

研究简报

室温下空气与金属铌和钽表面的相互作用

赵良仲

(中国科学院,化学研究所,北京 100080)

用 XPS 角分布法研究了铌和钽在室温下与干燥空气的相互作用。结果表明铌和钽表面生成了化学组成分别为 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 的氧化物,氧化膜内金属原子和氧原子呈混合状态,从而排除了这种相互作用仅仅是化学吸附的可能性。

关键词: X 射线光电子能谱(XPS) 金属氧化 铌和钽

铌和钽的化学性质很稳定,长期以来人们认为在室温下它们与空气或氧无作用^[1,2]。然而用俄歇电子能谱(AES)和 XPS 研究铌和钽在室温下与氧相互作用时都观察到表面金属原子向氧原子发生电荷转移^[3,4]。本文用 XPS 角分布法研究了这种电荷转移是由于氧的化学吸附所致还是生成了表面氧化物。

实 验

用 KRATOS ES300 型电子能谱仪记录 XPS 谱。谱仪室的真空度约 $1 \times 10^{-6} \text{Pa}$, 泵油污染碳的 $\text{C}1s$ 谱线用作参考。试验前用机械法抛光金属表面。室温氧化在干燥器中进行。

结 果 和 讨 论

图 1a 和 2a 分别为室温下氧化 1 分钟的 $\text{Nb}3d$ 和 $\text{Ta}4f$ 谱线。 $\text{Nb}3d$ 谱中峰 1 和峰 2 对应的结合能(分别为 201.8 和 204.6eV)分别与金属铌的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 结合能符合; $\text{Ta}4f$ 谱中峰 1 和峰 2 对应的结合能(分别为 20.6eV 和 22.4eV)分别与金属钽的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 结合能接近^[5]。图 1 和 2 中峰 1' 和 2' 来自氧化态较高的金属原子。XPS 角分布测试表明价态较高的金属原子的相对信号强度随光电子发射角 θ 增加而减少,见图 3a 和 4a,所以它们位于金属表面。由于氧在多数金属表面有很强的吸附能力,而发生化学吸附时氧原子与金属原子之间可以发生电荷转移并生成吸附化学键,其结果可导致表面金属原子的电子结合能增加^[3,6]。为了识别化学吸附和表面氧化,对铌和钽表面的 $\text{O}1s$ 谱线(结合能约 530eV)作了角分布测试,结果表明 $\text{O}1s$ 峰的相对强度不随 θ 增加而改变(见图 3b 和 4b)。因为化学吸附不会多于单层,吸附氧原子与金属原子不发生位置交换,这时 $\text{O}1s$ 峰强度应随 θ 增大而减小,所以图 3b 和 4b 的结果排除了单纯化学吸附形式。此外,化学吸附引起的金属内层能级位移通常很小(如 $< 1\text{eV}$)^[6],而图 1a 和 2a 中金属和氧化态之间的 $\text{Nb}3d$ 和 $\text{Ta}4f$ 位移分别达 5.1 和 4.8eV,这显然不可能由化学吸附引起。事实上图 1a 和 2a 中峰 1' 的结合能分别与 Nb_2O_5 的 $\text{Nb}3d_{5/2}$ 和

Ta_2O_5 的 $Ta4f_{7/2}$ 结合能符合。原子灵敏因子法计算结果图 1a 和 2a 中的原子比 Nb : O 和 Ta : O 分别是 2 : 4.9 和 2 : 4.8。这些都说明它们的表面氧化物主要是 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 。图 1 和 2 还表明氧化物层厚度小于光电子逸出深度, 在真空中加热时不稳定。

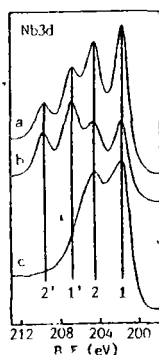


图1 金属铌的 Nb3d 光电子能谱

Fig.1 Nb3d XPS spectra from Nb metal

a) after 1 min air exposure at room temp.

b) after 18h air exposure at room temp.

c) the sample in b after heating at 350°C

for 30 min in the spectrometer

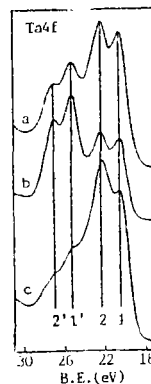


图2 金属钽的 Ta4f 光电子能谱

Fig.2 Ta4f XPS spectra from Ta metal

a) after 1 min air exposure at room temp.

b) after 70h air exposure at room temp.

c) the sample in b after heating at 400°C

for 1h in the spectrometer

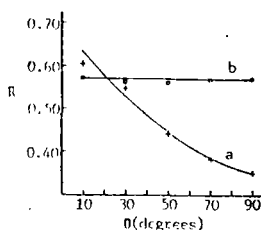


图3 金属铌室温氧化 4 小时后的 XPS 角分布曲线

Fig.3 XPS angular distribution curve for Nb metal

after 4h air exposure at room temp.

a) $R = I_{(Nb3d_{5/2})ox} / [I_{(Nb3d_{5/2})m} + I_{(Nb3d_{5/2})ox}]$

b) $R = I_{O1s} / [I_{(Nb3d_{5/2})ox} + I_{O1s}]$

The meanings of I, m and ox are the intensity of XPS peak, metal and oxide respectively.

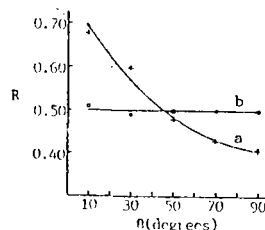


图4 金属钽室温氧化 6 小时后的 XPS 角分布曲线

Fig.4 XPS angular distribution curve for Ta metal

after 6h air exposure at room temp.

a) $R = I_{(Ta4f_{7/2})ox} / [I_{(Ta4f_{7/2})m} + I_{(Ta4f_{7/2})ox}]$

b) $R = I_{O1s} / [I_{(Ta4f_{7/2})ox} + I_{O1s}]$

The meanings of I, m and ox are the intensity of XPS peak, metal and oxide respectively.

参 考 文 献

- [1] 沙 穆索诺夫, Г.Б., 等著, 卜宝林等译, 钽与铌, 中国工业出版社, 4 页(1962).
[2] 松琴娜, О.А., 著, 唐帛铭等译, 稀有金属, 高等教育出版社, 139 页(1958).
[3] Haas, T. W., Grant, J. T. et al., *J. Appl. Phys.*, **43**, 1853(1972).
[4] Sanz, J. M., Hofmann, S., *J. Less-Common Metals*, **92**, 317(1983).
[5] Wagner, C. D., Riggs, W. M. et al., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minn., p.102 and p.144(1979).
[6] Fuggle, J. C., Menzel, D., *Surface Science*, **53**, 21(1975).

INTERACTION OF Nb AND Ta METALS WITH DRY AIR AT ROOM TEMPERATURE

Zhao Liangzhong

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

XPS angular distribution has been used to study the interaction of dry air with Nb and Ta metals at room temperature. The results show that Nb_2O_5 and Ta_2O_5 are formed on the surface of metallic Nb and Ta respectively. The metal ions are mixed with oxygen ions within the oxide film, which rules out the possibility of the interaction being oxygen chemisorption only.

Keywords: X-ray photoelectron spectroscopy oxidation of metal niobium and tantalum