

蓝色氧化钨的光电子能谱研究

谢 侃 齐上雪 伍乃娟 林彰达

中国科学院物理研究所,北京,100080

1989年7月14日收到

本文用光电子能谱技术对蓝色氧化钨的表面价态进行了一系列研究。结果表明:蓝色氧化钨并不是单一价态的氧化钨,而是由 W^{+3} 和 W^{+6} 两种价态组成。氟离子刻蚀,真空高温处理都是一个失氧还原过程,也是钨由高价态向低价态的转变过程。同时,费密能级附近的态密度随着价态变低而逐渐增加。

PACC: 6820

一、引 言

蓝色氧化钨(以下简称蓝钨)是采用仲钨酸铵经过 $390-430^{\circ}\text{C}$ 的轻度还原而成。所谓蓝钨并没有统一的分子式,一般可写成 $WO_{2.7}$ 或 $WO_{2.9}$, 蓝钨比表面大,活性好,利于掺杂。为制取不同粒度的钨粉可进行适当掺杂,又称掺杂蓝钨。蓝钨和掺杂蓝钨是还原钨粉的重要原料,所以,钨粉乃至钨丝质量的优劣,高温稳定性,抗下垂性能都与蓝钨的性能有很大关系。为此,许多科学工作者对蓝钨做了大量的研究^[1,2]。蓝钨在室温下对氧的吸附作用并不显著,但温度升高到 300°C 以上时,就有很强的吸氧能力,这时, $WO_{2.9}$ 本身被氧化成 WO_3 。 $WO_{2.9}$ 的这种特性被用来作为电真空器件中的消气剂。

本文将利用光电子能谱技术对从钨矿制取钨粉过程中蓝钨的化学价态变化进行系统的分析研究。

二、实验条件

将生产过程中取样的蓝钨粉末压成 $\phi 11\text{mm}$ 的圆片,送进 ESCALAB-5 多功能光电子谱仪中,本底真空为 $2 \times 10^{-10}\text{mbar}$ 。XPS 测试采用 Al/Mg 双阳极,电压为 12kV , 电流为 20mA 。电子倍增器电压用在工作曲线的平台区。能量分析器的扫描模式为 CAE, 仪器的能量误差小于 $\pm 0.1\text{eV}$ 。离子溅射采用冷阴极的离子枪,束斑大于 6mm , 离子束能量连续可调。

三、实验结果与讨论

1. 室温蓝钨的价态分析

为使样品去气和消除表面缓慢氧化带来的影响,首先将样品在超高真空室中放置

12h, 然后在分析室内用 0.8kV 的氩离子刻蚀 2min, 再将样品移至进样室, 在 1atm 压力下暴露纯氧 2min, 再进入预处理室内加热至 500℃, 保温 1.5h, 此时样品的表面称为“清洁表面”。

对工业还原过程中不同还原条件的一系列蓝钨样品进行了光电子能谱分析, 结果表明, 放在空气中的蓝钨如果分析前不经任何处理所测的 $W4f7/2(E_b = 35.5\text{eV})$ 与三氧化钨中的 $W4f7/2$ 峰基本相同, 对蓝钨进行“清洁表面”处理后, 蓝钨的 $W4f$ 峰在低结合能端明显变宽, 即出现低于六价钨的新氧化钨。用 Apple II 计算机将 $W4f$ 峰进行解谱, 可以分解为 W^{+5} 与 W^{+6} 的两组峰, 其中 W^{+5} 约占总量的 40%, 见图 1。图 1 清楚地表明, 由于缺氧造成蓝钨的化学价态有一部分降低, 变为 W^{+5} 与 W^{+6} 两种价态共存的氧化钨。

在蓝钨中掺入少量的 K_2O , SiO_2 和 Al_2O_3 , 添加剂的作用在于 Si-Al-K 的复合作用¹⁾, Si-Al 的作用在于促进 β -W 的形成, K 进入到 W 的晶格中, 在高温烧结时, 钨条中残留有 K, 从而保证了钨丝的抗下垂性能。由于 K_2O , SiO_2 , Al_2O_3 的掺杂量分别小于 0.3%, 在 XPS 的检测灵敏度范围内很难测出 K, Si, Al 的信号, 而对氧峰的检测是包括了蓝钨, K_2O , SiO_2 , Al_2O_3 中的氧, 氧的掺杂总量大于 0.3%。而且在 XPS 测试中, 氧的灵敏度因子低, 即氧的检测灵敏度高, 所以用 $O1s$ 峰确能测出掺杂的存在见图 2 中虚线所示, 从图 2 中可以看出掺杂蓝钨中的 $O1s$ 为双峰结构, 说明氧在掺杂蓝钨中处于两种不同的化学价态, 显示出两个 $O1s$ 峰的电子能态分布, 低能端 $O1s$ 峰位于 530.8eV, 对应于蓝钨中氧的电子态, 高能端 $O1s$ 峰位于 533.3eV, 对应于因掺杂引起的 $O1s$ 化学位移。掺杂改变了蓝钨的化学组成, 进而影响了钨条或钨丝的加工性能和抗下垂性能。而添加剂的掺入并没有影响钨的化学价态。

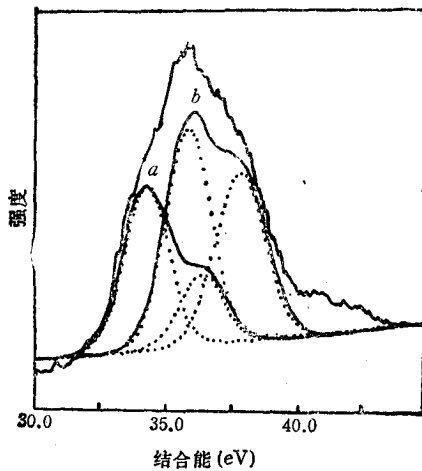


图1 蓝钨清洁表面的 $W4f$ 谱
曲线 a 为五价; 曲线 b 为六价

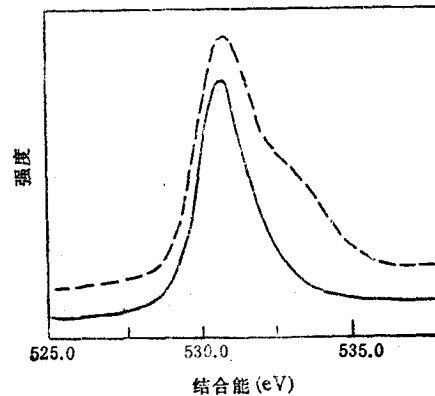


图2 蓝钨中 $O1s$ 谱 实线为未掺杂;
虚线为已掺杂

1) 私人通讯。

2. 氙离子轰击和真空高温退火引起的氧缺陷

在超高真空系统中利用氙离子刻蚀技术可以对样品表面进行清洁处理, 即去除表面污染层, 而对于蓝钨这样的粉末样品, 经轻微的氙离子轰击即可使样品表面失去部分氧, 造成表面缺氧, 同时使部分钨还原, 化学价态变低, 使 W 价态明显的由清洁表面时的 W^{3+} 和 W^{6+} 价氧化钨变为 W^{4+} , W^{3+} 和 W^{6+} 价共存的氧化钨。表 1^[3,4] 给出各种化合价的 W4f7/2 的能量位置。实验中解谱的各化合价的峰位能量与表 1 中所列数值基本相同, 能量误差约为 $\pm 0.2\text{eV}$ 。

表 1

价态 \ 能量(eV)	W^{4+}	W^{3+}	W^{2+}	W^{6+}
W4f7/2	31.2	32.6	34.5	35.5

注: W4f7/2 与 W4f5/2 之间的距离为一固定值, 一般为 2.15eV 。

为了更仔细地观察由于钨价态变化而引起费密边附近态密度的变化, 测量了 UPS 的 HeI 谱, 示于图 3, 其中曲线 a 表示蓝钨清洁表面的结果, 曲线 b 表示经过 0.8kV , 氙离子轰击 10min 后蓝钨的结果。从图 3 曲线 b 可以看出, 氙离子轰击后靠近费密边附近有一小峰 ($E_b = 0.3\text{eV}$) 隆起, 说明轰击造成费密能级附近的态密度增加, 表明了钨的金属化行为^[3]。

在 10^{-8}mbar 以上的超高真空中退火也得到类似氙离子轰击的结果。蓝钨的 W4f 谱随着温度的升高而向低能端展宽, 而六价氧化钨的强度降低, 这说明随着温度升高六价氧化钨减少而出现低价氧化钨。加热至 850°C , 15min 后, 蓝钨的颜色由深蓝变为蓝紫色, 这时在 32.6eV 处出现四价氧化钨峰, 这是由于真空加热处理使蓝钨表面缺氧, 氧含量降

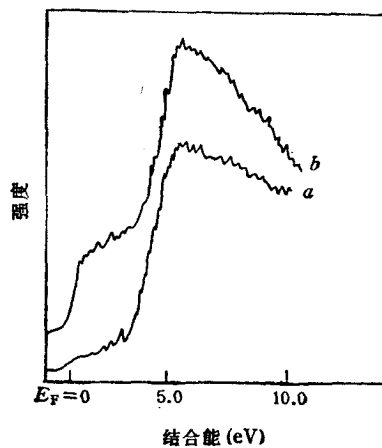


图 3 蓝钨的 UPS 的 HeI 谱
曲线 a 为蓝钨清洁表面; 曲线 b 为
 0.8kV , 氙离子轰击 10min

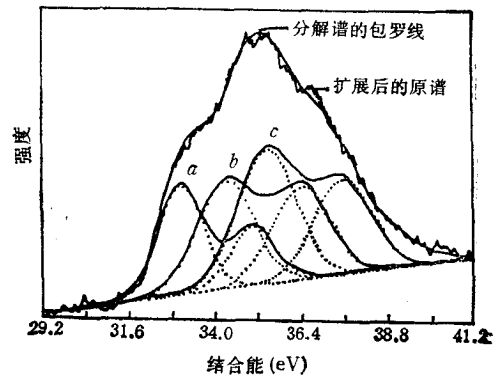


图 4 850°C 真空退火 15min 后蓝钨的 W4f
谱 a 组为 W^{4+} ; b 组为 W^{3+} ;
c 组为 W^{2+}

低,出现了钨的低价态,使得蓝钨的化学价态由原来的 W^{3+} 和 W^{6+} 价变为 W^{4+} , W^{3+} , W^{6+} 价组成的氧化钨,图 4 示出 850°C 真空退火 15min 蓝钨的 W4f 谱。随着温度继续升高,处理时间加长,钨将继续还原。表 2 列出用相对灵敏度因子计算的不同处理温度时蓝钨表面的氧钨比数据,从表 2 所列数据可以看出,表面氧含量高于蓝钨的化学配比,这是由于蓝钨表面在空气中缓慢吸氧的结果。随着温度不断升高,氧不断释放出来,使得 500°C 时氧钨比偏高,随着温度升高,相对氧含量降低,实际上真空退火是一个钨的变价与失氧相伴随的过程,即一个缓慢的钨的还原过程。

表 2

退火温度($^{\circ}\text{C}$)	20	500	650	850
表面氧钨比	4.42	4.5	4.2	3.8

四、结 论

蓝钨是生产 W31 钨粉的重要原料,蓝钨的价态分析表明,它并不是单一价态的氧化钨,而是由 W^{3+} 和 W^{6+} 两种价态组成。氩离子轻微刻蚀,真空退火以及工业氢气还原处理都是一个失氧过程,也是钨由高价态向低价态转变的变价过程,蓝钨的价态可以由两种变为三种价态组成,这时,费密能级附近的态密度随着钨的价态变低而逐渐增加。

实验所用样品由湖南省株州钨钼材料厂池秋林同志提供,特此致谢。

- [1] R. Haubner *et al.*, *International Journal of Refractory and Hard Metals*, 2(1983), 108.
- [2] R. Haubner *et al.*, *International Journal of Refractory and Hard Metals*, 2(1983), 156.
- [3] 吴述尧等,物理学报,35(1986),662.
- [4] C. D. Wagner *et al.*, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Published by Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, (1978).

PHOTOEMISSION STUDIES ON THE BLUE TUNGSTEN OXIDES

XIE KAN QI SHANG-XUE WU NAI-JUAN LIN ZHANG-DA

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

(Received 14 July 1989)

ABSTRACT

A series of studies were conducted for surface valency in blue tungsten oxides by using photoemission technique. Results show that, the blue tungsten oxide contains not only one kind of valency, but combination of two valences, namely the combination of W^{+5} and W^{+6} , and also the process of argon ion etching and high temperature treatment all induce the loss of oxygen in W-chemical reduction process, which causes W transfer from high valence to low valence. Meanwhile, the density of state near Fermi level increases with the change from high valence to low valence.

PACC: 6820