

CO 在 $U_2N_{3+x}O_y$ 薄膜表面反应特性研究

罗丽珠¹, 陆雷², 刘柯钊¹, 赵东海¹

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

摘要: 采用磁控溅射沉积方法在 Si 基底表面制备 $U_2N_{3+x}O_y$ 薄膜, 采用 X 光电子能谱(XPS)分析技术观测 CO 气氛环境下 $U_2N_{3+x}O_y$ 薄膜表面腐蚀行为, 以期获得 $U_2N_{3+x}O_y$ 薄膜在 CO 环境下的表面腐蚀机理。结果表明: 超高真空条件下, CO 在 $U_2N_{3+x}O_y$ 薄膜表面表现为氧化特性; CO 在薄膜表面吸附解离生成的 C 以无定形碳形式聚集在薄膜表面, 深度剖析过程中并未观察到 C 向 $U_2N_{3+x}O_y$ 薄膜内部扩散; 而解离生成的氧在薄膜内扩散并发生氧化反应, 生成高价氧化物或铀氮氧化物和氮。氧化反应生成的氮向薄膜内部扩散, 并在次表面反应生成富氮中间产物。随着 CO 暴露反应进程的推进, 富氮层逐渐向薄膜内部迁移, 这是导致 U4f 谱卫星峰变化的主要原因。

关键词: CO; $U_2N_{3+x}O_y$; 表面腐蚀; 氧化

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Surface Behaviors of $U_2N_{3+x}O_y$ Films in CO Atmosphere

LUO Li-Zhu¹, LU Lei², LIU Ke-Zhao¹, ZHAO Dong-Hai¹

(1. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, China; 2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: $U_2N_{3+x}O_y$ films were deposited on Si substrate by magnetic sputtering deposition method. The behaviors of $U_2N_{3+x}O_y$ after exposure to CO atmosphere was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to explore its CO corrosion mechanism. Under ultra-high vacuum (UHV) condition, it is found that CO atmosphere is oxidative on the surface of $U_2N_{3+x}O_y$ film. The dissociated carbon in forms of amorphous is segregated on the outmost surface rather than diffuses inside, and the diffusion of the dissociated oxygen resulted in oxidation of $U_2N_{3+x}O_y$, leading to the formation of uranium oxy-nitrides in higher valence state on the surface and an N-rich layer as an intermediacy in the subsurface. The diffusion of oxygen in the film is suppressed on the very surface by the product of uranium oxides or uranium oxy-nitrides in higher valence state due to the potential barrier. The distance of the N-rich layer to the outmost surface dominates the intensity variation of satellites at 386.7 eV and 397.5 eV, which is enlarged with the oxidation process. All above chemical changes play a very important role for understanding the corrosion mechanism of $U_2N_{3+x}O_y$ films.

Key words: CO; $U_2N_{3+x}O_y$; surface corrosion; oxidation

铀氮化物具有良好的抗腐蚀性能, 并且与铀基底应力匹配良好, 被认为是重要的铀及合金表面改性层。改性过程中, 工艺条件的差异会导致薄膜组分和结构的差异。环境中氧、碳等可能会导致含氧

或含碳氮化物的生成。而含氧或含碳铀氮化物的表面腐蚀行为研究鲜有报道^[1-2]。作为铀氮化物的中间氧化产物 UN_xO_y 或 $U_2N_3O_y$ ^[3-4], 研究其腐蚀行为将有利于深入认识铀氮化物的腐蚀机理。文献研究表明:

CO气氛在清洁金属铀表面吸附解离,并生成铀的碳化物和少量自由碳^[5-7];而对于金属铀表面氧化层而言,CO又能抑制其进一步氧化^[8-9],这在固体表面反应中比较罕见。本工作通过磁控溅射沉积的方法在硅基底表面沉积 $U_2N_{3+x}O_y$ 薄膜,采用X光电子能谱(XPS)原位分析技术观测 $U_2N_{3+x}O_y$ 薄膜在CO气氛环境下的表面腐蚀行为,并对其反应机理进行探讨。

1 实验方法

采用磁控溅射沉积法在Si基底表面沉积铀氮氧化物,沉积室本底真空优于 1×10^{-6} Pa,沉积过程中 N_2+Ar 混合气体分压保持在10 Pa左右,沉积时间30 min。XPS分析在ESCALAB 250型X光电子能谱仪上进行。实验过程中采用单色化Al K_{α} (1486.6 eV)作为激发光源,分析室本底真空度优于 1×10^{-7} Pa,用Ag $3d_{5/2}$ 峰(368.26 eV)标定能谱仪,系统分辨率为0.6 eV;利用1 kV、1 μ A氩离子枪进行薄膜深度剖析,实验采用污染碳C1s峰结合能为285.0 eV校准图谱。在XPS能谱仪的分析室中进行薄膜的原位反应实验,氧化过程中微漏阀控制反应气体CO(纯度优于99.999%)分压至 $\sim 5.5 \times 10^{-6}$ Pa,并通过反应时间控制气氛反应量。

2 结果与讨论

2.1 铀氮氧化物薄膜的表面结构分析

沉积的薄膜在大气环境中放置约一周,然后对样品表面状态进行分析,表面有一定程度氧化。图1和图2是薄膜表面U4f、N1s和O1s谱随溅射时间的变化情况。经过溅射,U4f主峰峰位和强度没有明显变

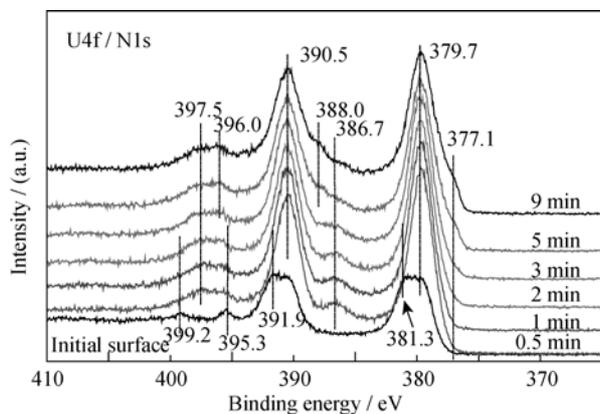


图1 U4f和N1s谱随溅射时间的变化
Fig. 1 Spectra of U4f and N1s as function of sputtering time

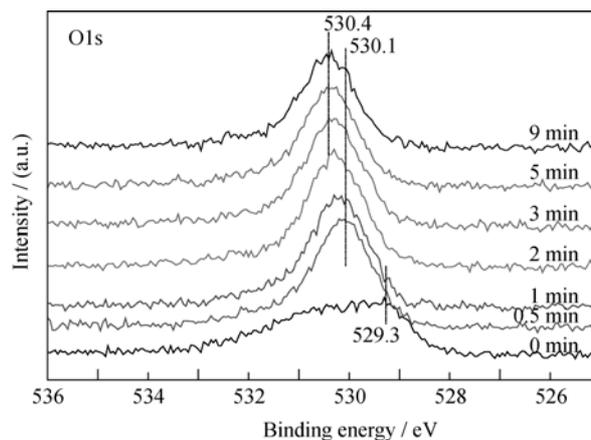


图2 O1s谱随溅射时间的变化
Fig. 2 Spectra of O1s as function of sputtering time

化,但卫星峰的变化相对复杂。溅射0.5 min后,U4f_{7/2}和U4f_{5/2}特征峰对应的结合能位置分别为379.7 eV和390.5 eV;但分别在386.7和397.5 eV处出现两个卫星峰。该峰结合能位置高于 U_2N_3 (378.4 eV)^[10],且具有良好的对称性,说明该物质比 U_2N_3 具有更高的化学态。文献[2, 11]未观察到类似卫星峰的存在,而Allen等^[12]在实验结果中观察到类似的现象,Black充分证明该物质应为 U_2N_{3+x} ^[10]。由此认为386.7和397.5 eV处两卫星峰对应的物质可能是 U_2N_{3+x} 或含有少量间隙氧的 $U_2N_{3+x}O_{y1}$ (当 $y=0$,即为 U_2N_{3+x})。为便于与薄膜主体成分的对比区分,下文用“富氮层”来描述 U_2N_{3+x} 或含有少量间隙氧的 $U_2N_{3+x}O_{y1}$ 。

随着溅射时间的延长,两个卫星峰强度先增强,后逐渐减弱,主峰强度也发生相应的变化,即:在溅射2 min时,薄膜表面主峰和卫星峰强度都达到最大值,随后逐渐减弱。由此说明富氮层组分的主峰位置与薄膜主体组分的U4f结合能位置相近,U4f_{7/2}和U4f_{5/2}峰位分别为 ~ 379.7 eV和390.5 eV,且富氮层沿薄膜深度分布逐渐减少。溅射5 min后,分别在377.1和388.0 eV处出现凸肩,主要来源于UN^[12],可能是由于Ar离子对 $U_2N_{3+x}O_y$ 薄膜中非金属元素的择优溅射引起的。

结合O1s谱的变化情况可知,在工艺参数恒定的条件下沉积所得的薄膜是均一的铀氮氧化物,XRD分析结果(图略)也证明了这一点。但是文献[1-2]并未观察到类似的卫星峰结构,UN_xO_y是UO和UN的固溶体,其中第二相为满足晶格匹配而在主相化合物中合理分布。根据XPS半定量分析认为,沉积所得的薄膜主要组分为 $U_2N_{3+x}O_y$,其中 $x < x_1$, $y > y_1$;其结构可能是氧以间隙离子形式存在于 U_2N_{3+x} 晶格中,也可能是UO与 U_2N_{3+x} 的固溶体。

2.2 CO 环境下薄膜的表面结构变化情况

$U_2N_{3+x}O_y$ 薄膜与 CO 反应过程中, U4f 卫星峰 (386.7、397.5 eV) 强度变化 (图3) 与深度剖析过程 (图1) 相似, U4f 主峰的半高宽 (FWHM) 先减小后增大。当 CO 暴露量为 10 L 时, 样品表面 U4f 峰及卫星峰强度最大, 此后, U4f 谱峰逐渐减弱; 而 O1s 谱则随 CO 暴露量逐渐向低能端偏移且强度增大, 如图4所示。当 CO 暴露量小于 2 L 时, O1s 谱在 ~532 eV 附近有一个肩峰, 对应的薄膜表面吸附的 CO。O1s 谱的变化说明 CO 反应过程中, 样品表面 O/U 比逐渐增大, 即生成了更高价的铀氮氧化物或和铀氧化物。

反应过程中, 样品表面探测到一定量碳的信号 (图5), 其对应的结合能位置为 285.0 eV, 为无定形碳, 它可能来源于 CO 分子在薄膜表面的吸附解离; 而 CO 暴露反应后的深度剖析过程中并未观测到 C1s 信号 (图6), 说明反应过程中无定形碳主要聚集在薄膜

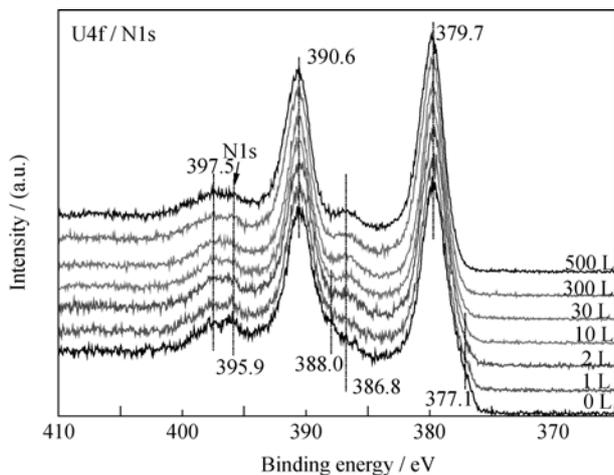


图3 U4f、N1s 谱随 CO 暴露量的变化情况
Fig. 3 Spectra of U4f and N1s as function of CO exposure

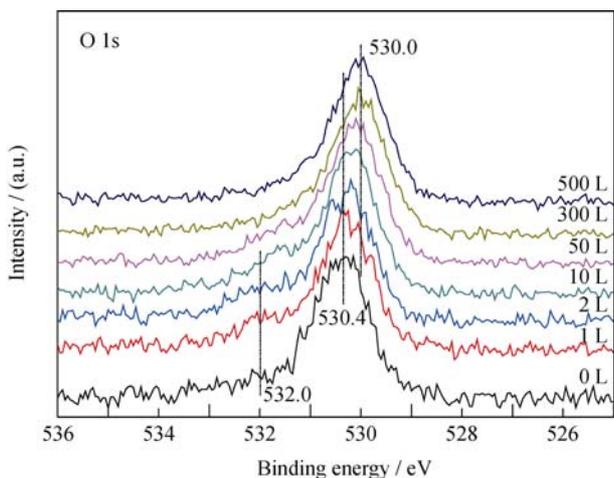


图4 O1s 谱随 CO 暴露量的变化情况
Fig. 4 Spectra of O1s as function of CO exposure

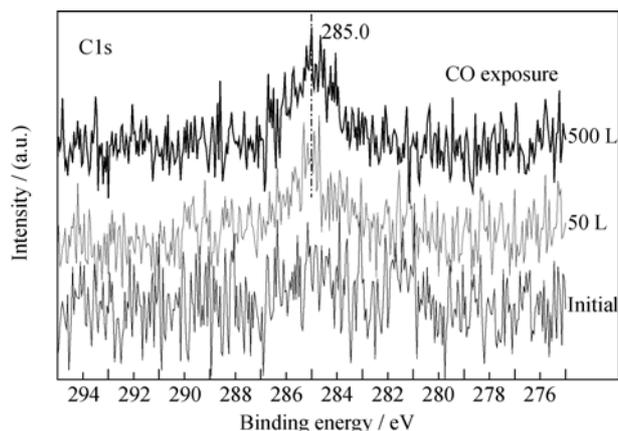


图5 C1s 谱随 CO 暴露量的变化情况
Fig. 5 Spectra of C1s as function of CO exposure

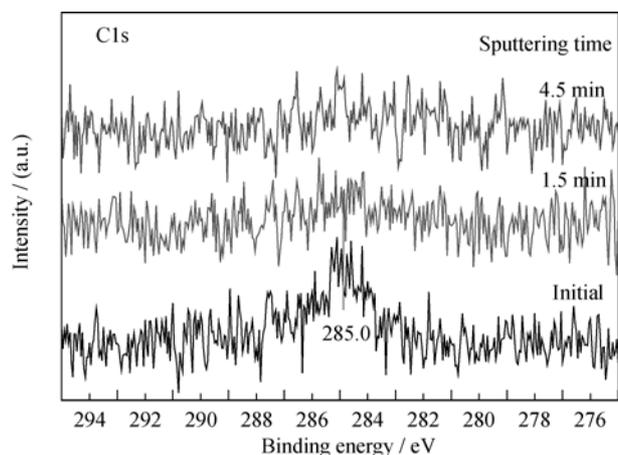


图6 CO 暴露反应后 C1s 谱随溅射时间的变化情况
Fig. 6 Spectra of C1s as function of sputtering time after reaction with CO

表面, 而未观察到碳向薄膜内层的扩散, 该现象不同于金属铀与 CO 的反应^[5-7]。受反应过程中 CO 暴露量的限制, N1s 峰 (395.9 eV) 并未发生明显的化学位移, 但强度一定程度减弱。

2.3 $U_2N_{3+x}O_y$ 与 CO 的反应机理

为了进一步认识 CO 在 UNO 薄膜表面的腐蚀行为, 实验对 U4f 谱峰半高宽变化进行了系统分析。当 CO 暴露量为 0~30 L 时, U4f_{7/2} 峰半高宽变化非单调减小, 分别用三个函数对三个不同阶段 (A、B、C) 进行描述, 如图7所示。当 CO 暴露量为 0~10 L 时 (阶段 A), U4f_{7/2} 峰半高宽迅速减小; 当 CO 暴露量为 10~20 L (阶段 B) 时, 半高宽变化逐渐减缓; 而当 CO 暴露量为 20~30 L 时 (阶段 C), 半高宽变化介于阶段 A 和 B 之间。

反应初期, O1s 谱出现 ~532.0 eV 处的肩峰, 说明 CO 在样品表面吸附解离; 随后, U4f 谱中 377.1 和 388.0 eV 处凸肩消失、主峰强度增大, 说明样品表面

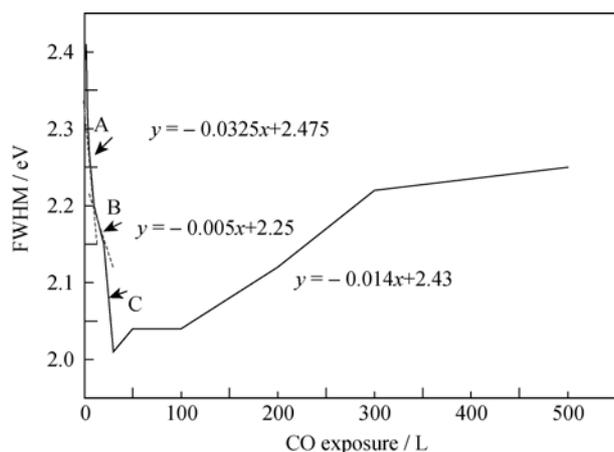
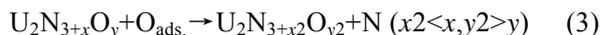
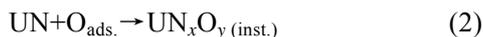


图7 $U_{4f_{7/2}}$ 峰半高宽随CO暴露量的变化情况

Fig. 7 Variation of FWHM of $U_{4f_{7/2}}$ peaks as function of CO exposure

的UN被氧化生成高价的 UN_xO_y , 所得 U_{4f} 峰较UN向高能端偏移, 并与 $U_2N_{3+x}O_y$ 发生重叠; 而卫星峰强度递增意味着表面探测到的富氮层组分 $U_2N_{3+x}O_{y1}$ 含量增多, 并在CO暴露量为10 L时达到最大值。二者是导致阶段A谱峰半高宽减小的主要原因, 其可能的化学反应为:

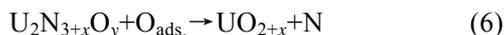


随着CO暴露量的增加(阶段B), 样品表面的 $U_2N_{3+x}O_y$ 及富氮层的 $U_2N_{3+x1}O_{y1}$ 被继续氧化(反应3和反应5), 导致卫星峰强度的减弱。



在CO环境下, 薄膜表面反应(3)将持续进行, 从而推进反应(4)和(5)的不断发生。阶段C卫星峰强度的减弱及 $U_{4f_{7/2}}$ 峰半高宽的变窄说明表面组分逐渐单一化, 也就是说样品表面探测到的富氮层 $U_2N_{3+x1}O_{y1}$ 减少, 表面组分主要为 $U_2N_{3+x}O_y$ 。

当薄膜表面进一步氧化, 将生成高价的铀氧化物或铀氮氧化物, 从而导致了 U_{4f} 峰向高能端展宽:



随着样品表面高价氧化物或铀氮氧化物的生成, 样品表面解离的O在薄膜的扩散受到抑制, 使得薄膜表面氧化速率降低, 使得 U_{4f} 谱的展宽变缓。

UN表面氧化过程中出现包含 U_2N_3 的三明治结构 $UO_2/U_2N_3/UN$ ^[1, 13-15], 而本研究也观测到类似的结构: $U_2N_{3+x}O_y/U_2N_{3+x1}O_{y1}/U_2N_{3+x}O_y+UN$ 。根据 U_{4f} 谱变化可知: $U_2N_{3+x}O_y$ 与CO反应过程中也会生成中间产物, 形成富氮层($U_2N_{3+x1}O_{y1}$)。结合XPS分析结

果可以认为: CO反应及反应后深度剖析过程中相似的卫星峰变化, 主要来源于富氮层中间产物的位置变化, 即氧化过程中富氮层中间产物逐渐向薄膜内部迁移, 逐步远离XPS的分析深度。

根据实验结果可得: CO在 $U_2N_{3+x}O_y$ 薄膜表面表现为氧化特性; 外表面氧化反应生成的N向内部扩散, 并在次表面生成富氮的中间产物 $U_2N_{3+x1}O_{y1}$; 且随CO暴露量的逐渐增多, 氧扩散为反应的主导机制, 富氮层逐渐向薄膜内层迁移。

3 结论

超高真空环境下, CO在 $U_2N_{3+x}O_y$ 薄膜表面表现为明显的氧化特性, 其主要反应过程为: CO在 $U_2N_{3+x}O_y$ 薄膜表面的吸附解离生成的碳以无定形碳形式聚集在薄膜表面; 而解离的氧与薄膜发生氧化反应生成更高价的铀氮氧化物和/或铀氧化物; 释放的氮向薄膜内层扩散, 并在界面处生成富氮的中间产物 $U_2N_{3+x1}O_{y1}$ 。随着反应进程推进, 富氮层逐渐向远离薄膜外表面方向迁移, 从而导致 U_{4f} 卫星峰强度发生变化。当薄膜表面生成稳定的高价铀氧化物或铀氮氧化物后, 氧扩散被抑制, 氧化反应进程变缓。当然, 有限的研究还不能完全获得 $U_2N_{3+x}O_y$ 的氧化机理, 还需要进一步设计实验进行深入研究。

参考文献:

- [1] ANTILL J E, MYATT B L. Kinetics of the oxidation of UN and UCO in carbon dioxide, steam and water in elevated temperatures. *Corrosion Science*, 1966, **6**: 17-23.
- [2] ECKLE M, GOUDER T. Photoemission study of UN_xO_y and UC_xO_y in thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **374(1)**: 261-264.
- [3] LUO LILI, LIU KEZHAO, LUO LIZHU, et al. Investigation of surface oxidation of nitride layer on uranium by *in-situ* XPS and AES technique. *Atomic Energy Science and Technology*, 2013, **47(6)**: 1074-1078.
- [4] LIU KE-ZHAO, LUO LI-ZHU, LUO LI-LI, et al. Initial oxidation behavior of nitride surfaces of uranium by XPS. *Applied Surface Science*, 2013, **280**: 268-272.
- [5] FU XIAO-GUO, WANG XIAO-LIN, LIU KE-ZHAO, et al. *In-situ* study of surface reaction of uranium with carbon monoxide. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2002, **26(4)**: 249-252.
- [6] PEARCE R J, WHITTLE I, HILTON D A. The oxidation of uranium in carbon dioxide and carbon monoxide. *Journal of Nuclear Materials*, 1969, **33**: 1-16.

- [7] MCLEAN W, COLMENARES C A, SMITH R L, *et al.* Electron-spectroscopy studies of clean thorium and uranium surfaces: chemisorption and initial stages of reaction with O_2 , CO, and CO_2 . *Physical Review B*, 1982, **25**: 8–24.
- [8] WANG XIAO-LIN, DUAN RONG-LIANG, FU YI-BEI, *et al.* Study on the influence of carbon monoxide to the surface oxide layer of uranium metal. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 1997, **19(1)**: 18–22.
- [9] WANG XIAO-LIN, FU YI-BEI, XIE REN-SHOU. The XPS study on surface reactions of metal uranium in carbon monoxide atmosphere. *Nuclear Techniques*, 1998, **21(4)**: 233–237.
- [10] BLACK L, MISERQUE F, GOUDER T, *et al.* Preparation and photoelectron spectroscopy study of UN, thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, **315(1)**: 36–41.
- [11] ALBERT F. CARLEY, PAUL NEVITT, PAUL ROUSSEL. The interaction of uranium metal with nitrogen oxides: the formation of an oxynitride surface layer. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **448**: 355–362.
- [12] ALLEN G C, CROFTS J A, CURTIS M T, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy of some uranium oxide phases. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1974, **12**: 1296–1301.
- [13] DELL R M, WHEELER V J, MCIVER E J. Oxidation of uranium mononitride and uranium monocarbide. *Transaction of the Faraday Society*, 1966, **62**: 3591–3605.
- [14] DELL R M, WHEELER V J, BRIDGER N J. Hydrolysis of uranium mononitride. *Transaction of the Faraday Society*, 1967, **63**: 1286–1294.
- [15] DELL R M, WHEELER V J. The ignition of uranium mononitride and uranium monocarbide in oxygen. *Journal of Nuclear Materials*, 1967, **21**: 328–336.