

# XPS/AES 研究室温下铀基氮化层的表面氧化

罗立力<sup>1</sup>, 刘柯钊<sup>2</sup>, 罗丽珠<sup>2</sup>, 钟永强<sup>2</sup>, 李芳芳<sup>2</sup>, 肖红<sup>2</sup>

(1. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621907)

**摘要:**采用俄歇电子能谱仪(AES)以及X射线电子能谱仪(XPS)原位研究了室温下铀基氮化层在纯O<sub>2</sub>气氛中的初始氧化过程。原位氧化过程中U的AES微分谱以及U 4f, N 1s, O 1s谱的变化显示, U<sub>2</sub>N<sub>3+x</sub>氧化形成了UN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>; AES深度剖析结果显示, 经18 L以及120 L O<sub>2</sub>曝露氧化层与氮化层界面处均出现N的富集, 表面形成氧化层-富氮层-氮化层的三明治结构。富氮层U原子的AES微分谱中OPV混合峰的峰位远低于氮化层与氧化层, N 1s谱向低能侧移动, 表明富氮层主要成分为N/U比较氮化层更高的氮化物。推测U<sub>2</sub>N<sub>3+x</sub>的氧化基于O原子对N原子的置换, 被置换出的N原子进入邻近晶格使N/U比增大并阻碍O原子向内的进一步扩散。

**关键词:** AES; XPS; U<sub>2</sub>N<sub>3+x</sub>

中图分类号: O647.11

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2013)06-1074-05

doi: 10.7538/yzk.2013.47.06.1074

## Investigation of Surface Oxidation of Nitride Layer on Uranium by *In-situ* XPS and AES Technique

LUO Li-li<sup>1</sup>, LIU Ke-zhao<sup>2</sup>, LUO Li-zhu<sup>2</sup>, ZHONG Yong-qiang<sup>2</sup>, LI Fang-fang<sup>2</sup>, XIAO Hong<sup>2</sup>

(1. Institute of Nuclear Physics and Chemistry,

China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, China)

**Abstract:** The initial oxidation behavior of nitride layer (U<sub>2</sub>N<sub>3+x</sub>) on uranium metal was investigated by *in-situ* X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES) in oxygen atmosphere at room temperature. AES differential spectrum of uranium and U 4f, N 1s, O 1s spectra all show that UN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> is formed during the oxidation of nitride layer. When exposing to 18 L and 120 L oxygen it was observed by AES profile measurements that an oxide-nitrogen rich-nitride sandwich structure was formed on the surface of nitride layer. As the OPV mixing peak of nitrogen-rich film is much lower than that of the nitride and oxide layer, and N 1s peak shows the same trend as OPV peak, nitrides with higher N/U ratio may form in the nitrogen-rich layer. It is implied that during the oxidation of uranium sesquinitride the N atom will be substituted by O atom and move to fill the vacancies of neighbor nitride crystal lattice, which

收稿日期: 2011-12-10; 修回日期: 2012-02-22

基金项目: 中国工程物理研究院院基金资助项目(2011AD301015)

作者简介: 罗立力(1985—), 女, 四川绵阳人, 助理工程师, 硕士研究生, 核燃料循环与材料专业

increases the N/U ratio of neighbor field and prevents the O atom's diffusion.

**Key words:** AES; XPS;  $U_2N_{3+x}$

金属铀被广泛应用于核工程领域,它活泼的化学性质使其极易与环境气氛反应发生腐蚀<sup>[1]</sup>。因此,如何改善金属铀的抗腐蚀能力对其应用和长期贮存具有重要意义。国内外已多次报道了对铀表面进行渗氮处理的工作<sup>[2-5]</sup>。利用离子注入、脉冲辉光等离子体氮化、磁控溅射、脉冲激光氮化等技术在铀表面制备出主要成分为  $U_2N_{3+x}$  或 UN 的氮化层,取得了良好的防腐效果。目前为止,UN 的氧化机制已明确。 $U_2N_{3+x}$  的氧化则鲜见报道,且在氧化产物上存在争议<sup>[2,5]</sup>。本文将采用 AES 和 XPS 原位研究铀基氮化层在干燥气氛中的表面氧化机制,以期加深对铀氮化物的认识并对工艺改进起到参考作用。

## 1 实验

采用直流辉光等离子体氮化技术在金属贫化铀( $\phi 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ )上制备氮化层。所制备氮化层各元素含量沿深度分布均匀,主要成分为  $U_2N_{3+x}$ ,氧杂质含量低于 5%。AES 分析采用 PHI 650SAM 型扫描俄歇电子能谱仪。电子枪激发能量为 3 keV,溅射氩离子枪电压为 4 keV,离子束流为  $2.4\ \mu\text{A}$ ,对铀的溅射速率估算为  $5\text{ nm/min}$ 。溅射直至样品表面无 O 峰信号时,通过微漏阀向分析室内通入干燥纯  $O_2$  (纯度优于 99.999%),待分析室真空稳定在  $1.33 \times 10^{-6}\text{ Pa}$ ,保持气氛 30 min,对表面进行连续取谱。反应完成后对表面进行深度剖析。在同一样品上另选 1 点,溅射清洗后暴露  $O_2$  剂量 120 L ( $1\text{ L} = 1.33 \times 10^{-4}\text{ Pa} \cdot \text{s}$ ) 并对表面进行深度剖析。XPS 分析采用 ESCALAB 250 型 X 射线能谱仪,X 射线源为  $Al\ K_{\alpha}$  ( $1\ 486.6\text{ eV}$ )。本底真空为  $4 \times 10^{-7}\text{ Pa}$ 。利用  $1\text{ keV}$ 、 $1\ \mu\text{A}$  氩离子枪溅射清洗样品表面并对氧化层进行深度剖析,在  $6.65 \times 10^{-6}\text{ Pa}$  氧分压下,每暴露 1 L 取谱至 10 L。在  $6.65 \times 10^{-5}\text{ Pa}$  氧分压下继续送气,30、60、90、120 L 时各取谱 1 次。在纯金属铀上重复上述实验。

## 2 结果

### 2.1 AES 观察氮化层的初始氧化

氮化层表面暴露不同剂量  $O_2$  时 U 的 AES

微分谱如图 1 所示。氮化层清洁表面的 OPV 混合峰( $O_5P_3V + O_4P_2V$ )位于  $74.1\text{ eV}$ ,与文献[6]中报道的  $UO_2$  接近;但在  $91.2\text{ eV}$  处多出一小峰;因 U—N 键弱于 U—O 键, $O_4P_3V$ 、 $O_5VV$  峰位高于  $UO_2$ ,曝露剂量为  $0 \sim 7\text{ L}$  时氮化层表面 U 的 AES 微分谱变化明显, $91.2\text{ eV}$  处的小峰逐渐消失, $O_5VV$  向低能端移动,OPV 混合峰向高能端移动, $O_4P_3V$  峰位几乎不变。曝露剂量大于 7 L 后,谱峰无明显变化。OPV 混合峰保持在  $75.0\text{ eV}$ ,高于  $UO_2$ ,且  $67.2\text{ eV}$  处未出现  $UO_2$  的典型小峰, $67.2\text{ eV}$  与  $91.2\text{ eV}$  两处小峰的缺失以及 OPV 混合峰的高位说明氮化层表面氧化后生成的物质既非  $UO_2$  也非  $U_2N_{3+x}$ ,更非二者的线性叠加。因 AES 全谱表明表面仅存在 U、N、O 3 种元素。氮化层表面氧化可能生成了  $UN_xO_3$  这种三元化合物。

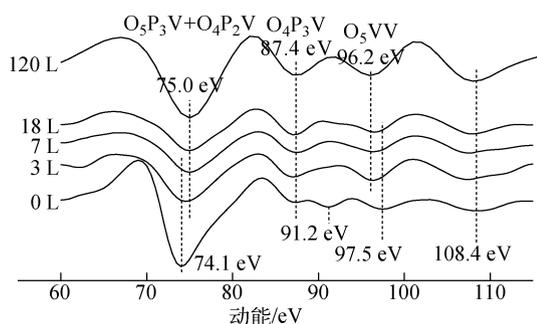


图 1 氮化层表面暴露不同剂量  $O_2$  时 U 的 AES 微分谱

Fig. 1 AES differential spectrum of nitride layer with different dosages

图 2 为表面暴露 120 L、18 L  $O_2$  后氮化层在深度剖析过程中 N/U 与 O/U 比的变化。溅射 0.4 min 后,O/U 比曲线几乎保持不变,两种剂量下氮化层表面氧化层厚度均低于 3 nm。溅射 0.03~0.2 min 区域,前者较后者的 N/U 比更高,溅射 0~0.1 min 区域,前者的 O/U 比略高于后者,二者在溅射 0.2 min 后 N/U、O/U 比几乎一致。亦即曝露剂量的增大在此区域造成了 N 含量的增多,富集层向外扩展,O 原子可能置换了 N 原子从而导致 N 原子

向内的富集,并阻碍了O向内的扩散。观察0.1 min时两种剂量下U的特征微分谱,发现OPV混合峰位均出现了反常降低(图3)。其峰位低于整个氧化过程的OPV峰,也低于氮化层自身的OPV混合峰,更低于 $UO_2$ ,亦即溅射0.1 min后的表面出现了另一种新物质。Evarestov等<sup>[7]</sup>对 $U_2N_3$ 与 $UN_2$ 的理论计算结果显示,随着N/U比的增大U原子的电荷由2.29增至2.78,U失去了更多的电子,AES电子动能将减弱。故本文认为这种物质为N/U比高于氮化层的氮化物。

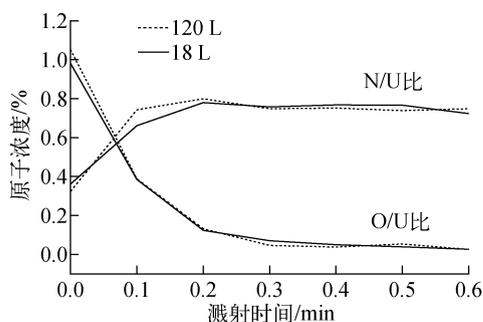


图2 曝露120 L、18 L  $O_2$ 后氮化层深度剖析过程中N/U与O/U比的变化

Fig. 2 N/U and O/U ratio of nitride layer in profile sputtering after exposing to 120 L and 18 L  $O_2$

## 2.2 XPS 观察氮化层的初始氧化

### 1) $U 4f$ 与 $N 1s$ 区域

氮化层清洁表面的 $U 4f$ 和 $N 1s$ 谱峰如图4所示, $U 4f_{7/2}$ 与 $U 4f_{5/2}$ 峰分别位于378.6 eV和389.4 eV,与文献[5,8]中 $U_2N_{3+x}$ 的峰位一致。在低能侧存在377.6 eV以及388.6 eV的

次峰,与文献[8]中UN的峰位接近。考虑到 $U_2N_3$ 中U—N键的半金属半共价键特性<sup>[7,9]</sup>以及U—N键的不对称<sup>[9]</sup>, $U_2N_{3+x}$ 中的U可能具有类似 $U_3O_8$ 的混合价态,377.6 eV以及388.6 eV的次峰代表了较低价态的U,378.6 eV和389.4 eV则代表了较高价态的U。当氮化层表面曝露 $O_2$ 后,可看到 $U 4f$ 和 $N 1s$ 谱峰发生了明显的改变。随着 $O_2$ 曝露剂量的增大, $U 4f$ 峰位逐渐向高结合能端移动,3 L时377.6 eV、388.6 eV的次峰明显减弱,较低价态U被氧化。30 L以后 $U 4f$ 峰位保持在379.8 eV和390.6 eV,低于在此仪器上测得的 $UO_2$ 的 $U 4f$ 峰位,却接近文献[10-11]中报道的 $UN_xO_y$ 的 $U 4f$ 峰位。 $N 1s$ 峰向低结合能端移动,7 L时由396.5 eV移至396.1 eV,120 L时移至395.9 eV。Black等<sup>[8]</sup>对不同N/U比的铀氮化物进行了系统XPS研究,发现 $N 1s$ 峰随N/U比增加会向低结合能端移动。此处 $N 1s$ 峰位的变化反映了氧化过程中 $U_2N_{3+x}$ 中 $x$ 值的增大。

曝露剂量为7 L时, $U 4f$ 峰的高能侧397.7 eV、386.7 eV处出现了明显的卫星峰,距离 $U 4f$ 峰7.1 eV,类似 $UO_{2-x}$ 卫星峰与主峰的间距,但 $U 4f$ 峰低于后者。有关 $UN_xO_y$ 的文献报道并未显示出类似卫星峰,但Allen等<sup>[5]</sup>和Black等<sup>[8]</sup>在 $U_2N_{3+x}$ 中发现了此峰形结构。故此峰可能来自N/U比更高的氮化物如 $UN_2$ 的 $N 2p-U 5f$ 跃迁。当曝露 $O_2$ 剂量为30 L时, $N 1s$ 峰高能侧399.6 eV处还出现了另一台阶形峰,并随曝露剂量的增大而增强(图4),距离 $U 4f_{5/2}$ 峰10 eV,类似于+6价U

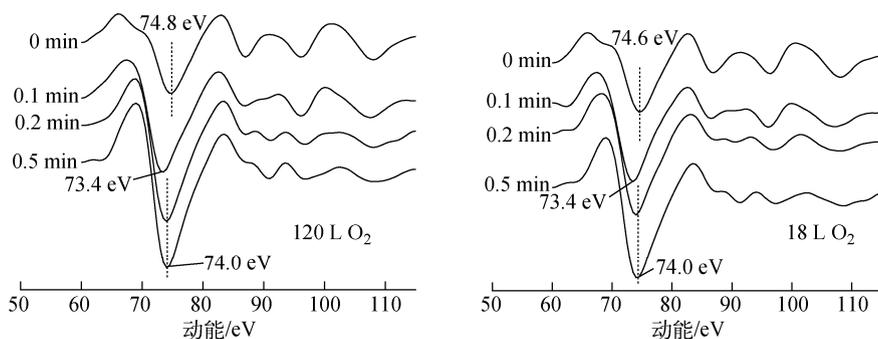


图3 曝露120 L、18 L  $O_2$ 后氮化层中U深度剖析微分谱

Fig. 3 Differential spectrum of nitride layer at different sputter time after exposing to 120 L and 18 L  $O_2$

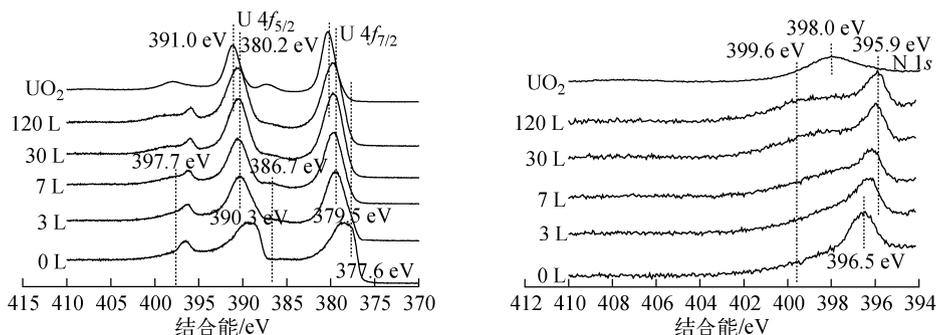
图4 表面曝露不同剂量  $O_2$  时的 U 4f、N 1s 谱

Fig. 4 U 4f and N 1s spectra with different dosages of oxygen

的 Shake-up 峰<sup>[12]</sup>, 李朝玉等<sup>[13]</sup>在  $TiN_xO_y$  的 XPS 谱中同样发现了此峰的存在, 其主要来自于  $TiN_xO_y$  中 N 的贡献。若此峰为 U 的 Shake-up 峰, 则它随曝露剂量的增强应伴随 U 4f 峰位的偏移, 但 7 L 后 U 4f 峰形峰位几乎保持不变。因此, 认为 399.6 eV 处的峰来自于  $UN_xO_y$  中的 N。因 O 原子的电负性强于 N, O 原子对电子的吸引将导致附近 N 原子“失去”电子, 从而使 N 化合价升高, 结合能增大。

## 2) O 1s 区域

图 5 示出了整个氧化过程中 O 1s 谱峰的变化。曝露剂量为 3 L 时, O 1s 峰强度明显增强, 峰位位于 530.4 eV, 与  $UO_2$  的 O 1s 峰一致。曝露剂量为 7 L 时, 峰位移至 530.2 eV; 曝露剂量大于 30 L 时, O 1s 峰位保持在 530 eV。O 1s 峰的偏移标志着 U 更高氧化态的形成, 由 530.4 eV 移至 530.0 eV 的移动类似于  $UO_2 \rightarrow UO_{2+x}$  时 O 1s 谱的变化, 但此过程 U 4f 峰应向低结合能端移动<sup>[14]</sup>, 而观察到的 U 4f 峰却向高结合能端移动, 进一步证明了前

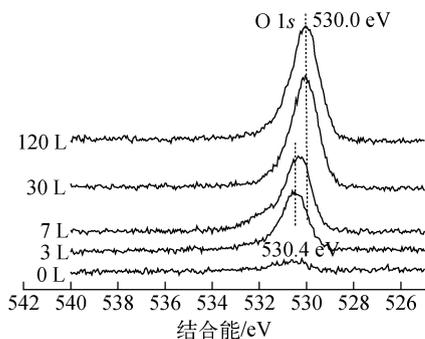
图5 曝露不同剂量  $O_2$  时的 O 1s 谱

Fig. 5 O 1s spectrum with different dosages of oxygen

述推论, 即氮化层表面的氧化形成了  $UN_xO_y$  而非  $UO_{2+x}$ 。而 30 L 后 O 1s 随曝露剂量的增大, 其低结合能部分强度增强且峰形变得更为对称, 注意到 30~120 L 时 N 1s 峰的移动与 399.6 eV 峰的增强, 即 30 L 以后, 表面氧化层曝露  $O_2$  仍将导致氮化层的微弱氧化, O/U 比增大。

## 3 氮化层的氧化机制

综合 AES 和 XPS 结果可知,  $U_2N_{3+x}$  的氧化可能是如此进行的: 首先,  $O_2$  吸附在氮化层表面并离解, O 原子置换晶格中的 N 原子生成  $UN_xO_y$ , 被置换出的 N 原子进入邻近晶格的空位内形成 x 值更大的  $U_2N_{3+x}$ ; 随着 O 原子的不断进入,  $UN_xO_y$  含量增强,  $U_2N_{3+x}$  的 x 值不断增大, 表面开始形成氧化层-富氮层-氮化层的三明治结构; 富氮层向外扩展, N/U 比增大; O 向内的扩散被阻止; 表面  $UN_xO_y$  进一步氧化导致表面的 O/U 比增大, 表面吸附位减少,  $O_2$  的继续离解越发困难, 从而阻碍了进一步氧化的发生。这种双阻挡层的形成大幅提高了 U 表面的阻氧性能。

从晶体结构角度考虑以上机制,  $U_2N_3$  是类  $Mn_2O_3$  型晶体, 可通过去掉  $CaF_2$  晶胞内部 1 对顶角上的 F 原子得到。  $UN_2$  与  $UO_2$  为  $CaF_2$  型晶体。因此 O 原子可通过填充 N 空位且置换 N 原子而最终形成  $UO_2$ , N 原子也可填充顶角位形成  $UN_2$ 。但在室温条件下, O 原子的能量仅能使其部分置换 N 原子而形成  $UN_xO_y$ 。这可能也是 Allen 与 Arkush 二者对  $UN_xO_y$  是否存在产生不同观点的原因。

## 4 结论

利用 AES 和 XPS 原位研究了铀基氮化层的表面氧化, 室温下曝露于干燥纯氧中的氮化层迅速氧化, AES 以及 XPS 谱变化明显, 曝露剂量大于 7 L 后氧化趋势减缓。AES 以及 XPS 结果显示, 室温下氮化层表面氧化生成  $UN_xO_y$  和  $x$  值更大的  $U_2N_{3+x}$ , 形成氧化层-富氮层-氮化层的三明治结构。铀基氮化层的氧化可基于 O 对 N 的置换机制。

## 参考文献:

- [1] MCLEAN W, COLMENARES C A, SMITH R L. Electron-spectroscopy studies of clean thorium and uranium surfaces[J]. *Physical Review B*, 1982, 25(1): 8-25.
- [2] ARKUSH R, MINTZ M H, SHAMIR N. Passivation of uranium towards air corrosion by  $N_2^+$  and  $C^+$  ion implantation [J]. *J Nucl Mater*, 2000, 281(2): 182-190.
- [3] RAVEH A, ARKUSH R, ZALKIND S. Passivation of uranium metal by radio-frequency plasma nitriding against gas phase ( $H_2$ ,  $H_2O$ ) corrosion [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 82(1): 38-41.
- [4] ZHANG Yongbin, MENG Daqiao, XU Qinying. Pulsed laser nitriding of uranium[J]. *J Nucl Mater*, 2010, 397(1): 31-35.
- [5] ALLEN G C, HOLMES N R. The passivation of uranium metal surfaces by nitrogen bombardment: The formation of uranium nitride [J]. *J Nucl Mater*, 1998, 152(2): 187-193.
- [6] ALLEN G C, WILD R K. Auger spectroscopy of uranium[J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1974, 5: 493-498.
- [7] EVARESTOV R A, PANIN A I, BANDURA A V. Electronic structure of crystalline uranium nitrides UN,  $U_2N_3$  and  $UN_2$ : LCAO calculations with the basis set optimization[J]. *J Phys: Conf Ser*, 2008, 245(1): 114-122.
- [8] BLACK L, MISERQUE F, GOUDER T. Preparation and photoelectron spectroscopy study of  $UN_x$  thin films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 315(1): 36-41.
- [9] LU Yong, WANG Baotian, LI Rongwu, et al. Structural, electronic, mechanical and thermodynamic properties of  $UN_2$  systematic density functional calculations[J]. *J Nucl Mater*, 2011, 410(1): 45-51.
- [10] CARLEY A F, NEVITT P, ROUSSEL P. The interaction of uranium metal with nitrogen oxides: The formation of an oxynitride surface layer [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 448(1): 355-362.
- [11] ECKLE M, GOUDER T. Photoemission study of  $UN_xO_y$  and  $UC_xO_y$  in thin films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 374(1): 261-264.
- [12] ILTON E S, BOILY J F, BAGUS P S. Beam induced reduction of U(V) during X-ray photoelectron spectroscopy: The utility of the U 4f satellite structure for identifying uranium-oxidation states in mixed-valence uranium oxides[J]. *Surface Science*, 2007, 601(4): 908-916.
- [13] 李朝玉, 李俊. 氮等离子体改性二氧化钛的研究 [J]. *武汉工程大学学报*, 2010, 32(12): 32-34.  
LI Chaoyu, LI Jun. Preparation and characterization of  $TiO_2$  N-doped by nitrogen plasma treatment[J]. *Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology*, 2010, 32(12): 32-34 (in Chinese).
- [14] SENANAYAKE S D, WATERHOUSE G L N, CHAN A S Y. The reactions of water vapour on the surfaces of stoichiometric and reduced uranium dioxide: A high resolution XPS study [J]. *Catalysis Today*, 2007, 120(2): 151-157.