

Cu-Zr 合金在氢气氛中退火后表面 Cu 沉积物的光电子能谱研究

虞 心 南

中国科学院物理研究所, 北京, 100080

1990 年 10 月 23 日收到

对不同成分的 Cu-Zr 合金, 在超高真空 (UHV) 和在氢气氛中 200—400℃ 退火后的光电子能谱 (XPS) 研究发现, 与多数情况下因氧感应致使 Zr 发生表面分凝相反, 富铜样品在氢气氛下退火, Cu 发生强烈的表面分凝; 扫描电子显微镜得出表面 Cu 沉积物的显微照片。显然, 这是由于 Cu 上氢化吸附热的影响所形成。

PACC: 6822

一、引 言

近几年来, 有关 Cu 与 d 过渡金属 Zr, Ni 和 Pd 的非晶态和晶态合金的研究非常活跃, 其原因是这些材料的表面和体内具有特殊的动力学和扩散性质, 以及人们感兴趣的催化和氢吸附现象^[1-15]。

非晶态 $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$ 合金的电子结构研究揭示, $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$ 玻璃态形成范围, Cu 在 (20—75)at% 中间, 即 50at% 左右, 这时, 费密能级 E_F 位于 Zr4d 带, 无有序化倾向。当 Cu 的浓度大于 80at% 时, 费密能级 E_F 移到 Zr4d 带的边缘, 态密度 $N(E_F)$ 急剧减少到 s 带值, 符合 Hall 系数符号改变^[1], 并且增加了局域有序的倾向。电子性质的急剧变化与总的能量变化、结构不稳定性及弛豫作用有关^[2]。在非晶态 Cu-Zr 合金中, 金属原子扩散活化能相当小, 比晶态 Cu-Zr 合金小得多, 这意味着限制重晶化的是成核过程, 而不是表面扩散^[3], 晶化焓变量是 5kJ/mol^[4]。同许多其它金属间化合物一样, Cu 与 d 过渡金属合金有明显的表面分凝作用。金属原子有相当高的迁移率, 从而确保了表面达到热力学平衡成分比其它合金更容易。因此, $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$ 固溶系统是研究表面分凝的最好合金^[6-8]。研究表明, 清洁表面上 Cu 分凝的范围在 $0 < x < 0.75$, Ni 在富 Cu 一端。单晶 $\text{Cu}_3\text{Ni}_{97}$ 和 $\text{Cu}_{24}\text{Ni}_{76}$ 在 700—800K 退火和溅射后, 也能观察到 Cu 富集到最表层^[8]。

由于氧的化学吸附对较活泼组分 (Zr) 的选择性氧化, 引起所谓“正常”的表面分凝, 如活化的二元金属 Zr-Ni 催化剂, 包括活性镍金属原子簇分散到 ZrO_2 上, 并支撑在下层块体金属间化合物上^[9]。ZrNi₃ 分别在 O_2 和 H_2 中 400℃ 温度下退火后发现, 富集到表面上的 Ni 分别呈 NiO 和金属镍^[9]。表面上 Zr 的择优氧化和富集, 也可以从不同组

分的非晶态 Cu-Zr 合金被暴露到氧气氛后观察到^[10]。

众所周知,氧感应表面分凝作用对二元金属催化剂、贮氢材料和吸气剂等具有重要意义^[9,11-13]。而氢吸附或吸收对表面影响通常很弱或可忽略不计^[12-14],因此,Cu 与 d 过渡金属合金有关氢感应的表面现象是有争议的^[14]。与清洁的 Cu-Ni 合金表面比较,由于氢吸附减少 Cu-Ni 合金中 Cu 的分凝,这个结果与理论相符合^[15]。非晶态 Cu-Zr 和 Pd-Zr 合金暴露到温度约 200℃ 的氢气氛中,Cu 和 Pd 分别产生强烈的表面富集,但只发生在 Pd 和富 Cu 的边上^[14]。目前对非晶态合金中存在的所谓“非正常”Cu 的分凝还有争论。

本文中用光电子能谱研究在超高真空系统中,经不同处理的 Cu-Zr 合金的表面成分,富铜样品在氢气氛中退火后 Cu 沉积物的形成;以及用扫描电子显微镜观察其形貌。从潜在应用观点出发,研究 Cu-Zr 晶态合金的氢吸附现象、表面分凝作用具有重要意义。

二、样品制备与试验

Cu 与 Zr 能形成许多金属间化合物,较为合适的熔融化合物是 CuZr_2 (MoSi_2 型结构)和 Cu_3Zr 或 $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ ($\text{Ag}_{51}\text{Gd}_{14}$ 型结构)。采用 Cu (99.99%, Johnson-Matthey), Zr (99.9%, Johnson-Matthey) 和 CuO (99.9%, Merck) 为原料,以 RF 悬浮熔融法,在 5×10^{-7} mbar 真空条件下,以水冷 Cu 坩埚中分别制备成分为 Cu_3Zr , $\text{Cu}_3\text{ZrO}_{0.04}$, $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ 和 CuZr_2 等合金。其中 CuZr_2 和 $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ 的 Guinier 的 X 射线衍射图与文献给出的结果一致,而 Cu_3Zr 和 $\text{Cu}_3\text{ZrO}_{0.04}$ 的 X 射线衍射图,由于存在富 Zr 化合物,产生附加线条,但未发现 ZrO_2 和 Cu 的线条。样品的热处理与表面分析均在 VG ESCA Lab-5 联合电子能谱仪上完成的,系统基压在 1×10^{-10} mbar, XPS 使用 1254 eV 的 MgK_α 辐射,谱仪包括高压反应室、断裂台、加热和清洁(金刚石锉和 Ar^+ 轰击)等装置,因此,样品都能在超高真空系统中处理,避免在操作和分析过程中暴露大气。

样品的显微照片取自扫描电子显微镜 (SEM) 分析。

三、试验结果与讨论

将在超高真空系统中预先清洁的 Cu_3Zr , $\text{Cu}_3\text{ZrO}_{0.04}$ 和 $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ 样品,在 1 bar 的氢气氛下,加温到 200℃ 退火 10—15 h,其 SEM 显微相由图 1 (见图版 I) 所示。

由图 1 可见,在合金表面上覆盖一层粒径为 0.1—1 mm 的沉积物,并呈 Cu 颜色,通过 X 射线特征分析和 XPS 测定资料说明,其沉积物为纯 Cu。而新鲜断裂面则为银灰色。

Cu 的分凝是不是由于氢的化学吸附引起的? Zr 又发生了什么变化? 这是我们感兴趣的问题。XPS 表面分析得到,典型的 Zr3d 光电子能谱见图 2 (见图版 I) 表 1 是不同处理情况下, Cu 与 Zr 的原子浓度百分比与表面颜色。其中体内用较大体灵敏度的 Cu3p 峰和表面用较大表面灵敏度的 Cu2p 峰计算 Cu 的浓度,分别代表体内和表面。

由图 2 和表 1 可见,暴露于空气的样品, Zr 发生严重氧化。与此同时, Cu 在表面发生强烈分凝,这时的 Cu:Zr 值由体内的 3:1,上升到表面 6.2:1,但未观察到表面颜色的变化。其 Zr3d 的电子结合能为 182.5 eV,为 ZrO_2 。在 UHV 条件下,清洁样品的表

表 1

样 品	处 理 情 况	Cu/Zr 原子百分比值		表面颜色
		体内	表面	
Cu ₅₁ Zr ₄₉ 晶态合金	暴露空气	3.0:1	6.2:1	—
Cu ₅₁ Zr ₄₉ 晶态合金	UHV 清洁处理	2.2:1	2.0:1	—
Cu ₅₁ Zr ₄₉ 晶态合金	UHV 加热 200℃ 10h	1.0:1	1.8:1	—
Cu ₅₁ Zr ₄₉ 晶态合金	1bar H ₂ 气氛下加热 200℃ 10h	2.5:1	2.5:1	Cu

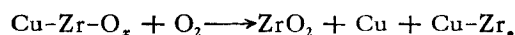
面是富 Zr 的 (Cu:Zr = 2:1)。当在 UHV 中,加热到 200℃,退火 10h 后,由于体内的氧扩散到表面,以及残余气体中的氧致使部分 Zr 氧化,此时表面存在 ZrO₂ 和金属 Zr 的混合物。退火使 Zr 富集到近表面区域,而 Cu 富集于最表面。对暴露于空气、UHV 清洁处理和 UHV 退火的样品表面,没有观察到 Cu 的沉积和 Cu 的颜色。

在氢气中退火 (1bar H₂, 200℃, 10h) 后,样品整个表面和近表面中的 Zr 全部氧化成 ZrO₂, 这时样品有几百微米厚的表面层完全变成 Cu 的颜色,即使如此,其 Cu:Zr 的比值没有发生明显的变化。有些样品还观测到 Cu 蕊能级的分裂峰,这是由于表面上形成某些电绝缘的 Cu 沉积物,造成电荷积累的缘故。

很明显,在 UHV 中退火,由于氧感应导致 Zr 的表面分凝,并在表面形成 ZrO₂; 然而,在氢气氛中退火,使得非均匀的 Cu-Zr 合金表面变到 ZrO₂ 和 Cu 的沉积物。为了分析时间、温度、氢与氧的分压以及合金成分的影响,用不同样品在温度达到 400℃ 氢压达到 30bar,时间从 0.5 到 50h 进行研究。得出如下几点看法:

- (1) 在富 Zr 的 CuZr₂ 合金上没有发现 Cu 的沉积物;
- (2) Cu₅₁Zr₄₉ 和 Cu₃Zr 合金之间仅仅观察到微小的差别;
- (3) 单位表面积中粒子的尺寸大小与数目多少,与退火时间、退火温度和氢气压力等参数有关;
- (4) 没有经过退火和暴露于空气中的样品,在深度 100nm 内氧含量相当高;
- (5) 加氧的样品 (Cu₃ZrO_{0.04}) 也有 Cu 的沉积物产生。

基于上述结果,提出如下机制: 富 Cu 合金有相当高的氧含量,氧溶解在金属基体中,或存在于三元亚氧化物中,测量系统中残余气体和氢气中的氧是又一个氧的来源。提高温度有利于热力学性能更稳定的 ZrO₂ 的形成。其反应如下:



在 UHV 中退火时, Zr 被选择性氧化,并且强烈地分凝到表面顶部,也就是 ZrO₂ 遮盖了 Cu; 若在氢气氛中退火,氢破坏了 Zr 的表面富集,与此同时,可能是由于在 Cu 上氢的化学吸附热,有利于自由 Cu 在表面生成沉积物。这个结果,与早期观察到非均匀的 TiFe 在表面上 Fe 沉积物形成相类似。

- [1] D. Nguyen Manh, D. Pavuna, F. Cyrot-Lackmann, D. Mayou and A. Pasturel, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 5920.
 [2] Alfredo L. Yeyati and M. Weissmann, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 2714.
 [3] E. C. Stelter and D. Lazarus, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 9545.

- [4] J. Chevrier, *Solid State Commun.*, **65**(1988), 1461.
- [5] W. Wagner, R. Poerschke and H. Wollenberger, *Europhys. Lett.*, **2**(1986), 379.
- [6] Yi-chen Cheng, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 7400.
- [7] S. Mukherjee, J. L. Moran-Lopez, V. Kumar and K. H. Bennemann, *Phys. Rev.*, **B25**(1982), 730.
- [8] Th. Berghaus, Ch. Lunau, H. Neddermeyer and V. Rogge, *Surf. Sci.*, **182**(1987), 133.
- [9] R. B. Wright, M. R. Hankins, M. S. Owens and D. L. Cocke, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**(1987), 593.
- [10] P. Sen, D. D. Sarma, R. C. Budhani, K. L. Chopra and C. N. R. Rao, *J. Phys. F. Met. Phys.*, **14**(1984), 565.
- [11] L. Schlapbach, A. Seiler, F. Stuck and H. C. Siegmann, *J. Less-Common Met.*, **73**(1980), 145.
- [12] G. Kirch, R. Hampelmann, E. Schwab, H. Zuechner, *Z. Physik Chemie NF*, **126**(1981), 109.
- [13] M. Gupta and L. Schlapbach, in *Hydrogen in Intermetallic Compounds*, Vol. 63 of *Topics in Applied Physics*, edited by L. Schlapbach Springer, Berlin, (1988), 139.
- [14] F. Vanini, St. Büechler, Xin-nan Yu, M. Erbudak, L. Schlapbach and A. Bakker, *Surf. Sci.*, **189**(1987), 1117.
- [15] S. Modak and B. C. Khanra, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 5909.

XPS STUDY OF Cu PRECIPITATIONS AT THE SURFACE OF CRYSTALLINE Cu-Zr ALLOYS AFTER ANNEALING IN HYDROGEN

YU XIN-NAN

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

(Received 23 October 1990)

ABSTRACT

Crystalline Cu-Zr alloys of various composition were annealed (200—400°C) in ultra-high vacuum and in hydrogen, and their surface composition was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy. Contrary to the mostly observed oxygen induced surface segregation of Zr we found strong Cu segregation after annealing Cu-rich sample in hydrogen atmosphere. Scanning electron micrographs show surface Cu precipitates, apparently formed due to the effect of the heat of chemisorption of hydrogen on Cu.

PACC: 6822