

# 纳米铝涂层制备及其对沉积态铀薄膜的防护性能研究

易泰民, 王红莲, 邢丕峰, 郑凤成, 杨蒙生, 高莎莎, 柯 博, 赵利平

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

**摘 要:** 为探索沉积态铀 (DU) 薄膜更有效的防护层新材料与更薄的防护层制备技术, 开展了纳米 Al 涂层的磁控溅射制备技术研究, 制备了 Al 与 DU 单层、Al/DU/Al 三层薄膜样品, 并开展了纳米 Al 防护层 Al/DU/Al 样品大气环境下 72 h 的抗氧化性能研究。利用扫描电镜 (SEM) 观察样品表面形貌, X 射线光电子能谱仪 (XPS) 测量样品元素组成与价态变化, X 射线衍射 (XRD) 测量样品物相组成与变化。结果表明: 厚度大于 10 nm 即可生成连续的 Al 涂层, Al 涂层晶粒随着厚度增加呈现长大的趋势; 30 nm 厚 Al 防护涂层有效阻止了 DU 薄膜大气环境的氧化; 72 h 内, DU 层 O 含量没有发现明显的变化。

**关键词:** Al 涂层; DU 薄膜; 抗氧化性能

**中图分类号:** TG146.2<sup>+1</sup>

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)08-2163-06

铀 (U) 材料是一种重要的战略材料, 其极端高温高压下的物态方程等基本参数对能源与国防都十分重要<sup>[1,2]</sup>。现阶段, 激光冲击波压缩是实验室获得材料 TPa 以上压力范围的唯一手段<sup>[3-5]</sup>。由于激光能量的限制, 试验样品必须是微纳尺度的薄膜样品, 厚度介于几微米到十几微米之间, 精度纳米级, 平面尺寸毫米级<sup>[5-7]</sup>。磁控溅射沉积是该类微细靶型精密制备的技术手段之一<sup>[7]</sup>。另一方面, 在激光驱动的惯性约束聚变 (ICF) 研究中, 纯 Au 是使用最多的黑腔材料, 但纯 Au 黑腔产生的 X 光辐射场具有较强的 M 带 X 光发射, M 带 X 光能量较高, 能够在冲击波抵达之前穿透靶丸表层预热靶丸燃料, 从而显著降低内爆过程的流体力学效率。因此, 寻求 M 带份额更低的黑腔材料是 ICF 物理与材料研究的重要方向。DU 的原子序数比 Au 高, 理论上其 X 光的转换效率更大; 同时 DU 元素的 M 带发射位于相比 Au 更高的能量区域, 理论上硬 X 光的占比更小<sup>[8]</sup>。然而, DU 化学性质活泼, 其薄膜在制备完成后的抗氧化技术非常关键。国际上报道采用 Au 涂层作为 DU 薄膜及靶的防护层, 但由于 Au 和 DU 界面相容性差且 Au 防护层致密性差, 导致 Au、DU 界面容易分离, Au 防护层的厚度必须大于 500 nm 才能满足防护性能要求<sup>[9-11]</sup>。过厚的防护层严重影响了相关实验精度, 同样也降低了其作为 ICF 黑腔的优异性能, 因此, 更有效防护层新材料与更薄的防护层制

备技术成为 ICF 研究探索的重要方向<sup>[9,12]</sup>。

在 U 材料传统应用领域中, 表面镀稳定材料防护层是一种行之有效的防止块材铀部件氧化的手段, 其中 Al 是最有效的防护层材料之一, 主要原因在于 Al 与 U 材料具有良好的界面相容性, 界面易形成金属间化合物, 具有较好的界面结合力与较低的界面应力, 同时 Al 表面形成致密氧化物层<sup>[13-15]</sup>。这些应用研究主要集中在铀块体部件上几微米甚至几十微米厚度 Al 防护层的制备及其在长时间下 (数年甚至数十年) 的防护性能考核; 近几年, 国内开展了 DU/Au 多层膜、Al/DU/Al “三明治” 薄膜的磁控溅射制备技术以及沉积态 Au/DU、Al/Du 的界面行为研究<sup>[16,17]</sup>。而本研究侧重于纳米 Al 涂层的磁控溅射制备技术及其对微米厚度沉积态 DU 层在大气环境下短时间 (72 h) 的抗氧化性能研究。

## 1 实 验

采用超高真空磁控溅射镀膜系统制备 Al 与 DU 单层、Al/DU/Al “三明治” 薄膜样品。样品制备如图 1 所示, 利用对置的溅射阴极, 通过旋转基底, 实现 Al/DU/Al “三明治” 薄膜的制备。为降低制备过程中引入的 O 等杂质元素, 靶材选用精炼 DU 材料, O、C 含量均低于 50  $\mu\text{g/g}$ , 镀前经过研磨、酸蚀去除表面氧化物等杂质; Al 靶材纯度 >99.99%; 工作气体为超高

收稿日期: 2016-08-17

作者简介: 易泰民, 男, 1982 年生, 硕士, 副研究员, 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900, 电话: 0816-2486442, E-mail: yidaimin@163.com

纯 Ar 气,纯度>99.9999%,O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 含量均低于 20 μg/kg,气路为超净全金属密封管路。基底为单晶 Si (100) 片,镀前采用离子束清洗,去除 Si 基底表面污染。溅射室背底真空优于 6.0×10<sup>-5</sup> Pa。

采用 XPS 测定薄膜元素组成及其化学价态,XRD 测量物相组成,SEM 测量薄膜表面形貌,原子力显微镜 (AFM) 与台阶仪测定薄膜厚度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 Al 涂层制备

Al 靶材溅射功率为 40 W,工作气压 0.7 Pa,沉积不同时长,获得涂层厚度与镀膜时间的关系曲线,涂层厚度采用台阶仪测量,结果如图 2 所示。Al 涂层厚度随沉积时间呈线性增长,拟合得出其生长速率为 0.028 nm/s。根据生长速率计算,制备目标厚度分别为 5, 10, 30, 50, 100 nm 厚的纳米 Al 涂层,涂层厚度采用 AFM 测量,典型的测量结果如图 3 所示,厚度值通过计算台阶高度差获得。采用高分辨 SEM 观测涂层表面形貌,结果如图 4 所示。Al 涂层为典型的岛状生长模式,厚度为 5 nm 时,涂层由细小晶粒联合的岛状组成,岛之间并不连续;厚度为 10 nm 时,岛之间变得连续,涂层由连续的细小晶粒组成;而后随着厚度增加,涂层晶粒长大,形状更加规则,表明涂层结晶良好,颗粒之间致密。为进一步确定薄膜的微结构,采用 PHILIPS X Pert Pro MPD 型衍射仪 XRD 小角掠入射衍射 (Cu Kα 靶, X 射线波长 0.154 nm, 入射角 1°, 步长 0.03°) 对膜层进行物相测量,结果如图 5 所示。厚度小于 10 nm 时, XRD 衍射强度弱,检测不到 Al 衍射峰;厚度为 30 nm 时,出现了 Al (111)峰;随厚度增加, Al 峰增强,厚度 100 nm 时,出现了明显的 Al (200) 峰,与 Al 标准衍射谱对比,衍射强度  $I_{Al(111)}:I_{Al(200)}$ 比值明

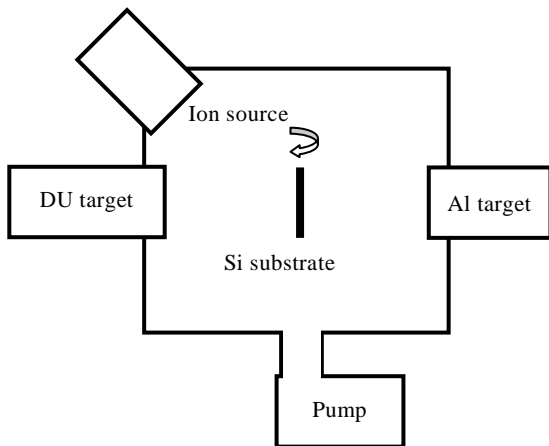


图 1 样品制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of sample preparation

显大于标准谱,表明涂层 (111) 面优先生长。对 XRD 图谱进行拟合 (拟合曲线如图 6 所示), 得到 Al (111) 面衍射峰的峰位与半高宽, 结果如表 1 所示: 半高宽值随厚度增加而减小, 表明涂层晶粒在 Al (111) 面随厚度增加而长大, 与表面形貌测试结果相符。

### 2.2 纳米 Al 防护层对沉积态 DU 薄膜的防护性能研究

为了研究表面纳米 Al 防护涂层对沉积态 DU 薄膜的大气抗氧化性能, 制备了裸露的 DU 层和带防护层的 Al/DU/Al “三明治”薄膜 2 组样品:DU 层厚度均为 1 μm (制备工艺参见文献[18]), Al/DU/Al 样品上、下表面 Al 防护层厚度 30 nm, 基底为 Si 片。2 组样品暴露在相同的大气环境下 (相对湿度 30%、温度 22 °C) 72 h 后, 采用 XRD 与 XPS 测量样品物相与元素组成并进行对比。

图 7 为 2 组样品暴露大气 72 h 后的 XRD 图谱。在暴露大气 0 h 时, 2 组样品衍射峰全部为 DU 衍射峰, 表明暴露大气 0 h 时 DU 为金属态, Al/DU/Al 样品 Al 涂层过薄, 仅在 38.4°附近出现了 Al (111) 衍射峰。暴露大气 72 h 后, 裸 DU 镀层样品同时出现了 UO<sub>2</sub>、DU 衍射峰, 其中 UO<sub>2</sub> 衍射峰明显展宽, 符合后期氧化特征, 同时 U (110) 面衍射峰消失; 而 Al/DU/Al 样品衍射峰与 0 h 时没有区别, 仍为金属态 DU 衍射峰。

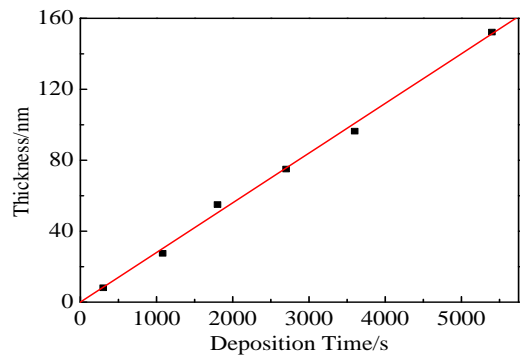


图 2 Al 涂层生长速率拟合

Fig.2 Growth rate fitting of Al coatings

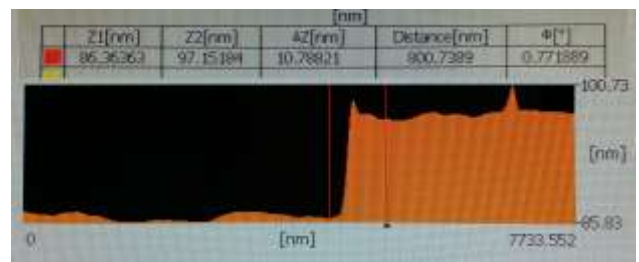


图 3 原子力显微镜测量纳米 Al 涂层厚度图片

Fig.3 AFM image of nano-Al coating

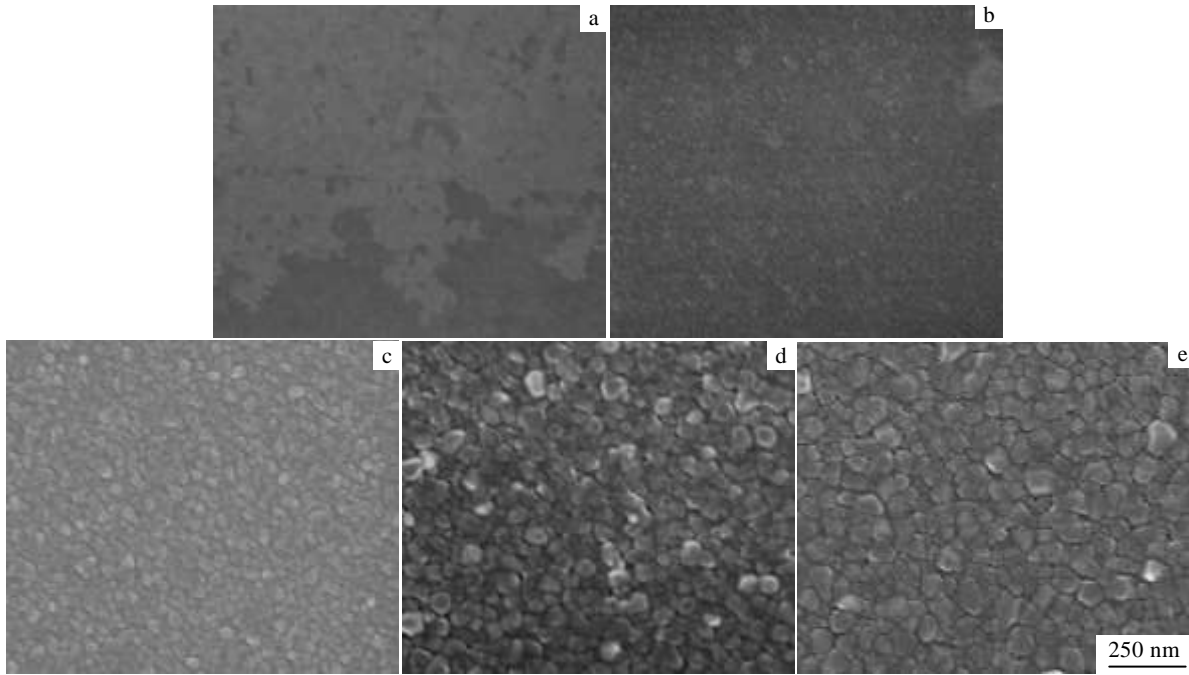


图 4 不同厚度 Al 涂层表面形貌 SEM 照片

Fig.4 SEM images of Al coatings with different thickness: (a) 5 nm, (b) 10 nm, (c) 30 nm, (d) 50 nm, and (e) 100 nm

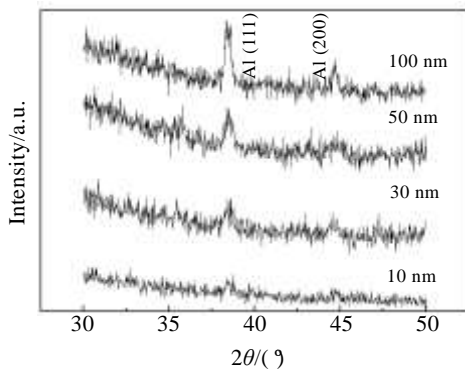


图 5 不同厚度 Al 涂层 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of Al coatings with different thickness

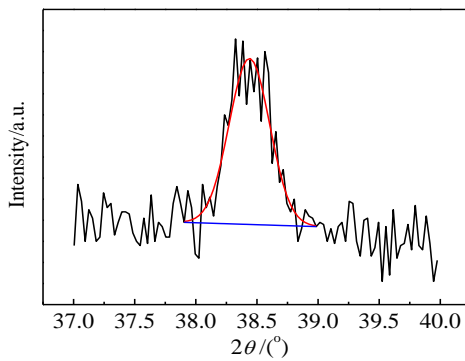


图 6 Al 涂层 XRD 图谱峰位拟合

Fig.6 XRD peak fitting of Al coatings

表 1 不同厚度 Al 涂层 Al (111) 面衍射峰的峰位与半高宽

Table 1 XRD peak position and FWHM of Al (111) of Al coatings with different thickness

Al coating thickness/nm	Peak position/(°)	FWHM/(°)
30	38.473	0.502
50	38.453	0.459
100	38.439	0.389

图 8 为 2 组样品暴露大气 72 h 后采用  $Ar^+$  离子深度刻蚀 XPS 测量 U 4f 电子结合能图谱。裸露 DU 样品初始表明在 380.1、391.0 eV 两处出现 U 4f<sub>7/2</sub> 电子结合能峰位，397.6 eV 位置出现 U 4f<sub>5/2</sub> 的卫星峰，与主峰相差 6.6 eV；刻蚀 30 s 后，U 4f 结合能峰向高能端移动了 0.9 eV，分别为 381.0、391.9 eV，在 398.8 eV 位置出现 U 4f<sub>5/2</sub> 卫星峰，与主峰相差 6.9 eV，同时在 377.0 eV 出现金属 DU 特征峰。随着刻蚀的进行，金属 DU 特征峰逐渐加强，390 s 后，DU 氧化物特征峰消失。铀的不同氧化状态具有不同的 U 4f 电子结合能，非化学计量比的  $UO_{2-x}$  U 4f 电子结合能峰位随氧原子数的微小变化而发生偏移<sup>[19]</sup>，故利用 XPS 谱中的特征峰信息协同卫星峰的信息能够在多种氧化态并存的情况下判定氧化物中 DU 的价态。由于大气/氧化物界面氧浓度高，易在表面发生氧吸附、解离生成 O<sup>-</sup>、O<sup>2-</sup> 离子，并可能进入晶格形成间隙 O，从而生成 P 型

UO<sub>2+x</sub> 半导体, 间隙 O 将使 UO<sub>2</sub> 费米能级向靠近价带的方向偏移, 导致 U 4f 特征峰相比与 UO<sub>2</sub> 的结合能向低结合能端偏移, 由此可判断, 裸 DU 镀层初始表面主要以含间隙 O 的 UO<sub>2+x</sub> 形式存在, 但 UO<sub>2+x</sub> 很薄, 溅射 30 s 后, 样品为 UO<sub>2</sub> 和少量金属态共存, 溅射 390 s 后, 氧化物消失, 转为金属态 DU。Al/DU/Al 样品在 Ar<sup>+</sup> 离子刻蚀小于 150 s 时, 没有出现 U 4f 电子结合能峰, 此时为表面 Al 涂层, 刻蚀时间超过 270 s 后, 在 377.0 eV 出现金属态 U 4f 结合能峰。图 9 为 2 组样品暴露大气 72 h 后原子组成随刻蚀时间(深度)的变化, 裸露 DU 层样品表层 O:U 原子比近似为 2, 随着刻蚀进行, O 含量降低, 直至金属态 DU, 根据刻蚀速率估算氧化层厚度约为 50 nm。Al/DU/Al 样品 DU 层中 O 含量较稳定, 在 2 at% 至 5 at% 之间震荡, 平均含量低于 5 at%。XRD 与 XPS 测试结果表明 30 nm Al 防护层在 72 h 内有效防止了 DU 层氧化。

### 2.3 O 的引入途径

DU 是化学性质极活泼的金属, 易与环境中的 O 元素结合, 形成不同价态的氧化物, 破坏其组织结构,

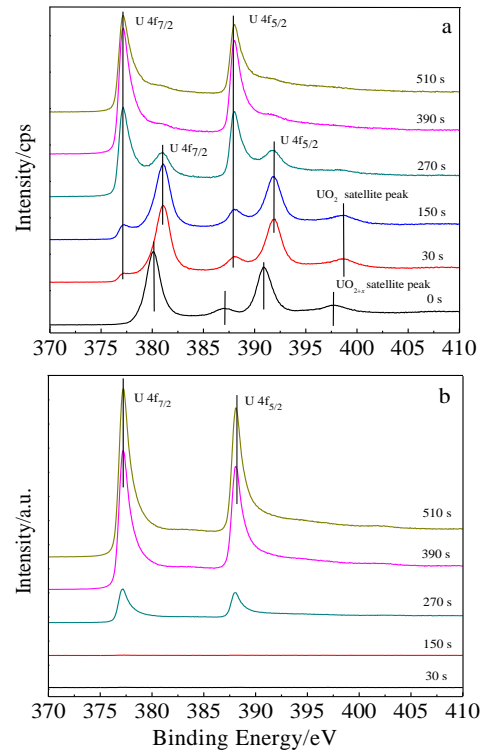


图 8 裸 DU 层和 Al/DU/Al 暴露大气 72 h 后 U 4f 的 XPS 图谱  
Fig.8 U 4f spectra of DU (a) and Al/DU/Al (b) samples exposed for 72 h

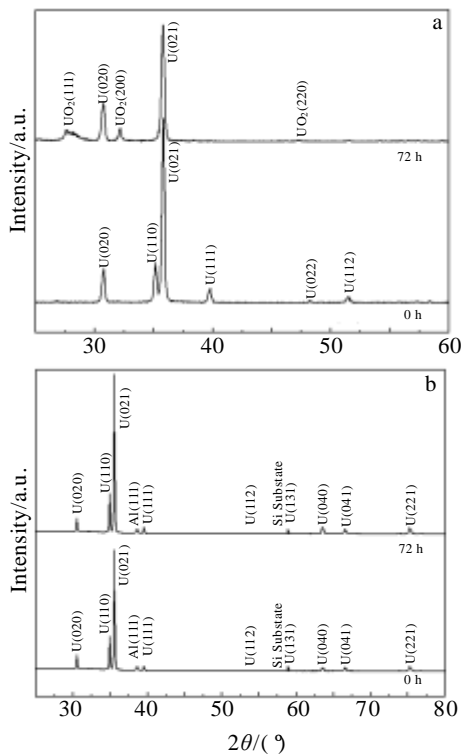


图 7 裸 DU 层和 Al (30 nm)/DU/Al (30 nm) 暴露大气 0 和 72 h 后 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of DU (a) and Al/DU/Al (b) samples exposed for 0 and 72 h

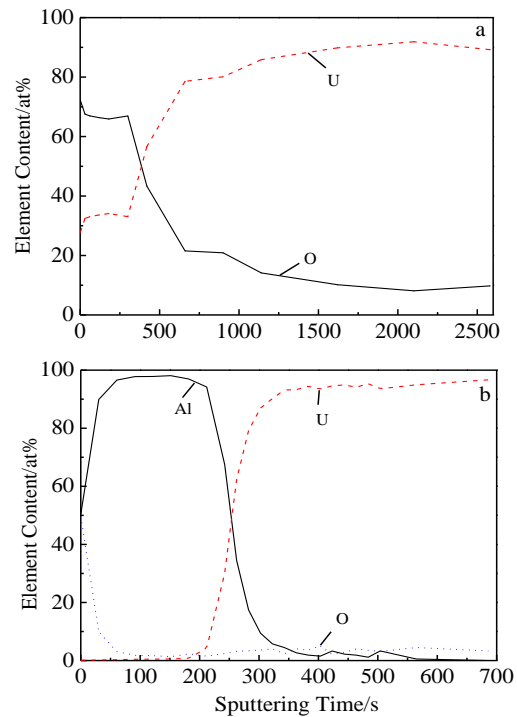


图 9 裸 DU 层和 Al/DU/Al 暴露大气 72 h 后元素含量随溅射时间的变化

Fig.9 Elements content variations of DU (a) and Al/DU/Al (b) samples exposed for 72 h with different sputtering time

影响其物理化学性能, NIF 对 DU 黑腔 O 的最大容许量为 5 at%。O 的来源主要有 2 条途径: 镀制过程与储存过程。采用深度刻蚀的 XPS 窄区扫描分析样品 O 含量及其化学价态, 讨论 O 的引入途径。图 10 为 2 组样品暴露大气 72 h 后 O 1s 的 XPS 窄区扫描图。由图 10a 可见, 在裸露 DU 层表层, O 1s 由 2 个组峰较好拟合, 分别为大强度 531.2 eV 与弱强度 532.8 eV, 其中 532.8 eV 代表金属间隙的 O<sup>-</sup>, 该组峰随着刻蚀深度而减弱, 531.2 eV 代表为 UO<sub>2</sub>, 组峰随刻蚀深度而减弱。在氧化层与金属层的界面处, O 1s 峰向低能端移动至 530.6 eV, 原因是过量 U 引起的 O 1s 结合能偏移。样品表面氧化态为 UO<sub>2</sub>, 存在一定量的金属间隙 O<sup>-</sup>, 界面由金属 U 与 UO<sub>2</sub> 混合组成。结合 U 4f 特征峰分析, 表明 DU 大气环境氧化首先生成 UO<sub>2</sub>, 然后解离生成 O<sup>-</sup>、O<sup>2-</sup> 离子进入表面 UO<sub>2</sub> 晶格形成 P 型的 UO<sub>2+x</sub>。由图 10b 可见, 在 Al 涂层表面, O 1s 由 2 个组峰较好拟合, 分别为弱强度 531.3 eV 与大强度 532.8 eV, 其中 532.8 eV 为间隙或吸附态 O, 531.3 eV 代表 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 随着刻蚀进行, 纳米 Al 涂层中 O 1s 532.8 eV 组峰迅速消失, 531.3 eV 峰变弱, 表明 Al 层中微量的 O 以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形式存在; 在 DU 层中, 微弱的 O 1s 信号峰出

现 530.6 eV, 且峰强在界面处与 DU 基材层中没有变化, O 含量稳定, 表明 O 主要来源于镀制过程并与铀结合形成铀的氧化物, 而储存过程没有引入可以测量到的 O。

### 3 结 论

1) 磁控溅射制备纳米 Al 涂层厚度大于 10 nm 生成连续薄膜, Al 涂层 (111) 面择优生长明显, 薄膜晶粒尺寸随厚度增加出现增长趋势。

2) 30 nm 厚的 Al 防护层有效防止了沉积态 DU 薄膜在暴露大气 72 h 内的氧化, DU 的 O 含量仍保持低于 5 at% 水平, 样品 O 来源于镀制过程, 微量的 O 以 UO<sub>2</sub> 形式与金属 U 混合存在。

3) 裸露 DU 层暴露大气 72 h 后, 氧化层厚度约为 50 nm, 表面氧化态为 UO<sub>2+x</sub>, 存在一定量的金属间隙 O, 界面处为金属 U 与 UO<sub>2</sub> 混合组成。DU 镀层大气环境下氧化主要产物为 UO<sub>2</sub>, 表面进一步氧化为 UO<sub>2+x</sub>。

#### 参考文献 References

- [1] Dewaele A, Bouchet J, Occelli F *et al. Phys Rev B*[J], 2013, 88(13): 134 202
- [2] Gathers G R, Shaner J W, Young D A. *Phys Rev Lett*[J], 1974, 33(2): 70
- [3] Batani D, Balducci A, Beretta D *et al. Phys Rev B*[J], 2000, 61(14): 9287
- [4] Takamatsu K, Ozaki N, Tanaka K A *et al. Phys Rev E*[J], 2003, 67(5): 056 406
- [5] Cauble R, Perry T S, Bach D R *et al. Phys Rev Lett*[J], 1998, 80(6): 1248
- [6] Rothman S D, Evans A M, Eagleton R T *et al. Int J Impact Eng*[J], 1999, 23(1): 803
- [7] Rothman S D, Evans A M, Horsfield C J *et al. Phys Plasmas*[J], 2002, 9(5): 1721
- [8] Schein J, Jones O, Rosen M *et al. Phys Rev Lett*[J], 2007, 98(17): 175 003
- [9] Wilkens H L, Nikroo A, Wall D R *et al. Phys Plasmas*[J], 2007, 14(5): 056 310
- [10] Wilkens H L, Gunther J, Mauldin M P *et al. Fusion Sci Technol* [J], 2006, 49(4): 846
- [11] Blobaum K, Stadermann M, Fair J *et al. 20th Target Fabrication Meeting*[C]. New Mexico, USA: American Nuclear Society, 2012: 20
- [12] Jones O S, Schein J, Rosen M D *et al. Phys Plasmas*[J], 2007, 14(5): 056 311

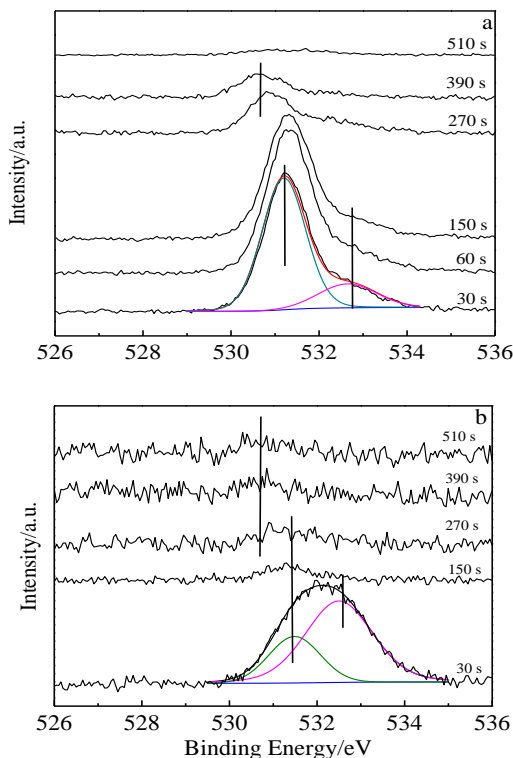


图 10 裸 DU 层和 Al/DU/Al 暴露大气 72 h 后 O 1s XPS 图谱

Fig.10 O 1s spectra of DU (a) and Al/DU/Al (b) samples exposed for 72 h

- [13] Weirick L J. *Sandia Laboratory Report SLL-73-5024*[R]. Livermore, California: Sandia National Laboratories, 1974
- [14] Chang F C, Levy M, Jackman B. *Surf Coat Techn*[J], 1991, 48(1): 31
- [15] Lv Xuechao(吕学超), Xian Xiaobin(鲜晓斌), Wang Xiaolin(汪小琳) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2003, 23(5): 299
- [16] Yi Taimin(易泰民), Xing Pifeng(邢丕峰), Du Kai(杜凯) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2012, 61(8): 088 103
- [17] Yi Taimin(易泰民), Xing Pifeng(邢丕峰), Zheng Fengcheng(郑凤成) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2013, 62(10): 108 101
- [18] Yi Taimin(易泰民), Xing Pifeng(邢丕峰), Tang Yongjian(唐永建) *et al. Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2010, 44(7): 869
- [19] Senanayake S D, Idriss H. *Surf Sci*[J], 2004, 563(1-3): 135

## Preparation and Oxidation Resistance of Nano-Al Coatings on Deposited Uranium Film

Yi Taimin, Wang Honglian, Xing Pifeng, Zheng Fengcheng, Yang Mengsheng, Gao Shasha, Ke Bo, Zhao Liping  
(China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** In order to explore more effective and thinner protective coatings preparation for uranium laser targets, nano-Al coatings prepared by magnetron sputtering were researched. Single-layer of Al and DU and Al/DU/Al “sandwich” film samples were prepared, and the oxidation resistance of nano-Al coatings Al/DU/Al samples under atmosphere environment was investigated. The surface topography of these samples was characterized by SEM, atomic concentration and its change was measured by XPS, and phase composition was analyzed by XRD. Results show that Al coating becomes continuous when its thickness exceeds 10 nm. Grain size of Al coatings increases with thickness increasing. Al protective coating with 30 nm in thickness effectively prevents DU layer from oxidation, and no obvious increase of DU layer’s oxygen content in atmosphere environment is found within 72 h.

**Key words:** Al coatings; depleted uranium film; oxidation resistance

---

Corresponding author: Zhao Liping, Master, Research Assistant, Research Centre of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, P. R. China, Tel: 0086-816-2493893, E-mail: snowzlp@163.com