

# 纳米厚度贫铀/Au 多层膜的制备及特性研究

易泰民<sup>†</sup> 邢丕峰 杜凯 郑凤成 杨蒙生 谢军 李朝阳

(中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2011年4月19日收到; 2011年8月31日收到修改稿)

理论和实验研究表明, 纳米厚度周期调制的贫铀 (DU)/Au 多层膜材料具有高效的激光 X 射线转换效率. 采用交替磁控溅射制备纳米厚度的 DU/Au 平面多层周期结构, 通过白光干涉仪、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱对 DU/Au 多层膜的几何参数、表面形貌、成分以及界面形貌进行表征. 实验结果表明: 8 nm 为 Au 连续成膜的厚度阈值, 结合理论计算最优化原子配比, 选取 DU 层厚度为 30 nm、Au 层厚度为 8 nm 的调制周期结构; 实测周期厚度为 37 nm; 扫描电子显微镜照片显示 DU/Au 分层明显; X 射线光电子能谱深度刻蚀分析表明 DU/Au 界面处存在扩散, DU, Au, O 三者原子比为 73 : 26 : 1; 由于团簇效应, Au 原子 4f 电子结合能向高能端移动, 没有观察到 DU 相应的电子结合能移动现象.

**关键词:** 贫铀/Au 多层膜, 激光 X 射线转换效率, 原子比, 团簇效应

**PACS:** 81.15.Cd, 68.35.-p, 73.21.-b

## 1 引言

激光惯性约束聚变 (ICF) 研究中, 把高能激光引入高  $Z$  金属黑腔, 通过黑腔把激光转换为均匀软 X 射线辐射场, 瞬间驱动冷冻氘氚靶丸发生聚变, 放出巨大能量<sup>[1,2]</sup>. ICF 研究中, 黑腔 X 射线辐射特性 (干净性、均匀性) 和激光 X 射线能量耦合效率是考核黑腔的两个关键指标. X 射线能场的干净性和均匀性影响靶丸预热、压缩不对称性等, 关系点火成败; 高效激光 X 射线能量耦合效率可以降低激光器点火能量阈值, 维持激光在低能量下运行, 对降低聚变点火风险、延长激光器及光学元件寿命意义重大<sup>[3]</sup>. 激光 X 射线转换过程中, 能量以各种形式从黑腔逃逸出去, 国际上主要从优化黑腔几何结构<sup>[4]</sup> 和黑腔转换材料两方面来提高黑腔的能量耦合效率. 由于 Au 具有较高的转换效率、稳定的化学性质等特点, 因此在 ICF 前期研究中常采用 Au 黑腔, 其制备工艺已成熟. 最新的理论和实验研究均表明, 由于能量交替效应, 在 Au 黑腔中加入另外一种或多种高  $Z$  金属后可

以极大地提高黑腔腔壁辐射的不透明度, 减少能量损失<sup>[5-8]</sup>. 数值模拟结果表明, 这些高  $Z$  金属必不可少地包含贫铀 (DU)<sup>[9]</sup>. 同时, DU 的加入也可大大降低硬 X 射线份额, 改善 Au 黑腔辐射场的干净性. 然而, DU 的化学性质极活泼, 与 Au 不易形成大的固溶体. 为了实现两者的均匀掺杂, 人们提出调制 DU/Au 纳米多层结构, 交替沉积 DU 和 Au 两种元素纳米厚度薄膜, 通过厚度来调节两种元素的原子比<sup>[10]</sup>, 通过层状的周期结构, 降低 O, H 等原子在 DU 层中的扩散速率, 提高 DU 膜抗腐蚀能力<sup>[3]</sup>. 探索纳米厚度 DU/Au 多层膜的制备及表征是研制高效点火黑腔的必经途径. 同时, DU 是一种重要的核材料, 又具有非常特殊的物理化学性质, 人们对纳米厚度 DU 膜的制备及其在纳米尺度下的特殊性质非常感兴趣<sup>[11-13]</sup>. 国际上于 2005 年开始逐步探索纳米厚度 DU/Au 多层膜黑腔的制备与表征技术<sup>[14]</sup>, 但是由于其制备技术难度及成品率等问题<sup>[3]</sup>, DU/Au 多层膜黑腔未能得到推广. 在国内, 由于多层膜材料具有特殊的力学、磁学、光学等特性, 纳米结构多层膜的制备与表征成为学者

<sup>†</sup> E-mail: taiminyi@yahoo.com.cn

们研究的一个热点<sup>[15-17]</sup>,但是由于DU具有化学活性和放射性等特性,国内在近两年才掌握低O含量金属DU膜的气相沉积技术<sup>[18]</sup>,含DU纳米厚度多层膜的制备还未见报道,本文主要研究DU/Au纳米厚度多层膜的制备及其特性.

## 2 样品制备

采用超高真空磁控溅射镀膜机制备DU/Au多层膜.镀膜机具有两个相向溅射阴极,通过交替溅射实现多层膜的制备,DU膜和Au膜单层厚度通过工艺控制.本底真空度优于 $5 \times 10^{-6}$  Pa.实验采用低C、O精炼DU靶材,靶材经机械研磨、硝酸刻蚀去除表面氧化层,经去离子水洗净后迅速装入磁控溅射阴极.基片采用(100)面抛光Si片.工作气体为99.9999%的超高纯Ar气.

## 3 结果及讨论

### 3.1 连续薄膜厚度阈值确定

薄膜在生长过程中,随厚度的增加由岛状形成连续薄膜.作为黑腔腔壁材料,要求DU, Au单层尽量薄,以使它们在激光加热腔壁时对于在黑腔壁中传播的热辐射波(Marshak波,波长约为 $0.3 \mu\text{m}$ )是均匀的<sup>[9]</sup>;同时又要求DU与Au连续成膜,有效阻碍O, H等原子在DU层中扩散<sup>[3]</sup>,提高多层膜抗腐蚀能力;另外,要通过厚度对两种元素的原子比进行控制.因此,研究连续薄膜厚度阈值具有重要意义.为确定连续Au膜厚度阈值,在Si基底上沉积目标厚度为3, 6, 8, 10 nm的Au膜,用扫描电子显微镜(SEM)观察不同厚度时薄膜的表面形貌.如图1所示, Au膜为岛状(Volmer-Weber)生长模式.当厚度为3 nm时,溅射Au为典型的岛状分布,岛与岛之间存在明显的沟道;厚度达到6 nm后,岛进一步连接,沟道变得不明显,基本上已形成连续薄膜,但是存在很多孔隙;当厚度达到8 nm时,形成了致密连续薄膜,薄膜由不同大小的颗粒连接而成;当厚度为10 nm时,颗粒长大,表面变粗.可此可知,当厚度大于8 nm时,即可得到连续的Au薄膜.

### 3.2 纳米厚度DU/Au多层膜制备

理论计算表明,DU和Au两元素的原子比为75:25时具有最大的辐射不透明度<sup>[9]</sup>.假设沉积态薄膜具有体密度,通过换算可知,DU层厚度约为Au层厚度的3.7倍.根据对Au膜生长过程的研究,可通过厚度为8 nm的Au层和30 nm的DU层交替得到预设原子比,同时获得层间清晰的DU/Au多层结构.通过工艺控制单层厚度,交替沉积DU层与Au层,目标周期数为20.因为DU的化学性质极活泼,所有测试分析无法原位进行,故在DU/Au多层结构的上下表面镀厚度为450 nm的Au保护膜.

### 3.3 纳米厚度DU/Au多层膜表征

采用白光干涉仪测量薄膜总厚度和表面粗糙度,所得结果如图2所示.薄膜总厚度为1612 nm,在相同工艺条件下制备单层Au保护膜,厚度为445 nm,计算得到DU/Au周期厚度为37 nm,与目标厚度38 nm(DU膜厚为30 nm, Au膜厚为8 nm)非常接近.表面粗糙度测量结果如图3示.在 $950 \mu\text{m}$ 宽度范围内,粗糙度的算术平均值为3.99 nm,峰谷值为35.12 nm,均方根粗糙度为5 nm,表明薄膜表面非常光洁.

采用SEM观察镀Au保护膜的DU/Au多层膜表面,所得结果如图4(a)所示.从图4(a)可以看出,薄膜由均匀颗粒排列而成,颗粒粒径小于100 nm,颗粒排列紧密,未见缺陷与孔洞,表明Au保护膜完整地保护了DU层.采用SEM观察DU/Au多层膜新鲜断面后立即送入SEM分析室,由于DU极活泼,尽管暴露大气时间极短,仍会在断面处形成薄的氧化层,破坏断面真实形貌,故在样品放入真空分析室后对样品断面进行Ar离子束轰击,去除在大气环境中形成的氧化层.从图4(b)可以看出,多层膜断面具有清晰的周期分层形貌,周期数为20,尽管DU和Au的单层厚度均在10 nm量级,但是DU层和Au层均匀而平坦,两者并不处于完全混合态.

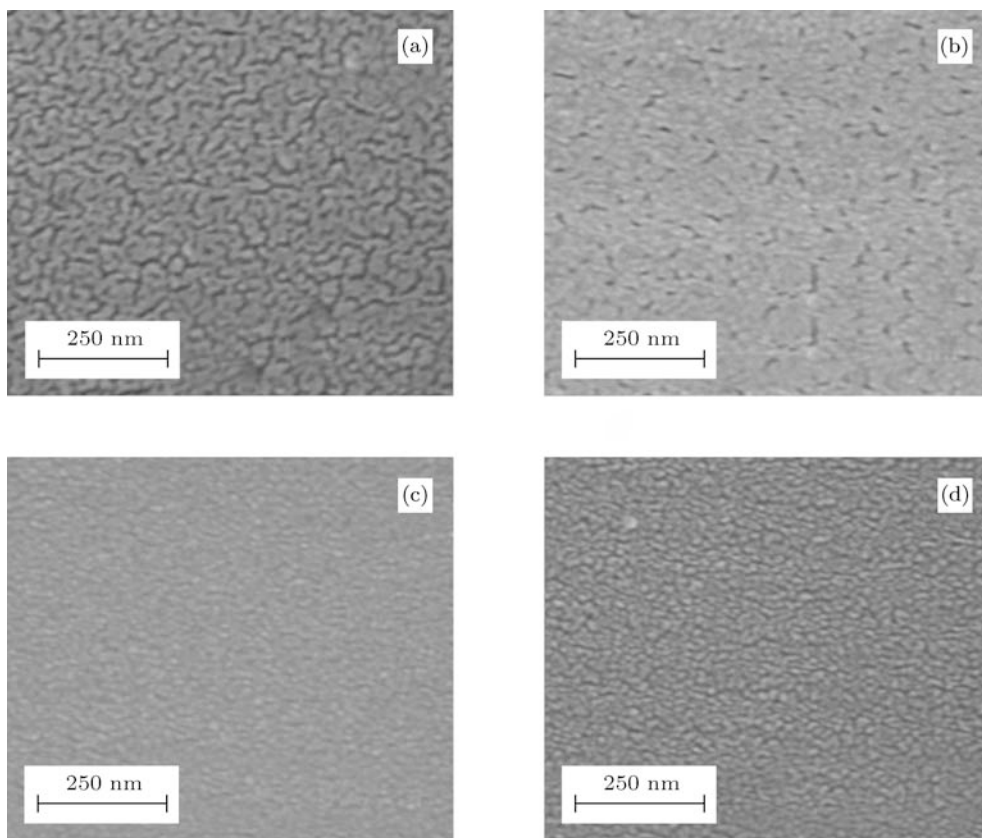


图1 不同厚度 Au 膜的 SEM 照片 (a) 厚度为 3 nm; (b) 厚度为 6 nm; (c) 厚度为 8 nm; (d) 厚度为 10 nm

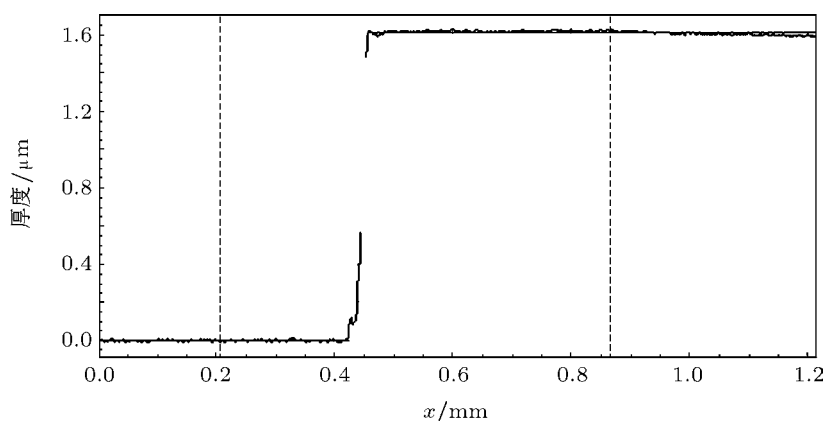


图2 镀 Au 保护膜的 DU/Au 多层膜厚度测量结果

采用 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪对 DU/Au 多层膜原子比进行了深度分析. Ar 离子刻蚀时加速电压为 3 kV, 束流为 1.8  $\mu$ A, 扫描范围为 2 mm $\times$ 2 mm, X 射线分析焦斑直径为 500  $\mu$ m. 由于 Ar 离子束对不同材料甚至同一材料不同状态下的刻蚀速率差别很大, 因此, 对相同工艺条件下制备得到已知厚度的 DU 膜和 Au 膜

进行溅射速率标定, 根据标定的速率把溅射时间转换为样品厚度, 主要研究 DU, Au, O 元素随深度的变化关系, 测试结果如图 5 所示. 在测试范围内, DU 与 Au 原子比随深度呈现周期性变化, DU, Au, O 元素的原子比约为 73 : 26 : 1. O 元素原子含量最高为 2.7%, 平均值小于 1%, DU 含量略低于目标含量 (75%). 成分分析结果显示, 虽然存在 DU/Au

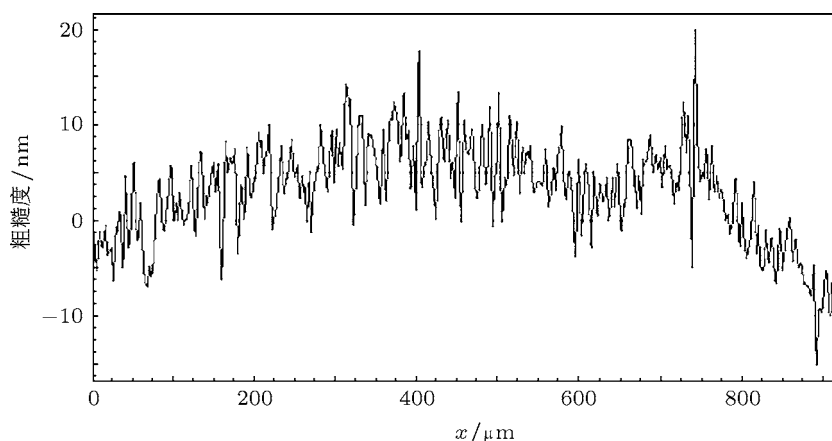


图3 镀 Au 保护膜的 DU/Au 多层膜表面粗糙度测量结果

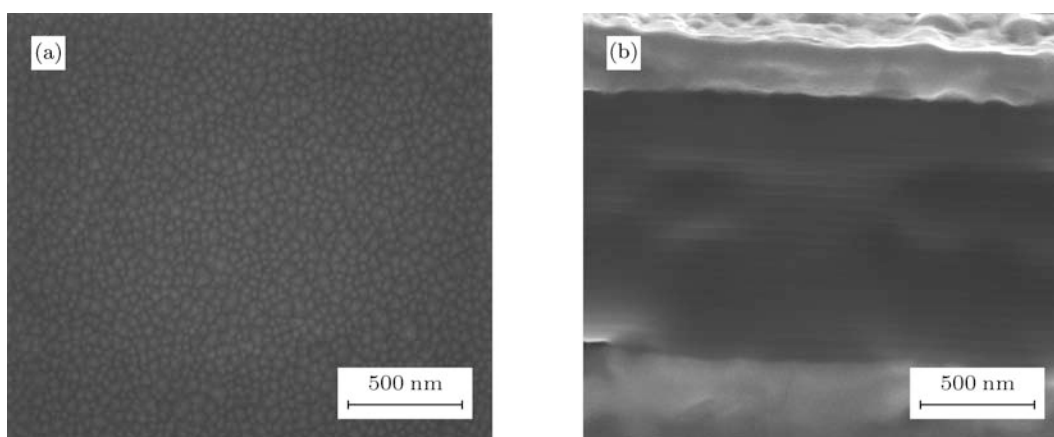


图4 镀 Au 保护膜的 DU/Au 多层膜 SEM 照片 (a) 表面; (b) 断面

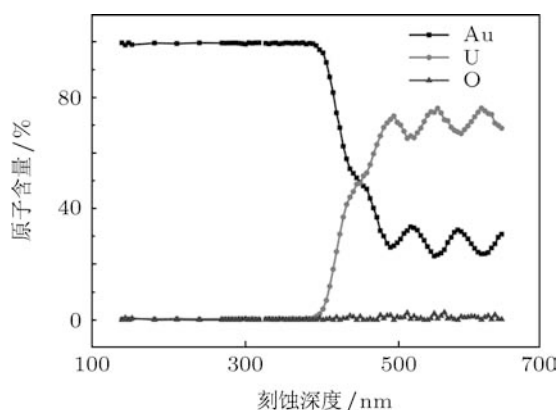


图5 镀 Au 保护膜的 DU/Au 多层膜 XPS 深度分析

周期结构, 但是 DU 原子的含量始终高于 Au 原子的含量. 原因有以下两方面: 一方面, 样品本身在界面处存在扩散, 或者界面处纳米量级的起伏导致了混合态的效果. 另一方面, X 射线分析束斑直径为  $500 \mu\text{m}$ , 在如此大的范围内, Ar 离子刻蚀不能做到理想化地对样品实现逐层原子剥离, 即使实现

了逐层剥离, 也不能保证样品完全与刻蚀进度方向完全垂直; 另外, 尽管 XPS 获得的是样品表层信息, 但其分析深度只在表层若干纳米, 对于周期厚度仅仅为  $8 \text{ nm}$  的 Au 层, 可能得到的是混合态的测量结果.

对 Au 4f 和 U 4f 电子能谱进行窄区扫描并与微米级厚度的 DU 膜测试结果比较, 如图 6, 图 7 所示. 通过谱峰之间叠加比较可知: 保护层中 Au 4f<sub>7/2</sub> 的结合能为  $83.6 \text{ eV}$ , 周期结构中 Au 4f<sub>7/2</sub> 的峰位向高能端移动了约  $0.6 \text{ eV}$ ; 周期结构的 DU 与微米级厚度 U 4f<sub>7/2</sub> 谱峰在峰形和峰位上无明显区别, U 4f<sub>7/2</sub> 结合能为  $377 \text{ eV}$ , 表明 DU 为金属态; U 4f 峰呈现出很强的非对称性, 其高结合能端的拖尾是由于光电离过程中价带电子跃迁至 Fermi 能级以上的未占据能级或能带, 发生类振激多电子激发而造成的光电子能量损失. 化学状态的改变会引起原子电子结构的改变, 即电子结合能化学位移, 然

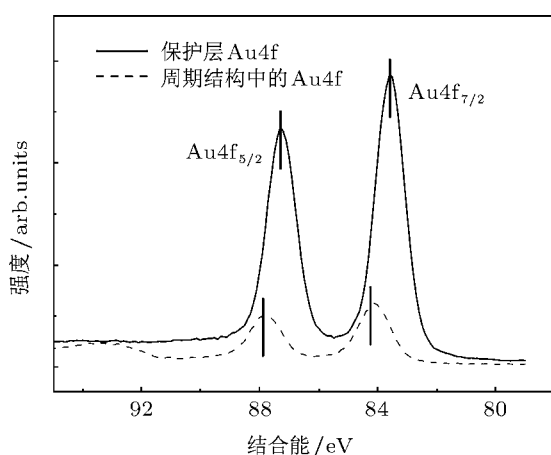


图6 不同厚度的 Au 膜 Au 4f 电子的 XPS 谱线

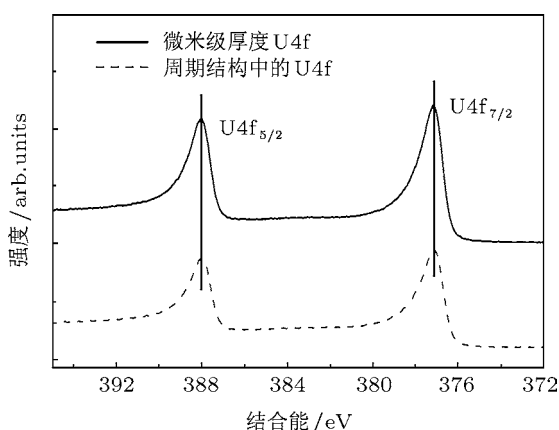


图7 不同厚度的 U 膜 U 4f 电子的 XPS 谱线

而, DU 与 Au 不形成化合态. 除了化学位移以外, 原子所处物理环境也会影响原子电子结合能的变化. 在晶体中, 原子周围周期结构的原子势场造成电子的能级分裂, 当晶体尺寸减小到纳米量级时, 晶体的长程有序结构被破坏, 原子周围的相邻原子数减

少, 电子受周期势阱作用减小, 尺寸效应明显. 当周期结构中的 Au 层厚度为 8 nm 时, 其晶粒(团簇)尺寸小于 8 nm, Au 周围长程有序结构被破坏, 团簇效应表现明显, 使得 Au 4f 峰位向高能端移动. 而对于 U 原子, 团簇效应不明显, U 原子半径较大, 4f 电子处于局域态, 受周围周期性势阱影响很小, 团簇效应不足以使 U 4f 电子结合能发生变化. 实际上, 国际上一直关注 U 4f 电子的研究. Gouder 等<sup>[11,12]</sup>在 U/Si, U/Pd, U/Pt, U/C, U/Mg 体系中测到的 U 4f 和 U 5f 电子谱线相对于金属态 U 有明显变化, U 原子在表面覆盖率较低 (0.2 个原子层) 的情况下, U 4f<sub>5/2</sub> 谱峰高结合能端出现了由于关联作用或激振引起的伴峰, U 4f 谱峰非对称性明显加强并且展宽. 国内赖新春等<sup>[19]</sup>通过变角 XPS 研究 DU 块材表面不同深度的 U 4f 谱峰, 未发现峰位有明显变化.

## 4 结论

研究了周期结构纳米厚度 DU/Au 平面多层膜的制备、成分控制与表征. Au 薄膜为岛状生长, 8 nm 为连续 Au 膜的厚度阈值; 通过厚度调制原子比, 采用 DU 层和 Au 层厚度分别为 30 和 8 nm 的周期结构, 实验测得的周期厚度为 37 nm, 周期数为 20. 实验测得 DU, Au, O 元素的原子比为 73 : 26 : 1; 周期层中 DU 为金属态, O 含量低于 1%. 断面观察到清晰周期性多层结构, 成分分析显示 DU, Au 原子比随深度呈周期性变化, 但两元素始终处于混合态. 由于团簇效应, 8 nm 厚的 Au 层中 Au 4f 电子结合能向高能端移动约 0.6 eV, 没有发现 DU 相应的电子结合能位移现象.

- [1] Kilkeny J 1995 *Laser Plasma Interactions 5: Inertial Confinement Fusion* (Bristol: Institute of Physics Publishing)
- [2] Rosen M D 1999 *Phys Plasmas* **6** 1690
- [3] Wilkens H L, Nikroo A, Wall D R, Wall J R 2007 *Phys. Plasmas* **14** 56310
- [4] Callahan D A, Amendt P A, Dewald E L, Haan S W, Hinkel D E, Lzurni N, Jones O S, Landen O L, Lindl J D, Pollaine S M, Suter L J 2006 *Phys. Plasmas* **13** 056307
- [5] Nishimura H, Endo T, Shiraga H, Kato Y, Nakai S 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 1344
- [6] Orzechowski T J, Rosen M D, Kornblum H N, Porter J L, Suter L

- J, Thiessen A R, Wallace R J 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3545
- [7] Colobant D, Klapisch M, Bar-Shalom A 1998 *Phys. Rev. E* **57** 3411
- [8] Suter L, Rothenberg J, Munro D, Van Wonerghen B, Haan S 2000 *Phys. Plasmas* **7** 2092
- [9] Schein J, Jones O, Rosen M, Dewald E, Glenzer S, Gunther J, Hammel B, Landen O, Suter L, Wallace R 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 175003
- [10] Wilkens H L, Gunther J, Mauldin M P, Nikroo A, Wall J R, Harding D R, Lund L D 2006 *Fusion Sci. Technol.* **49** 846
- [11] Gouder T, Colmenares C A, Naegle J R 1995 *Surf. Sci.* **342** 299

- [12] Gouder T 1997 *Surf. Sci.* **382** 26
- [13] Bautista L B, Hänke T, Getzlaff M, Wiesendanger R, Opahle I, Koepfner K, Richter M 2004 *Phys. Rev. B* **70** 113401
- [14] Wilkens H E, Gunther J, Mauldin M P, Nikroo A, Wall J, Wall D, Wallace R J 2005 *Inertial Confinement Fusion Annual Report* (San Diego: General Atomics) pp72—74
- [15] An T, Wang L L, Wen M, Zheng W T 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 016801 (in Chinese) [安涛, 王丽丽, 文懋, 郑伟涛 2011 物理学报 **60** 016801]
- [16] Xia A L, Han B S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 545 (in Chinese) [夏爱林, 韩宝善 2008 物理学报 **57** 545]
- [17] Yue J L, Kong M, Zhao W J, Li G Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1568 (in Chinese) [岳建岭, 孔明, 赵文济, 李戈扬 2007 物理学报 **56** 1568]
- [18] Yi T M, Xing P F, Tang Y J, Zhang L, Zheng F C, Xie J, Li C Y, Yang M S 2010 *At. Energy Sci. Techn.* **44** 869 (in Chinese) [易泰民, 邢丕峰, 唐永建, 张林, 郑凤成, 谢军, 李朝阳, 杨蒙生 2010 原子能科学技术 **44** 869]
- [19] Lai X C, Fu X G, Li G, Zhong Y Q 2005 *At. Energy Sci. Techn.* **39** 139 (in Chinese) [赖新春, 伏晓国, 李赣, 钟永强 2005 原子能科学技术 **39** 139]

## Preparation and characteristic study of nanometer thickness depleted uranium / Au multilayer

Yi Tai-Min<sup>†</sup> Xing Pi-Feng Du Kai Zheng Feng-Cheng Yang Meng-Sheng  
Xie Jun Li Chao-Yang

(*Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

(Received 19 April 2011; revised manuscript received 31 August 2011)

### Abstract

Modeling and experimental results show that the depleted uranium (DU) and Au “cocktail” nanometer multilayer will improve the X-ray conversion efficiency by reducing energy loss to penetration of the X-ray into the hohlraum wall. DU/Au multilayer plane film is deposited by magnetron sputtering through alternately rotating substrate in front of separate DU and Au sources. The geometry parameter, surface topography, atomic concentration and interface structure of DU/Au multilayer are characterized by white light interferometer, scanning electronic microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Au film becomes continuous when its thickness reaches 8 nm. Combining with theoretical modeling results, 30 nm DU and 8 nm Au multilayer is chosen. The periodic thickness of DU/Au is measured to be about 37 nm. Well-defined Du/Au interface is observed by SEM. Diffusion at DU/Au interface is observed by XPS. The atomic concentration ratio of DU: Au: O is 73 : 26 : 1. The binding energy of Au 4f of 8 nm thickness Au film shifts toward high-energy tail about by 0.6 eV. Similar phenomena are unfound in 30 nm thickness DU film.

**Keywords:** depleted uranium / Au multilayer, laser X-ray conversion efficiency, atomic concentration, cluster effect

**PACS:** 81.15.Cd, 68.35.-p, 73.21.-b

<sup>†</sup> E-mail: taiminyi@yahoo.com.cn