

博士后文库

中国博士后科学基金资助出版

基于脉冲激光沉积富硼 B-C薄膜的关键技术研究

章 嵩 著



科学出版社



博士后文库

中国博士后科学基金资助出版

基于脉冲激光沉积富硼 B-C 薄膜的关键技术研究

章 嵩 著

科学出版社

北 京

版权所有,侵权必究

举报电话:010-64030229,010-64034315,13501151303

内 容 简 介

本书旨在利用脉冲激光沉积技术,将其分别采用碳化硼陶瓷靶与硼-碳拼合靶为靶材。通过对靶材成分、组成形式及沉积温度等工艺参数的调整,得到表面平整、厚度均匀及成分可控的富硼 B-C 薄膜,建立靶材成分、组成形式和沉积温度等工艺参数与薄膜组成、结构之间的关系,对该系列薄膜的生长机理进行分析研究。

本书可作为薄膜材料研究专业科技人员的参考书,也可作为高等院校材料类及相关专业的本科生、研究生教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

基于脉冲激光沉积富硼 B-C 薄膜的关键技术研究/章嵩著. —北京:科学出版社,2017.11

(博士后文库)

ISBN 978-7-03-055333-1

I. ①基… II. ①章… III. ①富硼渣-激光淀积-研究 IV. ①TD926.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 277150 号

责任编辑:吉正霞 王 晶/责任校对:董艳辉

责任印制:彭 超/封面设计:苏 波

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

武汉中科兴业印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经

*

开本: B5(720×1000)

2017 年 11 月第 一 版 印张: 6 1/2

2017 年 11 月第一次印刷 字数: 126 000

定价: 38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



《博士后文库》编委会名单

主 任 陈宜瑜

副主任 詹文龙 李 扬

秘书长 邱春雷

编 委(按姓氏汉语拼音排序)

傅伯杰	付小兵	郭坤宇	胡 滨	贾国柱	刘 伟
卢秉恒	毛大立	权良柱	任南琪	万国华	王光谦
吴硕贤	杨宝峰	印遇龙	喻树迅	张文栋	赵 路
赵晓哲	钟登华	周宪梁			

《博士后文库》序言

1985年,在李政道先生的倡议和邓小平同志的亲自关怀下,我国建立了博士后制度,同时设立了博士后科学基金。30多年来,在党和国家的高度重视下,在社会各方面的关心和支持下,博士后制度为我国培养了一大批青年高层次创新人才。在这一过程中,博士后科学基金发挥了不可替代的独特作用。

博士后科学基金是中国特色博士后制度的重要组成部分,专门用于资助博士后研究人员开展创新探索。博士后科学基金的资助,对正处于独立科研生涯起步阶段的博士后研究人员来说,适逢其时,有利于培养他们独立的科研人格、在选题方面的竞争意识以及负责的精神,是他们独立从事科研工作的“第一桶金”。尽管博士后科学基金资助金额不大,但对博士后青年创新人才的培养和激励作用不可估量。四两拨千斤,博士后科学基金有效地推动了博士后研究人员迅速成长为高水平的研究人才,“小基金发挥了大作用”。

在博士后科学基金的资助下,博士后研究人员的优秀学术成果不断涌现。2013年,为提高博士后科学基金的资助效益,中国博士后科学基金会联合科学出版社开展了博士后优秀学术专著出版资助工作,通过专家评审遴选出优秀的博士后学术著作,收入《博士后文库》,由博士后科学基金资助、科学出版社出版。我们希望,借此打造专属于博士后学术创新的旗舰图书品牌,激励博士后研究人员潜心科研,扎实治学,提升博士后优秀学术成果的社会影响力。

2015年,国务院办公厅印发了《关于改革完善博士后制度的意见》(国办发〔2015〕87号),将“实施自然科学、人文社会科学优秀博士后论著出版支持计划”作为“十三五”期间博士后工作的重要内容和提升博士后研究人员培养质量的重要手段,这更加凸显了出版资助工作的意义。我相信,我们提供的这个出版资助平台将对博士后研究人员激发创新智慧、凝聚创新力量发挥独特的作用,促使博士后研究人员的创新成果更好地服务于创新驱动发展战略和创新型国家的建设。

祝愿广大博士后研究人员在博士后科学基金的资助下早日成长为栋梁之才,为实现中华民族伟大复兴的中国梦做出更大的贡献。



中国博士后科学基金会理事长

前 言

随着激光惯性约束核聚变技术的深入研究,B-C 薄膜在该领域显示出其他传统材料不可比拟的广阔应用前景。为了克服由传统工艺带来的靶材及薄膜成分单一这一缺陷,本研究从优化工艺入手,以脉冲激光沉积技术这一当今主流的物理沉积法为手段,设计、制备出成分在较大范围内可控制的富硼 B-C 薄膜。通过对所制备薄膜的物相组成、显微结构、电子结构的研究,并对薄膜沉积过程的模拟计算,对成分可控的 B-C 薄膜的沉积机理做出科学的解释。此研究工作具有双重意义,除可为激光惯性约束核聚变技术与热电材料器件技术提供有力的基础支持外,还可为一些多元偏离化学计量薄膜(如 Mg-Si、Cu-W、B-N-C 系列薄膜)的设计与研究提供经验支持。

本书以“基于脉冲激光沉积富硼 B-C 薄膜的关键技术研究”为主要内容,旨在利用脉冲激光沉积技术,通过对靶材成分、组成形式及沉积温度等工艺参数的调整,得到表面平整、厚度均匀及成分可控的富硼 B-C 薄膜。建立靶材成分、组成形式和沉积温度等工艺参数与薄膜组成、结构之间的关系,对该系列薄膜的生长机理进行分析研究。其主要内容如下:

(1) 利用放电等离子烧结(SPS)技术,用单质硼、碳粉制备出具有不同成分的致密度高、晶粒尺寸细小的富硼 B-C 陶瓷靶材。利用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱分析(XPS)研究靶材中物相组成、显微结构和化学组成的变化规律。

(2) 以 SPS 制备出的富硼 B-C 陶瓷为靶材进行脉冲激光沉积,以获得富硼 B-C 薄膜。考察靶材成分、激光能量、靶-基距等工艺参数与薄膜成分之间的关系,并由此实现对薄膜组成的控制。

(3) 对不同组成形式的 B-C 拼合靶材进行脉冲激光沉积,以获得富硼 B-C 薄膜。考察靶材的拼合角度比 $[\theta/(2\pi-\theta)]$ 、靶材自转速度、沉积温度等工艺参数与薄膜的成分之间的关系,实现对薄膜组成的控制。

(4) 通过对薄膜沉积过程的模拟计算,并结合 XPS 对材料化学结构的分析,研究以 B-C 拼合靶为靶材的沉积过程,分析模拟计算结果与实验数据之间差异的形成原因。

衷心感谢武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室张联盟教授课题组、涂溶教授课题组与华中科技大学吕文中教授课题组的师生对本工作的直接帮助和指导,感谢他们为本书的修改提出许多有益的意见与建议。本工作还得到武汉理

工大学材料研究与测试中心、华中师范大学物理学院、武汉大学物理学院、中国科学院上海硅酸盐研究所的大力协助,在此表示深深的谢意。

由于作者水平有限,书中难免存在疏漏之处,恳请读者批评指正。

章 嵩

2017 年 6 月

于武汉理工大学

符 号 表

b	靶材对激光的吸收系数
BE	电子结合能
c	脉冲停止时等离子体的平均体密度
d	晶面间距
D	密度
d_a	脉冲激光烧蚀靶材的深度
D_a	轴偏距
D_r	相对密度
D_{T-S}	靶材与基板之间的距离
d_z	SPS 炉中的 z 轴位移
E_s	材料由固态变到气态的升华能
I_0	入射激光能量密度
I_x	入射激光在 x 深度的能量密度
m	被蒸发粒子的摩尔质量
n	靶材的折射率
N	单位面积靶材上的粒子蒸发率
P_L	激光能量
$R_{B/C}$	材料中的硼碳原子比
R_{dep}	沉积速率
r_{sub}	基板转速
r_{tag}	靶材转速
s	脉冲激光照射在靶材表面的作用面积
S	等离子体边界的闭合曲面的面积
t	薄膜厚度
t_{dep}	沉积时间
t_s	烧结时间
T_s	烧结温度
T_{sub}	基板温度

T_v	靶材的气化温度
V	等离子体边界所包括的等离子体体积
V_τ	脉冲停止时等离子体的体积
λ	激光波长
ρ	靶材的密度
ρ_D	等离子体的密度
τ	激光脉冲持续时间
Ω	薄膜中硼、碳原子的数目

目 录

《博士后文库》序言

前言

第 1 章 导论	1
1.1 激光惯性约束核聚变	2
1.1.1 激光惯性约束核聚变技术	2
1.1.2 激光惯性约束核聚变靶丸材料	4
1.2 B-C 系列材料	5
1.2.1 B-C 系列材料的晶体结构	5
1.2.2 B-C 系列材料的研究现状	8
1.2.3 B-C 系列薄膜的研究现状	10
第 2 章 富硼 B-C 陶瓷的制备、结构分析与成分控制	13
2.1 引言	13
2.2 实验与测试	14
2.2.1 实验原料	14
2.2.2 实验设计与工艺过程	14
2.2.3 测试方法	15
2.3 B-C 系列陶瓷靶材的烧结致密化	16
2.3.1 B-C 陶瓷烧结体的致密度分析	16
2.3.2 B-C 陶瓷的物相分析	17
2.3.3 B-C 陶瓷的显微结构分析	23
2.4 不同配比 B-C 陶瓷靶材的制备与成分控制	27
2.4.1 不同配比 B-C 陶瓷的物相结构分析	27
2.4.2 不同原子比 B-C 陶瓷的显微结构分析	28
2.4.3 B-C 陶瓷的化学组成分析与成分控制	30
2.4.4 硼、碳原子的化学结构分析	31
第 3 章 采用 B-C 陶瓷靶的富硼 B-C 薄膜脉冲激光沉积	35
3.1 引言	35
3.2 实验与测试	36
3.2.1 实验原料	36

3.2.2	实验设计与工艺过程	36
3.2.3	测试方法	39
3.3	富硼 B-C 薄膜的脉冲激光沉积工艺研究	41
3.3.1	脉冲激光能量对薄膜沉积质量的影响	41
3.3.2	靶-基距对薄膜沉积质量的影响	46
3.4	B-C 薄膜的成分研究	49
3.4.1	B-C 薄膜的化学组成分析与成分控制	49
3.4.2	硼、碳原子的化学结构研究	50
第 4 章	采用 B-C 拼合靶的富硼 B-C 薄膜脉冲激光沉积	53
4.1	引言	53
4.2	实验与测试	54
4.2.1	实验原料	54
4.2.2	实验设计与工艺过程	55
4.2.3	测试方法	57
4.3	B-C 拼合靶的脉冲激光沉积工艺研究	58
4.3.1	基板温度对薄膜沉积质量的影响	58
4.3.2	靶材自转速度对薄膜沉积质量的影响	64
4.4	B-C 薄膜的成分分析与控制	65
4.4.1	B-C 薄膜的化学组成分析与成分控制	65
4.4.2	硼、碳原子的化学结构分析	66
4.5	B-C 拼合靶的脉冲激光沉积过程分析	68
4.5.1	脉冲激光沉积技术	68
4.5.2	脉冲激光烧蚀靶材过程分析	69
4.5.3	脉冲激光烧蚀产生等离子体的膨胀行为分析	71
4.5.4	等离子体羽辉边界的求解	75
4.5.5	B-C 薄膜中原子比的理论计算	77
本书总结		81
参考文献		83

第 1 章 导 论

21 世纪人类面临人口增长、能源短缺、水资源缺乏、环境恶化等危机。不久,人类将会感到能源短缺的巨大压力,以石油、煤、天然气为代表的化石能源终将在几百年内枯竭,核裂变能源由于安全性和核废料处理等问题也不尽如人意。人类期待着新的能源,受控热核聚变反应能释放巨大的能量,而且由于这种能源安全、清洁,并以取之不尽、用之不竭的海水作为燃料,因此受控热核聚变能是人类下一代能源的主要希望所在。核裂变反应能是重原子核受到中子的轰击变为轻原子核时所释放的能量;与之相反,核聚变反应能则是轻原子核聚变为重原子核时所释放的能量。

核聚变反应中最常用的燃料为氘和氚,氘和氚都带正电荷,互相排斥,因此要把它们聚合起来,需要巨大的能量才能克服它们相互的斥力。在恒星中,此能量是靠恒星自身内部的巨大压力提供的。在一般环境下,则需要把核燃料加热到 1 亿摄氏度以上的高温,以使氘和氚有足够大的动能,但即使这样也不足以发生核聚变反应,还需要将核燃料约束到足够高的密度,使氘和氚有足够大的概率相撞并发生核聚变反应。

1.1 激光惯性约束核聚变

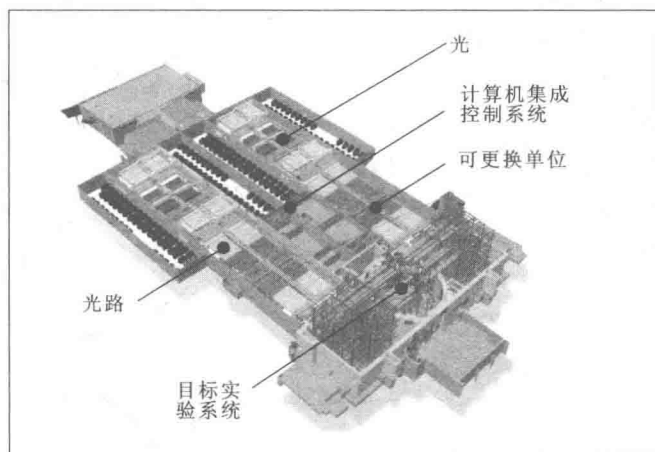
1.1.1 激光惯性约束核聚变技术

在地球的普遍环境下,主要有两种方法实现受控热核聚变反应:磁约束核聚变(magnetic confinement fusion, MCF)和惯性约束核聚变(inertial confinement fusion, ICF)。磁约束核聚变主要依靠强有力的磁场将低密度、高温度的等离子体约束足够长的时间,以使氘和氚的等离子体达到核聚变反应所需要的条件。目前的磁约束实验装置已经可以分别将较低温度、低密度的等离子体约束到足够长的时间或在短时间内将等离子体加热,但是如何同时做到高温和高密度,仍是一个极大的难题。惯性约束核聚变则是利用高功率激光束均匀辐射氘、氚等热核燃料组成的微型靶丸。在极短的时间里靶丸表面在高功率激光束辐射下发生电离和消融而形成包围靶芯的高温等离子体。等离子体膨胀向外爆炸的反作用力会产生极大的向心聚爆的压力,在这巨大压力的作用下,氘、氚等离子体被压缩到极高的密度与极高的温度,从而引起氘、氚燃料的核聚变反应。

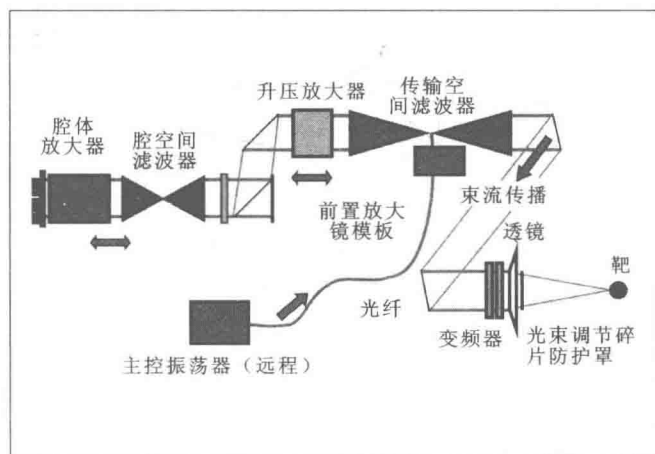
惯性约束核聚变堆已成为研究最多、发展最快的聚变装置。它利用多路超高功率激光均匀照射(直接或间接)装有氘氚燃料的靶丸,使靶丸的燃料受到约束并迅速压缩到高密度和热核燃烧所需的高温,引发热核爆炸,从而释放出聚变能。该技术不仅在发电等核能利用领域具有重大的经济和社会效益,而且在核爆模拟、效应实验等军事领域以及高温高压实验、天体星球物理研究、激光原子物理前沿研究等方面都具有重要意义^[1]。

惯性约束核聚变与磁约束核聚变的不同之处在于:惯性约束核聚变等离子体的密度极高(10^{26} cm^{-3}),约束时间为纳秒(10^{-9} s)量级;而磁约束核聚变等离子体的密度则低得多,仅为 10^{15} cm^{-3} 量级,因此,其约束时间必须长达秒的量级,以满足劳森判据(Lawson criterion)的要求^[2]。相比之下,惯性约束更有希望实现受控热核反应。随着高功率激光技术的日臻完善,惯性约束核聚变已成为研究最多、发展最快的聚变装置。美国加利福尼亚州的劳伦斯-利弗莫尔实验室正在建造的世界最大的高功率紫外线激光器,美国的国家点火装置(National Ignition Facility Project, NIF 计划)于近年内实现惯性约束核聚变点火, NIF 结构示意图与工作原理图如图 1.1 所示。我国激光核聚变装置——“神光 III”主机已建成,国家点火装

置也已启动。目前中国科学院等离子体物理研究所拥有一个全超导托卡马克装置(即一种磁约束核聚变装置),用于研究等离子体稳态约束实验的可行性,名为先进实验超导托卡马克(experimental advanced superconducting Tokamak, EAST)。除此之外,我国还有一个已建成的聚变装置,名为中国聚变工程实验堆(China fusion engineering test reactor, CFETR),主要用于研究大规模聚变的安全以及稳定的可行性。



(a) 结构示意图



(b) 工作原理图

图 1-1 NIF 惯性约束核聚变点火装置图

1.1.2 激光惯性约束核聚变靶丸材料

在激光核聚变研究中,靶丸的设计与制造是极为重要的部分,因为靶丸的结构参数、材料成分及制造精度都直接关系到激光的吸收、激光与靶丸的耦合、聚爆的均匀性与对称性及聚爆效率等。最初,靶丸壁材料经常用金属或合金薄膜,但是由于金属或合金薄膜自身的强度低、内应力大,目前美国国家点火装置的间接驱动靶丸一般为:直径约 2 mm,球壳厚 $75\sim 130\ \mu\text{m}$,内充氘和氚固、液、气燃料的靶丸,球壳由多层烧蚀层组成,如图 1.2 所示。作为 ICF 靶材,它们仍存在一些不足,而金刚石或类金刚石薄膜以其优异的性能,将最有希望成为制备高增益靶丸的材料^[3],其中,近年来硼-碳(B-C)系列薄膜被认为是理想的靶丸材料^[4-10]。

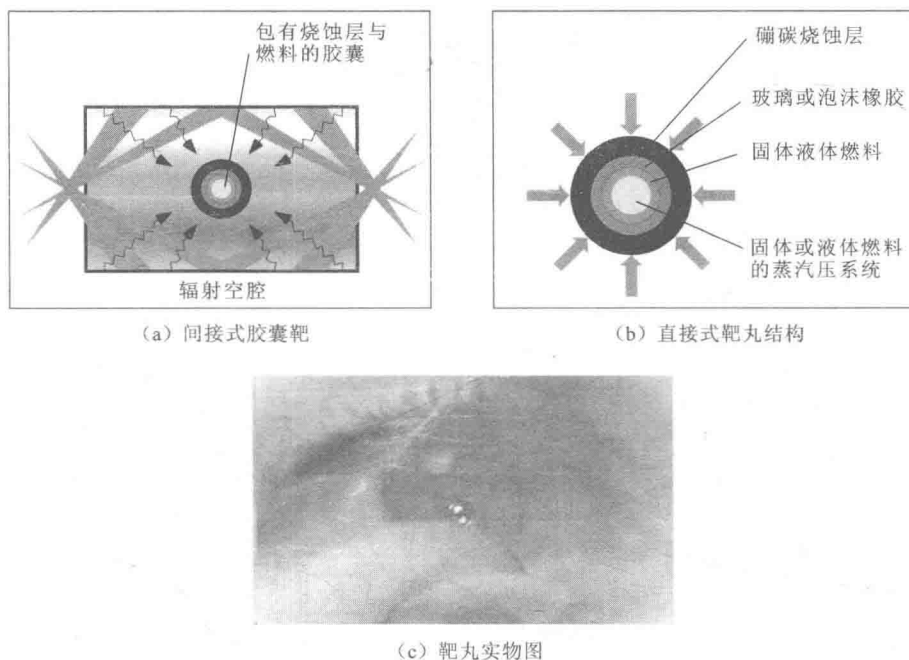


图 1.2 惯性约束核聚变靶丸

ICF 靶丸采用此类薄膜时,有以下优势:①它对 $250\sim 300\ \text{eV}$ 光子的透过率很低,并且相应的 Z 值小,从而能有效吸收能量,产生高烧蚀率,起到提高烧蚀面稳定性的作用;②相对于其他靶丸壁材料,在同一固定靶丸半径的情况下,此类薄膜的能量总效率高,在给定烧蚀层质量的条件下,它的壳层更薄,能吸收更多的驱动

能量,另外其硬度也高,能承受充气、氘燃料产生的高压;③此类薄膜对紫外至远红外波段的光具有很高的透过率,因此作为 ICF 靶材料时,就可以采用光学技术对靶丸内的氘、氚气体冻结层进行解冻;④此类薄膜具有很高的热导率,这能降低对低温冷冻靶系统的要求^[3]。

但是,Jackson 等^[11-12]及 Winter^[13]发现,聚变中使用的 B-C 薄膜(材料中硼、碳原子比为 4)中的碳原子在热核反应时会影响高温等离子体的流动,从而使热核反应效率降低;而薄膜中的硼元素有助于降低其他元素对热核反应所产生的负面影响。Kodama 等^[14-15]也证实了上述观点,并且认为靶丸壁材料中的碳元素会与燃料中的氘作用使燃料中毒。另外,Kodama 等的研究结果还表明,碳元素的存在会对靶丸壁材料吸收快中子与大动能粒子(如氘、氚、氦粒子)的效率起负面作用。

虽然 B-C 薄膜较其他材料而言,具有烧蚀率高、热导率高及硬度高等有利于提高热核反应效率的优点,但 B-C 薄膜中过多的碳原子又会影响等离子体的流动,使燃料中毒并且降低对反应粒子的吸收率。因此,理想的高增益靶丸壁材料应为富硼的 B-C 薄膜。

1.2 B-C 系列材料

B-C 系列材料是一种重要的工程材料,其硬度仅次于金刚石和立方氮化硼(CBN),为 25~45 GPa^[16-17]。高温下,其恒定的高温硬度(>30 GPa)要远优于金刚石和立方氮化硼。同时,B-C 系列材料具有硬度高、模量高、耐磨性好、密度小(2.52 g/cm³)、抗氧化性、耐酸碱性及中子吸收性能良好等特点,现已被国内外广泛用于工程陶瓷材料、轻质装甲材料、核工业防辐射材料^[18-19]、防弹材料、耐磨和自润滑材料、特耐酸碱侵蚀材料、切割研磨工具及原子反应堆控制和屏蔽材料等^[20-22]。同时,作为耐高温材料,B-C 材料是一种在高温环境下用于核反应堆的理想等离子体材料^[23]。B-C 材料在中子的检测方面也有了越来越多的应用^[24]。近几年,碳化硼优异的性能使之成为超硬材料与核工业材料中的重要成员。商业上,常用碳粉和硼酸在 1 750 °C 高温下的电弧炉中发生反应生成 B-C 材料。

1.2.1 B-C 系列材料的晶体结构

目前,对 B-C 材料二元相图的研究很多,但仍有许多细节尚不清楚。迄今为止,共发现了 16 种硼碳化合物,即 B₁₆C、B₁₂C₃、B₁₂C₁₃、B₁₇C₃、B₆C、B₇C、B₈C、

$B_{13}C_2$ 、 $B_{13}C$ 、 $B_{12}C$ 、 B_2C_2 、 B_5C 、 BC_2 、 $B_{11}C_4$ 、 $B_{96}C_{12}$ 、 $B_{45}C_2$ [20, 25-26]。Ruh 指出 B-C 相图中包括富碳的 BC_2 和富硼的 $B_{12}C$ 及具有较宽溶解度的 $B_{13}C_2$ 和 $B_{12}C_3$ 两相区 [27]；Elliott [28-29] 认为, B-C 相区应存在于从室温一直到熔点 (2450°C) 的区间, 硼的溶解度为 8%。Thevenot [30] 研究了整个相区, 给出了比较直观的 B-C 相图 (图 1.3), 相图证实 B-C 二元体系存在均相区, 碳原子分数为 8.8%~20.0%, 相应的分子式为 $B_{10.5}C \sim B_4C$ 。

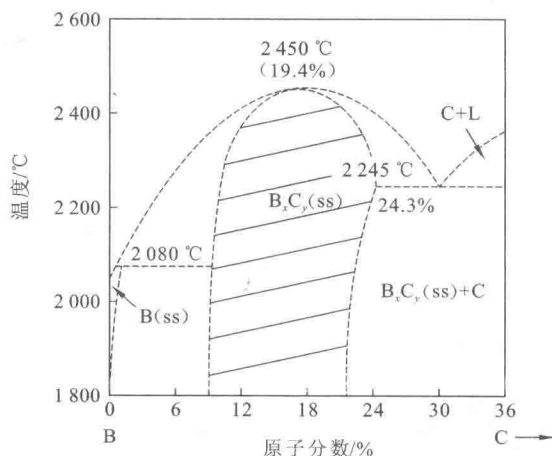


图 1.3 B-C 相图

注: L 表示液相; ss 表示固溶体

B-C 材料的晶体为菱面体结构, 晶体属于 D_{3d}^5R-3m 空间点阵, 晶格常数为 $a = 5.19 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), $c = 12.12 \text{ \AA}$, $\alpha = 66^\circ 18'$ 。其菱面体结构可描述为一立方原胞点阵在空间对角线方向上延伸, 在每一角上形成相当规则的二十面体 (icosahedra)。平行于空间的体对角线, 就变成六方晶系中的 c 轴, 由 3 个 c 轴原子与相邻的二十面体互相连接组成线性链。因此, 单位晶胞包含 12 个二十面体位置, 3 个线性链上的位置。如果 B 原子被认为全部位于二十面体, C 原子看成处于线性链上, 那么 $B_{12}C_3$ 的化学式即 B_4C 。

对于 B-C 材料的晶体结构, 13.3% 的碳含量 (原子分数) 在均相区中对晶体结构有重要影响 [28]。13.3% 的碳含量把均相区分成了两部分: 碳含量 20%~13.3% 和 13.3%~8.3%, 从而可得出如下结论 [31-34]:

(1) 当碳含量达到 20% 时, 主要由 C—B—C 链和所连接的一 $B_{11}C$ 二十面体组成。

(2) 当碳含量逐步降低时, C—B—B 链会取代 C—B—C 链, 直到 C—B—C 链