

文章编号: 1004-0609(2003)01-0172-05

Cu 基体上抗原子氧侵蚀的 Al_2O_3 涂层^①

多树旺¹, 李美栓¹, 钱余海¹, 童靖宇², 孙 刚²

(1. 中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016;

2. 北京卫星环境工程研究所, 北京 100029)

摘 要: 在原子氧地面模拟设备中对铜片、 Al_2O_3 涂层试样进行了原子氧暴露实验, 采用 XPS、SEM 等分析手段对暴露前后试样表面的物理和化学变化进行了研究。结果表明: Cu 受到原子氧的侵蚀, 质量有少许增加, 表面形貌和电学性能有些变化; Al_2O_3 涂层质量变化很小, 对基体提供了良好的保护作用。XPS 分析结果表明 Cu 表面形成 CuO 氧化物层。反应溅射的 Al_2O_3 涂层是富 Al 的, 初始暴露时由于氧化反应而质量有少许增加, 随时间延长, 涂层变得完全符合化学计量。

关键词: 原子氧; 低地轨道; 铜; 防护涂层

中图分类号: TG 146.1

文献标识码: A

在距地球表面 200~700 km 的低地轨道(low earth orbit, LEO)空间存在的原子氧(atomic oxygen, AO)是由大气层顶部的 O_2 分子受太阳紫外线(ultraviolet, UV) ($\lambda \leq 243 \text{ nm}$) 辐射光致解离而产生。在低地轨道空间, 航天器大约以 8 km/s 的速度运行, 原子氧束流以相对较高的通量($10^{12} \sim 10^{15} \text{ atom}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$) 和 5 eV 的动能与其表面碰撞, 由此产生的冲蚀作用, 会造成各类高速运行的航天器表面材料的质量损失和性能退化^[1~3]。近些年, 为了发展高效和长寿命的航天器, 航天发达国家对原子氧的侵蚀作用以及防护涂层开展了大量研究, 取得了一定进展。而国内这方面的研究还很少。

原子氧的活性高, 具有一定相对动能, 与各类材料特别是聚合物材料的反应系数较高, 其作用机制复杂, 同时包含溅射(sputtering)和化学反应(chemical reaction)效应^[4, 5]。针对原子氧侵蚀发展的防护涂层包括有机和无机两种类型, 无机涂层主要是 SiO_2 和 Al_2O_3 , 因为它们化学性质稳定且生长缓慢^[6], 有机涂层主要包括有机硅树脂等^[7]。太阳能电池板组件之间的电连接都采用银互联片, 银和 AO 的反应速度比有机聚合物 Kapton 和 AO 的反应速度还快^[8]。由于铜和银性能相似, 都有着良好的导电性, 而银在 LEO 中易遭受 AO 的破坏性侵蚀, 因此铜在空间技术发展中有广泛的用途。本文作者选用铜这种典型的空间材料, 利用反应溅射制备

了 Al_2O_3 涂层, 通过在地面模拟实验装置上进行原子氧侵蚀的暴露实验, 初步研究了原子氧的侵蚀机制以及 Al_2O_3 涂层的防护性能。

1 实验

1.1 实验材料与分析方法

实验所用金属铜薄片的纯度为 99.9% (质量分数)。在 AO 暴露前, 所有试样均在丙酮中超声清洗并烘干。

应用 Philips 公司的 XL30 型扫描电子显微镜(SEM)对暴露前后的试样表面进行形貌观察, 暴露后试样表面的成分分析在 VG ESCAMK II 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)上进行。XPS 分析时, 使用 Mg K_α 靶($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) 作为激发源, 分辨率为 50 eV, 全扫描通能(pass energy) 82 eV, 窄扫描通能 35 eV, 本底真空度优于 10^{-6} Pa , C1s 谱线(结合能 284.6 eV)用于校正荷电效应。

1.2 Al_2O_3 涂层的制备

使用 SBH-5115D 型平面磁控溅射仪, Al 靶纯度为 99.99%。溅射工作气体为高纯氩气, 反应气体为高纯氧, 分压分别为 0.26 Pa 和 0.12 Pa。清洗后的试样悬挂于溅射室后, 抽真空至 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 充入氩气对试样进行离子轰击清洗, 然后再抽至 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 进行溅射沉积。在沉积过程中, 放电极

① 基金项目: 国家重点基础研究专项经费资助项目(G19990650)

作者简介: 多树旺(1976-), 男, 博士生

通讯联系人: 多树旺, 博士生, 电话: 024-23915913, E-mail: swduo@imr.ac.cn

收稿日期: 2002-04-10; 修订日期: 2002-07-02

流保持在 5 A, 靶电压 300 V, 试样未加热。沉积 Al_2O_3 膜的厚度约为 4 μm 。分析表明, Al_2O_3 膜均匀, 致密无缺陷, 为非晶态, 与基体结合牢固。

1.3 原子氧侵蚀试验装置与条件

实验所用原子氧地面模拟实验装置如图 1 所示。其原理简单说明如下: 采用微波电子回旋共振 (ECR) 技术产生高密度氧等离子体; 利用离子光学系统, 采用高压电源从等离子体中引出并加速离子; 氧离子束流通过减速栅网进行降能, 达到所需的 5.3 eV 能量; 最后以大掠角入射到金属表面, 从金属表面获得自由电子而变成中性的氧原子束。为了控制束流反射后的能量和角度, 采用了多层中性化筒结构, 其多个反射面不但可以提高中性化效率, 还可以把束流直径限制在一定范围内^[9]。该地面模拟试验装置的各项技术指标均与低地轨道的真实环境一致, 设备所获得的材料剥蚀效应、表面形貌、反应系数均与国外空间暴露试验或地面模拟结果吻合。

原子氧暴露实验期间, 一些重要参量取值如下: 前期真空度, 10^{-3} Pa; 氧气放电气压, 10^{-1} Pa; 微波源电流, 100 mA; 原子氧通量, 2.54×10^{14} atom/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$); 暴露时间, 110 h; 原子氧积分通量, $> 10^{20}$ atom/ cm^2 。

为了测得 AO 侵蚀造成的试样质量变化曲线, 在 AO 暴露期间每隔一段时间就取出试样用

BP211 -D 型微量天平(精度 0.01 mg)进行称量, 然后迅速放入真空腔内, 继续进行原子氧暴露实验。

2 结果与分析

2.1 原子氧侵蚀动力学

图 2 所示为 Cu 以及相应的 Al_2O_3 涂层试样在 2.537×10^{14} atom/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) 通量的原子氧暴露 110 h 的质量变化曲线。可以看出, Cu 在原子氧暴露期间的质量变化较明显, 而 Al_2O_3 涂层仅初期质量有些变化, 以后基本保持稳定。

在暴露过程中 Cu 试样的质量一直是在增加的, 由于在暴露初期原子氧和 Cu 反应的较充分, 在 Cu 表面生成了铜的氧化物, 随后由于铜的氧化物起到了隔离层的作用, 使原子氧向铜基体扩散的速度下降, 因而铜试样在暴露后期质量增加减缓。在本实验中并没有发现铜片的质量损失, 可能是原子氧暴露通量较小, 铜生成的氧化物较致密并没有脱落的缘故。

沉积 Al_2O_3 涂层的 Cu 试样质量在初期是升高的, 后期变化较平坦。这主要是由于该涂层为富 Al 型的(从后面的 XPS 定量分析结果可以看出), 在 AO 暴露初期, 质量增加大于其本身受原子氧侵蚀产生的质量损失。从动力学曲线可以看出, Al_2O_3 涂层对 Cu 基体提供了良好的保护。

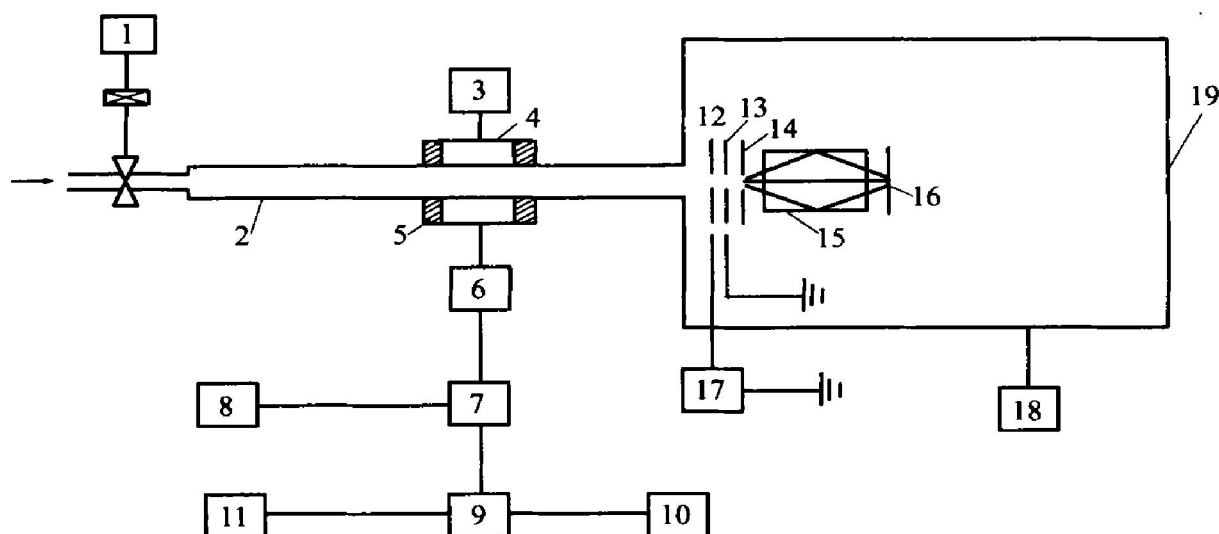


图 1 原子氧地面模拟实验装置简图

Fig. 1 Schematic diagram of ground atomic oxygen simulation facility

- 1—Mass flow controller; 2—Quartz tube; 3—Short circuit piston; 4—Discharge chamber; 5—Permanent magnet; 6—Stub tuner; 7—Directional coupler; 8—Power meter; 9—Circulator; 10—Water load; 11—Microwave source; 12—Source pole; 13—Accelerate pole; 14—Decelerate pole; 15—Neutralizer; 16—Sample stage; 17—High voltage source; 18—Vacuum pump unit; 19—Vacuum tank

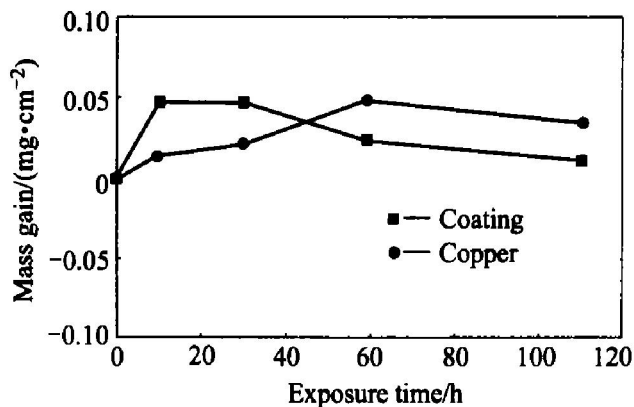


图2 铜及其沉积 Al_2O_3 涂层试样在地面原子氧模拟实验装置中侵蚀的动力学曲线

Fig. 2 Corrosion kinetics for copper and Al_2O_3 coating on copper during exposure of AO in AO ground simulation facility

2.2 表面形貌观察

经 110 h 原子氧侵蚀实验后, 目测观察 Cu 试样表面生成了一层红色的氧化物。图3所示为 Al_2O_3 涂层在 AO 束中暴露前后的 SEM 表面形貌。从图3中可以看出, 暴露后涂层表面的白色条形突起物消失, 表面变得较平滑。因为 Al_2O_3 涂层在原子氧辐照中是比较稳定的, 这可能主要是原子溅射效应和未完全氧化的涂层吸氧生长导致的。

2.3 电学性能变化

采用双电桥两端接触法测量暴露前后的铜片的电阻, 因为接触电阻并没有消除, 仅仅进行了粗略比较。虽然暴露后的铜片的电阻率比没有暴露的铜片的电阻率要高一些, 而且铜片表面生成了一层氧化物, 但它仍是一个良好的导体, 这说明铜片在

暴露过程中并没有完全生成铜的氧化物。而涂有 Al_2O_3 涂层的铜片的电阻率没有发生变化, 表明该涂层对基体提供了良好的保护作用。

2.4 表面成分与结构变化

图4所示为金属铜在原子氧设备中暴露后的 XPS 图谱。Cu 的氧化物一般有 Cu_2O 和 CuO 两种。 Cu_2O 和 CuO 的 XPS 谱线的主要区别是 CuO 的 $\text{Cu}2\text{p}$ 谱线的高结合能侧存在振激卫星峰 (shakeup satellites)。一般来说, 这种效应常和顺磁物质联系在一起。 Cu^{2+} 的外层电子是顺磁性的 3d^9 结构, 而 Cu^+ 则有着一个充满的 3d 亚层结构。振激卫星峰的出现与 $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ 空穴和共价电子的相互作用有关。 $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ 主峰对应着 $2\text{p}^5 3\text{d}^{10}\text{L}$ (L 指配位空穴) 终态, $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ 卫星峰对应着 $2\text{p}^5 3\text{d}^9$ 终态, 卫星结构是由 $2\text{p}^5 3\text{d}^9$ 终态多重分裂导致的^[10]。从经原子氧暴露后的纯铜试样的 XPS $\text{Cu}2\text{p}$ 峰谱线存在振激卫星峰可以推出, 该试样表面主要存在 CuO 氧化物。这表明铜在 AO 作用下表层主要生成 CuO , 这与 Raikar 等人观察到的结果相同^[11]。而有 Al_2O_3 涂层的铜试样经 XPS 分析表明, 表面层只有 Al_2O_3 存在, 没有铜的氧化物生成, 说明 Al_2O_3 涂层起到了隔离铜和 AO 的作用。

根据表1中的 XPS 定量分析结果, Al_2O_3 涂层在 AO 暴露前 $n(\text{O}):n(\text{Al})$ 约为 1, 而暴露后该涂层的 $n(\text{O}):n(\text{Al})$ 约为 3:2。表明该涂层初始为富 Al 的涂层, 在原子氧暴露期间涂层逐渐吸收氧而变为符合化学计量的 Al_2O_3 。尽管反应溅射的 Al_2O_3 涂层是富 Al 的, 在 AO 环境中暴露以后变得完全氧化了, 氧在 Al_2O_3 中的扩散速度很低, 且 Al_2O_3 化学稳定, 因此涂层能起到很好的抗原子氧

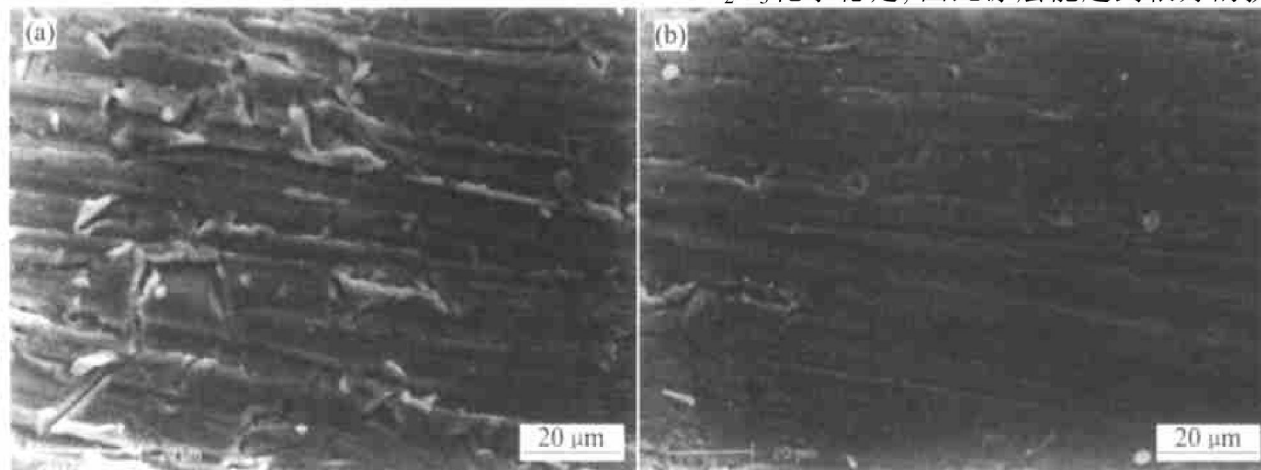


图3 Al_2O_3 涂层在 AO 束中暴露前(a)及暴露后(b)的 SEM 表面形貌

Fig. 3 Scanning electron micrographs of Al_2O_3 coating before exposure (a) and after exposure (b) to 5 eV AO beam in ground simulation facility

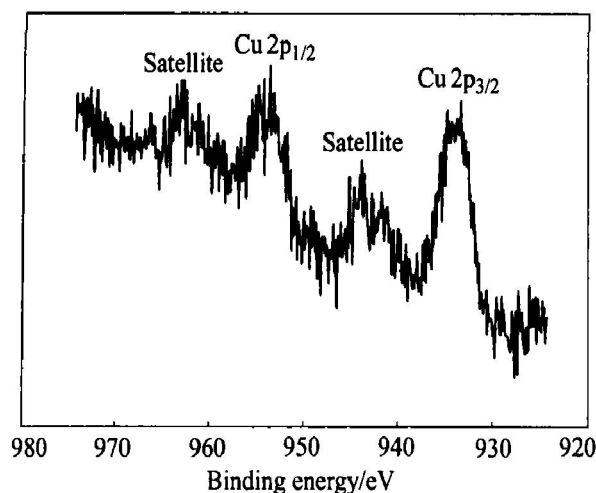


图 4 Cu 在原子氧设备中暴露后的 XPS 谱

Fig. 4 Cu2p core-level peaks of exposed regions of solid-Cu sample

表 1 所试验试样和对比试样的
表面成分 XPS 定量分析结果

Table 1 Near-surface composition determined from XPS data obtained from these control samples and exposed samples

Surface	Sample	Composition/ %		
		O	Cu	Al
Copper	Control	100		
	Exposed	84.52		15.48
Copper+ Al_2O_3 coating	Control	47.03		52.97
	Exposed	62.16		37.84

侵蚀的保护作用。

3 结论

采用 XPS、SEM 等分析手段对在原子氧地面模拟装置暴露前后的铜、 Al_2O_3 涂层表面的物理和化学变化进行了研究。原子氧侵蚀动力学结果表明: Cu 受到原子氧的侵蚀, 表面形貌和电学性能发生了一些变化; Al_2O_3 涂层质量变化很小, 对基体提供了良好的保护作用。XPS 分析结果表明 Cu 表面形成了一层 CuO 氧化物。反应溅射的 Al_2O_3 涂层是富 Al 的, 初始暴露时由于氧化反应而质量有少许增加, 随暴露时间延长, 涂层变得完全符合化学计量。

REFERENCES

[1] Raddy M R. Review: effect of low earth orbit atomic

oxygen on spacecraft materials [J]. J Mater Sci, 1995, 30: 281 - 307.

[2] Dunn B D, Phil M, D P, et al. Metallurgical assessment of spacecraft, parts, materials and processes [A]. Head of Metallic Materials and Processes Section [C]. Chichester: PRAXIS Publishing, 1997. 565 - 572.

[3] Kleiman J I, Iskanderova Z A, Pérez F J, et al. Protective coatings for LEO environments in space craft applications [J]. Surf Coat Tech, 1995, 76 - 77: 827 - 834.

[4] 多树旺, 李美栓, 张亚明, 等. 低地轨道环境中的原子氧对空间材料的侵蚀与防护涂层 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 3: 152 - 156.

DUO Shu-wang, LI Mei-shuan, ZHANG Ya-ming, et al. Atomic oxygen effects on space materials in LEO environment and protective coatings [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2002, 3: 152 - 156.

[5] Kleiman J I, Gudimenko Y I, Iskanderova Z A, et al. Surface structure and properties of polymers irradiated with hyperthermal atomic oxygen [J]. Surf Interface Anal, 1995, 23: 335 - 341.

[6] Mutikainen R. Application of multiple coatings to protect polyimide-based X-ray windows from eroding oxygen attack [J]. Thin Solid Films, 1994, 239: 259 - 267.

[7] Lee L H. Adhesives. Sealant and Coatings for Space Harsh Environments [M]. New York: Plenum, 1988, 249 - 251.

[8] Tennyson R C. Atomic oxygen effects on polymer-based materials [J]. Can J Phys, 1991, 69: 1190 - 1208.

[9] 孙刚, 童靖宇, 李金洪. 微波电离型原子氧源的降能和中性化系统 [J]. 中国空间科学技术, 1999, 6: 53 - 57.

SUN Gang, TONG Jing-yu, LI Jin-hong. The deceleration and neutralization systems for microwave discharge atomic oxygen simulation [J]. Chinese Space Science and Technology, 1999, 6: 53 - 57.

[10] Ghijsen J, Tjeng L H, VanElp J, et al. Electronic structure of Cu_2O and CuO [J]. Phys Rev, 1988, B38 (16): 11322 - 11330.

[11] Raikar G N, Gregory J C, Peters P N. Oxidation of copper by fast atomic oxygen [J]. Oxidation of Metals, 1994, 42(1 - 2): 1 - 15.

Protection of copper from atomic oxygen by copper-based Al_2O_3 coatings

DUO Shu-wang¹, LI Mei-shuan¹, QIAN Yu-hai¹, TONG Jing-yu², SUN Gang²

(1. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

(2. Beijing Institute of Satellite Environment Engineering, Beijing 100029, China)

Abstract: Low earth orbit (LEO) space missions have been shown that ambient atomic oxygen (AO) environment interacts with spacecraft materials, resulting in surface erosion and significantly affecting the performance of the materials. To ensure durability, the spacecraft operating in the LEO requires protective coatings. The erosion behaviors of copper and Al_2O_3 coatings were studied when exposed in AO environment of the ground-based simulation facility. The chemical and physical changes of sample surfaces after exposed to AO fluxes were investigated with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that copper undergoes slightly degradation, including mass gain and changes of surface morphology and electrical property; Al_2O_3 coatings have good AO erosion resistance, can provide protection for substrate materials. XPS analysis indicates that the surface of copper exposed to AO fluxes is composed mainly of CuO . Reactive sputtering prepared Al_2O_3 coatings are substoichiometric with an aluminum sufficiency, its mass increases at the initial stage of AO exposure, this is because of the transformation of substoichiometric to fully stoichiometric due to oxidation.

Key words: atomic oxygen; low earth orbit; copper; protective coating

(编辑 何学锋)