fe, Al 粒子以 AlFe 相生长, 不存在单质的 Fe 或 Al 相, 这与 XRD 的结论是要一致的.

## 5. 结 论

本工作采用 PLD 方法制备 Fe/Al 混合薄膜, 计算表明, AlFe 与单质 Fe 或 Al 相比具有更低的化学式, 在薄膜生长过程更趋向于 AlFe 合金相的生长. 而测试结果证明, 脉冲激光作用于 Fe/Al 靶材产生的 Fe, Al 粒子在绝热非平衡条件下, 衬底温度为 573 K 时生成了单晶的 AlFe 合金薄膜. 从晶格结构上看, AlFe 的晶格为简单立方的 Al 格子与 Fe 格子相互嵌套的结构(bcc-Fe 的体心 Fe 原子被 Al 取代), 其空间点群为  $PM-3M$ , 晶格常数  $a = 0.297\text{nm}$  (略大于 bcc-Fe 的晶格常数,  $a_{\text{Fe}} = 0.293\text{nm}$ ). bcc-Fe 体心原子被取代产生的新结构, 导致 AlFe 合金具有非常优异的热力学性能(高  $C_p$ , 极低且稳定的  $\alpha$ ), AlFe 合金的高  $C_p$  与低  $\alpha$  保证无支撑 AlFe 薄膜在受到热作用时有较小的膨胀效应, 保证无支撑的薄膜不会变形甚至破裂. 与单质的 Al 或 Fe 相比, 更适合于制备黑腔材料以及辐射不透明度测量用靶. 因此采用 PLD 方法制备的 AlFe 合金薄膜非常适合于辐射不透明度测量靶材料.

本课题组成员衷心感谢西班牙奥维多大学 M. A. Blanco 教授对本文第一性原理和准谐德拜模型理论指导与有益的建议.

- [1] Lindl J D, McCrory R L, Campbell E M 1992 *Phys. Today* **45** 32  
 [2] Nuckolls J H, Wood L, Thiessen A, Zimmerman G 1972 *Nature* **239** 129  
 [3] John Lindl 1995 *Phys. Plasmas* **2** 3933

- [4] Chenais-Popovics C, Fajardo M, Gilleron F, Teubner U, Gauthier J C 2001 *Phys. Rev. E* **65** 016413  
 [5] Chenais-Popovics C, Fajardo M, Thaisb, Gillerona F, Gauthiera J C, Eidmann K, F? Isnerc W, Blenskib T, Perrod F, Bauche-Arnoulte C, Bacheliere A, Bauchee J 2001 *J. Quan.*

- Spec & Radi Transfer* **71** 249
- [6] Rajivk S, Noncryst J 1994 *Solids* **78** 199
- [7] Kahl S, Krebs H U 2001 *Phys. Rev. B* **63** 172103
- [8] Shen J, Zheng G, Kischner J 2004 *Surf. Sci. Reports* **52** 163
- [9] Bailey J E, Rochau G A, Mancini R C, Iglesias C A, Macfarlane J J, Golovkin I E, Blancard C, Cosse Ph, Faussurier G 2009 *Phys. Plasmas* **16** 058101
- [10] Blanco M A, Francisco E, Luaña V 2004 *Computer. Phys. Communications* **158** 57
- [11] Maradudin A A, Montroll E W, Weiss G H, Ipatova I P 1971 *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation* (New York: Academic Press)
- [12] Wu Z Q, Wang B 2001 *Film Growth* (Beijing: Science press) First edition (in Chinese) [吴自勤、王 兵 2001 薄膜生长 (北京: 科学出版社), 第一版]
- [13] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [14] Hammer B, Hansen L B, Norskov J K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7413
- [15] Chang J, Chen X R, Zhang W, Zhu J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1377
- [16] Ai Q, Fu Z J, Cheng Y, Chen X R 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2639
- [17] Blanco M A, Martín Pendás A, Francisco E, Recio J M, Franco R 1996 *J. Mol. Struct (Theochem)* **368** 245
- [18] Flórez M, Recio J M, Francisco E, Blanco M A, Martín Pendás A 2002 *Phys. Rev. B* **66** 144112
- [19] Poitier J P 1991 *Introduction to the Physics of the Earth's Interior* (England: Cambridge University Press)
- [20] Francisco E, Recio J M, Blanco M A, Martín Pendás A 1998 *J. Phys. Chem.* **102** 1595
- [21] Francisco E, Sanjurjo G, Blanco M A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 094107
- [22] Gray D E 1972 *American Institute of Physics Handbook* (New York: McGraw-Hill Book Company), third edition
- [23] Ihsan B 1995, *Thermochemical Data of Pure Substances* (WILEY-VCH Verlag GmbH), third edition

## The study of micro-structure and the thermodynamic properties of AlFe single crystal film \*

Wang Feng Wu Wei-Dong<sup>†</sup> Tang Yong-Jian

(Centre of Laser Fusion Research of CAEP, Mianyang 621900, China)

(Received 23 July 2009; revised manuscript received 1 September 2009)

### Abstract

AlFe alloy single crystal film was prepared at 573 K by pulsed laser deposition (PLD) in this work. X-ray diffraction (XRD) and transmission electron diffraction (TED) showed that the space group of the alloy is PM-3M, lattice parameter is  $a = 0.297$  nm (just a little greater than that of bcc-Fe,  $a_{\text{Fe}} = 0.293$  nm). Crystal lattice of AlFe was the lattice of bcc-Fe with the center Fe atom replaced by the Al atom. First-principles and quasi-harmonic Debye model were employed to study the chemical potential and thermodynamic properties of AlFe alloy. Calculations indicated that the chemical potential ( $\mu$ ) of AlFe is much lower than those of fcc-Al and bcc-Fe, which indicates that AlFe is the only phase formed in the process of film growth. At the same time, AlFe greatly excels the elementary substance of Al and Fe in thermodynamic properties. In the range of 150 K to 1000 K, heat capacity at constant pressure ( $C_p$ ) of AlFe is much higher than that of Al or Fe, and thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ) of AlFe is lower and more stable.

**Keywords:** PLD, AlFe alloy single crystal film, first-principles, quasi-harmonic Debye model

**PACC:** 8115I, 7115A, 0570C

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10804101) and Foundation of Key Laboratory of National Defense Science and Technology of Plasma Physics, China (Grant No. 9140C6805020806) and State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB815102).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: wuweidongding@163.com