

金属铀与铝薄膜界面的俄歇电子能谱研究

吕学超, 鲜晓斌, 张永彬, 汪小琳

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要:以磁控溅射沉积方法,采用循环氩离子轰击镀和未循环轰击镀工艺在金属铀上制备了铝薄膜。俄歇电子能谱分析结果表明:循环氩离子轰击镀获得的铝薄膜和铀基体的界面扩散比未循环轰击镀的显著增强,且界面发生化学反应,生成了 UAl_3 和 Al_2O_3 相。

关键词:铀;铝薄膜;循环氩离子轰击镀;俄歇电子能谱

中图分类号:O657.62

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2002)03-0202-03

Study on the Interface Between Metal Uranium and Aluminum Film by Auger Electron Spectroscopy

LU Xue-chao, XIAN Xiao-bin, ZHANG Yong-bin, WANG Xiao-lin

(China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-71, Mianyang 621900, China)

Abstract: Aluminum film on uranium is prepared using magnetron sputtering with and without circulated-argon ion bombardment process. Auger electron spectroscopy (AES) analysis shows there is a significant diffusion and chemical reactions take place in the interface between metal uranium and aluminum film produced with circulated-argon ion bombardment process, which results in the formation of UAl_3 and Al_2O_3 phases. The interfacial role to improve the corrosion resistance of aluminum-coated uranium in the atmosphere is discussed.

Key words: uranium; aluminum film; circulated-argon ion bombardment; Auger electron spectroscopy

金属铀具有高化学活性,在大气中极易发生氧化反应而遭严重腐蚀。离子镀铝可为金属铀提供较好的防腐蚀效果。文献[1,2]报道了镀膜参数对铝薄膜组织、结构及其耐腐蚀性能的影响,而二者之间的界面,仅 Chang 等^[3]曾提到了这种不可避免的缺陷将对其腐蚀性能产生影响,认为铀基体和铝薄膜间由于原子扩散而引起的界面宽化可提高薄膜在大气中的耐腐

蚀性能。在非铀基体和薄膜界面研究方面, Ries 等^[4]在碳钢上制备了组分突变和组分渐变两种界面的 Ti/TiN 薄膜。在室温环境、乙酸溶液中的腐蚀实验结果表明:组分渐变的 Ti/TiN 薄膜的抗腐蚀性能明显优于组分突变的薄膜。郑斌等^[5]用俄歇电子能谱仪对金刚石界面合金化进行了研究,表明界面 TiC 合金的形成有利于提高金刚石模具的抗磨损性能。

收稿日期:2001-10-08;修回日期:2001-11-12

作者简介:吕学超(1971—),男,四川仁寿人,工程师,在读硕士研究生,金属材料及表面处理专业

可见,界面对薄膜性能的影响是不可忽视的。

本工作根据俄歇电子能谱(AES)分析结果就界面对铀上铝薄膜耐大气腐蚀影响进行研究。

1 实验

1.1 试样制备

铀上铝薄膜制备在 LJ T-0700 型磁控溅射离子镀膜机上完成。铝靶材纯度 99.6%,氩气 99.999%。将 $\phi 18\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的退火态贫铀试样在 1:1 的 HNO_3 溶液中蚀刻 20 min,去掉氧化层。用水砂纸逐级打磨并精抛光成镜面,去离子水冲洗,超声波清洗,冷风吹干。镀膜室本底真空优于 $2 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 。镀膜前,在 1.3 Pa 的 Ar 气氛中溅射清洗 10 min。设计有利于界面原子相互作用的循环 Ar^+ 轰击镀工艺为:在 0.7 Pa 的 Ar 气氛、靶功率为 10 W/cm^2 的条件下镀 5 min,随后,调整参数,在 1.3 Pa Ar 气氛、铀基体负高压 1.8 kV 条件下溅射 3 min。以上步骤循环两次。尔后,保持 Ar 气氛为 0.7 Pa、沉积速率为 30 nm/min 、铀基体偏压为 -300 V,连续镀膜。循环和未循环 Ar^+ 轰击镀的薄膜厚度均控制在约 800 nm。

1.2 AES 分析

铀基和铝薄膜的界面在 PHF-650 型俄歇电子能谱仪上进行分析,分析真空度优于 $2 \times 10^{-7}\text{ Pa}$ 。采用双通道 CMA 能量分析器,能量分辨率优于 0.5%。氩离子枪电压为 4 kV,电子束入射角为 60° ,氩离子枪剥离速率经热氧化 SiO_2 校准为 60 nm/min 。

2 结果和分析

2.1 AES 分析

图 1 示出未循环和循环轰击镀两种工艺下的 Al 薄膜、U 基体原子的 AES 深度剖析谱。与图 1a 相比较,图 1b 所示的 Al 薄膜与 U 基体之间的界面原子的扩散效应相当明显,以 Al 原子向 U 基体内扩散为主,深度大于 400 nm。除了 Al、U 元素外,观察到了元素 O 的存在。

图 2 是循环 Ar^+ 轰击镀样品在不同溅射深度处的 AES 线形谱,溅射深度示于图 1 b 中标识的 A、B、C、D、E 和 F 点。

图 2 中的 A 谱表明:Al 的 LMM 俄歇电子

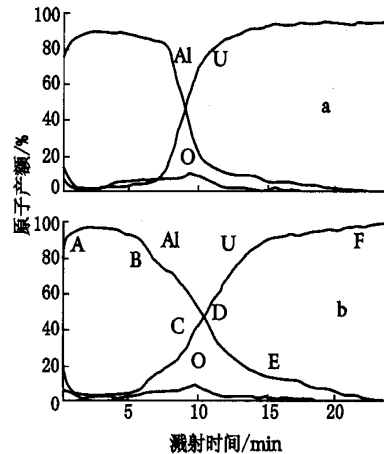


图 1 Al/U 薄膜界面的 AES 深剖面

Fig. 1 The AES depth spectra of Al/U film
a——未循环轰击样;b——循环轰击样

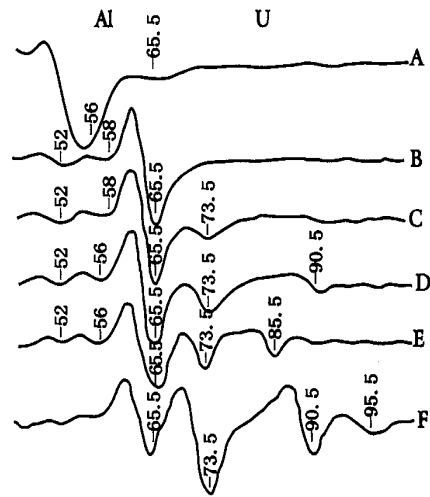


图 2 Al/U 薄膜不同深度处的 AES 线形分析

Fig. 2 The line shapes of Al/U film at different depths
谱中数据单位:eV

特征谱能量是 56 eV,以 Al_2O_3 形式存在^[6]。氩离子溅射一段时间后, Al_2O_3 已基本蚀刻干净,显示出金属态的 Al,它的 LMM 俄歇主峰能量变为 65.5 eV,2 个次峰分别是 58、52 eV (图 2B 谱)。图 1b 中 C 点的俄歇电子能谱表明,Al 的 LMM 俄歇峰(图 2C 谱)与图 2B 谱基本一致,说明 Al 仍以金属态存在,而 U 元素有 4 个俄歇跃迁,它们分别是 $\text{OPV } 73.5\text{ eV}$ 、 $\text{O}_5\text{VV } 85.5\text{ eV}$ 、 $\text{O}_5\text{VV } 90.5\text{ eV}$ 和 $\text{O}_4\text{VV } 95.5\text{ eV}$,但后 3 个峰形不甚明显,表明图 1 b 中 C 溅

射深度处 O 相对百分含量随 U 相对百分含量增加而增加的结果是使部分铀发生了氧化。当氦离子继续溅射至图 1 b 中 D 点处时,得到 50~110 eV 时 Al 和 U 元素各特征跃迁(图 2 中 D 谱)。与图 2 中 C 谱比较,Al 的 3 个俄歇峰的峰肩较尖锐,化学态有所变化,U 元素的 O_5VV 85.5 eV 和 O_4VV 95.5 eV 两峰则已探测不到,但 OPV 73.5 eV 和 O_5VV 90.5 eV 两峰强度之比高于金属 U 和 UO_2 状态。该峰形与参考文献[6]中 UAl_3 相在 50~110 eV 时 U、Al 元素各特征跃迁(图 2 E 谱)很好吻合,表明在此深度处开始生成了 UAl_3 相,随后,从 D 深度到 E 深度段内的溅射谱均表明有 UAl_3 相存在(未循环轰击镀样品无该相生成)。随着继续溅射,O 相对百分含量下降,U 从化合态与金属态共存转变为单一金属态。图 1 b 中 F 深度处的俄歇线形谱表明基本上以 Al、U 金属态共存。

氦离子剥离时观测到的 Al_2O_3 和 UO_2 是在溅射沉积过程中金属与真空室残余氧气发生氧化反应生成的。界面原子的扩散是因对基体施加负高压后获得载能离子对界面的“修饰”作用,即引起界面区的温升效应和被溅射原子的反冲注入效应,促进了 U、Al 原子间的扩散,使界面得以宽化^[7]。同时,U、Al 原子间的扩散及载能离子轰击镀的结果是在界面造成的能量和浓度起伏足以使界面原子发生化学反应^[8],生成 UAl_3 相。结合 AES 的分析,界面的反应式为 $UO_2 + \frac{13}{3}Al \rightarrow \frac{2}{3}Al_2O_3 + UAl_3$ 。

2.2 界面对 Al 薄膜耐腐蚀性能的影响

铀在大气中的腐蚀机理是吸附于表面的 O^{2-} 、 OH^- 通过表面和界面向基体内部扩散的结果^[9]。界面结构将对氧化过程中 O^{2-} 、 OH^- 的扩散产生影响:界面原子的扩散和固溶阻挡离子进入基体;铀基体和铝薄膜界面发生明显扩散,部分界面原子以 Al_2O_3 和 UAl_3 等结合态的形式存在,两者分别是 n 型半导体化合物和金属间化合物。当 O^{2-} 、 OH^- 扩散到铀基时,优先进入 Al_2O_3 晶格空位的 O^{2-} 可阻挡 OH^- 的扩散,因离子进入 UAl_3 化合物的间隙形成饱和势及伴生的缺陷场对 O^{2-} 、 OH^- 的钉扎^[10]

进一步抑制了 O^{2-} 、 OH^- 离子向基体内部扩散,使得铀上铝薄膜耐腐蚀性能的提高成为可能。

3 结论

循环氦离子轰击镀工艺获得的铀基体和铝薄膜的界面发生了扩散效应,界面明显宽化,且发生化学反应,生成了 UAl_3 和 Al_2O_3 相。界面原子的扩散、固溶以及新相的生成可阻挡 O^{2-} 、 OH^- 离子向铀基体内部扩散,从而使铀上铝薄膜抗大气腐蚀性能得到提高。

参考文献:

- [1] Greenwood RC, Ritchie AG, Randles SJ, et al. Preparation, Characteristic and Corrosion Resistance of Uranium Ion-plated With Aluminum[R]. Aldermaston: Atomic Weapons Research Establishment (AWRE), 1983.
- [2] Egert CM. Aluminum Ion Plating for Corrosion Protection of Uranium: DE85-012419 [R]. Tennessee: Oak Ridge Y-12 Plant, 1985.
- [3] Chang F, Levy M, Jackman B. Assessment of Corrosion-resistant Coatings for a Depleted Uranium 0.75 Titanium Alloy[J]. Surf Coat Technol, 1991, 48:31~39.
- [4] Ries LAS, Azambuja DS, Baumvol JR. Corrosion Resistance of Steel Coated With Ti/ TiN Multilayers [J]. Surf Coat Technol, 1997, 89:114~120.
- [5] 郑斌,朱永法,姚文清,等. 金刚石薄膜的表面金属化及与 Ti 薄膜的界面扩散反应的 AES 研究[J]. 材料工程, 1998, 8:16~19.
- [6] Lawrence ED, Macdonald NC, Palmberg FW. Handbook of Auger Electron Spectroscopy [Z]. Minnesota: Physical Electronic Industries, Inc, 1976.
- [7] 汪泓宏,田民波. 离子束表面强化[M]. 北京:机械工业出版社, 1992. 152~164.
- [8] 万立骏,黑祖昆. 磁控溅射铝膜的退火对组织结构转变的影响[J]. 薄膜科学技术, 1990, 4:42~46.
- [9] McGlivray GW, Geeson DA, Greenwood RC. Studies of the Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Uranium by Dry and Moist Air [J]. J Nucl Mater, 1994, 208:81~97.
- [10] 杰罗德. 固体结构[M]. 王佩璇译. 北京:科学出版社, 1998. 165~185.