

Nb 表面的清洁处理¹⁾

胡 兹 甫 吴建新 刘先明 季明荣

(中国科学技术大学材料科学系) (中国科学技术大学结构成分分析中心)

本文介绍了用电子束加热(1500°C)及同时用氩离子溅射的方法进行金属 Nb 的表面清洁处理,处理结果良好。

清洁表面的获得是表面物理实验的基础。无论是作低能电子衍射还是光电子能谱,实验的第一步就是获得清洁表面,否则无法就以后的实验结果进行分析。对于不同样品,获得其清洁表面的方法也不同。常用的清洁法有高温加热法、离子轰击法、化学反应法、真空断裂法等。有时为了获得一个清洁表面,需要将样品在真空制备室中反复处理好几周时间,其工作量之大就可想而知了。

金属 Nb 化学性质稳定,耐腐蚀,耐高温,有很好的机械延展性,是一种珍贵的稀有金属。它常被用来做火箭喷口、医疗器械、化学反应器皿。它的这些优良性质引起科学工作者的兴趣,他们作了大量的研究工作,其中也包括许多表面实验^[1-3]。

在有过的表面实验中,人们都采用了高温加热法获得清洁表面,即将样品加热到 2000°C 高温并持续一定时间,使表面的主要杂质去除尽。这种方法虽然很好,但是对设备提出了非常苛刻的要求,它要求好的电源加热装置,耐 2000°C 高温的样品台和其它附加零件,同时还要求有一定的高温测试手段,以及整个加热过程可控。我们所用的设备是英国 VG 公司生产的 ESCALAB MK-II 能谱仪,原设备的温度上限只有 1000°C。为此,我们改进实验条件,寻找有效可行的实验手段,获得了清洁的 Nb 表面。

一、实验条件及高温加热法

本实验采用的样品是从直径为 8 mm 的 Nb 单晶棒上切割下的厚度为 2.5 mm 的薄片。先用氧化铝粉磨料加氢氟酸、氯化铵的混合水溶液进行机械粗磨,再用金属抛光膏将样品抛

光至镜面(也可用硫酸氢氟酸电解抛光)。用小片 Ta 片将样品点焊固定在自制的 Ta 样品台上。Ta 的熔点为 2900°C,高于 Nb 的熔点。样品的清洁处理在光电子能谱仪的制备室中进行。表面清洁度的检测在分析室中用 X 光电子能谱(XPS)进行。制备室和分析室的真空度分别为 6×10^{-10} Torr, 4×10^{-10} Torr。XPS 使用的是 MgK_{α} X 射线(1253.6eV),工作电压为 10 kV,工作电流为 20 mA。在制备室中,样品置于一个自制的钨丝线圈旁,在钨丝与样品之间加上连续可调的高电压,最高达 900 V,灯丝电流最大达 4A。这样对样品同时进行加热和电子轰击,用高温光度比色计对样品温度进行监测。这种自制的加热电源可使样品温度升到 1800°C 左右。但是,由于周围附加零件多半是用不锈钢制成,其熔点不够高,故本实验主要是在 1500°C 以下进行的。

在样品置入制备室后,先用氩离子枪溅射,进行粗处理,再将样品转入分析室,做 XPS 谱。图 1(a)为该时样品的 XPS 谱图,可看到表面有氧、碳和微量的氮。

然后,将样品用电子束轰击法分别加热到 800, 1000, 1300, 1500, 1700°C,每次约二分钟,分别测其 XPS 谱。当加热到 800°C 之后,表面碳的含量减少到可测极限之下,只剩下氧为唯一的杂质。我们在 XPS 中用 Nb 3d 峰和 O1s 峰对表面氧的含量作了定量分析。图 2 示出样品表面氧含量随高温加热处理温度不同的变化曲线。我们发现,氧的含量在 1000°C 以前随加热温度升高明显下降,在 1300°C 之后不再减少,只在 14% 左右徘徊。这与 H. H.

1) 本课题为中国科学技术大学结构成分分析研究中心资助。

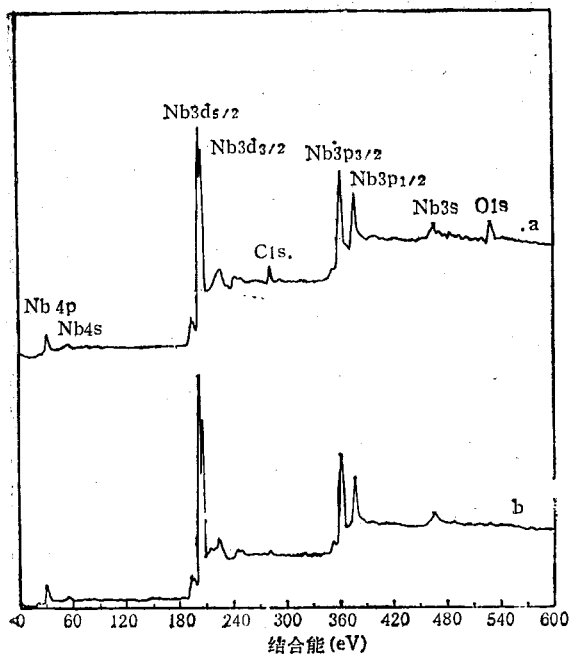


图 1 样品置入谱仪初期(a)与经过退火溅射处理之后(b)的 XPS 全谱

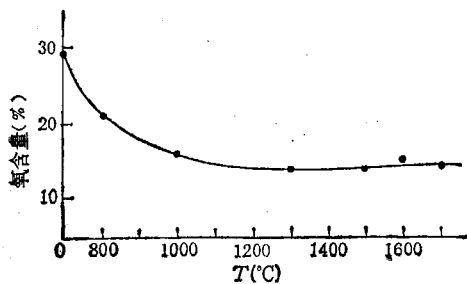


图 2 样品表面氧的含量随加热处理温度的变化

Farrell 等人的实验结果一致^[3]。因此,在我们的实验条件下无法用纯粹的加热法得到清洁表面。

二、退火溅射法

将上述加热处理后的样品用 Ar 离子溅射,离子加速电压为 2 kV,束流 20 μ A。溅射 30min 后,表面的含氧量明显减少。然而,将样品稍一退火,氧的含量又重新上升。图 3 示出了用 XPS 测得的样品在退火后(a)与溅射后(b)的 Nb 3d 电子峰与它们的差谱(c)。从差

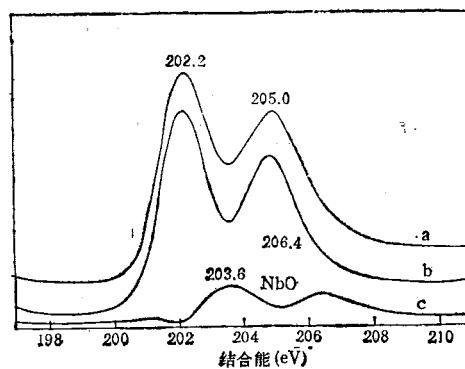


图 3

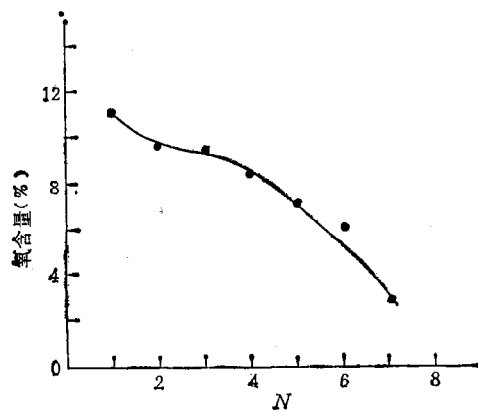


图 4 历次退火溅射后样品表面氧的含量 (N为退火溅射次数)

谱我们可以发现这微量的氧只以 NbO 的形式在样品中出现, NbO 是一种稳定的化合物,其分解或挥发温度高于 1500°C,因此我们无法用现有高温加热法将其清除。

如果用边退火边溅射方法,使在退火过程中在表面形成的 NbO 及时被溅射掉,而体内的氧又不断地向外析出以满足平衡条件,就可大大加快去氧的速度。

图 4 示出各次退火溅射后 XPS 测试的表面含氧的定量结果,每次加热样品到 1300°C 左右,待其自然冷却,同时连续地用 Ar 离子对表面进行溅射,直至样品冷却到室温。这样反复连续操作七次,从 XPS 全谱看,基本没有氧[图 1(b)]。仔细的定量分析表明,表面的含氧量已小于 3%,基本上符合我们的要求。

(下转第18页)