

# 离子轰击对 Be 上 Al 膜的影响

李瑞文, 邹觉生, 鲜晓斌

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

**摘 要:** 以 Be 为基体, 采用磁控溅射离子镀在其上镀制 Al 膜, 研究了离子轰击对膜基界面和 Al 膜微结构的影响。研究表明, 在薄膜沉积初期, 施加高能量离子轰击和采取循环轰击镀能增加界面形成的 Be、Al 共混区宽度。不同能量的离子轰击对 Al 膜微结构有较大影响, 不施加离子轰击, Al 膜在(111)面择优生长; 随着轰击能量升高 Al 膜在(111)面择优生长趋势减弱, Al 膜在(200)面生长趋势加强; 当轰击能量超过一定值后, Al 膜在(111)面择优生长的趋势又得到加强。晶粒在低能量离子轰击时随轰击能量增加而细化, 当较高能量离子轰击引起基体温度升高时, 此时晶粒又变大了。

**关键词:** 离子轰击; 铍; 界面过渡层; 铝膜; 微结构

**中图分类号:** TG17 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2002)04-77-04



李瑞文

## 0 序 言

铍是一种稀有金属, 在原子能和航空领域有广泛应用。Be 是一种性脆材料, 与其它材料难以连接。在实际应用中, 经常采用在 Be 表面制备金属膜层来解决 Be 与其它材料不易连接的问题<sup>[1~5]</sup>, 尤其是在复杂形状的 Be 件与异种材料的连接工艺中。一个经常遇到的问题是薄膜与基体的连接强度问题<sup>[6]</sup>。离子镀技术由于其特殊的工艺特点和成熟的技术, 被广泛应用于材料的表面改性工程。该技术在膜基界面形成界面过渡层, 因而获得的膜基系统有较好的结合效果<sup>[7]</sup>, 轰击离子能量是影响薄膜结构的关键因素, 工作中采用磁控溅射离子镀技术在 Be 表面制备 Al 膜层, 研究了不同能量离子轰击对薄膜微结构如织构、形貌和晶粒尺寸以及膜基界面过渡层的影响。

## 1 试 验

### 1.1 薄膜的制备

Al 膜层采用 LJT-0700 型磁控溅射离子镀膜机制备。Al 靶材纯度为 99.9%。采用热等静压 Be 材, 晶粒大小为 30~50  $\mu\text{m}$ , 纯度大于 99%, 密度为 1.852  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 样品直径为  $\phi 15\text{ mm}$ , 用 700 号水砂纸打磨。丙酮清洗。镀前对基体表面离子轰击清洗 20 min, 基本工艺参数为本底真空  $2.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ ,

工作真空  $7.0 \times 10^{-1}\text{ Pa}$ , 靶基距 65 mm, 靶功率 1.8 kW。为获得厚度均匀的薄膜, 在镀制过程中间将基体转动一定角度。

### 1.2 薄膜的表征

用 Y-4Q 型 X 射线衍射仪(XRD)分析膜层择优生长, 用 KYKY-1010B 型扫描电镜(SEM)和 H-800 透射电镜(TEM)分析膜层的形貌与微结构, 用 PHI650 型俄歇电子能谱仪(AES)分析膜基界面区的成分分布。

## 2 结果和讨论

Ar 气体辉光放电在基体和靶材附近形成的等离子体是离子镀技术中各种离子的来源地, 同时相对于基体和靶材各施加有三个电极, 靶材电极对靶材施加的负高压能控制轰击靶材的 Ar 离子能量, 相对于基体施加有两个电极即负偏压电极和负高压电极, 二者可调电压范围不一样, 负高压电压范围为 1 000~2 000 V, 负偏压电压范围为 0~800 V。调节这三个电极电压, 即可控制轰击基体或靶材的离子能量。电压越低, 轰击离子能量也越低; 电压越高, 轰击离子能量也越高。

### 2.1 离子轰击对膜基界面过渡层的影响

在常规的离子镀工艺中, 溅射净化后立即进行溅射离子镀膜, 而离子轰击对镀件表层原子的非热作用深度一般只有几个  $\text{\AA}$  数量级, 镀膜进行几分钟即可达到这一临界厚度。因此, 离子轰击对界面过渡层的形成的非热作用时间也是很短暂, 约为几分钟。

所以在常规离子镀工艺中,中间过渡层的形成是很不充分的<sup>[8]</sup>。在作者研究离子轰击对膜基界面层的影响时,采用了四种工艺来控制轰击离子能量,沉积膜层时开启负高压轰击;循环轰击镀即先进行薄层离子镀膜,当膜层厚度达到约 100 nm 左右时停止溅射,接着进行离子轰击,循环此过程;沉积膜层时开启负偏压;负高压轰击与循环轰击镀联合使用。

采用以上四种工艺获得的膜基体系,用 AES 做深度剖析,测量界面成分分布,在 AES 剖析溅射时,参数如束流密度,束流半径,能量都保持不变。如果以从 Be 增至 20%到 Al 减至 20%时这一过程所需深度剖析时间为统一比较值,则四种工艺获得的界面过渡层相对深度(即深度剖析时间)如表 1 所示。图 1、2 分别是高压轰击、高压轰击与循环轰击镀联合作用获得的界面成分分布的 AES 深度剖析图。

表 1 离子轰击能量对界面过渡层形成的影响

Condition	Time of splashing <i>t</i> /min
Negative voltage	25
Circle bombardment plating	15
Bias voltage	3
Negative voltage combined with circle bombardment plating	35

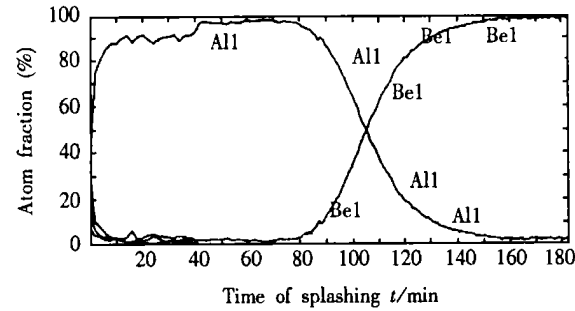


图 1 负高压轰击作用 AES 深度剖析图

Fig. 1 AES depth profile spectrum of interface produced by negative voltage

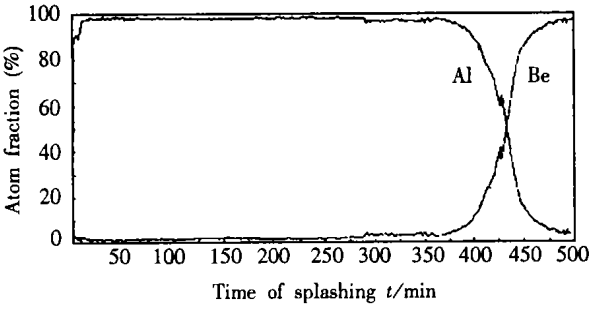


图 2 高压轰击与循环轰击镀联合作用 AES 深度剖析图

Fig. 2 AES depth profile spectrum of interface produced by negative voltage combined with circle bombardment plating

磁控溅射离子镀在沉积薄膜时,在基体附近存在由 Ar 气体辉光放电形成的等离子体,如图 3 所示,等离子体中的 Ar<sup>+</sup> 或 Al<sup>+</sup> 在负电压的作用下对基体形成了以下几种作用:(1)Ar<sup>+</sup> 在负高压作用下,轰击已沉积在 Be 基体上的 Al 膜,部分与基材结合好的 Al 原子被“撞入” Be 基体,导致 Al 向 Be 基体扩散;(2)Ar<sup>+</sup> 轰击裸露 Be 基体,溅射出大量 Be 原子,被溅射出的 Be 原子在等离子体区离化后,在基体负偏压的作用下,又与 Al 原子共同沉积在基体上,形成了基材与膜材原子的共混区;(3)部分被离化的 Al<sup>+</sup> 也在负偏压作用下增加了动能,一方面产生与 Ar<sup>+</sup> 相同的作用,另一方面由于 Al<sup>+</sup> 能量的增加,对膜生长产生了新的作用。负高压对界面层的作用兼有(1)和(2)两种作用,循环轰击镀对界面层的作用只有(1)中所述作用。从表中还可看出负偏压对界面层的作用较小,它的主要作用是在薄膜沉积时对膜层生长产生作用即第三种作用,将在下节详述。当高压轰击与循环轰击镀联合即在循环轰击镀薄层离子镀膜时加上负高压时,此时获得的界面过渡层宽度是最大的。

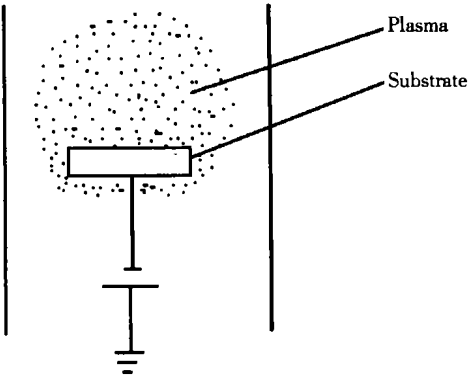


图 3 离子镀膜等离子体示意图

Fig. 3 Schematic diagram of plasma of ion plating

2.2 离子轰击对 Al 膜择优取向的影响

在作者研究离子轰击对膜层结构影响时,采用控制负偏压来控制轰击离子能量,文中研究了沉积时间为 60 min,负偏压分别为 0 V、150 V、390 V、600 V 条件下镀制的 Al 膜结构。

表 2 为沉积时间 60 min,负偏压对 Al 膜各峰相对强度的影响。不加基体负偏压,Al 膜在(111)面择优生长;随着基体负偏压升高 Al 膜在(111)面择优生长趋势减弱,各晶面呈随机生长趋势,Al 膜在(200)面生长趋势加强;当基体负偏压超过 150 V 后,Al 膜在(111)面择优生长的趋势又得到加强。不同负偏压对 Al 膜择优生长影响的有趣现象在 Mah<sup>[9]</sup> 的研究中也有相同发现。

表 2 Al 膜不同负偏压的择优取向

Table 2 Preferred orientation changing with bias voltage

Bias voltage $V/V$	Relative intensities $I/I_0$			
	(111)	(200)	(220)	(311)
0	100	10.1	4.2	3.5
150	100	46.5	18.6	20.7
390	100	24.6	9.1	7.1

负偏压对 Al 膜择优生长的影响有两个过程。第一个过程, 负偏压对 Al 膜择优生长的影响与薄膜沉积速率有关, 负偏压较低时, 离子沉积到基体的速度较慢, 沉积离子有较充分时间和空间来扩散以使整个体系有较低的能量, Al 膜在(111)面有最低的生长自由能和最小的扩散自由能<sup>[10]</sup>, 所以此时在(111)面择优生长。随着基体负偏压升高, 离子沉积到基体的速度加快, 沉积离子扩散时间和空间相对减少, Al 膜在(111)面择优生长趋势减弱, 各晶面呈随机生长趋势。第二个过程, 负偏压对 Al 膜择优生长的影响与沉积离子的动能有关, 沉积离子动能的提高与基体温度的升高有相同的作用。随着基体负偏压升高, 基体温度升高, 沉积离子扩散加快, Al 膜在(111)面择优生长的趋势又得到加强, 但没有负偏压较低时严重, 因为此时有更高的沉积速率, 扩散空间相对减小了。

2.3 离子轰击对 Al 膜形貌及晶粒大小的影响

负偏压为 0 V, Al 膜表面形貌如图 4 所示。SEM 观察, 绝大部分柱状晶已发育得很完善, 晶粒大小趋向一致, 晶粒大小约为 2~4 μm。图 5 是其 Al 膜 TEM 像, 图 5a 是 Al 膜的 TEM 组织像。图 5b 是典型的电子衍射图, [111] 晶带电子衍射谱。负偏压为 150 V Al 膜表面形貌如图 6 所示。SEM 观察, Al 膜生长较均匀, 形成连续膜, 晶粒较小且形状模糊, 离子轰击作用细化了晶粒。负偏压为 390 V,

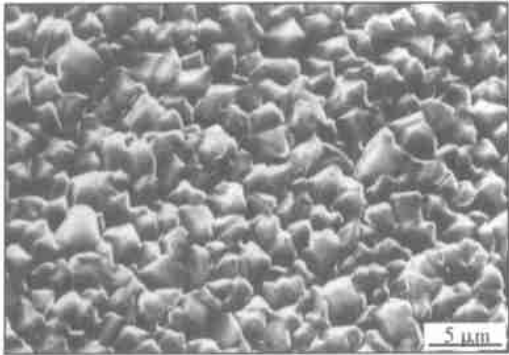
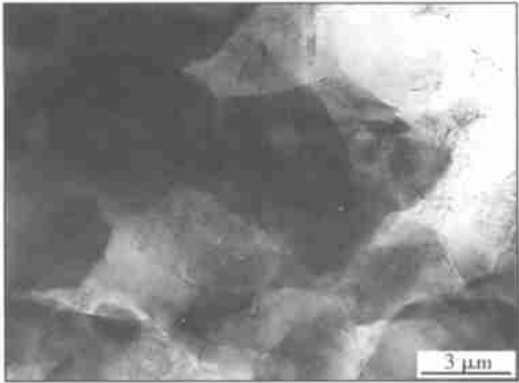


图 4 负偏压为 0 V Al 膜表面形貌

Fig. 4 Morphology of Al coating by 0 V



(a) Bright field imaging of Al coating



(b) [111] orientation electron diffraction pattern of Al

图 5 Al 膜透射电镜图

Fig. 5 TEM photomicrograph of Al coating



图 6 负偏压为 150 V Al 膜表面形貌

Fig. 6 Morphology of Al coating by 150 V

Al 膜表面形貌与负偏压为 0 V 形貌相似但晶粒更小些, 并且离子轰击腐蚀作用开始明显。负偏压为 600 V Al 膜表面形貌如图 7 所示。SEM 观察, 此时高的负偏压导致基体温度升高, 晶粒已开始重结晶, 晶粒长成粗大的等轴晶, 大小约为 6 μm, 晶粒间有明显的空隙, 晶粒边缘变得圆滑, 晶粒边缘发生了熔融。



图 7 负偏压为 600 V Al 膜表面形貌

Fig. 7 Morphology of Al coating by 600 V

晶粒在低负偏压时随负偏压增大而变小, FCC 金属薄膜晶粒随负偏压增大而变小在其它研究中有相同报道<sup>[11]</sup>; 当基体负偏压超过 150 V 后继续升高, 晶粒又开始变大了。此时可能由于负偏压升至较高而引起基体温度升高, 使得晶粒长大。在同样条件下, Al 膜织构越强, 晶粒长得越大<sup>[12]</sup>, 前节负偏压对 Al 膜择优生长影响的研究结论, 可以很好地解释不同负偏压下 Al 膜形貌及晶粒大小的差别。不加基体负偏压, Al 膜在 (111) 面择优生长, [111] 晶向的晶粒长得较快。随着基体负偏压升高, Al 膜在 (111) 面择优生长趋势减弱, 呈随机生长趋势, 各晶向的晶粒彼此互相竞争, 晶粒长得较慢。当基体负偏压超过 150 V 后再增加, Al 膜在 (111) 面择优生长的趋势又得到加强, 晶粒生长速度又加快了, 另外温度的升高也导致晶粒长粗大。

### 3 结 论

采用磁控溅射离子镀技术, 在薄膜沉积初期, 施加高能离子轰击和采取循环 Ar 离子轰击能增加界面形成的 Be、Al 共混区宽度。不同能量的离子轰击对 Al 膜微结构有较大影响, 不施加离子轰击, Al 膜在 (111) 面择优生长; 随着轰击能量升高 Al 膜在 (111) 面择优生长趋势减弱, Al 膜在 (200) 面生长趋势加强; 当轰击能量超过一定值时后, Al 膜在 (111) 面择优生长的趋势又得到加强。晶粒在低能量离子轰击时随轰击能量增加而细化或“腐化”, 当较高能量离子轰击引起基体温度升高时, 此时晶粒又变大了。

致谢: 郎定木、王小英、管卫军等同志帮助分析了实验, 李科学、唐凯、姜桂芬等同志协助完成部分实验。

### 参考文献:

- [1] Dini J W, Johnson H R. Joining beryllium by plating[J]. *Plating and Surface Finishing*, 1976, 63(6): 41~46.
- [2] Westlund E F, Lohmann H G. Vapor-plating aluminum on beryllium for welding[J]. *Welding Journal*, 1967, 46(3): 207~212.
- [3] Brown D W. Formation of subsurface aluminum layers in beryllium by ion implantation and post-implant annealing[R]. UCRL-53947, 1991.
- [4] Armbruster M M, Renard P. Diffusion bonding of beryllium[C]. *Fourth Interconference on Be*, The Royal Society, London, 1977.
- [5] Odegard Jr B C, Cadden C H, Watson R D, *et al*. A review of the joining technology for plasma facing components in the ITER fusion reactor[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1998, 258~263: 329~334.
- [6] Jankowski A F. Thin film fracture: Ti-coating-Be-substrate bond failure[J]. *Journal of Materials Science*, 1987, 22(1): 346~350.
- [7] Tian Minbo, Liu De'ing. Handbook in science and technology of film[M]. Beijing Press of Engineering Industry, 1991. 7~8.
- [8] Xiu Shuyou, Wu Linna. Study on technology of ion plating Al coating on U[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 1990, (5): 31~35.
- [9] Mah G, Mcleod P S, Williams D G. Characterization of silver coatings deposited from a hollow cathode source[J]. *J. Vac. Sci. Technol*, 1974, 11(4): 663~665.
- [10] Liu C L, Cohen J M, Adams J B, *et al*. EAM study of surface self-diffusion of single adatoms of fcc metals Ni, Cu, Al, Ag, Au, Pd and Pt[J]. *Surface Science*, 1991, 253(2): 334~344.
- [11] Dietz V, Ehrhart P, Guggi D, *et al*. Characterization of aluminum films deposited by ion-beam-assisted ultrahigh vacuum evaporation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1990, 44(3): 963~974.
- [12] Jankowski A F. Adhesion of physically vapor-deposited titanium coatings to beryllium substrates[A]. *The 14<sup>th</sup> international conference on metallurgical coatings* [C]. San Diego, CA, U. S. A, 1987.

作者简介: 李瑞文, 男, 1976 年 2 月出生, 工学硕士, 助理研究员。研究方向为材料相容性, 负责 1 项课题研究, 发表论文 2 篇。

Email: niuwenli@163.com