

沉积态铀薄膜表面氧化的X射线光电子能谱

杨蒙生 易泰民 郑凤成 唐永建 张林 杜凯 李宁 赵利平 柯博 邢丕峰

Surface oxidation of as-deposit uranium film characterized by X-ray photoelectron spectroscopy

Yang Meng-Sheng Yi Tai-Min Zheng Feng-Cheng Tang Yong-Jian Zhang Lin Du Kai Li Ning
Zhao Li-Ping Ke Bo Xing Pi-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 027301 (2018) DOI: 10.7498/aps.20172055

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.20172055>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I2>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

电荷生成层中引入超薄金属Ag层对串联有机发光二极管性能的提升

Enhancement of tandem organic light-emitting diode performance by inserting an ultra-thin Ag layer in charge generation layer

物理学报.2017, 66(1): 017302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.017302>

纳米TiO₂颗粒/亚微米球多层结构薄膜内电荷传输性能研究

Characteristics of charge transport in nano-sized TiO₂ particles/submicron spheres multilayer thin-film electrode

物理学报.2015, 64(1): 017301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017301>

使用PTB7作为阳极修饰层提高有机发光二极管的性能

Enhanced performance of organic light-emitting diodes by using PTB7 as anode modification layer

物理学报.2014, 63(2): 027301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.027301>

具有新型双空穴注入层的有机发光二极管

A novel organic light-emitting diode by utilizing double hole injection layer

物理学报.2013, 62(8): 087302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.087302>

InAs/GaSb量子阱的能带结构及光吸收

Band structure and optical absorption in InAs/GaSb quantum well

物理学报.2012, 61(21): 217303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.217303>

沉积态铀薄膜表面氧化的X射线光电子能谱*

杨蒙生 易泰民 郑凤成 唐永建 张林 杜凯 李宁 赵利平
柯博 邢丕峰†

(中国工程物理研究院, 激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2017年9月17日收到; 2017年10月15日收到修改稿)

含铀(U)薄膜在激光惯性约束聚变的实验研究中有重要的用途. 研究其在不同气氛下的氧化性能可以为微靶制备、储存及物理实验提供关键的实验数据. 通过超高真空磁控溅射技术制备了纯U薄膜及金-铀(Au-U)复合平面膜, 将其在大气、高纯氩(Ar)气及超高真空度环境中暴露一段时间后, 利用X射线光电子能谱仪结合 Ar^+ 束深度剖析技术考察U层中氧(O)元素分布及价态, 分析氧化产物及机理. 结果显示, 初始状态的U薄膜中未检测到O的存在. Au-U复合薄膜中的微观缺陷减弱了Au防护层的屏蔽效果, 使其在3周左右时间内严重氧化, 产物为U表面致密的氧化膜及缺陷周围的点状腐蚀物, 主要成分均为二氧化铀(UO_2). 在高纯Ar气中纯U薄膜仅暴露6 h后表面即被严重氧化, 生成厚度不均匀的 UO_2 . 在超高真空度环境下保存12 h后, 纯U薄膜表面也发生明显氧化, 生成厚度不足1 nm的 UO_2 . Ar^+ 束对铀氧化物的刻蚀会因择优溅射效应而使 UO_2 被还原成非化学计量的 UO_{2-x} , 但这种效应受O含量的影响.

关键词: 沉积态, 铀薄膜, 氧化, X射线光电子能谱

PACS: 73.21.Ac, 73.61.At, 81.40.Np, 81.65.-b

DOI: 10.7498/aps.67.20172055

1 引言

贫铀(DU)薄膜是惯性约束核聚变(ICF)研究中重要的目标材料, 掌握其激光-X射线转换性能对于实现ICF的研究目标具有基础性意义. 而这些性质需要经过大量的激光驱动物理实验才能得到准确的认识和验证^[1,2]. 以DU薄膜为核心元件的ICF微靶是开展上述实验的物质基础. 但金属U材料化学性质极为活泼, 易与氧气(O_2)、水蒸气($\text{H}_2\text{O}(\text{v})$)、二氧化碳(CO_2)等氧化性气体发生反应, 生成 UO_{2+x} , UO_2 , UO_{2-x} 等氧化产物^[3-5]. 在ICF微靶中U薄膜厚度通常仅为数微米, 其表面的初始氧化会使薄膜成分发生明显改变, 并严重影响物理实验结果的准确性. 因此, 研究不同环境下U薄膜的氧化特性对于改进微靶制备及储存方法, 提高相关实验的准确性具有重要的应用价值.

国内外对块体U材料在不同气氛下的初始氧

化行为进行了大量研究. McLean等^[6]研究了一氧化碳(CO), CO_2 气氛中U的表面氧化, 发现样品表层为铀氧化物, 亚表层为气体解离吸附并扩散后形成的碳化物. Ritchie^[7]测定了 $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ 与 O_2 气氛中U的表面氧化速率, 结果显示 $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ 在U表面发生化学解离吸附, 生成 UO_2 或超化学计量的 UO_{2+x} , 但当有 O_2 同时存在时, U与 $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ 的反应速率减缓. 汪小琳等^[8]研究了金属U在 CO 气氛下的表面反应, 发现 CO 气氛可以抑制U表面的进一步氧化. 陆雷等^[9]研究了不同温度下U与 O_2 的初始反应, 所获得的氧化层由梯度分布的 UO_2 构成. 沉积态U薄膜的密度比块体材料更低, 其内部缺陷(晶界、位错等)也比普通块材密集. 这些因素导致沉积态薄膜更容易被氧化, 其氧化过程与产物也可能与块体U材料存在差异. 在美国国家点火装置(NIF)项目中, 作为含U黑腔产品的质检环节, 通过俄歇电子能谱仪检测含U黑腔薄膜中的氧含

* 国家自然科学基金(批准号: 51702303)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fascist000@aliyun.com

量变化. 但主要是针对大气环境下的柱面多层薄膜, 且所得结果仅包括氧含量的深度分布, 对于氧化产物的具体成分、价态等信息并未提及^[10]. 除此之外, 鲜见沉积态U薄膜氧化性能的文献报道. 对U薄膜中氧化产物的全面表征不仅可以为含U薄膜微靶的优化建立实验支撑, 而且能为相关物理实验提供有价值的初始数据^[11]. 本文主要利用X射线光电子能谱(XPS)分析结合Ar⁺束深度剖析技术来研究微靶生产及储存中保护性气氛下沉积态U薄膜的表面氧化. 分析样品中的氧化产物及其分布特点, 掌握其氧化性质与机理, 进而为含U薄膜微靶的制备、储存及表征技术的发展提供实验依据.

2 实验方法

实验分为样品制备、环境实验(将样品在大气环境、高纯Ar气及超高真空环境暴露不同时间)及XPS成分检测(考察O, U, Au元素分布及价态)三个部分.

2.1 样品制备

样品分为两类, 一类为纯U薄膜, 主要用于保护性气氛下的环境实验; 另一类为表面有数百纳米厚Au保护层的U薄膜(Au-U复合薄膜), 用于考察沉积所得U薄膜的初始状态及大气暴露实验. 其中, 直接在单晶硅(111)基片上镀制厚度大于1 μm的U薄膜即可制得纯U薄膜. 单晶硅基片送入超高真空磁控溅射镀膜机之前先用超声方法进行清洗, 清洗液依次为去离子水、无水乙醇及丙酮, 清洗完毕后用高纯Ar气吹干. 镀膜前, 真空室背底真空度抽至10⁻⁶ Pa, 用辅助离子源对硅基片进行离子清洗, 去除表面杂质及氧化物, 完成后方可开始镀膜. Au-U复合薄膜样品还需在纯U薄膜表面再沉积一层450 nm厚的Au保护层.

2.2 环境实验

Au-U复合薄膜从镀膜机真空室内取出后即送入X射线光电子能谱仪中进行测试, 分析U层的初始状态. 另一样品则在大气环境中暴露一段时间后再用光学显微镜及扫描电子显微镜(SEM)观测表面形貌, 通过XPS检测成分. 纯U薄膜样品取出后立即放入高纯Ar气(纯度为99.9999%)环境中, 放置6 h后送入X射线光电子能谱仪中进行检测. 在

X射线光电子能谱仪中, 用Ar⁺束将Au-U复合薄膜零时样刻蚀至U层中部, 反复扫描确认无Au或其他杂质后关闭离子源, 保持仪器分析室内为真空(10⁻⁸ Pa), 样品放置12 h后再进行XPS测试.

2.3 成分检测

采用X射线光电子能谱仪测试样品中U, O等元素的价态及含量, 利用Ar⁺束溅射方法刻蚀样品, 通过循环刻蚀—采谱方式进行深度剖析. XPS测试条件为: Al靶K_α射线作为X射线源, 焦斑直径为500 μm, 发射电压为15 kV, 靶功率为150 W, 能量扫描步长为1 eV(全谱扫描)和0.1 eV(单元素窄能量扫描). 通过聚焦离子枪获得Ar⁺束, 其离子能量为3 keV, 束流为1.8 μA, 由计算机控制离子束以光栅扫描方式在样品表面进行扫描溅射, 扫描范围为2 mm × 2 mm. 对每个样品进行表面及深度剖析, 深度剖析过程中每溅射30—50 s后采集一次全谱及单元素谱, 获得相应位置的元素含量及价态信息.

3 实验结果

3.1 U薄膜初始样品中的成分及价态

Au-U复合薄膜初始样品经过一段时间的Ar⁺溅射后去除Au保护层, 进入U层后在不同的溅射时间(深度)均未检测到O元素的特征信号(图1(a)). 同一深度采集的U 4f峰(图1(b))在高能量侧出现明显拖尾, 使其峰形不对称, 峰位则为377.2 eV(U 4f_{7/2})和388.1 eV(U 4f_{5/2}), 与清洁的金属U表面4f峰位一致^[12,13]. 因此, 可以认为在U薄膜沉积过程中带入的O杂质含量低于XPS的检测下限.

3.2 节瘤缺陷诱导的Au-U复合膜大气氧化

节瘤缺陷是薄膜沉积过程中常见的一类微观缺陷, 由内部种子及包裹在外的膜层组成, 其典型外观为微米量级的球冠状突起^[14,15]. Au-U复合膜中, 部分样品表面出现了密集的节瘤缺陷, 当暴露于大气环境中时, 这类样品(以下简称节瘤薄膜样品)的表面形貌及化学成分在较短时间内发生了明显变化, 表现出特殊的表面氧化性质. 图2(a)为暴露22 d后光学显微镜下的表面形貌, 可见其表面

变得凹凸不平, 出现了大量的泡状突起. 图 2(b) 为 SEM 下节瘤缺陷的形貌细节. 可见节瘤原有的球冠状轮廓被破坏, 出现多个微米尺度的小鼓包, 使

得球冠边缘向四周扩张. 而在节瘤顶部中央位置存在尺寸为微米量级的微孔, 这表明 Au 防护层已被严重破坏.

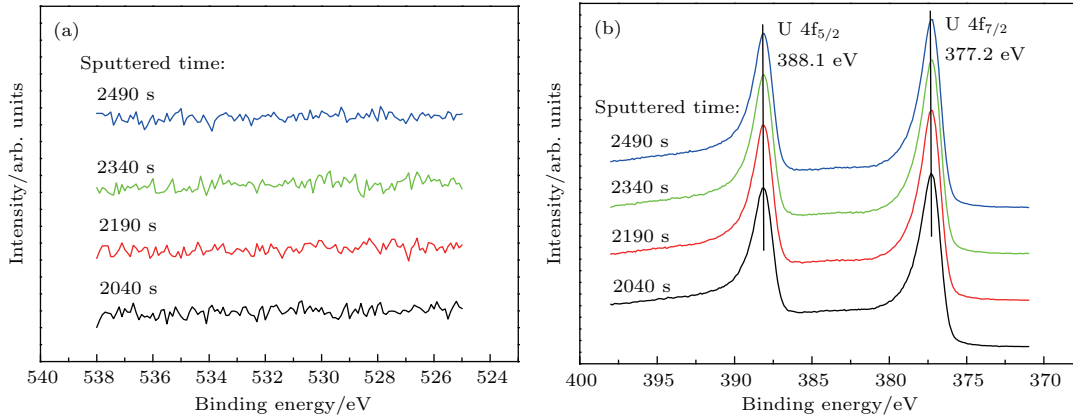


图 1 原料样品 U 层中不同深度的 XPS 谱图 (a) O 1s 峰; (b) U 4f 峰

Fig. 1. XPS profiles of the initial U sample at different depths: (a) O 1s; (b) U 4f.

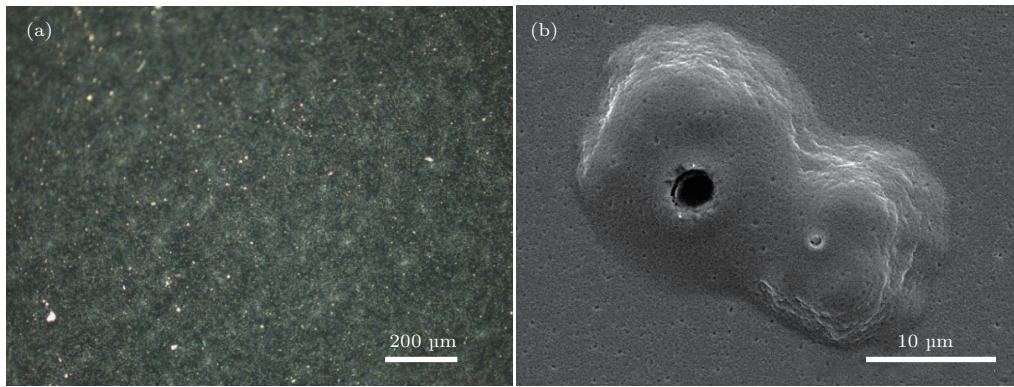


图 2 在大气中暴露 22 d 后的节瘤薄膜表面形貌 (a) 光学显微镜图像 (100 ×); (b) SEM 图像

Fig. 2. Surface morphology of nodules exposed in atmosphere for 22 days: (a) Optical microscopic image (100 ×); (b) SEM image.

图 3 为样品中各元素含量的深度分布. 在 Au 层与 U 层的界面处, O 含量出现了突变, 其峰值含量超过 60% (原子百分比, 下同), 而此时 Au 含量基本降为 0, 这说明 O 含量峰值正好位于 Au/U 界面上. 结合前述形貌特点可以确定 Au 层已多处破损, 并且在 Au/U 层界面发生了大范围脱层, 导致暴露的 U 层表面被严重氧化. 随着刻蚀深度的增加, O 含量迅速降低, 达到一定深度后, 其下降速度又明显放缓, 这说明 U 层中的氧化物在深度方向上可以分为两个区域, 各自有不同的分布特征. 在 Au/U 界面附近, O 含量高并且有陡峭的分布梯度, 这说明有一层较薄的致密氧化膜 (区域一). 在其之下, O 含量显著降低, 但具有相对平滑的梯度及更深的

分布 (区域二).

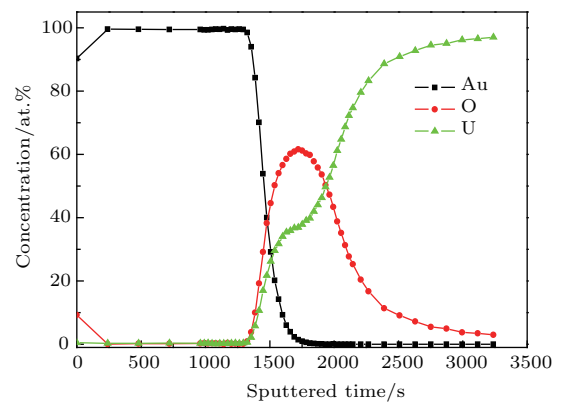


图 3 在大气中暴露 22 d 后节瘤样品中的元素深度分布
Fig. 3. XPS depth profiles of main elements in the nodular sample exposed in atmosphere for 22 days.

3.3 高纯 Ar 气中纯 U 薄膜的表面氧化

图 4(a) 为暴露于高纯 Ar 气中 (Ar 气纯度 99.9999%, 暴露时间 6 h) 纯 U 薄膜表面及溅射 30 s 后的 O 1s 窄能量扫描谱. 可见表面存在很强的 O 1s 峰. 经过分峰拟合后发现, O 1s 谱图包含两种组分. 其中, 峰位在 530.6 eV 的组分为主要部分, 其峰形对称, 半峰全宽为 1.4 eV, 这与 UO_2 中的 O 1s 谱峰特征相符. 同时还存在另一含量较少的组分, 其峰值位于 532.2 eV 处, 半峰全宽为 2.2 eV, 这是表面化学吸附的 O 杂质的贡献. 图 4(b) 为在样品表面获取的 U 4f 谱. 可见 U 4f_{5/2} 和 U 4f_{7/2} 峰位

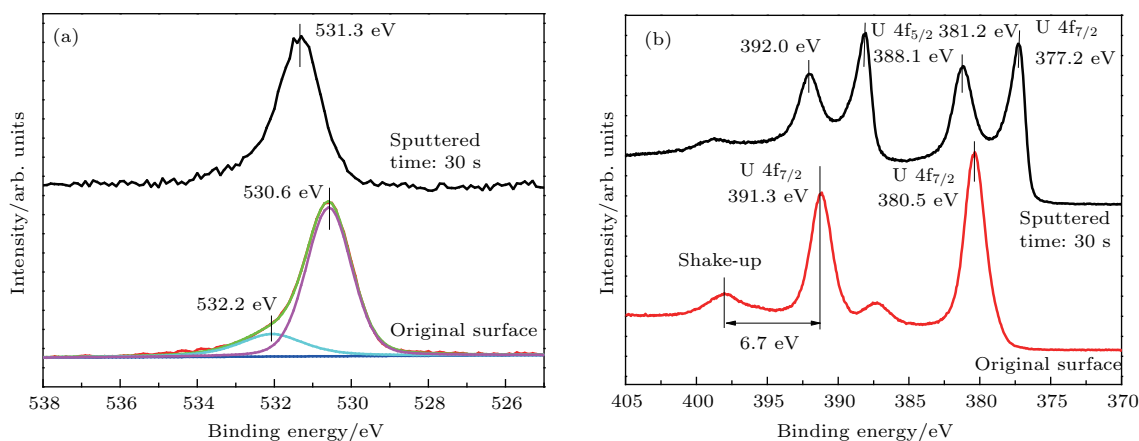


图 4 高纯 Ar 气中暴露 6 h 后纯 U 薄膜表面的 XPS 谱图 (a) O 1s 峰; (b) U 4f 峰

Fig. 4. XPS profiles of the uranium film exposed to argon for 6 h at different depths: (a) O 1s; (b) U 4f.

3.4 超高真空度环境下纯 U 薄膜的表面氧化

图 5 为超高真空度环境 (真空度为 10^{-8} Pa) 下放置 12 h 后纯 U 薄膜样品不同深度的 O 1s (图 5(a)) 及 U 4f (图 5(b)) 窄能量扫描谱. 图中, 下方曲线为样品表面采集到的谱图, 上方曲线为 Ar⁺ 束溅射 15 s 后采集到的谱图. 可见, 样品表面的 O 1s 谱与高纯 Ar 气环境中暴露 6 h 后样品表面的谱图非常相似, 仍由表面化学吸附 O 及 UO_2 两种成分组成, 且后者为主要成分. 但表面 U 4f 峰则有较大区别, 出现了明显的分化. 其中, 位于高能端 (391.3 和 380.5 eV) 的峰位置与前述样品一致, 即为 UO_2 中的氧化峰. 而位于低能端的峰, 其位置与金属态的 U 4f 峰位相符, 说明在 XPS 的信息深度范围内探测到了金属 U. 氧化峰与金属峰的强度差别不大, 因此可知在超高真空度环境下, 纯 U 薄膜表面氧化程度明显低于高纯 Ar 气氛中. 经过 15 s

分别位于 391.3 和 380.5 eV 处, 距 U 4f_{5/2} 峰高能端 6.7 eV 处有一激振伴峰, 这些特征与文献报道的 UO_2 中的 U 4f 峰一致 [6]. 同时, 未发现有金属 U 4f 峰. 这说明在惰性气体气氛中 (纯度 99.9999% 的高纯 Ar 气) 数小时即可使纯 U 薄膜表面完全氧化, 产物为化学计量的 UO_2 . 根据文献报道, XPS 测试中对 UO_2 的信息深度不超过 2.6 nm [16]. 由此可以推断, 样品中表面 UO_2 层厚度已超过 2.6 nm. 溅射 30 s 后发现, O 1s 峰及 U 4f 氧化峰位置均向高能端移动, 同时在 U 4f 谱上出现了金属峰, 说明已出现金属 U.

的 Ar⁺ 溅射后, U 4f 氧化峰已完全消失, 而金属态 U 4f 峰强度则显著增大. 与此同时, O 1s 峰强度也基本减弱至仪器的背底水平. 从中可以看出, 此时露出的应是清洁的金属 U 表面. 这说明样品的表面氧化膜非常薄, 厚度明显小于高纯 Ar 气中暴露 6 h 的样品. 在 XPS 测试中, 近表层原子的光电子仍有可能穿过样品表面被探测器检测到. 在此过程中会因表层原子的阻挡而发生强度衰减. 因此, 可以根据 Ar⁺ 溅射前后 U 金属峰的强度变化计算样品表面氧化膜的平均厚度, 计算公式为 [17]

$$\frac{I_{m_O_2}}{I_{m_clean}} = \exp\left(\frac{-d}{\lambda \cos \gamma}\right), \quad (1)$$

式中 $I_{m_O_2}$ 为样品表面被氧化后金属 U 峰的强度, I_{m_clean} 为清洁样品表面金属 U 峰的强度; d 为氧化膜厚度; λ 为光电子的平均自由程; γ 为光电子飞离角. 由 (1) 式计算可得, 氧化膜平均厚度约为 0.48 nm. 由于 O 离子半径为 0.14 nm, 因此可以认为 U 薄膜表面仅 1—2 层原子被氧化.

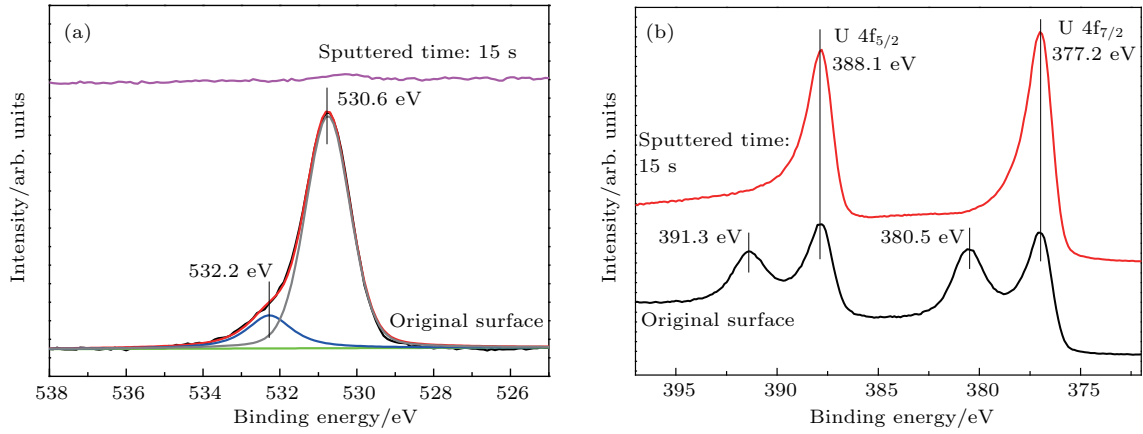


图5 超高真空度环境下纯U薄膜不同深度的XPS谱图 (a) O 1s 峰; (b) U 4f 峰

Fig. 5. XPS profiles of the uranium film stored in vacuum at different depths: (a) O 1s; (b) U 4f.

4 讨论

4.1 节瘤薄膜样品的大气氧化机理与产物分布

图6(a)所示为Ar⁺溅射后显露出的节瘤种子形貌,可见种子尺寸为1 μm左右,在其周围数微米范围内存在深褐色斑点.在薄膜沉积过程中,种子的阴影效应使其周围的镀层组织结构疏松,易形成微孔、毛细管等缺陷^[18].大气环境下,氧化性气体可以通过这些通道直接进入U层,与U材料发生反应.由于种子尺寸微小,其阴影效应所影响的区域仅在周围数微米范围内.其余区域的U膜仍保持

正常生长,具有相对致密的结构,使O不容易渗透.因此,在U层内部铀氧化物表现为种子核周围的点状分布.经Ar⁺溅射后,在光学显微镜下即显现为深褐色斑块围绕的凸点,这对应着图3中O分布的第二个区域.同时,由于Au/U界面结合力弱,U氧化所产生的晶格膨胀也会使缺陷附近的Au/U界面上生成微裂纹,这些裂纹进一步扩展即在节瘤表面生成图2(b)所示的小鼓包,并逐渐发展成大范围脱层,从而使U层表面暴露于大气环境下,最终生成一层致密的氧化膜.这种氧化膜的厚度增长速度主要是由氧离子在其中的扩散速率控制的,因此增长较慢,厚度较小.

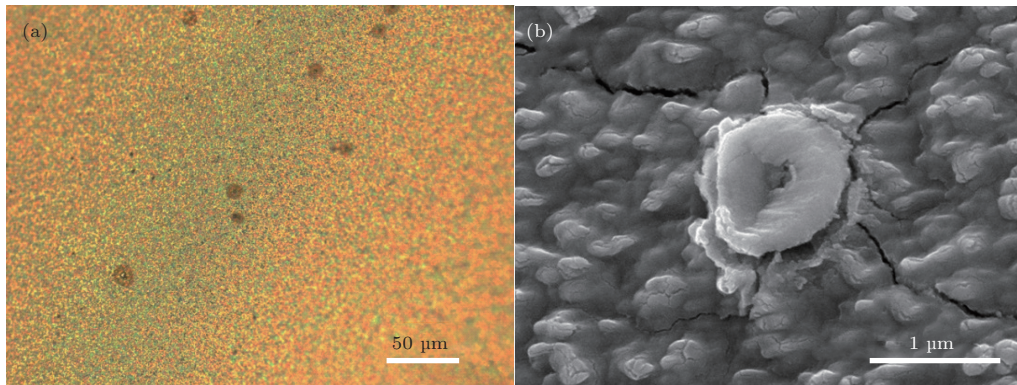


图6 节瘤缺陷中种子核的形貌 (a) 光学显微镜图像(500 ×); (b) SEM 图像

Fig. 6. Morphology of seeds in the nodules: (a) Optical microscopic image (500 ×); (b) SEM image.

图7—图9为不同溅射深度上O 1s, U 4f窄能量扫描谱.其中,图7为Au/U界面上刚检测到O及U时的特征峰.两者同时出现,且峰位分别为530.6 eV(O 1s), 391.3 eV(U 4f_{5/2})及380.5 eV(U 4f_{7/2}),峰位与UO₂的特征峰一致.未检测到金属

U及其他价态的U化合物,说明氧化膜表层为化学计量的UO₂.随着溅射的深入,O,U特征峰均不断增强,且峰位向高能量端移动,峰宽增大,如图8所示.分峰拟合后发现,O 1s峰中包括两种组分,UO₂及UO_{2-x},如图9所示,其中UO_{2-x}的强

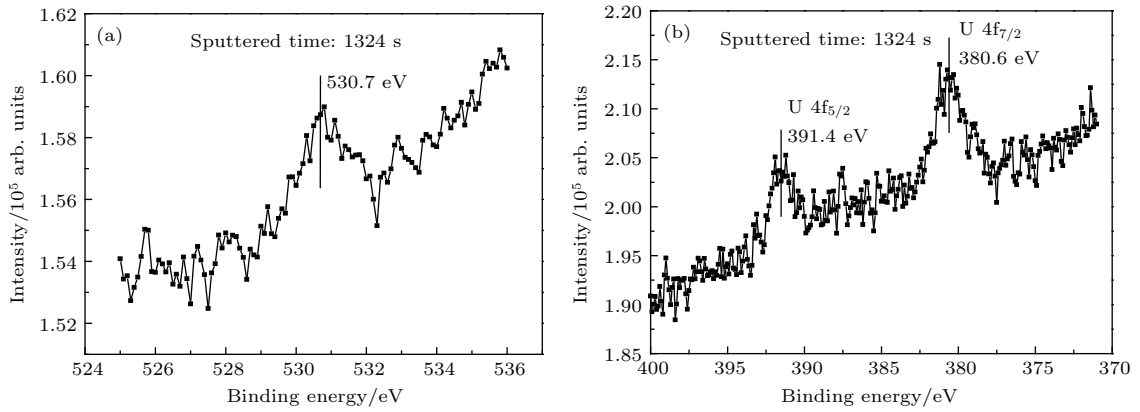


图7 Au/U层界面处的XPS谱图 (a) O 1s峰; (b) U 4f峰

Fig. 7. XPS profiles of the Au-U interface exposed in atmosphere for 22 days: (a) O 1s; (b) U 4f.

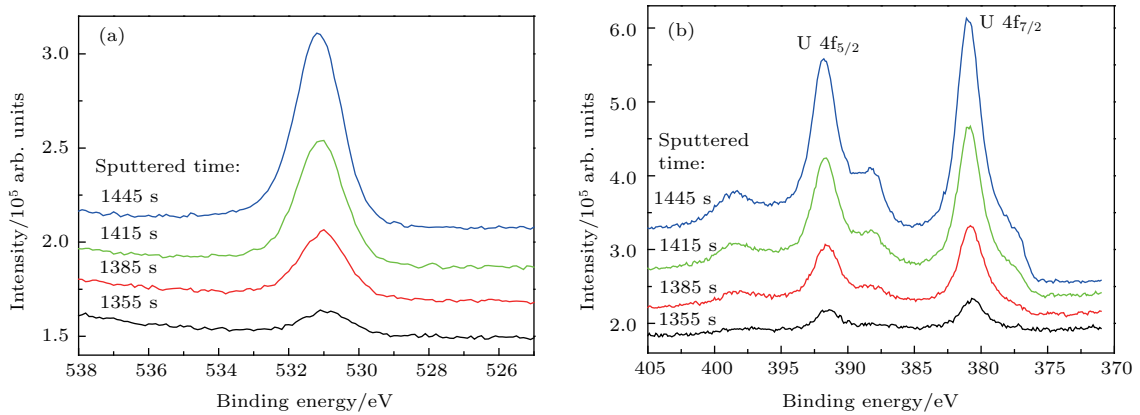


图8 Au/U层界面不同深度的XPS谱图 (a) O 1s峰; (b) U 4f峰

Fig. 8. XPS profiles of the Au-U interface at different depths: (a) O 1s; (b) U 4f.

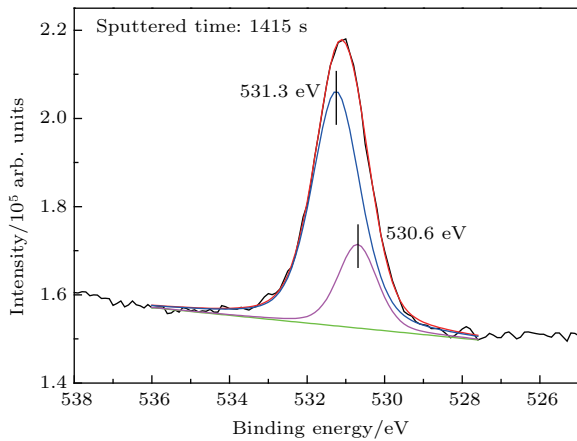


图9 Ar⁺ 溅射 1415 s后 O 1s谱峰拟合结果

Fig. 9. Peak fitting of O 1s spectra for the Au-U multilayer film sputtered for 1415 s.

度随着O含量的增加持续增大,使得峰位移动.至O含量峰值附近时,O 1s峰形基本对称,峰位处于531.3 eV处.而U 4f氧化峰则分别位于392.0 eV(U 4f_{5/2})和381.2 eV(U 4f_{7/2})处,激振伴峰与U 4f_{5/2}峰之间的距离仍为6.7 eV.这些特征与文献报道的

Ar⁺束溅射生成的UO_{2-x}完全符合,说明此时主要成分为UO_{2-x}[19-21].O含量达到峰值后,随着溅射深度的增加又表现出快速下降的趋势.这一过程中,O 1s及U 4f峰位同时从UO_{2-x}中的谱峰高能端向接近UO₂的谱峰低能端偏移,说明其中的UO₂份额增加,UO_{2-x}份额减少.因此,通过XPS深度剖析检测到U层表面氧化膜,可知最表层为UO₂,其下为UO₂与UO_{2-x}的混合物,并且样品中O含量越高,氧化物中UO_{2-x}的相对含量越高.

根据Allen等[22]的研究,氧化性气氛中块体金属U的表面氧化层成分从外至内依次为UO_{2+x},UO₂和UO_{2-x}.这主要是由氧在铀氧化物中扩散形成的浓度梯度造成的.样品中,氧化物最表层并未检测到UO_{2+x},这可能是样品暴露大气时间较短,表面未充分吸附O₂所致.内层的UO_{2-x}含量则呈现以O含量峰值位置为中心的中间高、两边低的梯度分布.由于初始样品的U层中O含量低于XPS检测下限,这种分布不可能是O的正常扩散所造成的,只能归因于Ar⁺束对O的择优溅射效应.

图 10 为 O 分布区域二的 O 1s 及 U 4f 谱峰, 可见 O 1s 峰强度逐渐减弱, 但峰位始终保持在 530.6 eV 处, 说明这一区域内产物均为 UO_2 . 与此同时, U 4f 谱峰与金属态 U 4f 峰相同, 未检测到氧化峰. 这是因为氧化物数量太少而被金属峰的拖尾所掩盖.

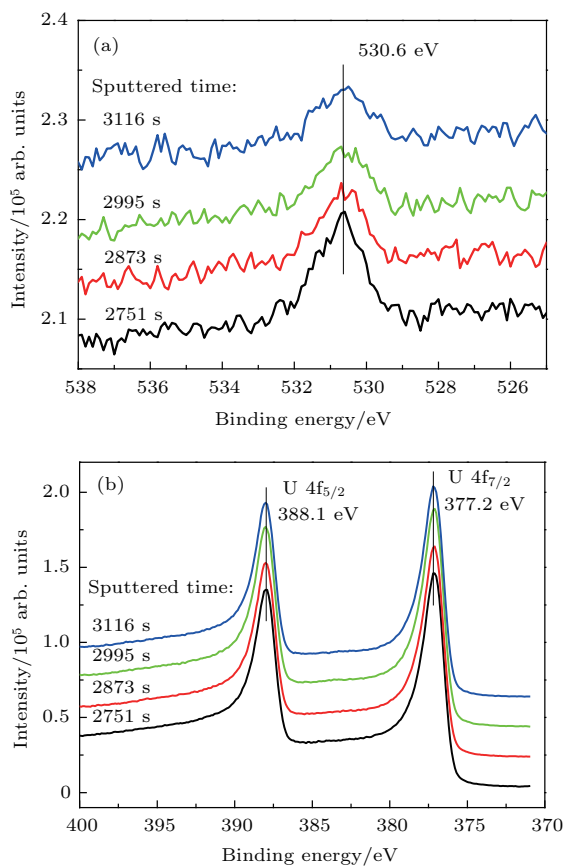


图 10 U 层中区域二不同深度的 XPS 谱图 (a) O 1s 峰; (b) U 4f 峰
Fig. 10. XPS profiles of the second zone of Au-U multilayer film at different depths: (a) O 1s; (b) U 4f.

4.2 纯 U 薄膜在高纯 Ar 气中的氧化产物

图 11 为纯 U 薄膜样品 (高纯 Ar 气中暴露 6 h) 溅射 30 s 后采集到的 O 1s 和 U 4f 谱峰. O 1s 峰形基本对称, 峰位位于 531.3 eV 处. U 4f 谱图中出现了较强的金属 U 4f 峰, 并且氧化峰位置也向高能端移动至 392.0 eV (U 4f_{5/2}) 和 381.2 eV (U 4f_{7/2}) 处, 激振伴峰与 U 4f_{5/2} 峰之间的距离仍保持为 6.7 eV. 这说明经过 30 s 的 Ar⁺ 溅射, 不仅出现了 UO_{2-x} , 而且显露出金属 U 层. 随着 Ar⁺ 的继续溅射, U 4f 氧化峰及 O 1s 峰逐渐减弱. O 1s 峰位又向低能端移动, 同时其峰宽变窄 (图 12 (a)). 这一过程中, 金属 U 峰持续增强, 峰位保持稳定. 这种氧化峰与金

属峰在一段时间内同时存在的情况说明表面氧化层厚度并不均匀. 样品在制备过程中, Si 基片温度保持在 25 °C 左右. 这一条件下, U 薄膜组织为垂直于基片的柱状晶粒, 其晶界连接样品与基片表面. 由于晶界上缺陷密集, 为扩散的快速通道, 因此, 在样品表面解离后的 O²⁻ 容易沿晶界扩散进入 U 内层, 而 O²⁻ 在 U 材料晶格中的扩散速度远低于晶界, 经一段时间后即会形成不均匀的氧化物分布.

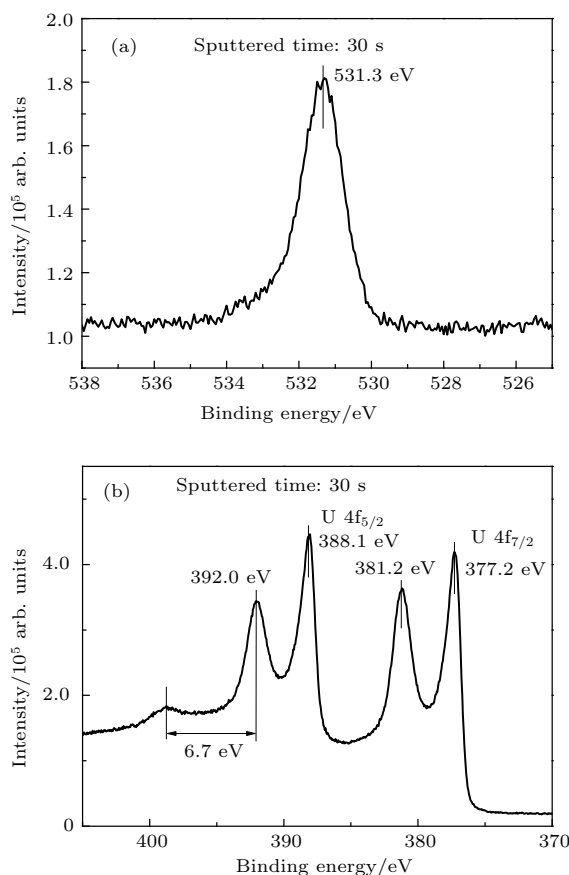


图 11 Ar⁺ 溅射 30 s 后的 XPS 谱图 (a) O 1s 峰; (b) U 4f 峰
Fig. 11. XPS profiles of the uranium film exposed to argon sputtered for 30 s: (a) O 1s; (b) U 4f.

对 O 1s 峰进行分峰拟合后发现 U 薄膜由两种组分构成, 即峰位为 531.3 eV 的 UO_{2-x} 及峰位为 530.6 eV 的 UO_2 (图 12 (b)). 在溅射过程中, 随着金属 U 份额的持续增加, 铀氧化物含量呈减少趋势. 其中, UO_2 的相对比例又不断增大, UO_{2-x} 比例下降. 至 240 s 以后, O 1s 峰完全符合 UO_2 中的 O²⁻ 谱峰特征, 再未发现由 UO_{2-x} 导致的峰位移及展宽. 此时, U 4f 峰完全由金属峰构成, 未检测到氧化峰. 根据上述数据, XPS 检测到的 U 薄膜表面氧

化层从外至内依次为 UO_2 , UO_{2-x} , UO_2 , 直至金属 U. 实验样品中, 并未在最内层 UO_2 与金属 U 之间观测到 UO_{2-x} 的信号. 由于 U 薄膜基体内 O 含量低于 XPS 检测下限, 两层 UO_2 之间的 UO_{2-x} 只可能是 Ar^+ 对 UO_2 择优溅射造成的.

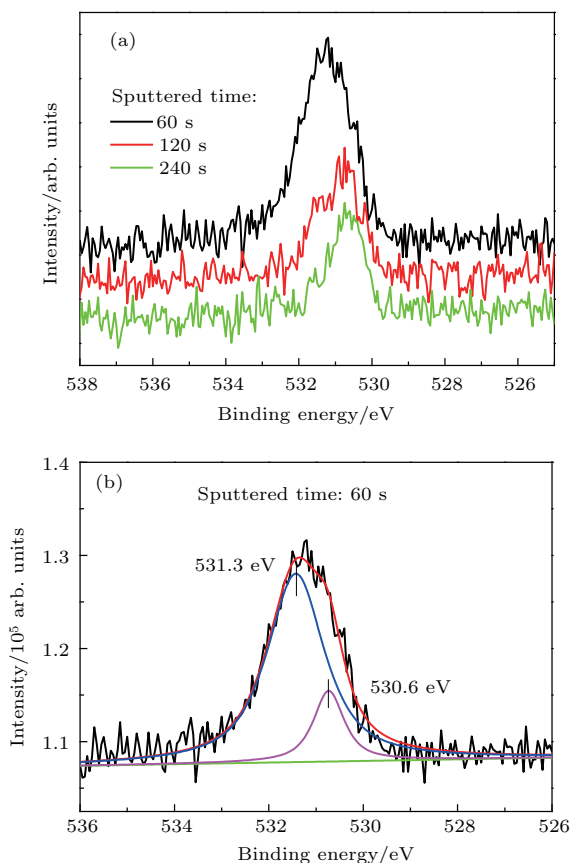


图 12 Ar^+ 溅射不同时间后的 O 1s 谱图 (a) 不同时间的 O 1s 峰; (b) 溅射 60 s 后 O 1s 谱的分峰拟合
Fig. 12. O 1s spectra of the uranium film exposed to argon at different depths: (a) O 1s after sputtering for different time; (b) peak fitting of O 1s spectra sputtered for 60 s.

4.3 深度剖析过程中 Ar^+ 择优溅射对铀氧化物的影响

国内外众多研究人员采用 XPS 深度剖析技术分析金属氧化物时均发现 Ar^+ 束溅射可使部分氧化物发生还原反应, 从而改变其含量及价态^[23-25]. 一般认为这主要是 Ar^+ 对 O 原子和金属原子的刻蚀速率不一致而产生择优溅射效应所致. 由于 O, U 原子量相差悬殊, 而 O 与 Ar 的原子量更为接近, 因此在与 Ar^+ 的直接碰撞中 O 原子更容易获得能量. 同时, 在 UO_2 中 O^{2-} 离子的半径大于 U^{4+} 离子, 因此 Ar^+ 与 O 的碰撞概率也大于 U. 在这些因素的影响下, O 的溅射产额高于 U, 即 UO_2 中的 O

容易发生择优溅射, 从而在其晶格中产生 O 空位, 生成 UO_{2-x} .

在实际的深度剖析过程中, 择优溅射的程度受诸多因素的影响, 并非一成不变, 因此对样品氧化物价态及含量的分析产生了额外的干扰. Ar^+ 束溅射区并非理想平面. 图 13 为 Ar^+ 束溅射在 Au-U 复合薄膜样品上留下的刻蚀坑的三维形貌及高度轮廓, 其中 X, Y 表示样品横向位置, Z 表示相对高度. 可见, Ar^+ 束溅射后在薄膜表面形成的刻蚀坑呈凹形, 仅在坑底 200—300 μm 范围内较为平坦, 其余位置均存在明显的高度差. 因此, 在 Au/U 界面的刻蚀过程中, Au 层被逐渐去除, U 层逐渐显露. 在刚检测到 O 的位置, O 1s 和 U 4f 信号弱 (此时铀氧化层暴露面积很小), 峰位特征显示为 UO_2 .

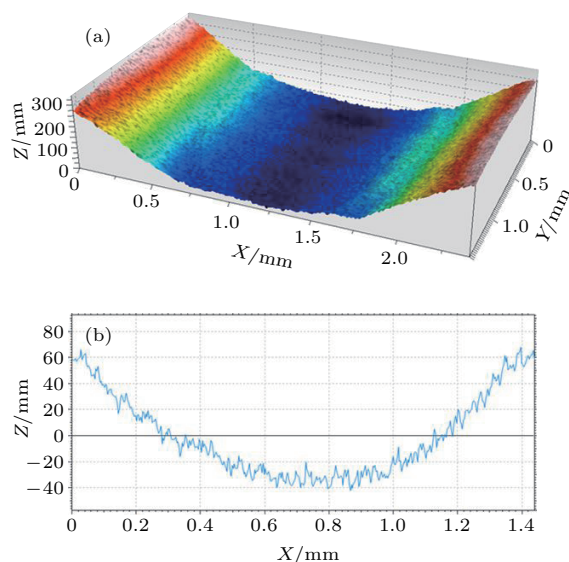


图 13 Ar^+ 束在薄膜上刻蚀坑的 (a) 三维形貌及 (b) 单条轮廓线
Fig. 13. (a) 3D topography and (b) profile of the etched pit sputtered by Ar ion.

随着溅射继续进行, O 1s 和 U 4f 谱峰强度持续上升 (铀氧化层暴露面积增大), 峰位均向高能端移动, 拟合结果显示出现了 UO_{2-x} , 且溅射越深入 UO_{2-x} 含量越高. 当 O 含量达到峰值时, Au 的谱峰已完全消失, 说明界面上的铀氧化层完全显露出来. 从峰位特征上看, 随着铀氧化层暴露面积的增大, UO_{2-x} 的相对含量增大. 与此同时, O 与 U 原子比的变化更加直观地反映了这一趋势. 根据对 Au-U 界面深度剖析过程中测得的 Au, U 及 O 的相对含量, 计算该过程中的 O, U 原子比及氧化物的相对含量, 在同一图中绘制这两个参数的变化曲线, 如图 14 所示. 从图中清晰可见, 随着氧化物

含量的增加, O, U原子比持续减小, 这清楚地说明 Ar⁺束对O择优溅射的程度是随铀氧化物含量的增加而加深的.

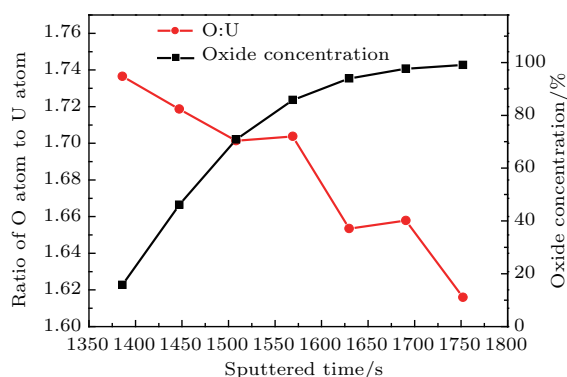


图14 Au/U界面氧化层中O, U原子比与氧化物浓度的变化

Fig. 14. Variation of the ratio of O atom to U atom and the oxide concentration in the interface of Au-U multilayer film.

综上所述, 在不同条件下氧化的U薄膜样品中, 无论是氧化物含量增多还是减少的阶段, Ar⁺束对O的择优溅射程度均与氧化物含量密切相关. 出现这一现象的原因为, 当样品中UO₂含量较低时, 其表现为大量金属U(或Au)与少量UO₂的混合物, Ar⁺与O原子直接碰撞的概率大为降低, 溅射过程中的级联碰撞作用更为显著. 在这种情况下, 择优溅射效应并不明显. 因此, 随着O含量的减少, Ar⁺溅射对铀氧化物的还原作用逐渐减弱.

5 结 论

采用XPS深度剖析技术研究了沉积态U薄膜在大气、高纯Ar气及超高真空度环境下的表面氧化产物及分布, 并分析了氧化机理. Au-U复合薄膜中的节瘤缺陷是破坏其防氧化性能的首要因素, 缺陷周围不仅易生成O直接进入U层的微通道, 而且缺陷是诱发Au/U界面脱层的裂纹起源位置. 样品在3周左右的时间内即被严重氧化并发生脱层, 产物为U层表面的致密氧化膜及缺陷周围的点状腐蚀物, 主要成分均为UO₂. 在高纯Ar气中纯U薄膜仅暴露6 h后表面即被严重氧化, 由于氧在薄膜柱状晶晶界内的快速扩散而生成厚度不均匀的UO₂. 在10⁻⁸ Pa超高真空度环境下保存12 h后, 纯U薄膜表面也明显氧化, 生成厚度不足1 nm的UO₂. Ar⁺束对UO₂的深度剖析会因择优溅射效应而使其被还原成非化学计量的UO_{2-x}, 但择优

溅射的程度随着样品中氧化物含量的减少而逐渐减弱.

参考文献

- [1] Orzechowski T J, Rosen M D, Kornblum H N, Porter J L, Suter L J, Thiessen A R, Wallace R J 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3545
- [2] Jones O S, Schein J, Rosen M D, Suter L J, Wallace R J, Dewald E L, Glenzer S H, Campbell K M, Gunther J, Hammel B A, Landen O L, Sorce C M, Olson R E, Rochau G A, Wilkens H L, Kaae J L, Kilkenny J D, Nikroo A, Regan S P 2007 *Phys. Plasmas* **14** 056311
- [3] Winer K, Colmenares C A, Smith R L 1986 *Surf. Sci.* **177** 484
- [4] Younes C M, Allen G C, Embong Z 2007 *Surf. Sci.* **601** 3207
- [5] Shamir N, Tiferet E, Zalkind S, Mintz M H 2006 *Surf. Sci.* **600** 657
- [6] McLean W, Colmenares C A, Smith R L, Somorjai G A 1982 *Phys. Rev. B* **25** 8
- [7] Ritchie A G 1984 *J. Nucl. Mater.* **120** 143
- [8] Wang X L, Fu Y B, Xie R S 1999 *At. Energ. Sci. Technol.* **33** 1 (in Chinese) [汪小琳, 傅依备, 谢仁寿 1999 原子能科学技术 **33** 1]
- [9] Lu L, Bai B, Zou J S, Tang S H, Xiao H 2003 *Mater. Mach. Eng.* **29** 16 (in Chinese) [陆雷, 白彬, 邹觉生, 唐世红, 肖红 2003 机械工程材料 **29** 16]
- [10] Hein N A, Wilkens H L, Nikroo A, Chen H B, Streckert H H, Quan K, Wall J R, Fuller T A, Jackson M R, Giraldez E M, Price S J, Sohn R J, Stadermann M 2013 *Fusion Sci. Technol.* **63** 218
- [11] Geng H Y, Song H X, Wu Q 2012 *Phys. Rev. B* **85** 1279
- [12] Gouder T, Colmenares C A, Naegele J R 1995 *Surf. Sci.* **342** 299
- [13] Yi T M, Xing P F, Du K, Zheng F C, Yang M S, Xie J, Li C Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 088103 (in Chinese) [易泰民, 邢丕峰, 杜凯, 郑凤成, 杨蒙生, 谢军, 李朝阳 2012 物理学报 **61** 088103]
- [14] Mirkarimi P B, Stearns D G 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2243
- [15] Shan Y G, He H B, Wei C Y, Li S H, Zhou M, Li D W, Zhao Y A 2010 *Appl. Opt.* **49** 4290
- [16] Dillard J G, Moera H, Klewe-Nebenius H, Kirch G, Pfenning G, Ache H J 1984 *Surf. Sci.* **145** 62
- [17] Winer K, Colmenares C A, Smith R L, Wooten F 1987 *Surf. Sci.* **183** 67
- [18] Shan Y G, Liu X F, He H B, Fan Z X 2011 *High Power Laser and Particle Beams* **23** 1421 (in Chinese) [单永光, 刘晓凤, 贺洪波, 范正修 2011 强激光与粒子束 **23** 1421]
- [19] Idriss H 2010 *Surf. Sci. Rep.* **65** 67
- [20] Chong S V, Griffiths T R, Idriss H 2000 *Surf. Sci.* **444** 187
- [21] Hedhili M N, Yakshinskiy B V, Madey T E 2000 *Surf. Sci.* **445** 512
- [22] Allen G C, Tucker P M, Tyler J W 1982 *J. Phys. Chem.* **86** 224

- [23] Chary K V R, Seela K K, Sagar G V, Sreedhar B 2004
J. Phys. Chem. B **108** 658
- [24] Jesus J C, Pereira P, Carrazza J, Zaera F 1996 *Surf. Sci.*

- 369 217**
- [25] Krishna M G, Debaugé Y, Bhattacharya A K 1998 *Thin Solid Films* **312** 116

Surface oxidation of as-deposit uranium film characterized by X-ray photoelectron spectroscopy*

Yang Meng-Sheng Yi Tai-Min Zheng Feng-Cheng Tang Yong-Jian Zhang Lin Du Kai
Li Ning Zhao Li-Ping Ke Bo Xing Pi-Feng[†]

(Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(Received 17 September 2017; revised manuscript received 15 October 2017)

Abstract

Uranium film is a main functional component to realize the high efficiency conversion of laser to X-ray in the study on laser inertial confinement fusion. It also has important applications in relevant physics experiments. Due to its active chemical properties, the metal uranium film is extremely difficult to preserve in the atmosphere. A variety of methods may help to avoid the oxidation of uranium film, such as coating protective layer, vacuum or inert atmosphere protection. But under these conditions, the oxidation property of uranium film still needs experimental investigation. In this paper, the oxidation processes of uranium films under different atmospheres are studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and depth profiling. Firstly, uranium films and gold-uranium multilayer films are prepared by ultra-high vacuum magnetron sputtering deposition, and then they are exposed to atmosphere, high purity argon and ultrahigh vacuum for a period of time. Finally, the distributions and valence states of oxygen and uranium elements are investigated by XPS depth profiling. The oxidation mechanism is analyzed according to the oxidation products and the microstructure characteristics of samples. The results show that the oxygen element is undetectable in the initial films. In the Au-U multilayer film, the protective ability of Au layer is greatly weakened by the micro-defects. The defect is not only the micro channel of oxygen entering into the sample directly, but also the origin of the interlaminar cracks at the Au/U interface. In about three weeks, the uranium layer is severely oxidized and large area lamination occurs. The oxidation products consist of a dense oxide thin film on uranium surface and corrosion pitting around the defects, which are mainly UO_2 . For the pure uranium film, the surface of the film is completely oxidized when it is exposed to high purity argon only for 6 h. The UO_2 layers with different thickness values are formed on their surface, which is due to the rapid diffusion of oxygen atoms at the columnar grain boundaries of the film. After the sample is exposed to the ultra-high vacuum for 12 h, UO_2 layer with a thickness of less than 1 nm is generated on the surface of the pure uranium film. In the etching of oxide by argon ion beams, the preferential sputtering effect of O is produced, and UO_2 is reduced into non-stoichiometric UO_{2-x} . The effect of preferential sputtering is weakened with the decrease of oxide content. When the oxide content is less than 10%, the reduction of UO_2 can hardly be detected.

Keywords: deposition, uranium film, oxidation, X-ray photoelectron spectroscopy

PACS: 73.21.Ac, 73.61.At, 81.40.Np, 81.65.-b

DOI: 10.7498/aps.67.20172055

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51702303).

† Corresponding author. E-mail: fascist000@aliyun.com