

氢化锂薄膜防水解技术的研究

雷洁红

(西华师范大学物理与空间科学学院, 四川 南充 637002)

摘 要:运用磁控溅射方法溅射在贴有聚乙烯膜的硅片上沉积氢化锂薄膜,并在氢化锂薄膜的表面沉积不同厚度的铝膜。采用 x 射线衍射和红外光谱测试,分析研究了不同厚度铝膜对防止氢化锂薄膜分解所起的作用。研究表明,随着铝膜厚度的增加,氢化锂薄膜与水或 CO₂ 反应变质的几率越小,铝膜厚度为 55 nm 时,样品测试结果显示铝膜对氢化锂薄膜起到了一定的保护作用,延缓了氢化锂薄膜与空气中水和 CO₂ 等杂质的反应。

关键词:铝薄膜;氢化锂薄膜;水解;磁控溅射

中图分类号: O484.5

文献标志码: A

引 言

氢化锂薄膜由于其优良的物理化学性质(如在真空和惰性气氛中相对稳定,氢密度比液氢密度高 40%,同位素⁶Li 和⁷Li 可以俘获中子,发生核反应生成氦,起到增值氦和屏蔽中子或中子减速剂的作用,对软 x 射线短波具有高透过性等),日益受到人们的关注,在国防工业、微动力资源、光学器件等方面有广泛的应用前景^[1-4]。氢化锂薄膜由于其对软 x 射线波段具有高透过性,故有望成为软 x 射线多层膜的间隔层材料^[5-7]。目前在软 x 射线长波段(20 ~ 30 nm),多层膜的反射率不高。因此,在软 x 射线短波段(20 ~ 30 nm)寻找新的间隔层材料很有必要。在 ICF 研究中,氢化锂薄膜能够储存较多的聚变燃料,而且同位素⁶Li 和⁷Li 与中子反应生成氦,可以参与聚变反应或回收再利用,⁶Li 和⁷Li 也可有效地利用中子,并起到慢化、屏蔽中子的作用^[8-9]。在点火靶中,氢化锂薄膜涂层有望解决聚变反应自持和为了延长反应时间而增加 DT 冰层所带来的表面粗糙度增加的问题,因此开展氢化锂薄膜的制备研究具有重大理论意义和工程意义^[10-11]。

氢化锂薄膜虽然在 ICF、软 x 射线多层膜的研究中

有潜在的应用前景,但是,氢化锂薄膜在空气中的稳定性影响了它的应用。氢化锂薄膜和空气中的水、CO₂ 很易反应,生成 LiOH, Li₂CO₃ 等,这一性质成为了氢化锂薄膜制备和应用的最大难题。由于表面粗糙度与空气中的稳定性极大程度上制约了氢化锂薄膜的应用,因此有关表面粗糙度与空气中稳定性的研究非常有意义。铝金属具有良好的导电性,导热性,耐腐蚀性,吸音性、耐核辐射性和良好的光电性等优良性质^[12-13]。由于其优异的光学性质和电学性质,使得铝薄膜在微电子电路、薄膜电路和光学薄膜中被广泛应用^[14-16]。目前,铝薄膜的研究主要有两个方面:一方面研究超薄铝膜的光学特性和电性能^[17-19];另一方面研究铝膜在制备多层薄膜中的作用^[20-22]。为了阻止氢化锂薄膜与空气中的水和 CO₂ 发生反应变质,鉴于铝薄膜的优良性能,本文在沉积氢化锂薄膜后,在氢化锂薄膜的表面沉积一层致密、均匀的金属铝薄膜作为保护膜,研究铝膜厚度对氢化锂薄膜水解性质的影响。

本文采用磁控溅射方法在贴有聚乙烯膜的 Si(100) 基片上制备了不同厚度铝保护膜的氢化锂薄膜,在温度、靶基距、Ar 气压和氢分压等条件一定的情况下,改变铝保护膜的厚度,研究铝保护膜厚度对氢化锂薄膜分解变质的

收稿日期:2015-12-28

基金项目:四川省教育厅青年项目(11ZB033);西华师范大学重大探索性项目(14C005)

作者简介:雷洁红(1980-),女,四川达州人,副教授,博士,主要从事纳米功能材料方面的研究,(E-mail)jihonglei@126.com

影响,探讨氯化锂薄膜在空气中的储存条件。

1 边缘效应

为防止氯化锂薄膜与空气中的水和 CO_2 发生反应变质,即在氯化锂薄膜的表面沉积一层致密、均匀的金属铝保护膜作为保护膜,阻挡其与水或 CO_2 的反应。但在实验过程中,发现沉积了金属铝保护膜的氯化锂薄膜总是从边缘部分,由开始的蓝灰色变为黑色,如图1所示。

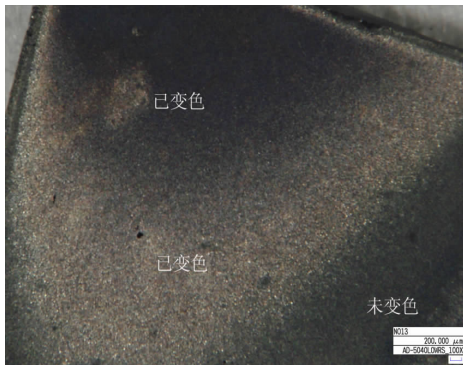


图1 贴膜前的氯化锂薄膜

这可能是金属薄膜的边缘密闭性较差,使得空气中的水或 CO_2 气体从薄膜的边缘进入,与氯化锂薄膜反应导致薄膜变色。

聚乙烯膜能够在基片上铺展开,并与基片紧密地结合在一起。利用这一特点,运用聚乙烯膜解决氯化锂薄膜边缘渗透的问题。首先将高纯的单晶硅基片放到丙酮、乙醇、去离子水中分别用超声波清洗 5 min,用高压 N_2 气吹干,使基片表面清洁,对洗净后的基片用白光干涉仪进行了测试,如图2所示,其表面均方根粗糙度为 3.51 nm。然后在洗净的基片上蒙上一层聚乙烯膜,将膜与基片之间的气泡完全消除,让膜与硅片完全接触。然后在贴有聚乙烯膜的硅基片中心切掉一部分聚乙烯膜,露出基片,如图3所示。用白光干涉仪进行测试,测量结果如图4所示。

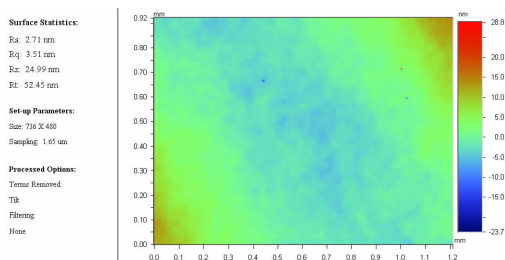


图2 贴膜前硅基片的白光测试

比较贴膜前后硅基片的白光干涉仪测试结果,发现贴膜前后基片的粗糙度几乎没有发生变化,说明贴膜对基片的影响非常小,不会引进灰尘等杂质。将贴膜后的

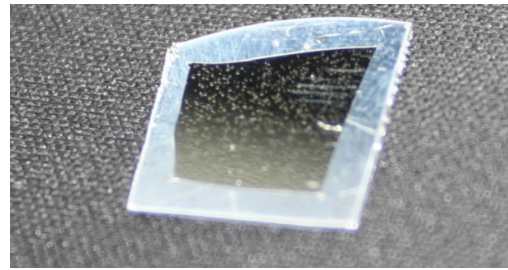


图3 贴膜后的硅基片

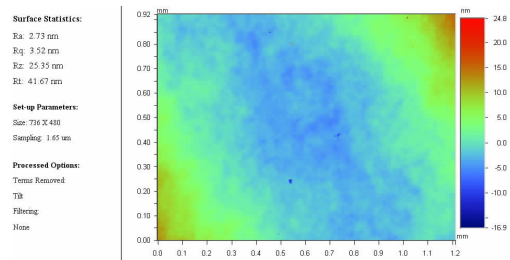


图4 贴膜后硅基片的白光测试图

基片放进磁控溅射装置预处理室,由预处理室的磁力传动杆传至溅射室。LiH 薄膜溅射过程中基片保持室温,工作气体高纯 Ar(99.999%),流量为 6 sccm,工作气压为 1.0 Pa,反应气体为高纯 H_2 (99.999%),流量为 15 sccm,反应气压 0.2 Pa,溅射功率 60 W。靶材使用直径为 75 mm、厚 5 mm 的 Li 靶,靶基距约为 16 cm,溅射时间为 2 h。在惰性气氛条件下,将基片边缘处的聚乙烯膜快速揭开,再次放入溅射室中,调节 Al 靶,沉积 Al 保护膜,工作气体为高纯 Ar,流量为 15 sccm,气压为 0.1 Pa,溅射功率为 60 W,溅射时间为 1 h。最后将薄膜样品取出,发现在短时间内,并无变色现象发生,约 5 min 后薄膜边缘及中心部分同时变色,而不是边缘优先变色,如图5所示。说明这种方法阻止了水或 CO_2 气体从薄膜边缘渗透。

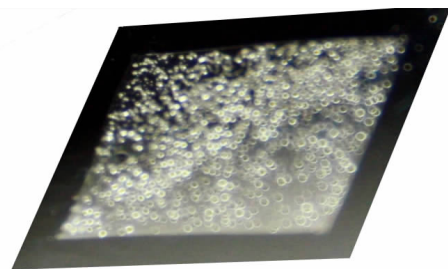


图5 贴膜后镀金属保护膜的氯化锂薄膜

2 结果与讨论

实验具体参数见表1。采用磁控溅射方法制备薄膜,实验中,采用高纯压制的锂靶(99.99%)和铝靶

(99.99%)。基片选用单晶 Si(100) 面, 首先将基片放入到丙酮中进行超声波清洗 5 min, 然后放入 15% HF 溶液中浸泡 3 min, 去掉 Si 基片上的氧化层, 然后用去离子水清洗干净, 晾干后在洗净的基片上蒙上一层聚乙烯膜, 让聚乙烯膜与基片充分接触。在贴有聚乙烯膜的硅基片中心切掉一部分聚乙烯膜, 露出一部分硅片待用。

表 1 不同样品的制备参数

Sample	1	2	3
Substrate temperature/°C	25	25	25
Argon pressure/Pa	0.7	0.7	0.7
Hydrogen pressure/Pa	0.2	0.2	0.2
Distance between target and substrate/mm	25	25	25
Thickness of Al film/nm	21	36	55

溅射锂靶时采用高纯 Ar(99.999%) 为溅射气体, 高纯 H₂(99.999%) 为反应气体, 气体流量由质量流量计控制, 气体压强由真空计显示。溅射沉积氢化锂薄膜 2 h 后, 在惰性气体 Ar 的气氛中取出样品去掉基片表面的聚乙烯膜, 然后再将样品放入真空室, 停止通 H₂, 只通 Ar 溅射铝靶, 在氢化锂薄膜表面溅射沉积不同厚度的铝保护膜。实验中样品用台阶仪测试薄膜的厚度, 用 PHILIPS X Pert Pro MPD 型 x 射线衍射仪进行测试薄膜的物相, 红外光谱测试薄膜中的分子结构。

图 6 为样品 1 和 2 的 x 射线衍射图谱。从图 6 可以看出, 氢化锂薄膜表面沉积的铝薄膜厚度为 21 nm 和 36 nm 时, x 射线衍射检测不到 LiH 的衍射峰, 究其原因可能是因为氢化锂薄膜没有结晶, 或者是因为保护膜的厚度太薄, 氢化锂薄膜已经与水或 CO₂ 发生反应变质。

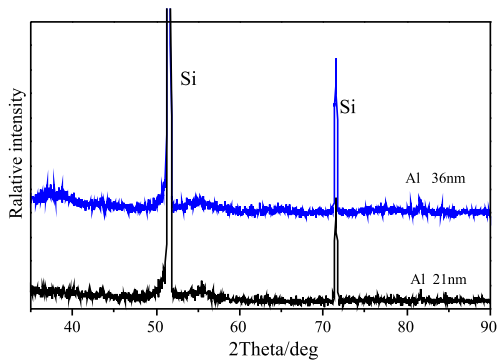


图 6 样品 1、2 的 x 射线衍射图谱

样品 3 x 射线衍射测试图谱如图 7 所示。当铝薄膜厚度为 55 nm 时, x 射线衍射检测到 LiH 的衍射峰, 这进一步说明当铝保护膜较薄时(21 nm 和 36 nm), 未起到保护作用, 导致氢化锂薄膜与水或 CO₂ 发生反应, 因而 x 射线衍射检测不到 LiH 的衍射峰, 而铝膜厚度增加, 达到 55 nm 时, 在 x 射线图谱中出现了 LiH 的特征峰, 可以初步说明, 厚度为 55 nm 的铝膜起到了保护作用。

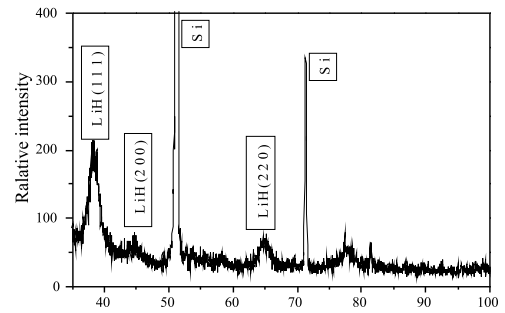


图 7 样品 3 的 x 射线衍射图谱

为了排除 x 射线衍射测试中的其他可能因素, 证明随着铝膜厚度的增加, 对氢化锂薄膜的保护作用逐渐增强, 进行了红外光谱测试, 测试结果如图 8 所示。

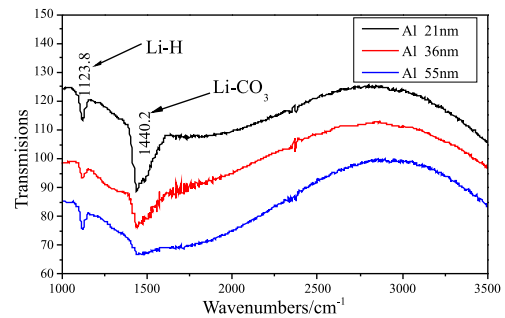


图 8 样品的红外光谱

图 8 中, 铝膜厚度为 21 nm、36 nm 时, 红外光谱中均出现了 Li-H、Li-CO₃ 的吸收峰, 铝膜厚度为 21 nm 的样品的红外光谱中 CO₃²⁻ 的吸收峰较强, 说明此时 LiH 薄膜大多与空气中的 CO₂ 发生反应, 生成了 Li₂CO₃, 保护膜的防护效果比较差。随着铝膜厚度增加, 红外光谱中 CO₃²⁻ 的吸收峰由强变弱, 说明 LiH 与 CO₂ 反应的作用逐渐减弱; 铝膜厚度达到 55 nm 时, 红外光谱中 CO₃²⁻ 的吸收峰几乎消失, 故此时铝膜基本起到了保护的效果。这一结果与 x 射线衍射的结果一致。

3 结束语

运用磁控溅射方法溅射沉积了氢化锂薄膜, 并在氢化锂薄膜的表面沉积了铝膜, 发现金属保护膜的边缘防水性较差, 因此利用聚乙烯膜的特点解决了边缘水解的问题。在贴有聚乙烯膜的硅片上沉积氢化锂薄膜后, 在其表面沉积不同厚度的铝保护膜, 采用 x 射线衍射和红外光谱测试, 分析研究了不同厚度铝膜对防止氢化锂薄膜分解所起的作用。研究表明, 随着铝膜厚度的增加, 氢化锂薄膜与水或 CO₂ 反应变质的几率越小, 铝膜厚度为 55 nm 时, 样品结果显示铝膜对氢化锂薄膜起到了一定的保护作用, 延缓了氢化锂薄膜与空气中水和 CO₂ 等杂质的反应。

参考文献:

- [1] STEFANO A, JÜRGEN M T. 惯性聚变物理[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [2] 李冠兴, 武胜. 核材料科学与工程-核燃料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [3] 雷洁红, 段浩, 邢丕峰, 等. LiX (X = H, D, T) 与水的反应机理和动力学研究[J]. 原子能科学技术, 2011, 45(10): 1166-1169.
- [4] HAERTLING C, HANRAHAN R J, SMITH R. A literature review of reactions and kinetics of lithium hydride hydrolysis[J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, 349: 195-233.
- [5] 朱京涛, 宋竹青, 丁涛, 等. 极紫外 Mg/SiC, Mg/Co 多层膜的稳定性[J]. 光学精密工程, 2013, 21(6): 1381-1386.
- [6] 陈迪春, 蒋百灵, 时惠英, 等. 以 W 为中间层的 C/W 多层膜的微观结构及性能研究[J]. 材料工程, 2011(4): 33-37.
- [7] 黄秋实, 李浩川, 朱京涛, 等. 磁控溅射制备的 W, WSi₂, Si 单层膜和 W/Si, WSi₂/Si 多层膜应力[J]. 强激光与粒子束, 2011, 23(6): 1659-1662.
- [8] JAKOB E, GUNVER N, JANE H. In Chorkendorff Growth and decomposition of lithium and lithium hydride on nickel[J]. Surface Science, 2006, 600: 1468-1474.
- [9] HIBBARD R L, BONO M J. An overview of the target fabrication operations at Lawrence[J]. Livermore National Laboratory, 2005, UCRL-PROC-210896, 1-8.
- [10] LEI Jiehong, DUAN Hao, XING Pifeng. Calculation of the physical properties of an isotopic compound of ternary lithium hydride [J]. physica scripta, 2010, 82(4): 5607-5610.
- [11] HICHEM D, EKATERINA A, MARC H, et al. Isotope effects in lithium hydride and lithium deuteride crystals by molecular dynamics simulations[J]. J. Phys. Condens. Matter, 2012, 24(435402): 1-6.
- [12] MARCEL S, ALES F. Corrosion protection of a thin aluminium layer deposited on polyester[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 7802-7812.
- [13] 雷洁红, 段浩, 邢丕峰, 等. 磁控溅射不同厚度铝薄膜的微结构及其表面形貌[J]. 半导体光电, 2010, 31(6): 888-894.
- [14] 江强, 武晓南, 周细应, 等. 柔性基底上直流磁控溅射沉积金属铝膜的研究[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 67-70.
- [15] 罗丽珠, 刘柯钊, 杨江荣, 等. 金属铀表面铝薄膜生长行为的 XPS 研究[J]. 原子能科学技术, 2009, 43(5): 395-399.
- [16] 陈丙勋, 吴卫东, 何智兵, 等. 退火温度对溅射铝膜结构与电性能的影响[J]. 强激光与粒子束, 2008, 20(1): 155-158.
- [17] 梅显秀, 王忠, 郝胜智, 等. 强流脉冲电子束辐照对铝薄膜的结构和性能影响[J]. 核技术, 2009, 32(3): 161-164.
- [18] 陈一匡, 林揆训, 罗志, 等. 铝诱导非晶硅薄膜的场致低温快速晶化[J]. 物理学报, 2004, 53(2): 582-586.
- [19] 李林娜, 陈新亮, 刘晨, 等. 磁控溅射技术制备织构化表面 Al 掺杂 ZnO 薄膜[J]. 光电子激光, 2010, 21(4): 559-564.
- [20] 吴文娟, 朱京涛, 张众, 等. 低原子序数材料窄带多层膜的研制[J]. 强激光与粒子束, 2012, 24(8): 1785-1788.
- [21] 廖国, 何智兵, 陈太红, 等. 溅射功率对 Mo 薄膜微结构和性能的影响[J]. 强激光与粒子束, 2011, 23(9): 2386-2390.
- [22] 涂昱淳, 宋竹青, 黄秋实, 等. 磁控溅射制备横向梯度分布的 Mo/Si 周期多层膜[J]. 强激光与粒子束, 2011, 23(9): 2419-2422.

Research on Preventing Lithium Hydride Films From Hydrolysis

LEI Jiehong

(College of Physics and Space Science, West China Normal University, Nanchong 637002, China)

Abstract: The different thickness Al films were fabricated on Lithium hydride films which deposited on Si(100) substrates after coating film by DC magnetron sputtering deposition. The results of X-ray diffraction (XRD) and IR spectrum indicated that the hydrolysis effect of Lithium hydride films greatly depend on the Al-film thickness. The influence of the Al-film thickness on preventing lithium hydride films from hydrolysis was analyzed and it was determined that the optimized Al-film thickness was 55nm. These results provide experimental data for preventing lithium hydride films from hydrolysis.

Key words: Al films; lithium hydride films; hydrolysis; DC magnetron sputtering deposition