Nb(110)表面氧化的高分辨电子能量损失谱研究*

汪寅生 魏绪明 田志坚 翟润生**

(中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

牛窪孝 佐藤啓一

庄叔贤

(日本三菱化学株式会社)

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

关键词 氧吸附 Nb(110)表面 氧化铌薄膜 HREELS

金属铌及其氧化物是一类在催化、微电子学、陶瓷和光学玻璃等重要技术领域有广泛应用的新型材料。为揭示其表面结构及催化作用的本质, 对铌表面的氧化过程曾进行过许多研究。这些研究表明: 金属铌表面的氧化过程、氧化物在表面的分布、氧化膜的化学计量关系和结构均与氧化过程的条件密切相关。由于铌的高活性及氧化物种的复杂性, 文献中对氧化膜的结构和生成条件等许多基本问题仍有争论, 高分辨电子能量损失谱(High resolution electron energy loss spectroscopy, HREELS)是获得表面振动和结构信息的有力工具, 但文献中尚未见有HREELS研究单晶铌表面 O_2 氧化的报道。本文以HREELS为主, 辅以俄歇电子能谱(Auger electron spectroscopy, AES)和紫外光电子能谱(Ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)等方法仔细考察了Nb(110)表面的氧化以及氧化膜的结构与吸附性质, 获得了新的结果。

1 实验部分

实验在装有HREELS, LEED(Low energy electron diffraction 低能电子衍射), UPS和AES等的ELS-22电子能谱仪中进行, HREELS操作用电子束能量为5.0 eV, 仪器分辨率 $80\sim 100\text{ cm}^{-1}$ 。Nb(110)表面的清洁处理过程为反复进行 Ar^+ 刻蚀及约1 200 K退火, 直至AES和HREELS检测不到除氧以外的其他杂质。由于Nb单晶体相中溶解的氧只有加热到2 000 K以上才能彻底清除, 可是我们的电阻加热装置最多只能达到1 200 K, 故不可能获得无氧的清洁表面。但在固定操作条件下, 可以获得一个达到稳定组成和结构的低氧有序表面。此时LEED花样为带有重点的 (1×1) 结构; AES分析得到表面的O/Nb原子比为0.2。我们将这一稳定的有序表面作为我们研究的起点, 文中亦称“清洁”表面。

1996-01-16 收稿, 1996-04-30 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目

** 联系人

2 结果与讨论

2.1 AES 和 UPS 结果

图1示出由AES测得的室温下氧在“清洁”Nb(110)表面上的吸附动力学曲线. 图上同时示出的俄歇峰形中位于167.8 eV的是Nb(MNV)跃迁峰, 当氧暴露量为2 L时, 在低动能

图1 不同氧暴露量时的俄歇峰高比
(氧的吸附动力学曲线)

一侧160.7 eV处出现新峰, 代表Nb(MN)O(2p)跃迁, 该跃迁与Nb(4d)价电子向O(2p)传递有关, 两峰能量位移为5 eV, 与文献结果^[1]一致. 氧吸附动力学曲线表明, AES峰高比O(511)/Nb(167)随氧暴露量增加而单调上升. 当氧暴露量超过2 L后, 吸附速度明显变慢, 表明表面生成的氧化膜抑制了吸附的氧原子向体相的扩散, 从而大大降低了氧的粘附几率. 但是该比值在直至10 000 L的高氧暴露量时仍未达到饱和值, 说明室温下形成的氧化膜是一种较为疏松的无定形氧化铌结构. 与Dawson等^[2]在900 K得到的高温氧化膜为一极薄的氧化铌致密层形成鲜明对照.

室温下, Nb(110)的UPS He(I)价带谱(未示出)

显示: “清洁”Nb(110)的价带中, 在5.8 eV处有一极窄的强峰, 对应于O(2p)衍生的O(2p_{x, y})/Nb(4d)的 π 杂化轨道, 表明“清洁”表面含有组成单一的低价氧化铌物种(很可能为非计量化合物NbO_{0.2}^[3]). 而O(2p)的另一衍生能级, 即O(2p_z)/Nb(4d)的 σ 杂化轨道, 为一位于8.2 eV的弱峰. 当氧暴露量增至1 000 L时, 价带连续变窄, 表明氧吸附引起功函数增加, 暗喻有净电子自衬底向吸附质传递; 而O(2p)的 σ 和 π 衍生能级则连续向低结合能位移到7.8和5.2 eV, 表明有较高的离子性成分的高价氧化铌生成, 符合过渡金属氧化过程的普遍特征.

2.2 HREELS 结果

图2示出了298和140 K时氧在“清洁”Nb(110)上吸附的HREELS. 在298 K, “清洁”表面出现了简单和明锐的位于536和~552 cm⁻¹近似对称位置的声子峰, 这来自氧化物的晶格振动, 是我们“清洁”表面的固有特性. 此外, 在1 088 cm⁻¹处还见到弱的倍频振动. 当氧暴露量为2 L时, 检测到了720和944 cm⁻¹两新峰, 其强度随氧暴露量而逐渐增加, 到100 L时720, 952 cm⁻¹的峰已成为谱中的主强峰. 另外, 在400 cm⁻¹处还出现了弱的低频振动峰. 然而, “清洁”表面的固有的声子振动却弱化为在576 cm⁻¹附近的肩峰, 这意味着有序的晶格表面开始遭到破坏, 这也从弹性峰左侧声子增强峰的消失而得到证实. 当氧暴露量为4 500 L时, 在650~900 cm⁻¹之间出现了一个强宽峰.

在140 K低温下氧化过程的HREELS(图2(e)~(f))则和298 K时的谱有明显区别. “清洁”表面未检测到和298 K谱相对应的552 cm⁻¹的声子增强振动, 是声子振动服从Boltzmann分布的必然结果. 当氧暴露量为0.2 L时, 即出现了720和960 cm⁻¹的较强峰, 说明140 K时氧在Nb上的粘附几率明显增加. 但在5~100 L氧暴露量间, 仍能见到较强的位于576 cm⁻¹

在 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 上随 Nb_2O_5 担载量的增加表面相 Nb_2O_5 的结构变化规律一致.

参 考 文 献

- 1 Rieder K H. On the interaction of oxygen with Nb(110) and Nb(750). *Appl Surf Sci*, 1980, 4: 183~195
- 2 Dawson D H, Tam Wing-cheung. The interaction of oxygen with polycrystalline niobium studied using AES and low-energy SIMS. *Surf Sci*, 1979, 81: 464~478
- 3 Halbritter J. On the oxidation and on the superconductivity of niobium. *Appl Phys A*, 1987, 43: 1~28
- 4 Yoshida S, Nishimura Y, Tanaka T *et al.* The local structures and photo-catalytic activity of supported niobium oxide catalysts. *Catal Today*, 1990, 8: 67~75
- 5 Burke P A, Ko E I. Acidic properties of oxides containing niobia on silica and niobia in silica. *J Catal*, 1991, 129: 38~46
- 6 Bartke T U, Franchy R, Ibach H. Adsorption and photoreactions of NO on Nb(110) at 20 K. *Surf Sci*, 1992, 272: 299~305
- 7 Pittman R, Bell A T. Raman studies of the structure of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. *J Phys Chem*, 1993, 97: 12 178~12 185