

Co 淀积到 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面的 光电发射谱研究

伍乃娟 齐上雪 曹建明 谢 侃

(中国科学院物理研究所)

1988年8月18日收到

在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面蒸镀不同厚度 Co, 观察到低 Co 覆盖度, Co 具有很大活力与 O₂ 结合, 而使 Fe 还原. 在 $\theta = 0.2-0.8$ 时, 表面上形成类 CoFe_2O_4 . Co 覆盖度进一步增加, Fe 在表面偏析, Co 开始形成第二层, 破坏了形成这种氧化物的条件. 因此, 这种铁钴氧化物与单层或亚单层包钴磁粉磁性的改善可能有密切关系.

一、引 言

Fe 的氧化物, 尤其是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 针状颗粒磁粉, 具有良好的磁记录特性, 一直是使用最多并得到广泛研究的磁性材料. 在 Fe 的氧化物中掺 Co, 特别是对包 Co 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 针状磁粉颗粒进行的研究表明, 颗粒表面包上单层或亚单层的 Co 对于磁性能的改善有很大影响. 为了满足对磁记录密度不断提高的要求, 出现了 $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CoFe-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等不同的磁粉材料, 它们的矫顽力大为提高^[1,2]. 然而 Co 在表面的状态、作用及其不同工艺条件对此所起的影响并不清楚^[3]. 需要进一步分析研究.

我们用 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末压制成片状, 并在其表面镀上覆盖度不同的一层金属 Co, 进行了 X 射线光电子能谱和俄歇电子能谱分析, 研究了其中各元素的分布和电子结构, 以及它们化学状态随着镀 Co 数量的不同而发生的变化.

二、实 验 步 骤

用强碱法制成的针状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒, 经电子衍射, X 射线衍射等方法测量分析, 确认为纯相后, 用压机挤压成片状, 送入 VG 公司的 ESCA-LAB 5 表面分析综合谱仪上的制样室, 在 $1-3 \times 10^{-9}$ Torr 超高真空中静置一夜后, 再进行测试. 该谱仪有制样与分析两个超高真空室. 可以在不破坏真空的条件下将样品在两个真空室中传递. 制样室装有 Co 蒸发源. 分析室中有包括 XPS 在内的各种测量设备, 以及剥离用的氩离子枪. 镀 Co 的速率可以通过调节 Co 源的加热功率予以控制. 在固定速率之后, 可用不同的蒸发时间来决定镀 Co 的数量.

将静置一夜后的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 衬底, 用 Ar^+ 轰击 (1kV, 10 min) 清除表面污染, 通过

吸氧来保证表面组分正分.经清洁处理后的样品用 XPS 检查,如果其谱峰峰形与标准的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 谱一致并无杂质峰,就确认是清洁的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,即可送入装有 Co 源的制样室,将不同覆盖度 θ 的金属 Co 淀积到样品上. 覆盖度 θ 为吸附原子数与布满一个单原子层原子数之比,其数值由 Co2p 和 O1s 的 XPS 峰强比值计算得出^[4]. Co 的淀积速率约为 0.03 单层/mim. 蒸发时真空度为 10^{-8} Torr. 每次蒸发之后,即将 Co/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品转入分析室,在真空度优于 5×10^{-10} Torr 下,进行 XPS 测量. 采用 Mg 靶的 K_α 射线 (1253.6 eV) 作为辐射源. 电压为 13 kV, 电流为 20 mA.

三、结果与讨论

在不同 Co 覆盖度 θ 下, Co/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面中各元素的芯态能级 Co2p, O1s, Fe2p 的 X 射线光电子能谱随 Co 覆盖量的增加所发生变化如图 1 至图 3 所示.

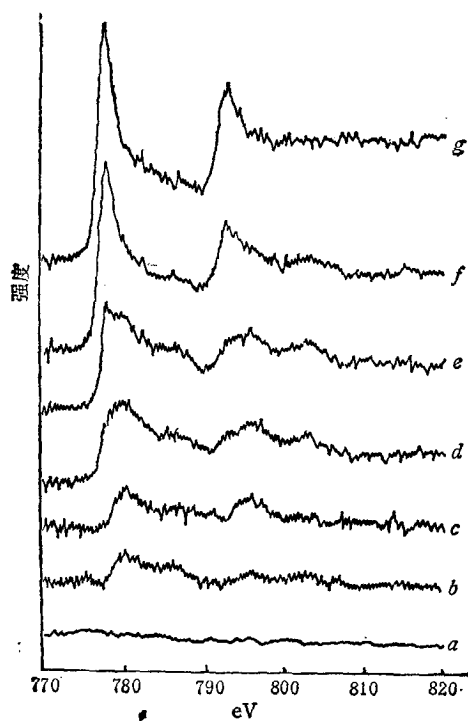


图1 不同 Co 覆盖度 θ 的 Co2p_{3/2} 2p_{1/2} 的 XPS 谱
a 为 $\theta = 0$; b 为 $\theta = 0.15$; c 为 $\theta = 0.45$; d 为 $\theta = 0.75$; e 为 $\theta = 1.05$; f 为 $\theta = 1.35$; g 为 $\theta = 1.8$

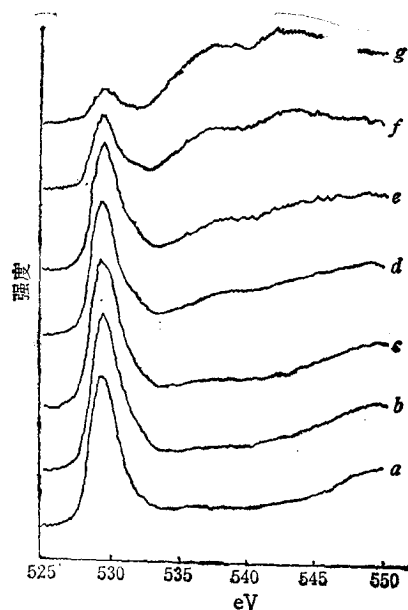


图2 不同 Co 覆盖度 θ 的 O1s 的 XPS 谱
图注同图 1

由图 1 可见,随着镀 Co 时间延长, Co 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 峰从无到有. 当 Co 的覆盖度 θ 小于 0.45 单层时, Co 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 峰的能量位置分别为 780 eV 和 795.5 eV, 与 CoO 标准谱很相近^[5,6]. 可见在低 Co 覆盖度时,子单层的 Co 迅速失去电子,基本以 Co²⁺ 形式存在于表面. 有趣的是当 θ 大于 0.45 后,可在 777.9 eV 及 792.95 eV 处隐见略鼓起的小峰. 这是 Co⁰ 的峰位. 可见随着 Co 覆盖度继续增加, Co 2p 峰不是逐渐化学位

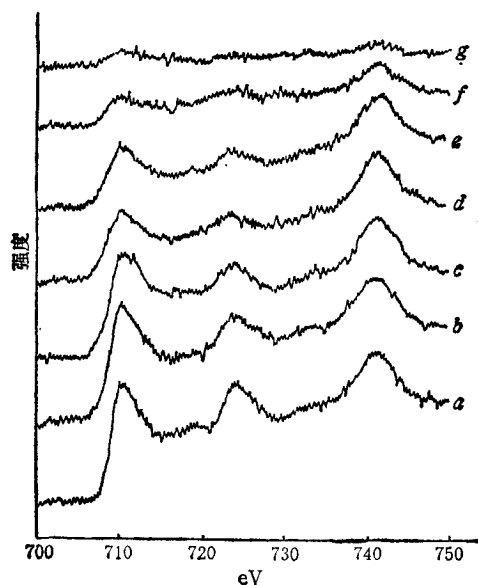


图3 不同 Co 覆盖度 θ 的 Fe $2p_{3/2}$ $2p_{1/2}$ 的 XPS 谱
图注同图 1

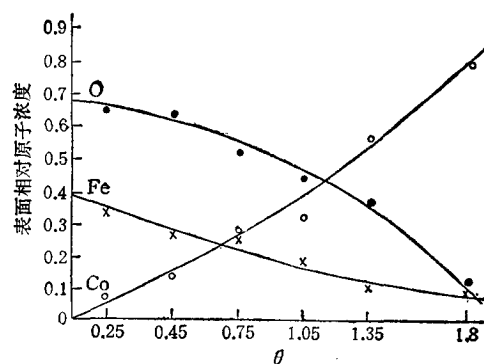


图4 Fe_2O_3 和 Co 的表面浓度随 Co 覆盖度的变化

移(多种状态的叠加),而是明确显示存在两种表面的 Co 状态。当 Co 的覆盖度约为 0.75 单层时, Co $2p_{3/2}$ 的两个峰几乎相等。Co 的淀积量继续增加, 777.9 eV 峰和 792.95 eV 峰进一步加强, 而 780 eV 和 795.5 eV 峰逐渐减弱。当 $\theta > 1.3$ 时, 几乎不再能探测到 Co^{3+} 信号, 此时 Co $2p$ 谱形与金属 Co 的标准谱完全一致。在 787 eV 处的 Co $3d\ 2p$ (钴离子加氧离子空穴电子) 峰也显示了相应的变化规律。随着 Co 覆盖度的增加, Co 成份加大, 该伴峰逐渐减弱, 直至湮没。此时表面几乎完全为金属 Co 所覆盖。

由图 2 可以明显地观察到 O1s 主峰的变化。镀 Co 前 O1s 主峰出现在 529.6 eV 处, 并引起 531.8 eV 峰右侧不对称隆起。与标准谱中 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 O1s 峰能量位置一致。镀 Co 后 O1s 峰向高能端位移了约 0.2 eV, 其能量位于 529.8 eV。此外, 在 531.8 eV 处的小峰进一步凸起。这是由于表面形成 CoO, 部份 Fe 向低价还原的双重影响下, O1s 峰形所发生的变化。该小峰随着镀 Co 覆盖度的增加, 更进一步隆起。当 $0.4 < \theta < 1$ 时尤为明显。这可能是因为 Co 与 Fe_2O_3 作用后, 在表面中 Fe 的配位方式发生变动有关(例如在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中 O1s 在 531.8 eV 的峰甚至比 530 eV 峰更强)。O1s 峰的强度随着镀 Co 覆盖度进一步增加, 渐渐减弱, 直至 $\theta = 2$, O1s 峰完全被噪声所湮没。此时样品 Fe_2O_3 表面完全被金属 Co 掩盖所致。仪器无法分辨出 O 信号。

由图 3 曲线 a 可见, 镀 Co 前 Fe $2p$ 谱图是标准的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 谱形。随着 Co 在表面上覆盖度的增加, Fe $2p$ 谱峰强度相应地降低, 且向低能端位移。位于 720 eV 处的伴线峰, 以更快的速度减弱而逐渐消失。当 Co 为 0.45 单层时, 首先观察到伴线峰明显减弱。 $\theta = 0.75$ 时 Fe $2p$ 整个谱形与标准的 Fe_3O_4 谱形相似。主峰加宽约 0.2 eV, 并向低能端位移 0.3 eV。可以认为是 3 价 Fe 和 2 价 Fe 的谱峰叠加^[7-9]。当淀积 Co 到一个单层时, Fe $2p_{3/2}$ 已位移至 710 eV 处。Fe 主要呈 2 价。Co 的覆盖度进一步提高, Fe $2p$

谱峰峰强逐渐减弱,峰位不再向低能端位移。此外,Fe的自旋轨道分裂 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 谱峰并不是完全同步变化的。如图3所示。 $2p_{1/2}$ 峰强相对于 $2p_{3/2}$ 峰强较为迅速减弱,且展宽较快。在Fe的氧化和还原过程中并未观察到这种行为。这表明Fe-Co之间发生一定耦合而改变了电子云分布。在 $\theta > 1.8$ 单层时,由于Fe在表面的浓度较少,很难再精确地分析。

图4是根据XPS面积比和Auger峰高比进行校准后绘制的Co,Fe和O随 θ 增加表面组分分布的变化图。在低Co覆盖下($\theta \leq 1$),Co的表面覆盖率接近于线性增加。表面Fe和O浓度则线性下降。上升和下降速率基本相等。当 $\theta > 1$ 时,表面O浓度比Fe浓度降低较快,特别是当Co的覆盖度 $\theta > 1.3$ 以后,这种差别更为明显,可见在此条件下Fe有一定程度的偏析。到 $\theta = 2$ 时,只能探测到表面Co的信号。这表明Co在表面淀积的分散度很好。然而,由上述Fe, O和Co的X射线光电子能谱分析已知,在 $\theta \approx 0.5$ 时,表面就明显存在两种Co状态。它们分别接近于 Co^{2+} 和 Co^0 。考虑到 $\gamma-Fe_2O_3$ 表面同时存在Fe和O,可以认为在淀积Co的初始阶段,Co迅速与O结合,Fe开始还原,部份Fe已由正3价变为正2价。而当 θ 增加到0.3—0.4时,已有部份Co与Fe键合。 $\theta = 0.75$ 时,表面上的两种状态比重相同。而Fe的3价与2价之比约为2:1(谱峰分布接近于 Fe_3O_4),因此可能有部分Co已开始叠加到第一层Co上面。而大多数Co与O和Fe结合。与 $CoFe_2O_4$ 中的Co, Fe和O的X射线光电子能谱比较,知道现在 Co/Fe_2O_3 的表面非常可能形成类 $CoFe_2O_4$ 化合物^[10]。随着Co浓度的进一步增加, Fe^{2+} 和 Co^0 的成份进一步增加,而O浓度迅速降低,Fe和Co直接耦合增多。因此, $Fe2p_{3/2}$ 和 $Fe2p_{1/2}$ 有不同于Fe单纯氧化还原过程的变化。且 Fe_2O_3 的化学配合的条件也不再具备,表面形成金属Co, Co-Fe耦合, Co-Fe-O耦合的多元复合体。加热后O向表面扩散能够部份改善表面化学配比,从而改善表面磁性^[11,12]。因此, Fe_2O_3 包单层或亚单层Co,或包氧化钴能改善磁性,包括矫顽力增大等。可能是与表面形成类 $CoFe_2O_4$ 等铁钴氧化物有关。

- [1] 罗河烈,物理学报, **28**(1979),534.
- [2] 罗河烈,物理学报, **30**(1981),642.
- [3] 罗河烈,物理, **13**(1984),145.
- [4] Y. Okamoto *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **84**(1980), 1833.
- [5] T. J. Chuang *et al.*, *Surf. Sci.* **59**(1976), 413.
- [6] P. Steiner *et al.*, *Z. Phys. B*, **66**(1987), 275.
- [7] 陈芸琪,物理学报, **36**(1987), 1371.
- [8] P. Mius *et al.*, *J. Phys. D*, **16**(1983) 723.
- [9] C. R. Brandle *et al.*, *Surf. Sci.*, **68**(1977), 459.
- [10] T. J. Chuang *et al.*, *Thin Solid Films*, **53**(1978), 19.
- [11] 丁耀国,物理学报, **36**(1987),1545.
- [12] Y.G. Ding *et al.*, *Proceeding of the International Symposium on Physics of Magnetic Materials*, Sendai, Japan, (1987), p. 150.

A STUDY OF Co EVAPOURATING ON $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ SURFACE BY PHOTOEMISSION SPECTROSCOPY

WU NIAN-JUAN QI SHANG-XUE CAO JIAN-MING XIE KAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ surface evaporated with Co has been studied by photoemission spectroscopy. The results show that at low coverage, Co is very active and combined with the oxygen in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, while Fe in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was reduced; at the coverage of 0.2—0.8 monolayer, some kind of CoFe_2O_4 -like oxide was formed on the surface; with further Co coverage increasing, the Fe in the bulk began to segregate to the surface and the second monolayer of Co began to form on the surface, which destroyed the condition favourable to the formation of the oxide. We can conclude from these results that the magnetism improvement of magnetic powder coated with one- or sub- monolayer Co may have strong relation to the presence of this CoFe_2O_4 -like oxide.