

铀表面状态的变角度 XPS 研究

赖新春, 伏晓国, 李 赣, 钟永强

(国家表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621907)

摘要:采用变角度 XPS(X 射线光电子谱)技术研究了贫铀的初期氧化过程, 获取了金属态贫铀表面 U_{4f} 和 O_{1s} 谱峰以及价带的 XPS 谱。研究表明: 变角度技术对金属铀表面初期的氧化过程揭示得更为详细, 而且, 金属铀表面外围电子只有离域态性质, 未出现局域态, 并对比文献中关于“U/ 基材”体系的实验结果进行了讨论。通过比较 15° 、 45° 和 85° 分析角度下 O_{1s} 与 U_{4f} 的 XPS 谱峰强度比值随时间的变化关系, 观测到氧和铀的谱峰强度比值存在明显的差异, 表明变角度技术可很好地应用于处于超高真空中的金属铀表面在初期氧化过程中的研究。

关键词: 铀; 变角度 X 射线光电子谱; 电子状态; 初期氧化

中图分类号: O614.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6931(2005)S0-0136-05

Angle Resolved X-Ray Photoelectron Spectra Study on Surface State of Uranium

LAI Xin-chun, FU Xiao-guo, LI Gan, ZHONG Yong-qiang

(National Key Laboratory of Surface Physics and Chemistry,

P. O. Box 718-35, Mianyang 621907, China)

Abstract: The angle resolved X-ray photoelectron spectra (ARXPS) were used to study the initial oxidation process. In the study, the U_{4f} , O_{1s} and valence band XPS peaks of depleted uranium were obtained. The results indicate that ARXPS technique can be used to study the initial oxidation process of metallic uranium in more details. In present study it is found that the valence electron of uranium surface exhibits just delocalized state, and no localized state. Discussions were given compared with the results from literatures about the system “U/ substrate”. From comparison of the intensity ratio change with time of O_{1s} and U_{4f} XPS peaks acquired under 15° , 45° and 90° an apparent difference was observed, which shows that ARXPS is suited to study the initial oxidation process of uranium in the ultra high vacuum.

Key words: uranium; angle resolved X-ray photoelectron spectra; electron state; initial oxidation

收稿日期: 2005-01-05; 修回日期: 2005-02-28

基金项目: 中国工程物理研究院基金资助项目 (20030547)

作者简介: 赖新春 (1969—), 男, 福建长汀人, 副研究员, 博士, 凝聚态物理专业

金属铀及其合金的许多物理及化学性质由它们的电子结构和状态所决定,因此,开展这方面的研究具有重要的意义。

锕系元素许多不平常的物理性质被认为源于其 5f 电子的影响。元素周期表中 5f 系列金属的电子结构是凝聚态物理中目前尚未被研究清楚的一个领域。此外,5f 电子具有的高度关联性引起了研究者的兴趣^[1]。锕系元素的 5f 电子的行为十分复杂,包括铀在内的轻锕系元素(Th~Pu)的 5f 电子具有游离的性质并参与化学成键,而重锕系元素(Am 以后的元素)的 5f 电子具有局域性,但表面原子在不同的情况下因其所处的界面位置而显示出特殊性。

X 射线光电子谱(XPS)技术是广泛应用于研究表面原子电子状态的手段。该技术通常适用于研究表面几纳米范围内原子电子结合能的变化,同时是检测原子表面化学状态的有效手段。化学状态的改变通常会引起电子结合能的化学位移^[2],但除了化学状态的改变外,物理状态的改变也会引起结合能的改变^[3~8]。例如,Au 和 Cu 等尺寸为纳米量级的金属原子团簇,其原子的芯级电子结合能数值比固体的约高 1 eV。事实上,对于强关联的锕系元素,表面和薄膜是研究其电子结构比较好的对象。T. Gouder 等使用 XPS(AI K, 1 486 eV 源)和 UPS(He)研究了金属铀膜在基体 Mg^[9]、Si(100)^[10]、多晶 Pd^[11]、多晶 Pt^[12]、C^[13]的电子状态。结果观察到:当薄膜厚度减少时,造成在一些研究体系中出现 5f 电子的局域化现象。除 UPS 测得的价带谱发生了明显的改变外,这种 5f 电子状态的变化同样在 XPS 测得的内壳层(U_{4f})结合能上得到反映,具体表现为谱峰的位移和峰形的明显变化。例如,在 U/Pd 体系中,研究者通过实验观察到,在 U 表面的覆盖率低于 1 个单原子层时将导致铀原子 5f 电子的局域化,而覆盖率高于 1 个单原子层时,铀原子 5f 电子趋向离域。

薄膜和表面的原子相对于体态而言,其近邻原子数较少,而在锕系元素薄膜的研究中显示出近邻原子数减少造成实验中观测到的 5f 带的变窄和 5f 电子的局域化。基于此实验结果,采用变角度 XPS 有可能观测到表面电子的局域状态区别于体态的变化。X 射线光电子价

带谱有可能被用来研究不同化学或物理状态的局域态和离域态。而局域态和离域态外围电子对内壳层电子或空穴的屏蔽作用的差异导致采用 X 射线光电子谱测得的芯级电子的结合能产生位移。这种位移的测试和分析在当前情况下有助于了解外围电子局域态和离域态的转变以及这种变化对光电子产生后的弛豫过程的影响。

了解电子状态有助于分析铀及其合金复杂的物理及化学性质。当光电子的非弹性散射平均自由程一定时,在不同分析角度下 XPS 取样深度 $h \cos \theta$ (θ 为分析器与样品表面法线的夹角)。这样,当 θ 变化时,分析器所搜集到的光电子来自不同深度的表面,这可用于研究表面位移(表面原子相对于体态原子的电子结合能的位移)和进行无损的深度元素分析。这种技术称为角度分辨 X 射线光电子谱技术(ARXPS)^[14]。本工作采用该技术来研究清洁的金属铀表面的电子状态和初期氧化过程,以获取金属态铀表面 U_{4f} 和 O_{1s} 谱峰以及价带的 XPS 谱。

1 实验

实验采用贫铀样品进行变角度 XPS 分析。实验时,将加工出的表面光洁的铀样品,送入 X 射线光电子谱仪分析室中。在分析室中,样品采用氩离子枪溅射获取清洁的 U 金属表面。进行表面分析时,选取 Mg K (1 253.6 eV)为 X 射线源,测试在 5°、15°、30°、45° 和 90° 下的 U_{4f} 谱峰,记录 U_{4f} 谱峰,同时记录 O_{1s} 谱峰。然后,在 10⁻⁶ Pa 的真空条件下对样品连续进行 ARXPS 分析,分析时间为 88 min,分析角度选为 15°、45° 和 85°。

2 结果和讨论

样品经氩离子溅射后,立刻记录在不同分析角度下的 U_{4f} 谱峰。实验测试了分析角为 5°、15°、30°、45°、60°、90° 的 U_{4f} 的 XPS 谱峰。图 1 示出了分析角为 5°、45°、90° 时 U_{4f} 的 XPS 谱峰。通过谱峰之间的叠加比较可得到如下结论:在不同分析角度下获取的 U_{4f} 谱峰在峰形和峰位上无明显的区别,同时获取的 O_{1s} 谱峰则显示出无氧存在的迹象。

本实验结果与文献[9~13]中铀薄膜在基

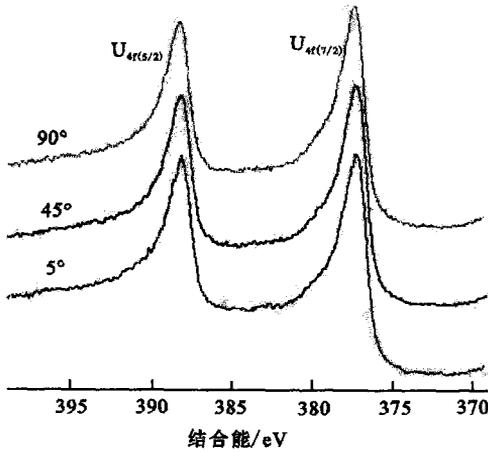


图 1 清洁 U 表面的 4f 谱峰的 ARXPS 分析

Fig. 1 ARXPS study on 4f peaks of clean U

体上的 XPS 研究结果相比较有以下差异:首先,在 U/Si(100)、U/Pd、U/Pt、U/C 体系中观测到了 U_{4f} 和 U_{5f} 带相对于金属态铀的明显变化,例如,在 U/C 体系^[13]中,铀原子在表面覆盖率较低(0.2 ML, ML 为覆盖层厚度)的情况下, $U_{4f(5/2)}$ 谱峰的高结合能端出现了由于关联作用或激振引起的伴峰,并可能与 U 的 5f 电子的局域化和近局域化相关;此外,在表面覆盖率较低的情况下, U_{4f} 谱峰的非对称性明显加强并且展宽,这种随薄膜厚度减少谱峰的非对称性增强的现象在 U/Si(100)^[10] 体系中也观察到,但类似的现象在本实验中未被观察到。另一种在“U/基体”体系中常见的现象是非弹性背底随覆盖率降低而减弱^[9,11,13]。为了定性比较,图 2 示出文献[9]的实验结果。对比图 1 和图 2,可看出二者有明显的区别。

对于本实验采用 ARXPS 获得的结果与文献中关于“U/基体”体系的研究结果的差异,有如下可能的原因:1) 文献结果应该考虑基体的影响,例如,文献[12]中明确指出在 U 与 Pt 之间存在反应,在反应的初始表面业已形成合金;2) 在“U/Mg”体系中,U 原子和基体 Mg 原子之间无化学反应,其表面的 U 原子的离散度较金属 U 表面的高;3) 铀原子在基体表面的生长模式和铀原子与基体原子可能存在的互扩散较复杂。对于本实验的结果,可以给出如下解释:对于体态的金属铀原子,由于其外围的 5f 电子是离域的,表面原子近邻原子数的减少尚

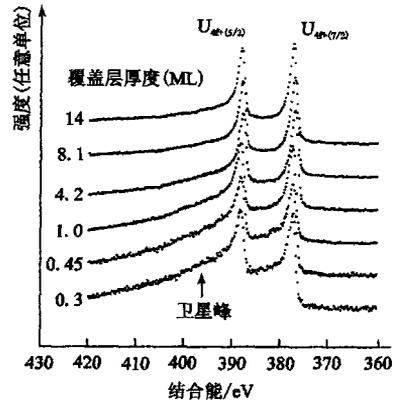


图 2 “U/Mg”体系中的 U_{4f} 谱峰^[9]

Fig. 2 U_{4f} peaks in system “U/Mg”^[9]

不足以产生 5f 电子强烈的局域化,因为表面下面的部分 U 原子仍具有体态的性质,因此,在进行不同角度的测试时,外围电子的屏蔽作用的差异不能够体现在铀的 4f 谱峰上。

由于 ARXPS 技术在不同的分析角度下的取样深度不同,如果浅表面的结构和状态随深度分布不同,那么,该技术在纳米量级表面范围的无损深度剖析方面具有优势。在 10^{-6} Pa 的真空条件下,实验采用 Ar^+ 离子溅射清洁的铀金属表面连续进行 88 min 的 ARXPS 测试分析,分析角度分别为 15° 、 45° 和 85° 。图 3 示出了分析角为 15° 和 45° 时价带和内壳层的 $U_{4f(7/2)}$ 谱峰。从图 3 的实验图谱可以定性地看出: 15° 时的氧化态相对于金属态谱峰的比例高于 45° 时的比例,例如在图 3b 中,第 36 min 在 15° 下获取的谱峰显示出的高结合能端的氧化态谱峰的相对强度明显高于第 41 min 在 45° 下获取的氧化态谱峰的相对比例。同样的情形在图 3a 中的价带谱中也可以看出。

为了较准确地给出在不同分析角度下的“O/U”比值,对实验中获取的 O_{1s} 和 U_{4f} 谱峰的面积强度比值进行了计算。在计算谱峰面积时, O_{1s} 的结合能取值范围为 526 ~ 538 eV, U_{4f} 的结合能取值范围为 375 ~ 405 eV。图 4 示出了 10^{-6} Pa 真空中清洁 U 表面在不同时间时分析角度为 85° 、 45° 和 15° 条件下 O_{1s} 和 U_{4f} 的 XPS 谱峰面积强度比值随时间的变化曲线。从图 4 可看出:分析角度为 15° 时获取的 O/U 的强度比值曲线始终高于 85° 和 45° 时获取的

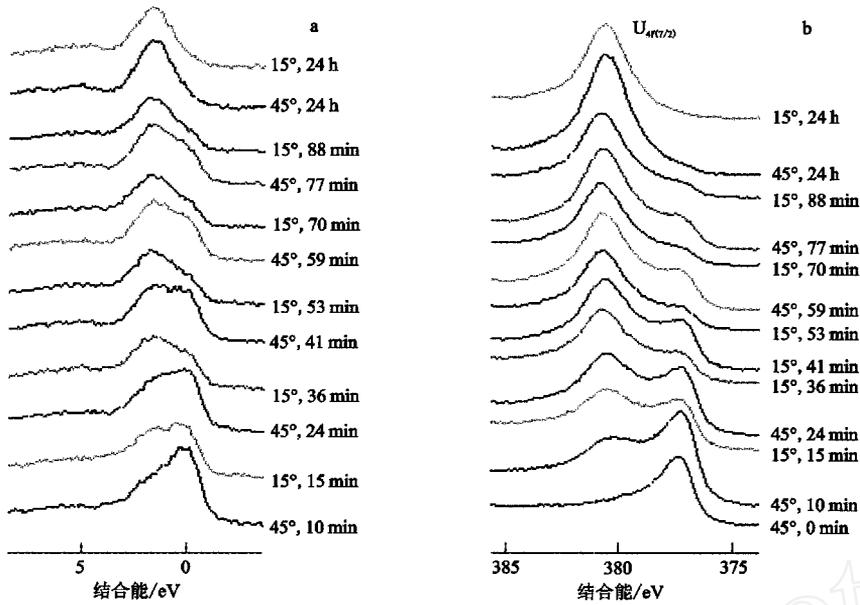


图 3 清洁 U 表面氧化过程中价带 (a) 和 $U_{4f(7/2)}$ (b) 在 45 和 15 时的 XPS
Fig. 3 XPS valence (a) and $U_{4f(7/2)}$ (b) spectra of clean U surface
obtained under 45° and 15° during its oxidation

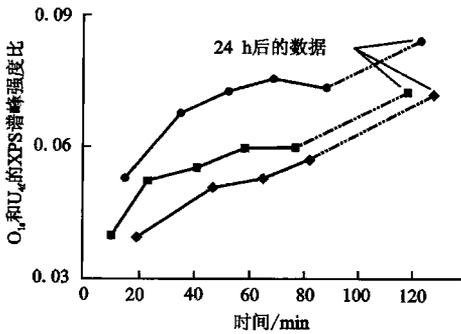


图 4 清洁 U 表面在不同时间下 O_{1s} 和 U_{4f} 的 XPS 谱峰强度比值随时间的变化

Fig. 4 Variations of O_{1s} and U_{4f} XPS peak intensity ratio with time under various analysis angle for clean U
—15°; —45°; —85°

强度比值曲线,而出射角为 45 时获取的 O/U 的强度比值曲线始终处在 85 曲线的上边。这些明显的差异表明,ARXPS 技术非常适合在超高真空中进行 U 初期氧化实验研究。

3 结论

1) U_{4f} 的 ARXPS 测试分析的实验研究结果表明,金属铀表面原子的 5f 电子是离域的。

2) 通过对超高真空中清洁的金属铀表面氧化的连续测试,表明 ARXPS 是研究金属铀表面在超高真空中初期氧化较好的方法。

参考文献:

- [1] Arko AJ, Joyce JJ, Morales LA, et al. Photoelectron Spectroscopy of α - and β -plutonium[J]. Los Alamos Science, 2000, 26: 168 ~ 185.
- [2] 刘世宏,王当愍,潘承璜,等. X 射线光电子能谱分析[M]. 北京:科学出版社,1980. 43 ~ 45.
Liu Shihong, Wang Danghan, Pan Chenghuang, et al. X-ray Photoelectron Spectra Analysis[M]. Beijing: Science Press, 1980. 43 ~ 45 (in Chinese).
- [3] Naegele JR, Manes L, Spirlet JC, et al. Localization of 5f electrons in Americium: A Photoemission Study [J]. Phys Rev Letts, 1984, 52 (20): 1 834 ~ 1 837.
- [4] Henry CR. Surface Studies of Supported Model Catalysts[J]. Surf Sci Rep, 1998, 31: 231 ~ 325.
- [5] 赖新春,米·阿·普希金,维·伊·特拉扬,等. 脉冲激光沉积的金属原子团簇的电子状态及生长的研究[J]. 强激光和粒子束, 2000, 12 (6): 694 ~ 698.

- Lai Xinchun, Pushkin MA, Troyan BI, et al. Study of Electron State and Growth of Metal Atom Clusters Under Pulsed Laser Deposition [J]. High Power Lasers and Particle Beams, 2000, 12(6): 694 ~ 698(in Chinese).
- [6] Lai XC, Pushkin MA, Borman VD, et al. The Particularities of Au Atoms Interaction With NaCl (100) Surface Under High Deposition Rates[J]. Izvestiya RAN (Physics Series), 2000, 64(4): 702 ~ 708.
- [7] Nevolin VN, Zenkevich AV, Lai XC, et al. The Electronic States of Copper Clusters Pulsed Laser Deposited on Various Substrates[J]. Laser Physics, 2001, 11(5): 45 ~ 57.
- [8] Lai XC, Pushkin MA, Troyan VI. XPS Study of Systems Cu/ substrate Obtained by PLD[J]. Surf Inter Anal, 2004, 36: 1 199 ~ 1 202.
- [9] Gouder T. Thin Layers in Actinide Research[J]. J Alloys and Compounds, 1998, 271—273: 841 ~ 845.
- [10] Fujimori SI, Saito Y, Yamaki KI, et al. The Electronic Structure of U/ Si (100), Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy[J]. J Electron Spec Relat Phen, 1998, 88—91: 631 ~ 635.
- [11] Gouder T, Colmenares CA. A Surface Spectroscopy Study of Thin Layers of Uranium on Polycrystalline Palladium[J]. Surf Sci, 1993, 295: 241 ~ 250.
- [12] Gouder T, Colmenares CA. A Surface Spectroscopic Study of Thin Layers of U on Polycrystalline Pt [J]. Surf Sci, 1995, 341: 51 ~ 61.
- [13] Gouder T, Colmenares CA, Naegele JR. A Surface Spectroscopy Study of U Overlayers on Graphite [J]. Surf Sci, 1995, 342: 299 ~ 306.
- [14] Spanjaard D, Guillot C, Desjonquères M-C, et al. Surface Core Spectroscopy of Transition Metals: A New Tool for the Determination of Their Surface Structure[J]. Surf Sci Rep, 1985, 5: 1 ~ 85.

(上接第 112 页, From p. 112)

3 结论

10 MW 高温气冷堆燃料元件的辐照后检验仍在进行中,目前,第 3 号盒内的 12 # 燃料元件的辐照后检验已基本结束,可以得到如下结论。

1) 辐照前后燃料元件外观没有发生变化,基体石墨的收缩率平均为 0.72%,符合石墨材料在快中子作用下尺寸变化规律。

2) 通过测量解体产生的电解质溶液和石墨粉中的固体裂变产物含量,可以获得固体裂变产物在基体石墨中沿燃料元件直径方向的分布。在 12 # 燃料元件内,固体裂变产物以较低的水平在直径方向上均匀地分布。

3) 通过 IMGA 对 12 # 燃料元件颗粒破损情况的检查,在共检查的 2 014 个颗粒中发现 1 个破损颗粒,这个破损颗粒是由于制造引起的。

参考文献:

- [1] Tang Chunhe, Tang Yaping, Zhu Junguo, et al. Research and Development of Fuel Element for Chinese 10 MW High Temperature Gas-cooled Reactor[J]. J Nucl Sci Technol, 2000, 37(9): 802 ~ 806.
- [2] Tang Chunhe, Tang Yaping, Zhu Junguo, et al. Design and Manufacture of the Fuel Element for the 10 MW High Temperature Gas-cooled Reactor[J]. Nuclear Engineering and Design, 2002, 218: 91 ~ 102.
- [3] Kania MJ, Valentine KH. The Irradiated-microsphere Gamma Analyzer (IMGA) —An Integrated System for HTGR Coated Particle Fuel Performance Assessment [R]. USA: ORNL, 1980.