

O₂ 在 U 和 U-Nb 合金表面吸附的 XPS 研究 *

伏晓国 刘柯钊 汪小琳 柏朝茂 赵正平 蒋春丽

(中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

摘 要 采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析研究了 298 K 时 O₂ 在金属 U 和 U-Nb 合金清洁表面的原位吸附过程. 作为对照还研究了在纯 Nb 表面的吸附. 吸附各阶段 XPS 图谱的变化揭示了 O₂ 在 U, Nb 和 U-Nb 合金表面的吸附将导致 UO₂, NbO 和 Nb₂O₅ 等多种产物形成. 定量分析表明, O₂ 在 U 和 U-Nb 合金表面的饱和吸附量大约分别为 45 L 和 40 L (1 L = 1.33 × 10⁻⁴ Pa·s), 而 O₂ 在金属 Nb 上的饱和吸附量仅为 10 L.

关键词 O₂, U, U-Nb 合金, 表面吸附, X 射线光电子谱

中图分类号 O614.62 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2001)06-0575-04

XPS STUDY ON THE ADSORPTION OF O₂ ON URANIUM AND URANIUM-NIOBIUM ALLOY SURFACES

FU Xiaoguo, LIU Kezhao, WANG Xiaolin, BAI Chaomao, ZHAO Zhengping, JIANG Chunli
China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900
Correspondent: FU Xiaoguo, assistant professor Tel: (0816)3625967, E-mail: sxxjtlhb@sina.com
Manuscript received 2000-11-14, in revised form 2001-02-12

ABSTRACT The surface adsorptions of dry oxygen on uranium and uranium-niobium alloy at 298 K was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). For comparison, the adsorption of oxygen on pure niobium has been also studied. XPS spectral features suggest that oxygen adsorptions on uranium, niobium and uranium-niobium alloy surfaces led to the formation of UO₂, NbO and Nb₂O₅. Quantitative analysis indicates that the saturation coverages on uranium and uranium-niobium alloy are approximately 45 L and 40 L exposure, respectively. However, the saturation adsorption on niobium is found to be 10 L (1 L = 1.33 × 10⁻⁴ Pa·s)

KEY WORDS O₂, U, U-Nb alloy, surface adsorption, XPS

金属 U 是一种重要的核工程材料, 但 U 的化学性质非常活泼, 在加工和贮存的过程中不可避免地与环境气氛接触而发生腐蚀. 因此, 多年来金属 U 与活性介质的作用是人们非常关心的问题. 国内外就金属 U 与 O₂, H₂O(g) 和 CO 等的表面反应开展了大量工作^[1-5], 已有的研究结果显示, O₂, H₂O(g) 和 CO 等在金属 U 的活性表面发生解离吸附, 产生的原子 O 和 C 与金属 U 进一步作用生成金属氧化物和碳化物, H₂O(g) 在 U 表面的吸附还将导致 UH₃ 的生成. 关于金属 U 在活性介质中的表面反应, 过去的工作主要集中在初期氧化行为和反应机理上. 本文旨在研究金属 U 和 U-Nb 合金的清洁表面在氧气中的吸附行为, 并对氧化过程中样品表面氧化层的厚度进行了理论计算.

1 实验方法

金属 U, U-Nb 合金和金属 Nb 试样 (直径 10 mm × 2 mm) 经 XPS 探测无明显杂质. O₂ 的纯度优于 99.999%, 其它化学试剂为分析纯. 试样经金相砂纸分级打磨、机械抛光、无水乙醇洗涤后, 送入分析室. 用氩离子枪清洁样品表面, 直至探测不到 C1s, O1s 峰可得到清洁的金属表面. 高纯 O₂ 由精密微漏阀通入 XPS 谱仪分析室, 清洁的金属表面暴露一定量的 O₂ 后, 运用 XPS 技术测量试样表面层的变化.

实验在 PHI-5600 ESCA 谱仪上进行. 为了保证谱仪分析室 (SAC) 的超高真空环境, 配置了离子泵和钛升华泵, 使其本底真空优于 6.0 × 10⁻⁸ Pa. X 射线源为 Mg/Al 双阳极, 发射电压 15 kV, 功率为 300 W. 本实验 XPS 光电子能谱的获取均采用 Mg K_α (1253.6 eV) 射线. 能量分析器为半球能量分析器, 用 Ag 3d_{5/2} 峰 (368.3 eV) 标定 ESCA 谱仪, 分辨率 (谱峰半高宽 FWHM) 为 0.8 eV. 氩离子枪溅射获取试样的清洁表面时, 电压为 3 kV, 束

* 中国工程物理研究院院基金资助项目 990567

收到初稿日期: 2000-11-14, 收到修改稿日期: 2001-02-12

作者简介: 伏晓国 1973 年生, 男, 助理研究员, 硕士

流 $6 \mu\text{A}$, 束斑 $2.5 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$.

2 实验结果与分析

2.1 U, Nb 和 U-Nb 合金表面的原位氧化

U 和 U-Nb 合金氧化过程中 U 元素的 XPS 谱示于图 1. 由图 1 可知, 纯 U 清洁表面的 U4f 峰呈现出很强的非对称性, 其拖尾是由于光电离过程中价带电子跃迁至 Fermi 能级以上的未占能级或能带, 发生类振级多电子激发而造成的光电子能量损失. 与纯 U 的清洁表面相比较, U-Nb 合金清洁表面的 U4f 谱无明显变化, U4f_{7/2} 峰的结合能为 377.3 eV. 可见 U 中加入少量 Nb

合金化之后, 对 U 芯能级电子的轨道结合能影响微弱. 通入 10 L O₂ 后, XPS 探测到了 UO₂ 的存在, 其 U4f_{7/2} 峰的结合能为 380.5 eV. 随着 O₂ 暴露量的进一步增大, UO₂ 所在的峰不断增强, 并且在高结合能端 6.8 eV 处出现了 UO₂ 特有的卫星峰 (shakeup satellite), 而金属 U 所在的峰位不断减弱. 当 O₂ 暴露量为 80 L 时, 纯 U 和 U-Nb 合金表面均为金属 U 与 UO₂ 共存, 但从谱峰强度可以判断纯 U 表面金属 U (未被氧化) 的含量较高, 也就是说 U-Nb 合金中的 U 氧化较快.

纯 Nb 和 U-Nb 合金氧化过程中 Nb 元素的 XPS 谱示于图 2. 由图 2 可知, U-Nb 合金氧化过程中 Nb

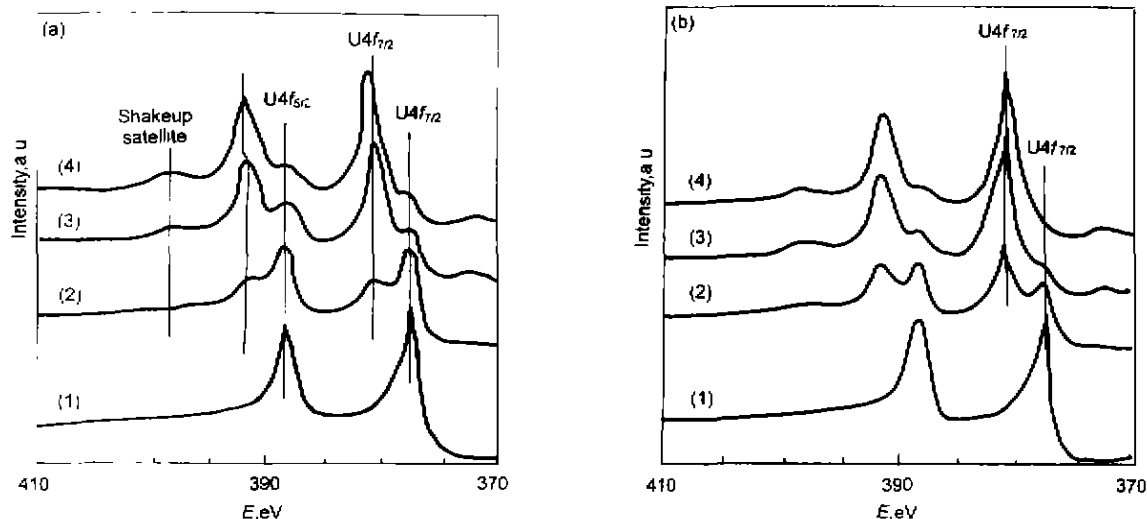


图 1 纯 U 和 U-Nb 合金氧化各阶段的 U4f 谱

Fig.1 U4f spectra for uranium (a) and uranium-niobium alloy (b) at different oxidized stages

(1) clean surface (2) after exposing in 10 L O₂ (3) after exposing in 40 L O₂ (4) after exposing in 80 L O₂

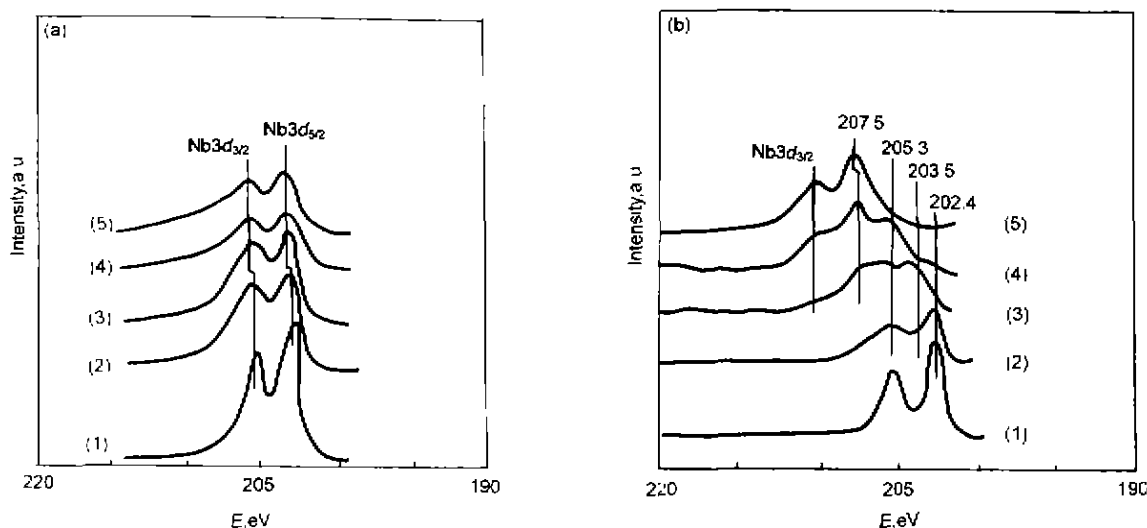


图 2 纯 Nb 和 U-Nb 合金氧化各阶段的 Nb3d 谱

Fig.2 Nb3d spectra for niobium (a) and uranium-niobium alloy (b) at different oxidized stages

(1) clean surface (2) after exposing in 10 L O₂ (3) after exposing in 40 L O₂ (4) after exposing in 80 L O₂ (5) after exposing in 180 L O₂

元素的谱峰变化过程十分复杂,这是由于氧化过程中会先后出现 NbO, NbO₂ 和 Nb₂O₅ 等多种氧化产物,而且它们的峰位比较接近.图 2 中的直线表明了 Nb, NbO, NbO₂ 和 Nb₂O₅ 的峰位,其 3d_{5/2} 峰结合能分别为 202.4, 203.5, 205.3 和 207.5 eV. 纯 Nb 表面的氧化过程与 U-Nb 合金中的 Nb 截然不同,氧化速度远低于 U-Nb 合金中的 Nb. 纯 Nb 的清洁表面即便暴露 180 L O₂ 后,表面层中的 Nb 主要仍为金属 Nb, 而 U-Nb 合金表面的 Nb 却几乎全被氧化, 并且有 Nb 的高价氧化物 Nb₂O₅ 形成.

2.2 O₂ 在 U, Nb 和 U-Nb 合金表面的吸附

设定原位氧化结束(暴露 180 L O₂ 时),样品表面覆盖度 θ 为 1, 那么氧化过程中的任意时刻与氧化结束时的 O1s 峰强度之比即为当时表面的覆盖度. 纯 U, 纯 Nb 和 U-Nb 合金表面覆盖度 θ 随 O₂ 暴露量的变化示于图 3. 图 3 表明, 当 O₂ 的暴露量小于 10 L 时, U, U-Nb 合金和 Nb 表面的吸附速率(正比于曲线斜率)顺序增大, 纯 Nb 表面 O₂ 的饱和吸附量大约为 10 L, 而纯 U 和 U-Nb 合金表面 O₂ 的饱和吸附量分别为 45 L 和 40 L. 当 O₂ 的暴露量小于 30 L 时, 纯 U 表面的吸附速率小于 U-Nb 合金表面吸附速率, 而后期 U-Nb 合金表面的吸附速率有所减小. 这可能是由于 U-Nb 合金中因 Nb 的存在使得表面氧化产物更加复杂, 改变了表面的物理化学特性.

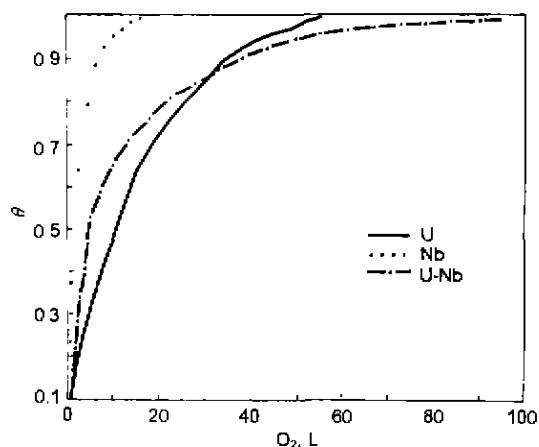


图 3 U, Nb 和 U-Nb 合金表面覆盖度随 O₂ 暴露量的变化

Fig.3 Experimental surface coverage θ vs O₂ exposure for U, Nb and U-Nb alloy

表面吸附的动力学曲线示于图 4. 由图 4 可知, 纯 Nb 和纯 U 在饱和吸附前表面粘附系数^[6,7](正比于曲线斜率)均为常数, 这主要是由表面氧化产物的单一性决定的. 纯 Nb 表面的粘附系数明显大于纯 U. U-Nb 合金表面的粘附系数最初较大, 而后有所减小. 这是由于 Nb 的粘附系数比 U 大, 表面通入少量 O₂ 后, 吸附力较强

的 Nb 原子活性位已被大量占据, 随着 O₂ 的继续通入, 表面的粘附系数便有所减小.

2.3 氧化膜厚度的计算

在 XPS 信息深度范围内, 光电子谱峰强度随分析深度呈指数衰减变化. 纯 U 和 U-Nb 合金的清洁表面随着 O₂ 暴露量的增大, 氧化层变厚, 相应地金属 U 峰强度逐渐减小, 而 UO₂ 峰强度逐渐增大, 可据此计算氧化膜的厚度. 下面的公式^[2]可用于氧化膜厚度的计算.

$$I_m(+O_2)/I_m(\text{clean}) = \exp(-d/\lambda \cos \gamma)$$

上式中 $I_m(+O_2)$ 为样品表面暴露 O₂ 后金属 U (不包括 UO₂) 的 U4f_{7/2} 峰强度; $I_m(\text{clean})$ 为样品清洁表面金属 U 的 U4f_{7/2} 峰强度; d 为氧化膜厚度; λ 为光电子平均自由程, U4f_{7/2} 能级为 12 nm; γ 为光电子起飞角, 本实验中 γ 取 45°. 纯 U 及 U-Nb 合金氧化膜增长与 O₂ 暴露量的关系示于图 5. 由图 5 可知, 饱和吸附

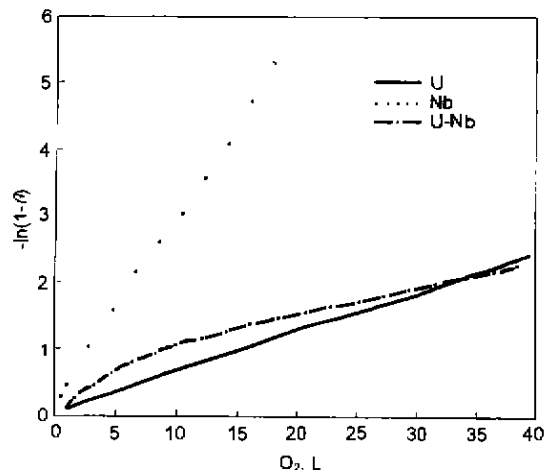


图 4 O₂ 在 U, Nb 和 U-Nb 合金表面吸附的动力学曲线

Fig.4 Adsorption kinetic curves of $-\ln(1-\theta)$ vs O₂ exposure for U, Nb and U-Nb alloy

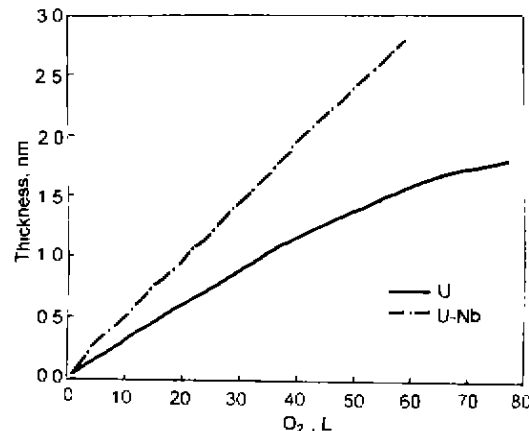


图 5 U 和 U-Nb 合金氧化膜的增长曲线

Fig.5 Growing curves of oxide films for U and U-Nb alloy

前,氧化膜的增长主要决定于 O_2 在表面的吸附,因此氧化膜的增长与表面覆盖度的增长基本一致.饱和吸附后,氧化膜的增长决定于 O_2 在初始氧化层中的扩散速率. U-Nb 合金氧化膜的增长比纯 U 快.当 O_2 的暴露量为 60 L 时, U-Nb 合金氧化膜的厚度为 2.7 nm,这与 XPS 对 U 的最大信息深度 2.6 nm^[2,6,7] 吻合得很好,此时 U4f 谱中不可能探测到更深层的金属 U 的信息.

3 结论

(1) 纯 U, U-Nb 合金中的 U 元素的氧化行为类似. U-Nb 合金中 Nb 元素的氧化产物有 NbO, NbO₂ 和 Nb₂O₅. 纯 Nb 氧化很慢,即便通入 180 L O₂,也无 Nb₂O₅ 生成.

(2) O₂ 吸附初期,纯 U, U-Nb 合金和纯 Nb 的吸附速率和粘附系数顺序增大.

(3) 理论计算表明,氧化初期 U-Nb 合金表面氧化膜的增长速率较纯 U 快.

武胜院士和邹觉生研究员对本工作给予了大力指导和帮助,在此深表感谢

参考文献

- [1] Schultz J C, Colmenares C A, Naegele J, Spirlet J C. *Surf Sci*, 1988; 198: 301
- [2] Winer K, Colmenares C A, Smith R L, Wooten F. *Surf Sci*, 1987; 183: 67
- [3] Wang X L, Fu Y B, Xie R S. *China nuclear science and technology report*, CNIC-01102/SINPC-0005, Beijing. Atomic energy press, 1996.
(汪小琳, 付依备, 谢仁寿. 中国核科技报告 CNIC-01102/SINPC-0005, 北京. 原子能出版社, 1996)
- [4] Liu K Z, Yu Y, Zhou J S. *China nuclear science and technology report*, CNIC-01382/SINPC-0015, Beijing: Atomic energy press, 1999
(刘柯判, 余勇, 邹觉生. 中国核科技报告. CNIC-01382/SINPC-0015, 北京. 原子能出版社, 1999)
- [5] Takuya Yamamoto, Satoru Tanka, Michio Yamawaki. *J Nucl Mater*, 1990; 170: 140
- [6] Dillard J G, Moers H, Klewe-Nebenius H, Kirch G, Pfennig G, Ache H J. *J phys chem*, 1984; 88: 5345
- [7] Dillard J G, Moers H, Klewe-Nebenius H, Kirch G, Pfennig G, Ache H J. *Surf Sci*, 1984; 145: 62