

Si 和 UO_2 芯块表面 ZrB_2 薄膜的制备和表征

刘朋闯¹, 刘婷婷¹, 庞晓轩¹, 王庆富¹, 张鹏程¹, 王志刚²

(1. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

(2. 中核包头核燃料元件股份有限公司, 内蒙古 包头 014035)

摘要: ZrB_2 薄膜作为可燃中子毒物在反应堆上得以应用。本研究采用磁控溅射的方法在 Si(111)和 UO_2 芯块表面制备了 ZrB_2 薄膜。利用扫描电镜 (SEM) 对薄膜的表面与截面形貌进行了观察, 利用 X 射线衍射 (XRD) 仪、X 射线能谱 (EDS)、X 射线光电子谱 (XPS) 对薄膜的物相及成分进行了表征, 采用热循环以及划痕法对膜层与基体的结合性能进行考核。结果表明, 所制备的薄膜为 ZrB_2 薄膜且膜层较为纯净, 基本只含有 Zr 和 B 2 种元素; ZrB_2 膜层和 UO_2 基体结合性能良好, 膜层生长致密均匀; 膜层破坏的临界载荷约为 455 mN。

关键词: 二硼化锆; 磁控溅射; 薄膜

中图分类号: O484.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)03-0723-04

ZrB_2 具有高熔点、高硬度、导电导热性好、耐腐蚀、捕集中子等特点, 因此在核控制材料、薄膜材料、航空航天材料等领域中得到应用^[1-6]。国内目前正在建设综合性能更好的第 3 代核电站, 一体化可燃毒物 (Integral-Fuel-Burnable-Absorber, IFBA) 将在三代核电站中得到应用^[7]。IFBA 是指在核燃料 UO_2 芯块的圆周表面涂覆一层 ZrB_2 的薄膜, ZrB_2 薄膜中的硼元素是以 ^{10}B 的形式浓缩存在。当这些燃料芯块以组件的形式进入反应堆后, ^{10}B 就可以通过吸收热中子 ($^{10}\text{B}+n\rightarrow^7\text{Li}+^4\text{He}$) 来调节反应堆的反应性, 从而达到提高核燃料利用率, 降低核电成本, 延长核燃料元件更换周期的目的^[7,8]。

ZrB_2 薄膜的制备技术研究涉及了常见的磁控溅射技术、化学气相沉积技术、脉冲激光沉积技术等^[9]。D. J. Li 等人^[10]采用磁控溅射技术制备了 AlN/ ZrB_2 多层镀层, 研究了不同调制周期和比率对镀层微观结构与力学性能的影响。J. R. Shappirio 等人^[11]采用射频二极溅射制备了 ZrB_2 薄膜, 研究了其氧化特性和与铝的相容性。S. Motojima 等人^[12]采用化学气相沉积技术, 利用混合气体 $\text{ZrCl}_4+\text{BCl}_3+\text{H}_2+\text{Ar}$, 在 700~900 °C 范围内在铜基体表面制备了 ZrB_2 镀层。至于在核燃料表面制备 ZrB_2 薄膜, 美国曾开展过相关研制工作, 但是由于技术保密而鲜有报道, 国内尚未查阅到相关文献。鉴于 IFBA 的应用需求, 需要开展在 UO_2 芯块表面制备 ZrB_2 薄膜相关的研究工作, 探索物相纯净且与基体

结合性能良好的 ZrB_2 膜层制备方法。

从制备技术上看, 化学气相沉积技术需要较高的温度, 这会进一步造成硼的损耗, 前驱体也可能导致薄膜杂质含量过高。而脉冲激光沉积技术又不利于大规模生产的实现。相比而言, 磁控溅射方法所制备膜层具有致密、均匀、纯净且与基体结合良好等优点, 而且磁控溅射技术本身又具有工艺可调性好以及容易实现产业化等优点^[13]。因此, 本研究采用磁控溅射方法在 Si 片和 UO_2 芯块表面开展 ZrB_2 薄膜的制备与表征工作。

1 实验

磁控溅射设备为沈阳神鹰机械设备总厂产 LJT-801 磁控溅射离子镀膜机。用丙酮清洗样品表面, 除气后将样品放入真空室并抽真空至 1.0×10^{-3} Pa。然后加热除气并开始镀膜。在镀膜过程中, 靶功率逐渐上升, 功率上升过程中每一功率参数下镀制 10 min, 最后在确定的最大功率下镀制 2 h。根据靶材的溅射特性, 从功率为 170 W 时开始镀, 最大镀膜功率设定为 1125 W, 氩分压为 0.3~0.35 Pa, 靶基距为 70 mm。

采用 SEM 分析膜层的表面以及截面形貌; 采用 XRD、EDS 和 XPS 分析 ZrB_2 膜层的物相和成分组成; 采用热循环实验和划痕实验来检测膜层与基体的结合情况。热循环实验工装主要由真空系统、加热系统和测温系统组成。实验时从 80~600 °C 快速升降温 5 次。

收稿日期: 2014-03-20

作者简介: 刘朋闯, 男, 1986 年生, 硕士, 工程师, 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900, 电话: 0816-3626990, E-mail: liupch09@163.com

真空度约为 1.6×10^{-4} Pa, 升温速率约为 $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。划痕实验采用美国 HYSITRON (海思创) TI-950 型纳米压痕仪。

2 结果与讨论

2.1 ZrB₂ 薄膜的宏观形貌

在 UO₂ 芯块表面进行了 ZrB₂ 薄膜制备实验, UO₂ 芯块表面镀膜前后宏观形貌如图 1 所示。

从图 1 可以看出, UO₂ 芯块表面呈黑色, 镀 ZrB₂ 后, 膜层在圆周表面覆盖完整, 呈现银灰色。从宏观形貌上看, 膜层分布均匀, 在芯块表面完整包覆, 没有出现脱落的情况。

2.2 ZrB₂ 薄膜的微观形貌

Si 基片与 UO₂ 芯块表面 ZrB₂ 膜层的表面形貌如图 2~图 3 所示。由图可以看出, 膜层生长致密, 表面较为平整。

图 4~图 5 为 Si 片和 UO₂ 芯块镀膜后的截面形貌。由图可知, 膜层生长致密, 没有孔隙出现。另外从膜层与基体的界面处可见, 膜层与基体结合紧密。

2.3 物相及成分分析

图 6 是 Si 基片上 ZrB₂ 膜层的 XRD 图谱。可以看出, 除了 Si 基片的衍射峰外, 其余是明显的 ZrB₂ 的衍射峰, 这表明采用磁控溅射方法, 在所选工艺条件下成功获得了 ZrB₂ 膜层。并且除了 ZrB₂ 和 Si 的衍射

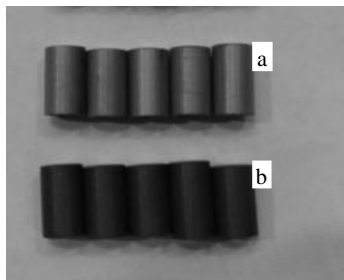


图 1 芯块镀膜后宏观形貌

Fig.1 Photos of the coating UO₂ pellets: (a) pellets after coating and (b) original pellets

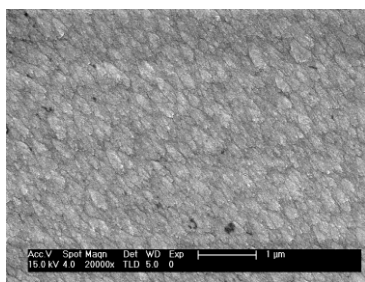


图 2 Si 基片表面 ZrB₂ 膜层表面形貌

Fig.2 SEM image of the surface of the ZrB₂ film on Si substrate

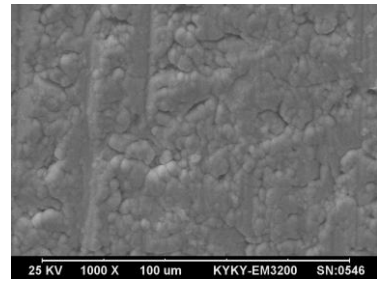


图 3 二氧化铀芯块表面 ZrB₂ 膜层表面形貌

Fig.3 SEM image of the surface of the ZrB₂ film on UO₂ substrate

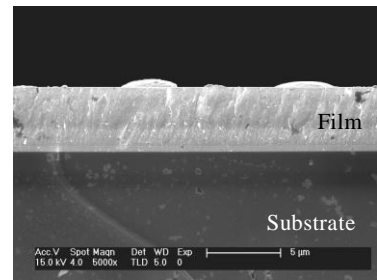


图 4 Si 基片表面 ZrB₂ 膜层截面形貌

Fig.4 SEM image of cross-section of the ZrB₂ films on Si substrate

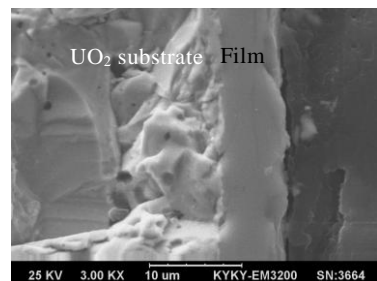


图 5 二氧化铀芯块表面 ZrB₂ 膜层截面形貌

Fig.5 SEM image of cross-section of the ZrB₂ film on UO₂ substrate

峰外并没有发现其它物相, 说明膜层物相较为纯净。同时衍射峰有一定的展宽, 这可能是薄膜的结晶度偏低所致。另外位于 25° 处的 (001) 晶面的衍射峰强度尤为高, 这说明在 $\langle 001 \rangle$ 晶向出现择优生长。

图 7 是靶材和薄膜中 B 的 1s 电子和 Zr 的 3d 电子结合能谱图。从图可看出靶材和薄膜的结合能图谱十分相近, 这说明靶材和薄膜中 B 和 Zr 的化学状态基本一致。薄膜中 B 的 1s 电子结合能为 187.8 eV, 靶材中 B 1s 电子的结合能为 187.7 eV, 较单质态 B 的 189.4 eV 分别向低能端偏移 1.6 和 1.7 eV, 说明 B 处于得电子状态, 显负价。而靶材和膜层中 Zr 的 3d 电子结合

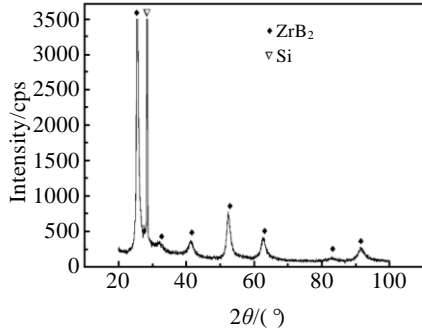


图 6 Si 基片上 ZrB₂ 膜层的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of ZrB₂ film on Si substrate

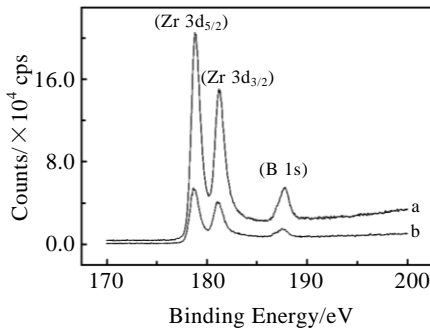


图 7 B 1s 电子和 Zr 3d 电子结合能

Fig.7 Binding energy of B 1s and Zr 3d: (a) in target and (b) in film

能较金属 Zr 偏移不大, Zr 3d_{3/2} 分别为 181.1 和 181.2 eV, Zr 3d_{5/2} 分别为 178.7 和 178.8 eV。所得 Zr 的结合能与 M. Brochu^[1]在文章中提到的 ZrB₂ 的 Zr 3d_{3/2} 和 Zr 3d_{5/2} 结合能分别为 180.9 和 178.6 eV 基本吻合。这是由于 Zr 原子序数较大,核外电子数多,电子结合能偏移不明显所致。结合物相分析结果,这也从另一个角度证明了所制备膜层为 ZrB₂ 薄膜。

图 8 为采用 ZrB₂ 靶材对芯块进行镀膜后的能谱分析结果。由谱图可知,薄膜主要含有 Zr 和 B 2 种元素。定量分析结果表明 Zr 与 B 的原子个数比为 1:2,说明得到了 ZrB₂ 薄膜。

2.4 膜基结合性能

镀膜试样经过 80~600 °C 快速升降温 5 次的热循环冲击后, UO₂ 芯块表面膜层完好无损。样品经打磨抛光后使用 SEM 观察发现膜层与基体紧密结合,并未出现分离的情况(图 9)。

图 10 是对 Si 片表面 ZrB₂ 薄膜在 1000 mN 作用力下的划痕实验结果。由结果可知,法向位移和侧向力在同一时刻出现了一个陡降,这正是由于 ZrB₂ 膜层被划破所致。当膜层破坏的一瞬间,针尖会有一个大角度的降低,同时侧向阻碍也突然变小,这反映在曲线

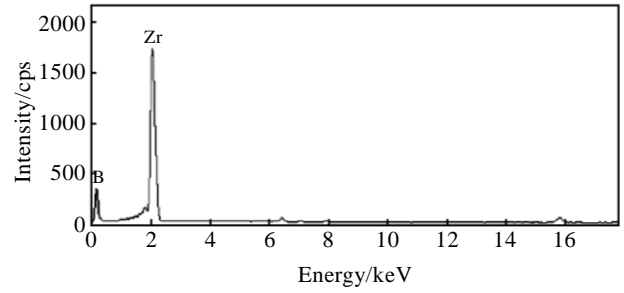


图 8 芯块圆周 ZrB₂ 膜层的 EDS 能谱

Fig.8 EDS spectrum of ZrB₂ film

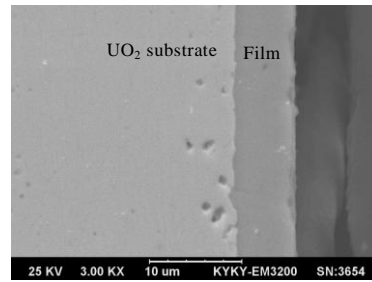


图 9 热循环后样品金相截面图

Fig.9 Photographs of the cross-section of the ZrB₂ film on UO₂ substrate after hot and cold circles

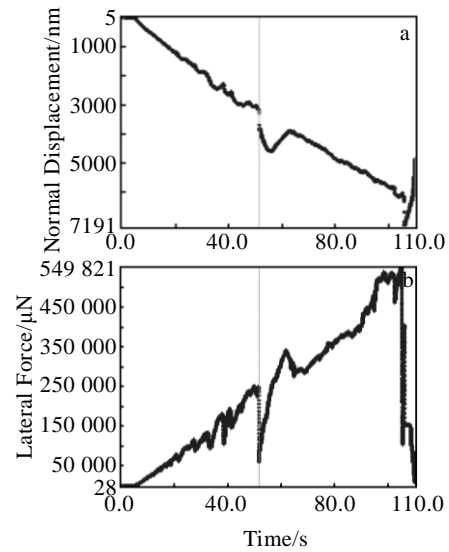


图 10 1000 mN 作用力下划痕实验结果

Fig.10 Results of scratches experiment under 1000 mN: (a) variation curve of normal displacement with time and (b) variation curve of lateral force with time

上就是法向位移和侧向力的陡降。此时所对应的法向力为 455.6 mN, 也就是临界载荷。

图 11 给出了划痕实验后样品的表面形貌。由图可见,随着载荷的增加,样品表面划痕逐渐变宽变深,当到达一临界载荷时,样品表面的 ZrB₂ 膜层发生崩

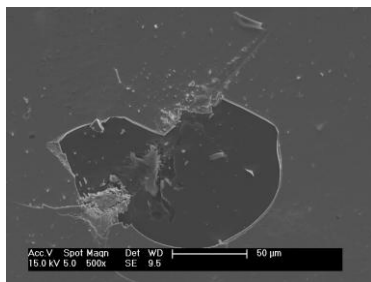


图 11 划痕实验后样品表面形貌

Fig.11 SEM image of the surface of the sample after scratches experiment

落, 呈现一种脆性断裂的方式, 有近似圆形的膜层发生脱离而露出基底。

3 结 论

1) 采用磁控溅射的方法在 UO_2 芯块表面制备 ZrB_2 薄膜是可行的。

2) 在所选工艺条件下, 所得 ZrB_2 膜层致密、均匀、物相纯净且与基体紧密贴合。

3) 膜基结合性能良好, 能够经受从 80~600 °C 快速升降温 5 次的热循环冲击。

4) 膜层破坏所需临界载荷约为 455 mN。

参考文献 References

- [1] Brochu M, Gauntt B D, Boyer L *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2009, 29(8): 1493
 [2] Guo S Q, Kagawa Y, Nishimura T. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2009, 29(4): 787

- [3] Lü Zhicui(吕志翠), Jiang Dongliang(江东亮), Zhang Jingxian(张景贤) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2011(3): 244
 [4] Wang Mingfu(王明福), Wang Changan(汪长安), Zhang Qinghong(张幸红). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(s1): 544
 [5] Zhu S M, Fahrenholtz W G, Hilmas G E *et al.* *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*[J], 2007, 459(1-2): 167
 [6] Yan Zhenyu(严振宇), Xu Qiang(徐 强), Zhu Shizhen(朱时珍) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(s1): 623
 [7] Li Wentan(李文焱). *Introduction to Nuclear Materials*(核材料导论)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 227
 [8] Huang Jinhua(黄锦华), Xing Hui(邢 辉), Cheng Pingdong(程平东). *Atomic Energy Science and Technology* (原子能科学技术)[J], 1998, 32(1): 90
 [9] Li Chunwei(李春伟), Tian Xiubo(田修波), Liu Tianwei(刘天伟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2013, 42(1): 109
 [10] Li D J, Wang H, Kang Y B *et al.* *Vacuum*[J], 2009, 83(12): 1411
 [11] Shappirio J R, Finnegan J J, Lux R A *et al.* *Thin Solid Films* [J], 1984, 119(1): 23
 [12] Motojima S, Funahashi K, Kurosawa K. *Thin Solid Films*[J], 1990,189(1): 73
 [13] Wang Junzhe(王俊哲). *The Preparation of Cerium-Doped TiO_2 Films by Magnetron Sputtering and Research on Photocatalytic Ability*(磁控溅射法制备掺铈 TiO_2 薄膜及其光催化性能的研究)[D]. Xi'an: Northwest University, 2011

Preparation and Characterization of ZrB_2 Thin Films Deposited on Si and UO_2 Fuel Element

Liu Pengchuang¹, Liu Tingting¹, Pang Xiaoxuan¹, Wang Qingfu¹, Zhang Pengcheng¹, Wang Zhigang²

(1. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(2. China Baotou Nuclear Fuel Corporation, Baotou 014035, China)

Abstract: ZrB_2 thin films are used as neutron burnable absorbers of nuclear reactor. In this paper, ZrB_2 thin films were prepared on surfaces of Si(111) and UO_2 fuel elements by magnetron sputtering. The microstructures of films were observed with scanning electron microscope (SEM). The phase constituents and compositions of ZrB_2 films were analyzed by X-ray diffraction (XRD), X-ray energy dispersion spectroscopy (EDS) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). This paper has focused its efforts on the adherence quality through thermal shock and nano scratch tests. Results show that films with dense growth deposited on Si(111) and UO_2 substrates are uniform and well adhered to the substrates. The films are consisted of pure ZrB_2 , and only Zr and B elements are detected. The critical load of films is about 455 mN.

Key words: zirconium diboride; magnetron sputtering; thin films