

# 304 不锈钢氧离子溅射的同步辐射 光电子能谱原位研究 Ⅱ. 氧元素的化学状态

李 瑛<sup>1</sup>, Y BABA<sup>2</sup>, T SEKIGUCHI<sup>2</sup>

(1. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110015)

(2. 日本原子力研究所 放射光利用部 日本 茨城县 那珂湾 东海村 319-1195)

**摘要:** 利用同步辐射光电子能谱原位研究了经氧离子溅射后 SUS304 不锈钢和纯金属铁、镍、铬表面氧的化学状态. 氧离子溅射后, SUS304 不锈钢表面的氧全部以化合态形式存在; 而在纯铁、镍、铬金属表面, 只有部分氧与金属元素化合, 另一部分氧以原子的形式镶嵌在金属晶格中. 纯金属元素与氧的化学反应活性决定了金属中化合氧和溶解氧的比率.

**关键词:** 氧离子 溅射 不锈钢 纯金属 化学状态 同步辐射光电子能谱

**中图分类号:** TG174.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2000)06-0331-07

## 1 前言

离子溅射技术可在材料表面生成一些热技术无法制备的新的表面膜. 在防腐蚀领域, 这种技术可用来改善材料表面性能, 如增强材料的硬度、耐磨性和耐蚀性等<sup>[1-9]</sup>. 氧离子是溅射技术改善铝合金、镁合金、不锈钢、金属间化合物等材料耐蚀性能的理想溅射源. 利用氧离子溅射所获薄膜的微观结构、机械性能和耐蚀性能等已进行了详细的探讨<sup>[2, 10~16]</sup>.

由于氧离子的化学活性强, 氧离子溅射过程可诱导金属元素化学状态的多种变化, 但目前对溅射后氧离子在金属表面的存在状态尚无人研究. 本研究利用同步辐射光电子能谱原位研究溅射后 SUS304 不锈钢和纯金属铁、镍、铬表面氧的化学状态, 以弄清金属元素化学反应活性对氧离子溅射过程的影响规律.

## 2 实验方法

参见前文<sup>[17]</sup>.

## 3 结果与讨论

利用 TRIM(Transport of ion implant matter)95 软件可以计算溅射后氧离子在 SUS304 不

收稿日期: 1999-11-08; 修订日期: 2000-02-14

基金项目: 国家重点基础研究专项经费资助项目 G19990650

作者简介: 李瑛, 女, 1968 年出生, 满族, 沈阳市人, 副研, 博士, 主要从事腐蚀电化学基础理论研究工作

锈钢中的深度分布<sup>[18,19]</sup>. 计算结果见图 1. 从图 1 可知, 动能为 1.5 keV 的 O<sup>+</sup> 离子在不锈钢基体中扩散的平均自由程为 2.9 nm, 在距表面 2.0 nm 处氧离子含量最高. 众所周知, O1s 轨道的键能在 530 eV 左右, 若选用能量为 1829.24 eV 的同步辐射源作为光电子能谱的激发源时, 氧离子的非弹性散射自由程为 2.01 nm, 此时光电子能谱所获的信息恰恰在氧离子能量分布最高处. 因此, 研究以 1829.02 eV 的同步辐射源为激发源, 利用光电子能谱原位研究经不同计量氧离子溅射后, 氧元素在不锈钢和纯金属铁、镍、铬表面的含量和化学状态, 实验同时捕获了不锈钢和三种纯金属表面 Fe2p、Ni2p 和 Cr2p 光电子能谱.

不同计量氧离子溅射后, SUS304 不锈钢

和纯金属表面 O1s 的光电子能谱见图 2~5. 氧离子溅射过程中, 不锈钢表面 O1s 光电子能谱不发生任何变化, 无化学位移, O1s 的谱峰位置在 530.8 eV. 对于纯金属铁、镍、铬, 氧离子溅射后, O1s 光电子能谱出现两个谱峰, 表明氧离子在纯金属表面以两种不同的化学状态存在.

氧元素在不锈钢和纯金属中的相对浓度可按下式计算<sup>[17]</sup>:

$$C_{\text{ox}} = (I_{\text{O1s}}/\sigma_{\text{O1s}}\lambda_{\text{O1s}}) \div [I_{\text{Fe2p3/2}}/(\sigma_{\text{Fe2p3/2}}\lambda_{\text{Fe2p3/2}}) + I_{\text{Cr2p3/2}}/(\sigma_{\text{Cr2p3/2}}\lambda_{\text{Cr2p3/2}}) + I_{\text{Ni2p3/2}}/(\sigma_{\text{Ni2p3/2}}\lambda_{\text{Ni2p3/2}}) + I_{\text{O1s}}/(\sigma_{\text{O1s}}\lambda_{\text{O1s}})] \quad (1)$$

计算结果如图 6 所示. 可以看出, 在少计量氧离子溅射时, 金属表面氧总含量随溅射计量的增加明显增加, 但当溅射计量超过  $10^{16}$  atom/cm<sup>2</sup> 后, 氧含量达到饱和.

经氧离子溅射后, 纯金属铁、镍、铬表面 O1s 光电子能谱出现双峰, 说明氧在纯金属表面以两种化学状态存在. 一种是氧占据了金属晶格中的孔隙或替代了金属晶格中的金属原子, 称其为溶解氧; 另一种氧是与金属元素发生了化学反应, 以化合态的形式存在, 称其为化合氧. 根据 O1s 峰面积可以计算材料表面总氧含量, 而化合氧含量可以先依据氧化态的金属 2p 轨道谱峰的峰面积计算出被氧化的金属元素的含量, 进而推算出化合氧的含量, 具体计算结果见图 7.

从图 7 可以看出, 对于 SUS304 不锈钢, 总氧含量与化合氧含量几乎相同, 说明溅射在不锈钢表面的氧元素全部以化合态形式存在, 不锈钢与氧的化合能力极强. 对于纯金属, 计算所得的总氧含量大于化合氧含量, 说明在纯金属表面只有部分氧元素与金属原子发生化合反应. 纯金属表面 O1s 光电子能谱出现两个谱峰, 峰位分别为 531.6 eV 和 530.6 eV (图 3~5), 根据键能大小可以断定, 谱峰 531.6 eV 对应于化合氧, 而谱峰 530.8 eV 对应于溶解氧. 不同溅射计量下纯金属表面溶解氧和化合氧含量见图 8. 对于纯金属 Cr, 不同溅射计量下化合氧含量始终高于溶解氧含量, 说明铬金属的化学活性高, 溅射过程中铬与氧的化合速度高于氧的溶解速度. 对于纯金属 Ni, 在溅射初期, 金属中溶解氧的含量随溅射计量的增加显著增加, 说明 Ni 元素与氧的反应活性低, 低计量时, 溅射过程以氧占据镍金属晶格或晶格间隙为主; 随着溅射计量的加大, 当纯金属 Ni 表面有 NiO 出现时, 溶解氧的含量降低, 化合氧含量增加, 此时溅射过程包含两个步骤, 氧在金属晶格中的溶解过程和氧与金属原子的化合反应过程. 对于纯金属 Fe,

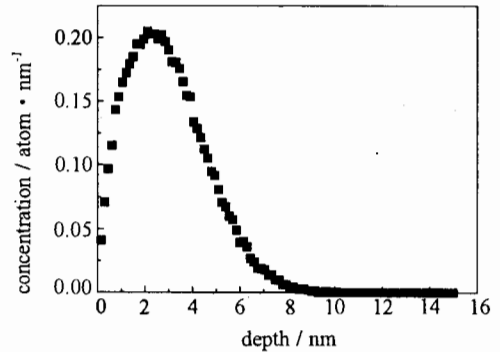
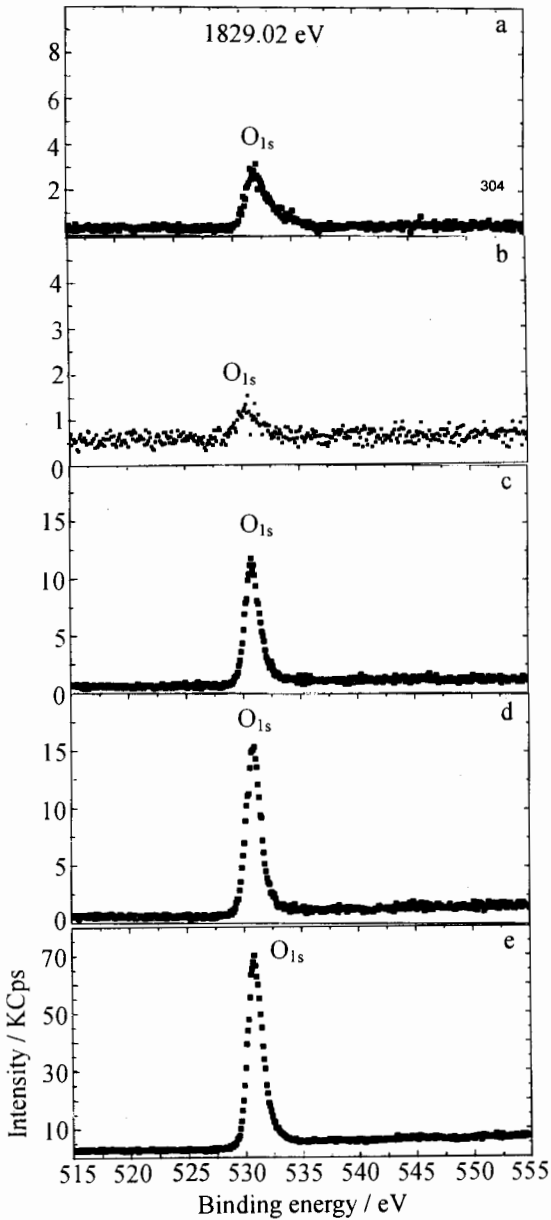
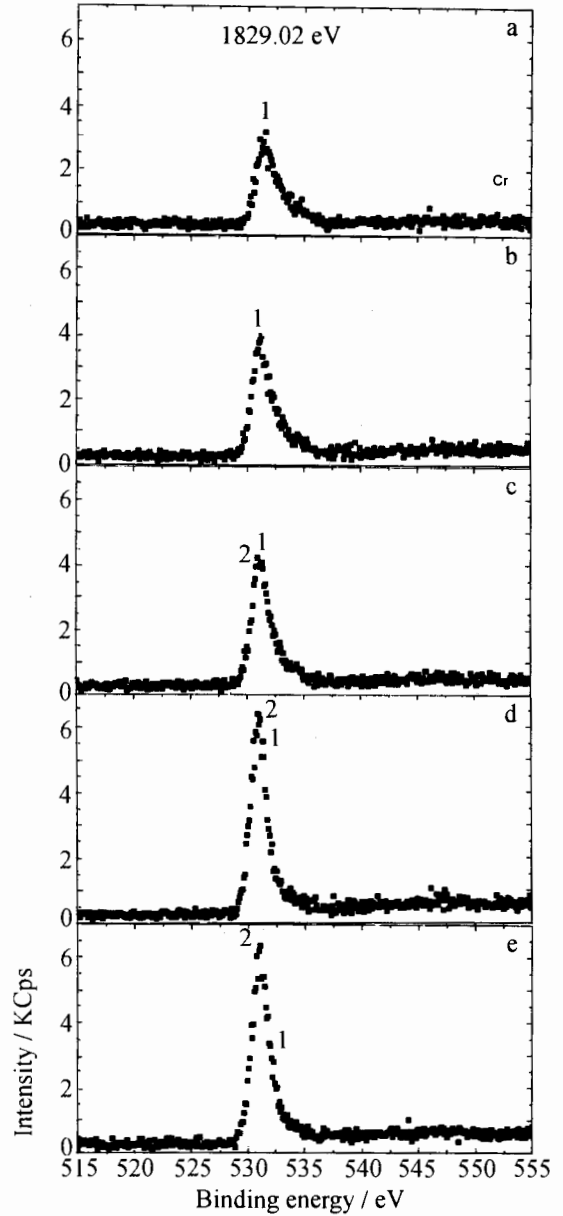


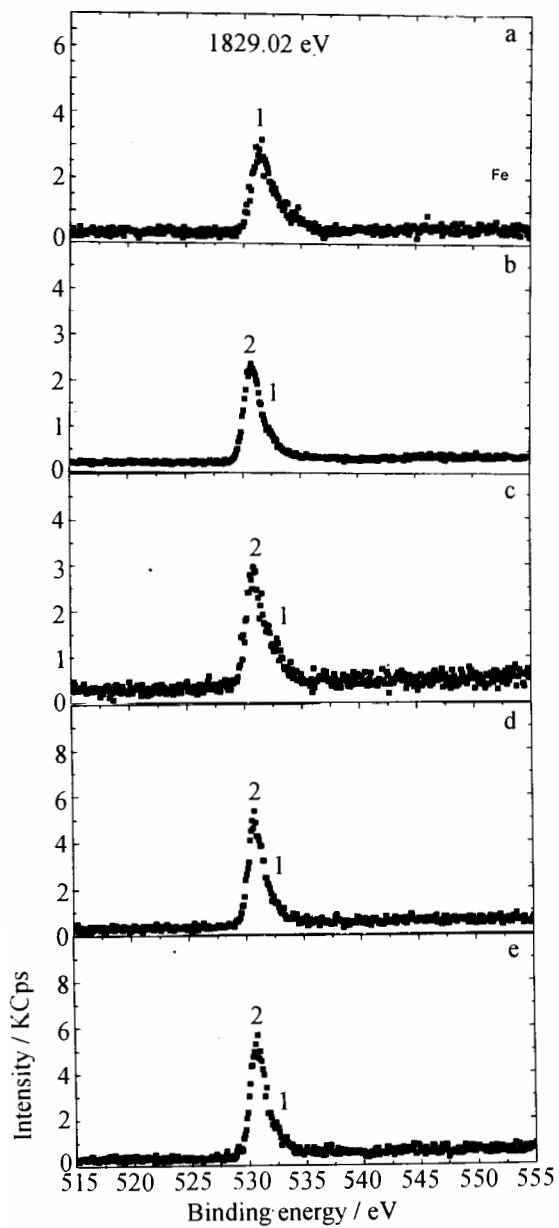
Fig. 1 Oxygen ion range distribution calculated by TRIM. (Ion mass: 15.9, ion angle: 0 degree, displacement energy for Fe, Cr, Ni: 25eV)



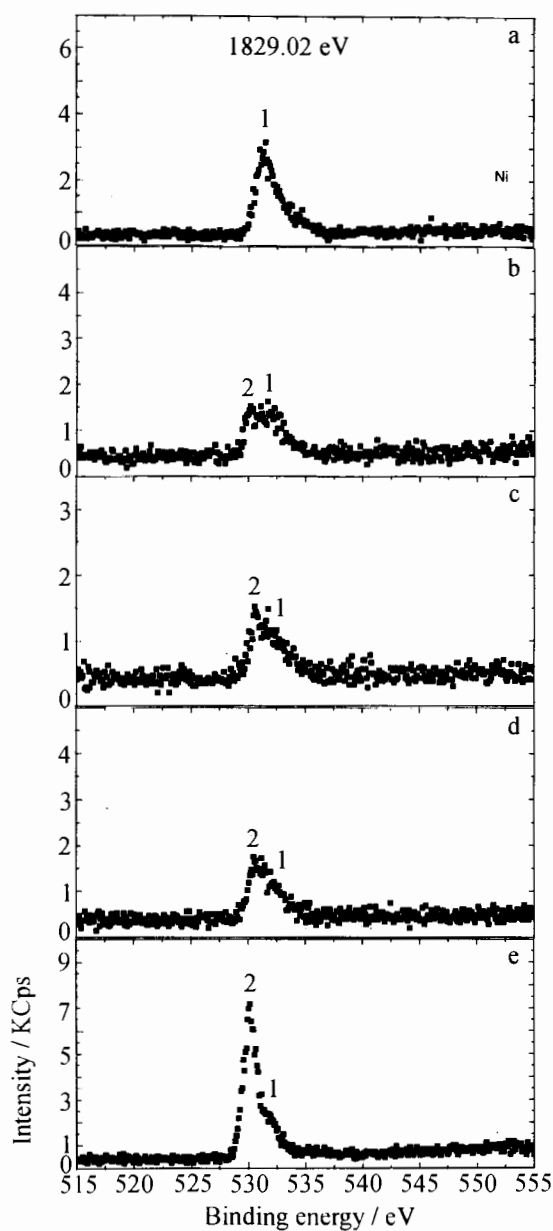
**Fig. 2** XPS of O1s of SUS304 with different dose of  $O_2^+$  implantation on it  
 a: without implantation,  
 b:  $3.8 \times 10^{15}$  atoms/cm $^2$   $O_2^+$ ,  
 c:  $7.5 \times 10^{15}$  atoms/cm $^2$   $O_2^+$ ,  
 d:  $1.5 \times 10^{16}$  atoms/cm $^2$   $O_2^+$ ,  
 e:  $3.0 \times 10^{16}$  atoms/cm $^2$   $O_2^+$



**Fig. 3** XPS of O1s of pure Cr with different dose of  $O_2^+$  implantation on it  
 a: without implantation,  
 b:  $3.8 \times 10^{15}$  atoms/cm $^2$   $O_2^+$ ,  
 c:  $7.5 \times 10^{15}$  atoms/cm $^2$   $O_2^+$ ,  
 d:  $1.5 \times 10^{16}$  atoms/cm $^2$   $O_2^+$ ,  
 e:  $3.0 \times 10^{16}$  atoms/cm $^2$   $O_2^+$



**Fig. 4** XPS of O1s of pure Fe with different dose of  $O_2^+$  implantation on it  
 a: without implantation,  
 b:  $3.8 \times 10^{15}$  atoms/cm $^2$   $O_2^+$ ,  
 c:  $7.5 \times 10^{15}$  atoms/cm $^2$   $O_2^+$ ,  
 d:  $1.5 \times 10^{16}$  atoms/cm $^2$   $O_2^+$ ,  
 e:  $3.0 \times 10^{16}$  atoms/cm $^2$   $O_2^+$



**Fig. 5** XPS of O1s of pure Ni with different dose of  $O_2^+$  implantation on it  
 a: without implantation,  
 b:  $3.8 \times 10^{15}$  atoms/cm $^2$   $O_2^+$ ,  
 c:  $7.5 \times 10^{15}$  atoms/cm $^2$   $O_2^+$ ,  
 d:  $1.5 \times 10^{16}$  atoms/cm $^2$   $O_2^+$ ,  
 e:  $3.0 \times 10^{16}$  atoms/cm $^2$   $O_2^+$

当  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在金属表面出现前,氧离子在纯铁表面的溅射过程与在纯 Cr 金属表面的溅射过程相似,但当  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在金属表面出现后,金属表面溶解氧的含量增加而化合氧的含量减少,但氧元素的总含量不变,似乎部分化合态的氧被释放而转化为氧原子嵌入铁金属晶格.根据上述结果可以推论, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  是一种有益的氧化产物,可以阻止氧化反应的进行.

#### 4 结论

利用同步辐射光电子能谱对低能氧离子在 SUS304 不锈钢和纯金属铁、镍、铬表面溅射过程的研究表明,在不锈钢表面,溅射的氧离子全部与金属元素反应,以化合氧的形式存在;在纯金属表面,氧分别以化合氧和溶解氧形式存在.金属元素与氧离子的化合过程是整个溅射过程的控制步骤.铬金属与氧的化学反应活性高,溅射过程中化合氧的含量始终高于溶解氧;在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  出现前,低能氧离子在纯铁金属表面的溅射过程与在纯铬表面相似,但当  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  出现后,

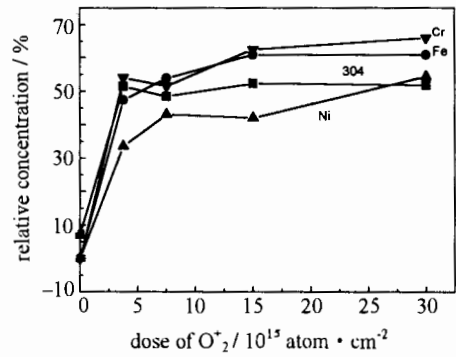


Fig. 6 Relative concentration of oxygen in SUS304 and pure metals oxide layer during implantation

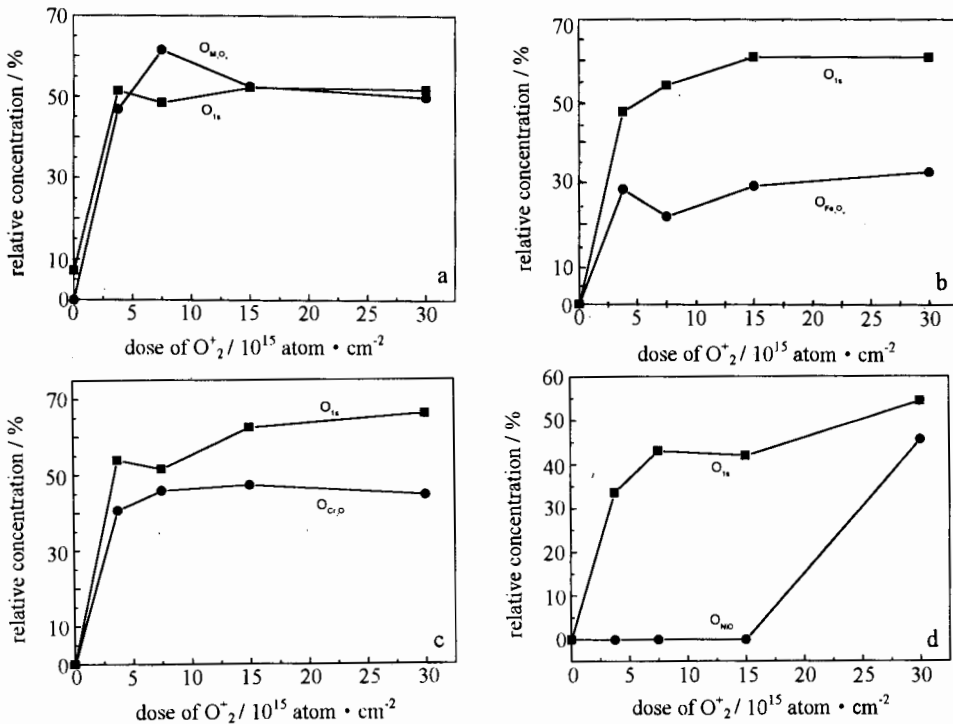


Fig. 7 Relative concentration of total implanted oxygen and "reacted oxygen" on SUS304 and pure metals (a)SUS304, (b)Fe, (c)Cr, (d)Ni

部分化合氧将转化为溶解氧;纯镍金属的化学活性较低,溅射初期在金属表面全部是溶解氧.金属表面溶解氧和化合氧的比率决定于金属的化学活性.

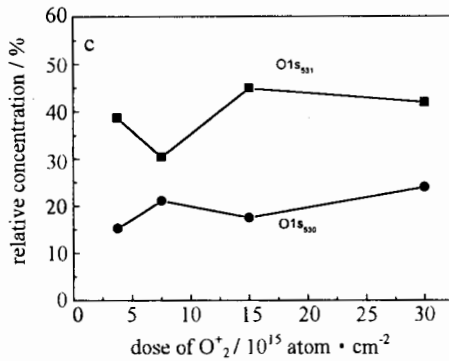
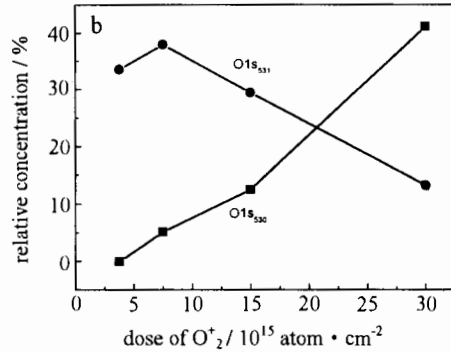
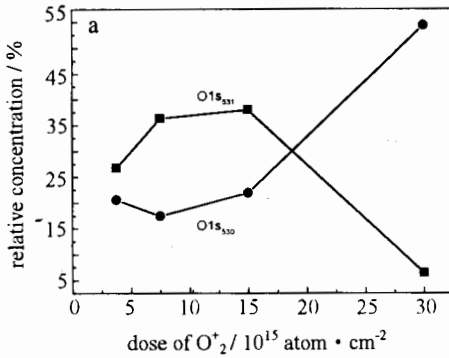


Fig. 8 Percentage of chemical state O1s at 530 eV and O1s at 531 eV on pure metal  
(a) Fe, (b) Ni, (c) Cr

致谢 感谢日本高能加速研究机构光子设施全体职员在利用同步辐射源进行光电子能谱分析研究中给予的帮助.这项工作得到了日本科技厅科学家交换项目的资助,在此还感谢日本科技厅和日本原子力研究所的大力支持.

## 参考文献:

- [1] Electrotechnical Lab, Bulletin of the Electrotechnical Laboratory, Production of New Surface Materials Using Energetic Particles and Laser Photons[A]. Electrotechnical Lab, Sakura, Japan, 1993, 57:4,
- [2] Fujihana T, Sekiguchi A, Okabe Y, et al. Effects of room temperature C, N, O implantation on the surface and coating technology[J]. Surf. Coat. Technol., 1992, 51:19
- [3] Taniguchi S. Oxidation of intermetallics - Japanese activity[J]. Werkstoffe und Korrosion, 1997, 48:1
- [4] Stott F H, Peide Z, Grant W A, Procier R P M. The oxidation of chromium and nickel implanted at high temperature[J]. Corrosion Science, 1982, 22:305
- [5] Stott F H. The development of silicon-containing oxides during the oxidation of iron-chromium base alloys[J]. Werkstoffe und Korrosion, 1987, 38:521
- [6] Takahashi K, Nikolova M, Iwaki M. Effect of ion implantation on the electrochemical behavior of electrodeposited zinc and chromated zinc layer[J]. J. Appl. Electrochem., 1994, 24:52
- [7] Mchargue C J, Lewis M B, Williams J B, Appleton B R. The reactivity of ion-implanted SiC[J]. Mater. Sci. Eng., 1985, 69:391
- [8] Vollmer D P/S V, Garber J D, Glass G A, et al. Electrochemical passivity of titanium implanted with 1 MeV gold ions[J]. Corrosion Science, 1998, 40:297
- [9] Musket R G. Applications of ion implantation for modifying the interactions between metals and hydrogen gas[A]. Performer: Lawrence Livermore National Lab[C]. CA. Sponsor: Department of Energy, Washington, DC. 1988. 15. Report: UCRL-

- 98998, CONF-881151-28
- [10] Mitsuo A, Tanaka S, Tanaki T. Improvement of high-temperature oxidation resistance of titanium nitride and titanium carbide films by aluminum ion implantation[A]. Report of the Tokyo Metropolitan Industrial Technology Center[C]. 1998, 27:17
- [11] Scheneider M, Nocke K, Richter E. Studies on the corrosion behaviour of magnesium after oxygen ion implantation[J]. Galvanotechnik, 1998, 89:2524
- [12] Scheneider M, Richter M. Corrosion behavior of magnesium modified by ion implantation of oxygen[A]. Netherlands Society for Material Science[C], 1999, 305
- [13] Rej D J, Gavrilov NV, Emlin D. Carbon, nitrogen and oxygen ion implantation of stainless steel[A]. Department of Energy, Washington DC, 1995, 7, Report: LA-UR-95-4148, CONF-951155-71
- [14] Saxton JM, Lyon IC, Chatzitheodores E, et al. Oxygen Isotopes Implanted in the LDEF Spacecraft[A]. National Aeronautics and Space Administration[C]. Washington DC, 1992, 1
- [15] Krupa D, Baszkiewicz J, Kozubowski J, et al. Effect of oxygen implantation upon the corrosion resistance of the OT-4-0 titanium alloy[J], Surface Coating Technology, 1997, 96:223
- [16] Hanrahan Jr R J, Verink Jr E D, Ristolainen E O and Withrow S P. Modification of initial oxidation kinetics of TiAl, NbAl<sub>3</sub> AND 25-25-50 Nb-Ti-Al by oxygen ionrimplantation[A]. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1994, 643
- [17] 李瑛, Babg Y, Sekiguchi T. 304 不锈钢氧离子溅射的同步辐射光电子能谱原位研究 I. 钢中金属元素的氧化行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(6):321
- [18] Biersack J P, Haggmark L. Nucl. Instr. and Meth., 1980, 174:275
- [19] Ziegler J F. The Stopping and Range of Ions in Matter. Vol. 2~6, Pergamon Press, 1977~1985

## THE OXIDATION BEHAVIORS OF Fe, Cr AND Ni in O<sub>2</sub><sup>+</sup>-ION IMPLANTED SUS304 STAINLESS STEEL BY IN SITU SR-XPS II . CHEMICAL STATE OF OXYGEN

LI Ying

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection,  
Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

Y BABA, T SEKIGUCHI

(Department of Synchrotron Radiation Research, Japan Atomic Energy Research  
Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, Japan)

**Abstract:** The implantation behavior of O<sup>+</sup> in SUS304 stainless steel, pure Fe, Ni and Cr has been studied by SR-XPS in situ. All of O<sup>+</sup> ion has combined with the metal atoms in SUS304, on the other hand, only part of O<sup>+</sup> ion reacted with metal atoms in pure Fe, Ni and Cr. Oxygen existed in two chemical states in pure Fe, Ni, Cr: "reacted oxygen" which combined with metal element and "dissolved oxygen" which just insert into the crystal lattice. The ratio of "dissolved oxygen" is decided by the chemical reactivity the pure metal has.

**Key words:** chemical state, O<sup>+</sup> implantation, stainless steel, pure metal, SR-XPS