

XPS 研究 Nd 表面氧化物的生长过程 *

李 雅 陈玲燕 张 哲 吴永刚 乔 轶

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

徐炜新

(上海金属实验室, 上海 200940)

(2000 年 6 月 3 日收到 2000 年 8 月 11 日收到修改稿)

用 X 射线光电子能谱(XPS)研究新鲜 Nd 表面在不同氧气和空气进气量的情况下, 表面氧化物的生长过程。发现氧化层由氧化物、氢氧化物及表面化学吸附水三种成分, 这三种成分的增加与进气量都存在正比对数关系, 氧化物和吸附水在一定进气量后趋于饱和, 而氢氧化物持续不断增加, 最终氢氧化物占据主要地位。

关键词: X 射线光电子能谱(XPS), Nd, 氧化

PACC: 6822

1 引 言

X 射线激光是目前已演示的波长最短的激光, 在材料科学、生物原子医学工程、微电子工业及国防军工、惯性约束聚变等领域具有重要应用前景。当前 X 射线激光研究重点之一, 是采用类镍机制以减小抽运激光的能量, 获得波长更短、高亮度、高相干和高效率的 X 射线激光。

类 Ni 机制稀土靶(如 Nd, Sm, Gd, Tb, Dy 等^[1])材料相对于类 Ne 机制的 Ge 靶可以降低电子碰撞驱动能量、提高效率、获得更短波长甚至是单线的 X 射线激光。然而稀土元素极易氧化, 若驱动激光打在氧化层上, 可能会降低增益系数或使实验结果不稳定。因此, 研究稀土元素表面氧化行为十分重要。本文研究 Nd 表面氧化物的生长过程, 不仅可理解氧化层生长过程的动力学和机理, 同时对设计激光打靶过程有实用意义。

2 实验方法

X 射线光电子能谱(XPS)通过对光电子的动能测量求出表面原子芯电子的结合能, 由结合能的变化可以间接得出表面原子化学态的变化。因此 XPS 在表面氧化研究中具有重要的作用。我们小组曾用 XPS 研究 Nd 靶在潮湿空气、干燥空气、真空三种氧

化情况下的氧化行为, 得出氧元素以 Nd 的氧化物、氢氧化物及表面吸附水三种形式存在^[2]。这一结论是在氧化稳定、表面氧化层基本上具有稳定的结构和厚度以后的结果, 为了了解氧化物的生长过程, 特别是初始氧化, 我们对实验方法进行了新的设计。

这一工作是在上海钢铁研究所的英国 VG 公司生产的 Microlab310-F 型 X 射线光电子能谱仪上进行的, 以表面吸附碳的 284.6 eV 作定标标准。具体做法是: 将纯度大于 99.5% 的 Nd 样品加工成特定形状以利于剖断(如图 1 所示), 样品在高于 10^{-7} Pa 的真空条件下用液氮冷冻, 剖断。然后, 向真空室充入纯 O₂ 气体(纯度 > 99.99%), 10—1000 L(1 L = 1.33×10^{-4} Pa·s) 和空气(300K 40%—45% 相对湿度) 10^7 — 10^{11} L, 并对剖断截面进行 XPS 分析。

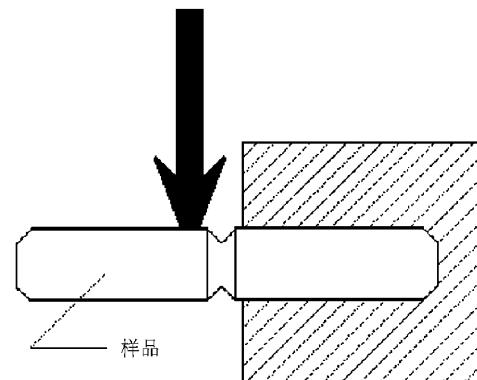


图 1 样品剖断示意图

3 实验结果与讨论

图 2 是 Nd 与气体逐步反应的表面 Ols 谱的变化. 可以看出, 随着通入气体的增加, Ols 谱氧峰增高并伴随着峰形的变化, 而且最后两种情况(10^7L , $10^5\text{Pa} \times 100\text{s}$)变化尤为明显, 这一方面是因为进气量比较大, 另一方面则是环境的变化 通入的不再是氧气, 而是空气.

为了具体分析谱形的变化, 采用三高斯分布对谱形进行拟合, 得到峰位分别为 530.6 eV, 532 eV, 533.2 eV 的三个峰(如图 3 所示), 查阅 XPS 的标准数据表^[3], 得知 530.6 eV 对应于 Nd 的氧化物三氧化二钕(Nd_2O_3)中的 Ols 光电子峰, 另外两个 Ols 信号则分别对应于 Nd 氢氧化物中的氧及 Nd 靶表面化学吸附水中氧的信号. 图 3 清楚地显示了三种不同成分的氧信号峰增长的过程, 从图中发现各个成分增长的速度是不同的.

图 4 是 Nd 氧化物、氢氧化物及 Nd 表面化学吸附水中的氧信号峰面积随充气量的变化. 从图中可

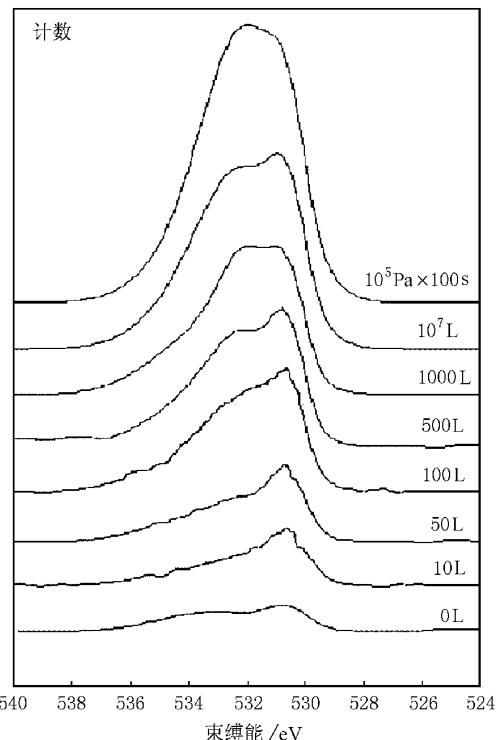


图 2 通入不同氧气量后 Nd 表面 O1s 谱的变化

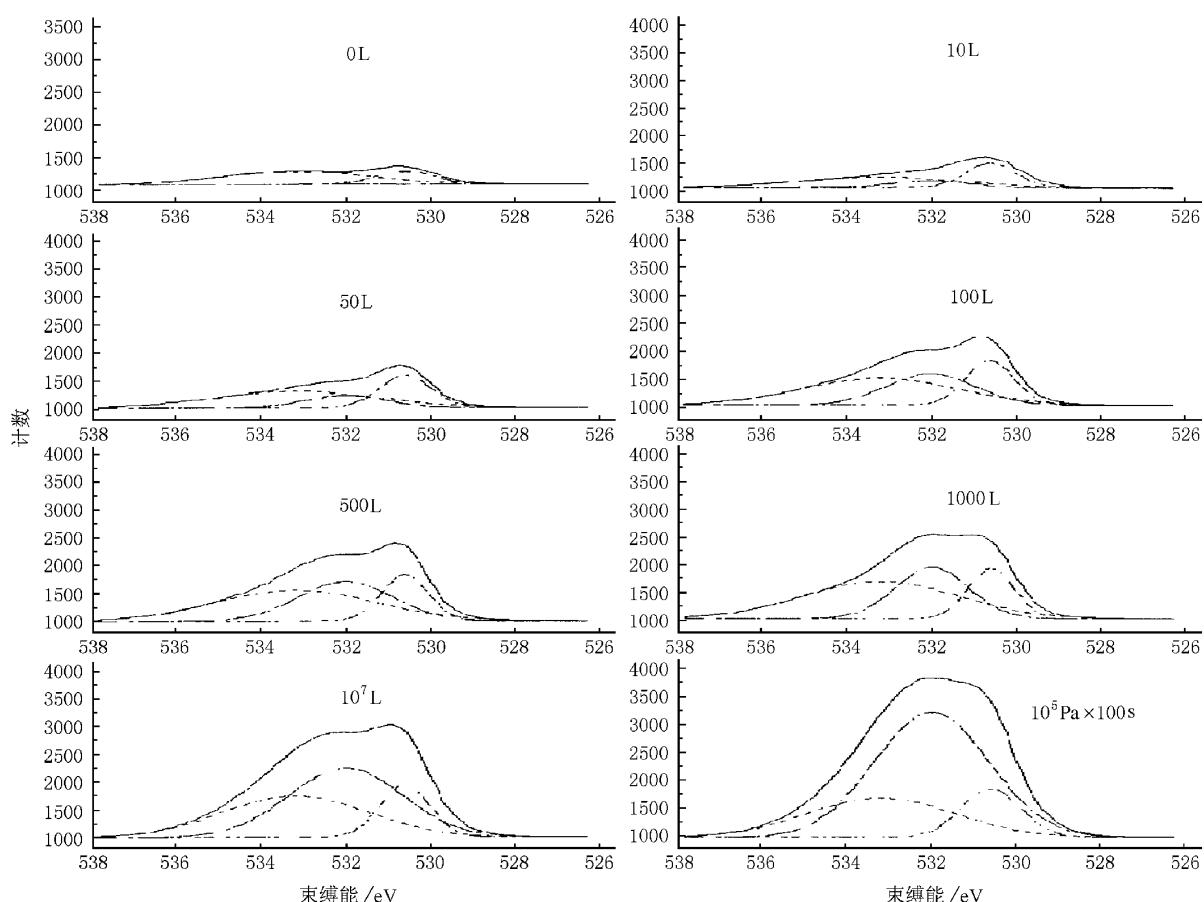


图 3 通入不同氧气量后 Nd 表面 O1s 谱形解谱拟合分析结果

以看出,到进气量 10^3 L 为止, Nd 的氧化产物、氢氧化产物及表面化学吸附水的增加基本上正比于进气量的对数。表 1 是用最小二乘法拟合方程 $y = a + b \log(L)$ 所得的参数。这种氧化机制的正比对数规律,可以由 Cabrera-Mott 的低温氧化理论^[3]来描述。

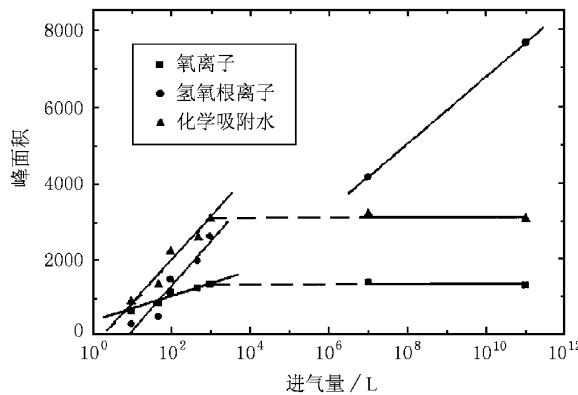


图 4 Nd 氧化物、氢氧化物及 Nd 表面化学吸附水中的氧信号峰面积随充气量的变化

表 1 最小二乘法拟合参数

	氧化产物	氢氧化产物	化学吸附水
截距 a	319.72	-1105.34	-270.79
斜率 b	345.42	1178.11	1091.68
回归系数 r	0.97	0.96	0.97

同时可以看出,在进行量 10^{-3} L 后, Nd 的氧化产物、吸附水趋于饱和。这种 Nd 表面在空气中氧化的停滞现象,可能是由于 Nd 的水化氧化产物的形成和聚合,它阻止氧继续进入金属样品。但是氢氧化产物持续不断增加,其后两个数据点的斜率有所改

变,可能是由于进入的气体不再是氧气,而是空气所致。

表 2 不同进气量各氧信号峰面积占总面积的比值

进气量/L	氧化物/%	氢氧化物/%	吸附水/%
0	27.8	1.7	70.5
10	36.0	15.3	48.7
50	32.3	17.7	50.0
100	23.7	30.4	45.9
500	21.4	33.9	44.7
1000	19.2	37.1	43.7
10^7	15.9	47.6	36.5
$10^5 \text{Pa} \times 100\text{s}$	10.7	63.8	25.5

从表 2 不同进气量各氧信号峰面积占总面积的比值,能看出 0L 时,氧化物、氢氧化物刚开始生成,化学吸附水占主要地位,但显然氧化物的初始生长比较快,而氢氧化物起步较晚,此时几乎可以忽略。但此后氢氧化物急剧增加,在总产物中所占的比率逐渐增大,而氧化物和化学吸附水增加较慢。在进气 50L 后,在总产物中所占的比率开始下降,最终氢氧化物占据主要地位。

4 结 论

综上所述,新鲜 Nd 表面在高真空中不断增加进气量的情况下,其表面氧化物的生长过程是一个氧离子、氢氧根离子及表面吸附水共同作用的过程: Nd 的氧化物、氢氧化物及表面化学吸附水这三种成分的增加与进气量都存在对数关系,氧化物和吸附水在一定进气量后趋于饱和,而氢氧化物持续不断增加,最终氢氧化物占据主要地位。

- [1] B. J. MacGowan *et al.*, *Phys. Fluids* **B4** (1992) 2326.
 [2] Z. Zhang, L. Y. Chen *et al.*, *Acta Physica Sinica* **A9** (2000),

527 [in Chinese] 张哲、陈玲燕等,物理学报 **A9** (2000) 527.]

- [3] N. Cabrera, N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.* **A2** (1948) 463.

A STUDY ON OXIDE FILM GROWTH ON Nd SURFACE USING XPS*

LI YA CHEN LING-YAN ZHANG ZHE WU YONG-GANG QIAO YI

(*Pohl Institute of Solid Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China*)

XU WEI-XIN

(*Shanghai Key Laboratory of Metal-Functional Materials, Shanghai 200940, China*)

(*Received 3 June 2000; revised manuscript received 11 August 2000*)

ABSTRACT

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) has been used to follow oxide film growth on pure Nd surface over a wide range of exposure to oxygen and air. Oxide film was noticed to consist of oxide, hydroxide and chemically absorbed water, all of which exhibited logarithmic-type growth kinetics. The oxide and chemically absorbed water stop growing after a certain exposure, whereas the hydroxide, which plays a significant role ultimately, shows continued and persistent growth.

Keywords : X-ray photoelectron spectroscopy, Nd oxidation

PACC : 6822

* Project supported by the Foundation of High Technology Research and Development Plan of China (Grant No. 863-410-3-9)