

非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金表面状态的研究*

雷钢军 沈宁福 王西科 韩上海

(郑州工学院材料研究中心 450002)

摘 要: 分别在大气和氩气保护条件下制备了非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金条带, 采用AES和XPS, 并结合 Ar 离子原位溅射剥层技术, 分别研究了非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金条带自由侧和贴辊侧的表层成分分布及元素的化学状态。结果表明: 大气中制备的条带自由侧存在 Zr 的偏聚; 贴辊侧存在 Fe 的偏聚; Zr 在表面以 ZrO_x ($1 < x < 2$) 形式存在; Fe 在自由侧和贴辊侧表面分别以 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 形式存在。氩气保护条件下制备的条带的两侧表面均被一层 Fe_3O_4 覆盖; Zr 在次表层以 ZrO_x ($1 < x < 2$) 形式产生聚集。

关键词: 非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金, 表面状态

中图分类号: TG256

近年来, 非晶 FeZr 基合金氨合成催化剂的研究引起了学术界的重视^[1-4]。研究表明, 氨合成 FeZr 基非晶合金催化剂需经一定的预处理后才能表现出较高的活性。由于催化反应是发生在催化剂表面上的一种微观过程, 因此研究其表面状态将对非晶合金催化剂的活化预处理工艺及成分设计提供重要依据。

1 实验方法

按原子百分比 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 在 ZG-10B 中频感应熔炼炉中配制成母合金, 熔炼时为防止氧化, 首先将系统压力减至 $1 \times 10^{-1} \text{Pa}$, 然后充氩气保护。

将熔配好的母合金在真空旋铸制带机上制成宽 2mm, 厚 55 μm 的非晶条带。制备时, 先将系统压力减至 $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$, 然后充适当压力的氩气。

将熔配好的母合金在大气环境中, 在旋铸制带机上制成宽 2mm, 厚 55 μm 的非晶条带。

AES / XPS 测定在 PHI558 型能谱仪上完成, 采用 MgK_{α} 1253.6eV x 射线, 分析室压力为 $5 \times 10^{-8} \text{Pa}$, 用 Ar 离子溅射剥离试样, 能量 4.5KeV, 束流 600 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$ 。首先测

* 本文由国家“八五”科技攻关项目资助, 项目编号: 85-513-21-03

收稿日期: 1995-03-09

定完全剥掉 Si 基体上的 100nm 厚的 SiO_2 膜所需的时间, 同时认为 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金的剥离速率与 SiO_2 十分相近。本实验中测定的剥离速率为 $4\text{nm}/\text{min}$ 。全部 XPS 谱均用 $\text{C1S}284.6\text{eV}$ 进行校正。

2 试验结果

2.1 条带表层的成分分布

图 1 和图 2 分别为大气中制备的非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金条带两侧表层的 AES 成分分析结果。由图 1 和图 2 可知, 随溅射深度增加, 自由侧表层氧浓度急剧下降, 氧富集层厚度约为 8nm , 而贴辊侧氧浓度下降缓慢, 氧富集层厚度至少为 24nm 。在条带自由侧, Fe 浓度低而 Zr 浓度高, 表明存在着 Zr 的表面偏聚。而在条带贴辊侧表面, Zr 浓度几乎为零, 表明在贴辊侧表面存在着 Fe 的偏聚。

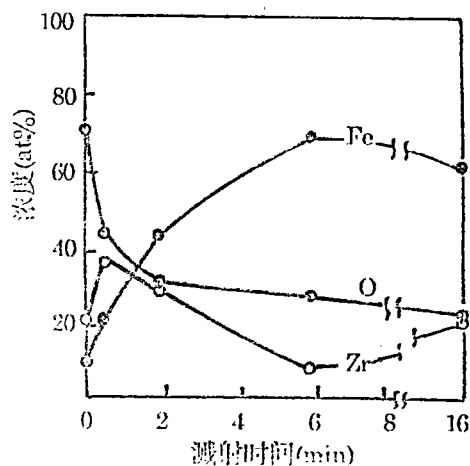


图 1 大气中制备的非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金条带自由侧表层的成份分布

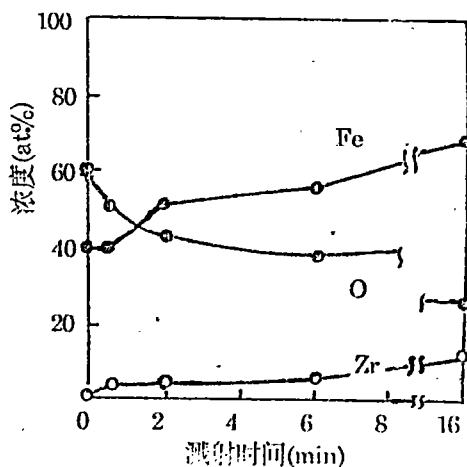


图 2 大气中制备的非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金条带贴辊侧表层的成份分布

图 3 和图 4 分别为氩气保护条件下制备的非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金条带两侧表层的 AES 成分分析结果。结果表明, 与大气中制备的条带表层成分分布相比较, 条带两侧表层成分的分层分布差别大大缩小, 同时氧化层厚度明显减小, 两侧氧富集层厚度均约为 8nm 。条带表面 Zr 浓度很低, 表明存在着 Fe 的偏聚。Ar 离子溅射 0.5min 后, Zr 浓度出现一峰值, 随着溅射剥层的进一步进行, Zr 浓度逐渐降低, 经 2.0min 后, 基本保持稳定。

2.2 条带表层元素的化学状态

图 5 是大气中制备的非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金条带自由侧表层 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 、 $\text{Zr}3\text{d}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 的 XPS 谱图。结果表明, 在条带表面, Fe 和 Zr 均处于氧化态。0.5min 溅射后开始出现零价纯铁, 2min 溅射后, Fe 的氧化物信号基本消失。与 Fe 相比, Zr 的氧化层深得多, 表明在次表层, 发生了 Zr 的选择氧化。条带表面 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 的峰位为 710.8eV 。与 Fe_2O_3 的 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 结合能 (14 个可信值的平均值为 $710.9\text{eV}^{(5)}$) 相近, 表明 Fe 以 Fe_2O_3 形式存在。在 Fe_2O_3 层下面出现了另一种 Fe 的氧化物, $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 峰位为 710.0eV , 与 FeO 的

$\text{Fe}2\text{P}_{3/2}$ 结合能 (6 个可信值的平均值为 $709.6\text{eV}^{[5]}$) 相近, 说明在 Fe_2O_3 层下面为 FeO 。条带表层 Zr 氧化物的 $\text{Zr}3\text{d}_{5/2}$ 结合能为 181.9eV , 小于 ZrO_2 的 $\text{Zr}3\text{d}_{5/2}$ 结合能 (4 个可信值的平均值为 $182.2\text{eV}^{[5]}$), 而大于 ZrO 的结合能 ($180.2\text{eV}^{[5]}$), 表明条带表层 Zr 以非化学计量式氧化物 $\text{ZrO}_x (1 < x < 2)$ 形式存在。

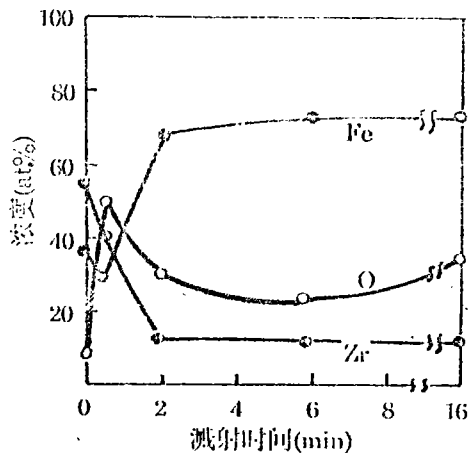


图3 氩气保护条件下制备的非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金条带自由侧表层的成份分布

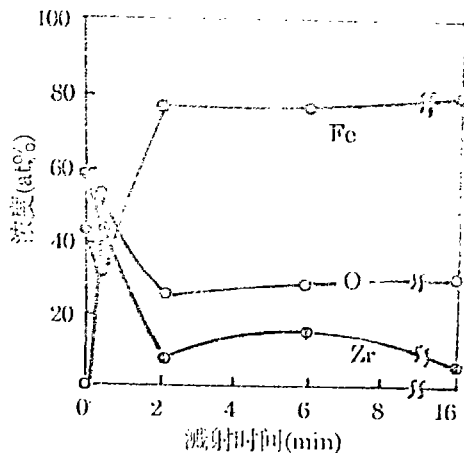


图4 氩气保护条件下制备的非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金条带贴辊侧表层的成份分布

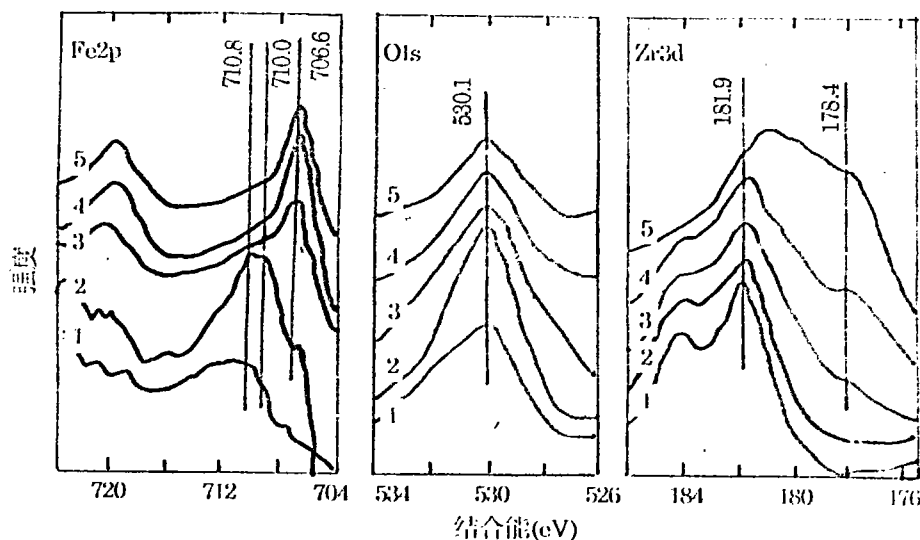


图5 大气中制备的非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金条带自由侧表层经不同时间溅射后的 $\text{Fe}2\text{p}$ 、 $\text{O}1\text{s}$ 及 $\text{Zr}3\text{d}$ 的 XPS 谱图
1-0.0min; 2-0.5min; 3-2.0min, 4-6.0min 5-16.0min

图6 是大气中制备的非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金条带贴辊侧表层 $\text{Fe}2\text{P}_{3/2}$ 、 $\text{Zr}3\text{d}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 的 XPS 谱图。结果表明, 与自由侧一样, 在条带表面和近表层 Fe 和 Zr 均处于氧化态, 但 Fe 和 Zr 的氧化层厚度明显大于自由侧对应的氧化层厚度, 分别为 8nm 和 24nm 。条带表面 $\text{Fe}2\text{P}_{3/2}$ 峰位为 711.4eV , 与 Fe_3O_4 中 Fe 的 $2\text{P}_{3/2}$ 峰位 ($711.3\text{eV}^{[6]}$) 相近。又根据 Fe_2O_3 在离 $\text{Fe}2\text{P}_{3/2}$ 峰 $6-8\text{eV}$ 处有一明显的卫星峰, 而 Fe_3O_4 则没有此峰这一事实^[6]进

一步判断, 贴辊侧表面的氧化物是 Fe_3O_4 。在 Fe_3O_4 层下面出现了另一种 Fe 的氧化物, 其峰位为 710.2eV, 该层氧化物同自由侧一样为 FeO。条带表层 Zr 氧化物中 $\text{Zr}_3\text{d}_{5/2}$ 结合能为 181.1eV, 表明贴辊侧表层 Zr 同样以非化学计量式氧化物 $\text{ZrO}_x (1 < x < 2)$ 形式存在。

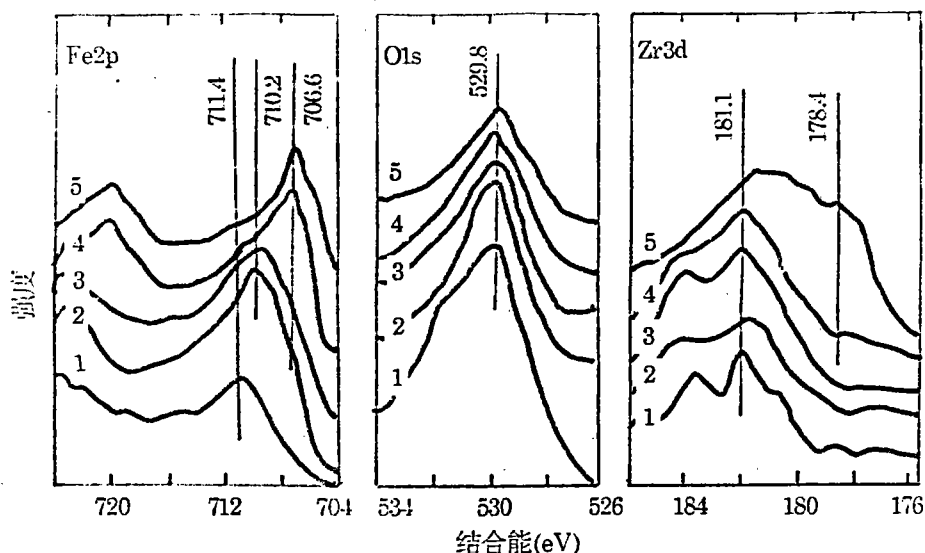


图6 大气中制备的非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金条带贴辊侧表层经不同时间溅射后的 Fe2p、O1s 及 Zr3d 的 XPS 谱图

1—0.0min; 2—0.5min; 3—2.0min 4—6.0min; 5—16.0min

图 7 和图 8 分别为氩气保护条件下制备的非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金条带两侧表层的 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 、O1s 和 Zr3d 的 XPS 谱图。由 XPS 标准谱^[6] 和 AES 测量结果 (图 3 和图 4) 可知, 在条带两侧表面均为一层 Fe 的氧化物 Fe_2O_3 ($\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 峰位为 710.6eV), Ar 离子溅射至 0.5min (2nm), Fe 的含量出现低峰值, Fe 的氧化物为 FeO ($\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 峰位为 709.4eV), 并已有纯铁峰出现。溅射至 2min (8nm) 后, Fe 的含量已基本稳定, Fe 的氧化物峰基本消失, 主要以纯铁形式存在。Zr 在条带两侧表面含量很低, 在层深 2nm 附近出现一峰值, 以非化学计量氧化物 $\text{ZrO}_x (1 < x < 2)$ 的形式存在, 然后逐渐降低, 在 8nm 后已基本稳定, 并开始出现纯 Zr 峰。

3 讨 论

以上结果表明, 在大气环境中制备的非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金条带, 其贴辊侧和自由侧的表面状态存在着显著的差别。按 $\text{Fe}+\text{Zr}=100\%$ 来计算, Zr 在贴辊侧表面基本为 0, 而在自由侧表面为 71.1%。对于在 Ar 气保护环境中的非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金条带来说, 这种差别大大减小, Zr 在贴辊侧表面基本为 0, 在自由侧也仅有 7.0%。条带两侧均为 Fe 的氧化物覆盖, 在 Fe 的氧化物之下 (约 2nm 处), 有一 Zr 的氧化物富集区。条带在急冷过程中, 其自由侧的温度和所处环境的氧浓度均高于贴辊侧。这说明, 高氧浓度和高的温度有利于 Zr 向表面扩散氧化。在大气环境条件下制备时, 由于条带自由侧的温度和氧浓度均

较贴辊侧高, 因而造成了自由侧表面易氧化组元的严重偏聚; 在氩气保护环境下制备时, 由于条带两侧氧浓度的差别减小, 条带两侧表面的成分差别也就大大缩小。

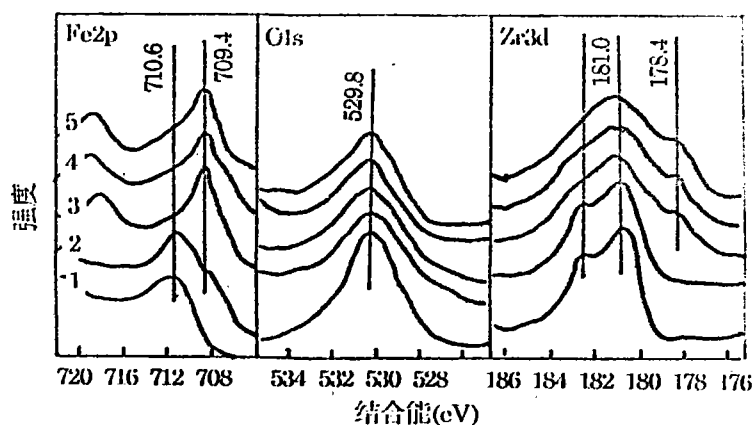


图7 氩气保护条件下制备的非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金条带自由侧表层经不同的时间溅射后 Fe2p O1s 及 Zr3d 的 XPS 谱图

1-0.0min; 2-0.5min; 3-0.2min 4-6.0min; 5-16.0min

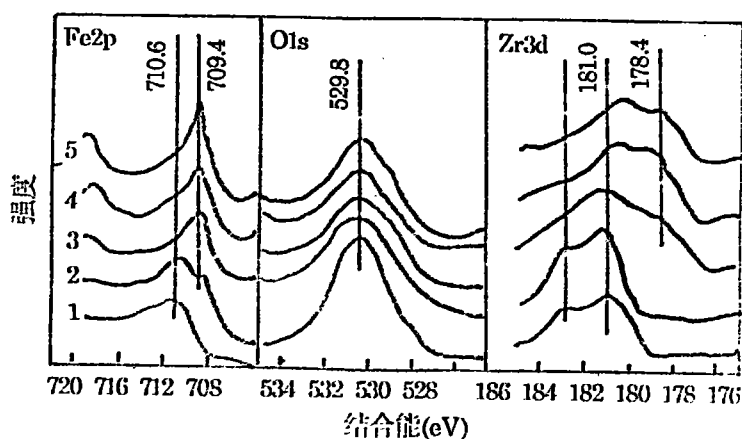


图8 氩气保护条件下制备的非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金条带贴辊侧表层经不同的时间溅射后 Fe2p O1s 及 Zr3d 的 XPS 谱图

1-0.0min; 2-0.5min; 3-0.2min; 4-6.0min; 5-16.0min

非晶条带的制备过程是一个熔体急冷的过程, 条带处在极高温度的时间很短, 对贴辊侧尤其如此。由于高温时固体内的离子容易扩散, 在含氧环境中, 造成组元向表面偏聚的主要因素是该组元形成氧化物的自由能。因此, 在制带过程中极短的高温时间内, 较 Fe 易氧化的成分 Zr 将向表面偏聚形成极薄的氧化层。自由侧 (高温停留时间长于贴辊侧)

Zr 的氧化层较贴辊侧厚;高氧环境中(大气环境中的自由侧)形成的 Zr 的氧化层较低氧环境中(氩气保护环境和大气环境中的贴辊侧)形成的氧化层厚。随着温度的降低,离子在固体中的扩散趋于困难,而低温时 Fe 和 Zr 形成氧化物的自由能较为接近(Fe_3O_4 和 ZrO_2 和 $-\Delta G_{300}$ 分别为 1015.3 和 1027.9^[6]),因而这时决定表面偏聚的主要因素是组元的扩散速度。由于 Fe 的离子半径较 Zr 小(Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zr^{4+} 分别为 0.71Å、0.57Å、0.80Å),扩散相对容易,因此,Fe 将穿过高温时 Zr 形成的氧化物薄层,在表面氧化偏聚。这也说明了为什么 Zr 的含量在次表面(约 2nm 处)有一峰值。对于大气环境中制备的条带的自由侧,由于高温时形成的 Zr 的氧化层较厚,穿过比较困难,因此表面 Fe 的含量较低。

4 结 论

(1) 大气环境中制备的非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金条带的自由侧表层显著地存在着 Zr 的氧化偏聚,而贴辊侧表层则存在着 Fe 的偏聚。

Zr 在条带表层以非化学计式量氧化物 ZrO_x ($1 < x < 2$) 存在,贴辊侧 Zr 氧化物的厚度明显低于自由侧。

Fe 在自由侧和贴辊侧表面分别以 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 形式存在,在次表面则均以 FeO 形式存在。

(2) 氩气保护条件下制备的非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金条带的两侧表面均被一薄层 Fe_3O_4 覆盖,Zr 在次表层发生氧化聚集。两侧表层的成份分布基本相同,与在大气中制备的条带相比,氧化层厚度明显降低。

(3) 二元非晶 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 合金条带原始表面成份偏聚的规律是:条带制备时处在低氧环境中的表面出现易扩散的组元 Fe 偏聚、次表层出现易氧化的组元 Zr 富集,处在高氧浓度环境中的表面出现易氧化组元 Zr 偏聚;冷却速度越高,易氧化组元 Zr 的氧化层越薄。

参 考 文 献

- 1 E.Armbruster, A.Baiker, H.Baris, H.J.Güntherodt, and R.Schlogl. J.Chem. Soc. Chem. Commun., 1986; 299
- 2 A.Baiker, R.Schlogl, E.Armbruster, and H.J.Güntherodt, J.Catal. 1987;107:221
- 3 R.Schlogl, R.Wiesendangor, and A. Baiker, J.Catal., 1987; 108:452.
- 4 A.Baiker, H.Baris, and R.Schlogl. J.Catal., 1987; 108; 467.
- 5 D.Briggs, and M.P.Seah. Practical Surface Analysis., 2nd ed. Biddles Ltd, Guildford, Surrey, 1980
- 6 C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis, J.F.Mouldrer, and G.E.Meilerberg. Handbook of x-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Co. Physical Electronic Division, Eden Prairie, MN, 1979;93:125