

Fe 基金属包膜的 Mössbauer 参量及其在 金刚石合成中的催化作用*

许斌¹⁾ 李木森²⁾ 宫建红²⁾ 章亚明³⁾ 牛玉超¹⁾ 景财年¹⁾

1) 山东建筑工程学院材料科学与工程系, 济南 250014

2) 山东大学材料科学与工程学院, 济南 250061

3) 山东大学物理与微电子学院, 济南 250100

摘要 研究了高温高压下金刚石单晶合成时形成的 Fe 基金属包膜与触媒合金的 Mössbauer 参量, 并利用它们的差异, 讨论了包膜的催化作用. 结果表明, 虽然 Fe 基金属包膜与触媒合金中的含 Fe 相均为 γ -(Fe, Ni) 和 Fe_3C , 但包膜中的 γ -(Fe, Ni) 与触媒合金中的 γ -(Fe, Ni) 相比, 同质异能移 IS 大于后者, 超精细场 B_{hf} 小于后者. 这表明 Fe 基金属包膜内 γ -(Fe, Ni) 中 Fe 原子的 3d 层电子状态发生了变化, 包膜的 γ -(Fe, Ni) 在高温高压金刚石生长过程中是一催化相.

关键词 人造金刚石, 高温高压, 金属包膜, Mössbauer 谱, 催化机理

中图法分类号 TQ164

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)08-0810-05

MÖSSBAUER PARAMETERS OF THE Fe-BASED METAL FILM SURROUNDING DIAMOND AND ITS CATALYTIC EFFECT DURING DIAMOND SYNTHESIS

XU Bin¹⁾, LI Musen²⁾, GONG Jianhong²⁾, ZHANG Yaming³⁾, NIU Yuchao¹⁾, JING Cainian¹⁾

1) Department of Materials Science & Engineering, Shandong Institute of Architecture and Engineering, Jinan 250014

2) College of Materials Science & Engineering, Shandong University, Jinan 250061

3) College of Physics & Microelectronics, Shandong University, Jinan 250100

Correspondent: XU Bin, professor, Tel: (0531)5282887, Fax: (0531)6367282, E-mail: xubin@sdaie.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50371048, 50372035), Natural Science

Foundation of Shandong Province in China (No.Y2002F06) and Foundation from the

Ministry of Education of China (No.20020422035)

Manuscript received 2003-08-29, in revised form 2003-12-05

ABSTRACT The Fe-based metal film surrounding diamond and solvent metal, formed during diamond synthesis at high temperature and high pressure (HPHT), have been investigated by means of Mössbauer spectroscopy, and the catalyzing mechanism of the film was studied from Mössbauer parameter differences between them. The results show that there are two phases containing iron atoms in both the film and the solvent metal. Compared the γ -(Fe, Ni) in the film with the γ -(Fe, Ni) in the solvent metal, the isomer shift (IS) in the former is higher than that in the later, and the hyperfine field (B_{hf}) is lower. So it is believed that there must exist 3d electrons transition in iron atoms in the γ -(Fe, Ni) in the film, from which the γ -(Fe, Ni) in the film could be thought as a catalyzing phase under diamond growth at HPHT.

KEY WORDS synthetic diamond, high temperature high pressure, metal film surrounding diamond, Mössbauer spectroscopy, catalyzing mechanism

在高温下的静压法中, 常用石墨片与触媒片以交替组

装方式合成金刚石单晶. 高温高压下, 金刚石单晶在石墨和触媒的交界处形核, 并向碳源充足的石墨方向生长. 同时, 在金刚石与石墨中间总是包裹着一层几十微米厚的金属包膜熔体. 由于包膜与合成后的触媒连在一起, 很容易把包膜认同为触媒合金. 虽然在触媒内可以生成金刚石颗粒, 但与石墨和触媒交界处的金刚石相比, 其粒度小且数

* 国家自然科学基金项目 50371048, 50372035, 国家教育部基金项目 20020422035 和山东省自然科学基金项目 Y2002F06 资助
收到初稿日期: 2003-08-29, 收到修改稿日期: 2003-12-05
作者简介: 许斌, 男, 1957 年生, 教授, 博士

量少^[1]。高温高压下,碳原子通过包膜向金刚石运输,同时把石墨碳催化成金刚石。因此,金属包膜在金刚石生长中起着重要作用。

石墨催化成金刚石的过程与触媒中过渡族金属元素原子的 3d 电子组态变化有关^[2,3]。所以,高温高压下的金刚石合成基本上都是采用过渡族金属元素为触媒,如 Ni 基或 Fe 基合金。目前,国内金刚石企业主要选择 Ni 基合金为触媒,主要原因是 Ni 基合金的延展性好、易轧制。然而,从金刚石转变的基本原理来说,Fe 基触媒更符合金刚石触媒设计的结构对应、定向成键和易溶碳的原则^[2]。因此,应加强对 Fe 基触媒的研究和开发。

Mössbauer 谱是在原子尺度上研究物质精细结构的技术^[4,5]。根据含 Fe 相的 Mössbauer 谱形及其基本参量,如反映 Fe 原子核处电子云密度变化的同质异能移、Fe 原子内核处磁场变化的磁超精细场等,可以判断 Fe 原子 3d 层电子的变化状况,进而分析 Fe 原子 3d 层电子与碳原子外层电子的络合情况。所以, Mössbauer 谱对研究触媒合金的催化机制有重要作用。由于金刚石合成后的快冷,室温下的包膜和触媒合金可保留其在高温高压下的许多信息。本工作研究了 Fe 基触媒合金与包膜的 Mössbauer 参量,分析了包膜的催化作用,旨在为揭示金刚石合成机理提出一种新思路。

1 实验材料和方法

把粉末冶金法生产的 Fe₇₅Ni₂₅ 合金触媒片和纯度为 99.9% 的石墨片交替放置在叶蜡石腔体内,烘干后置入 KY-7200T 型铰链式六面顶压机内加压,经台阶压力保持数秒至 5.3 GPa; 加压数秒后接通电源加热至 1300 °C,保温 13 min 切断电源;最后把合成块从压机腔体内取出淬火、剥离。在金刚石合成期间,靠调节电流来控制保温温度。

图 1 是在合成块横断面上剥离了金刚石单品而留下的凹坑。“坑”的下部是包围着金刚石的包膜,上部是触媒合金,它们均是由 Fe 基触媒片在金刚石合成时形成的。把接近金刚石的触媒合金研磨成 30–50 μm 左右的粉末;同时,在体视显微镜观察下取出 Fe 基金属包膜并刮去一边粘附的石墨;将上述粉末和许多包膜片分别均匀地置于涂了胶的玻璃片上,堆积成适宜 Mössbauer 谱检测的一定面积。采用 OXFORD MS-500 型 Mössbauer 仪对其进行检测,用标准 α-Fe 标定速度,最后进行计算机拟合计算。为配合 Mössbauer 谱检测,分别使用 JXA-840 型扫描电镜和 D/max-rc 型转靶 X 射线衍射仪对包膜和触媒进行形貌、组织和物相分析。

2 实验结果与讨论

2.1 实验结果

图 2 分别是 Fe 基金属包膜内含 Fe 相的 Mössbauer 谱以及相应超精细场分布几率。计算机拟合时发现包膜内

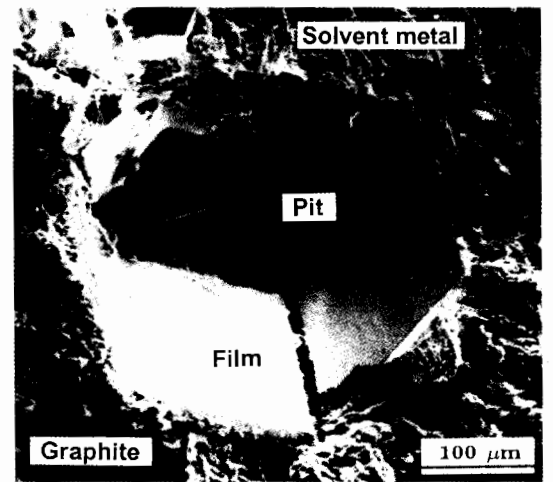


图 1 金刚石单品负形周围的 Fe 基金属包膜和触媒的 SEM 形貌

Fig.1 Cross-sectional SEM image of a synthesized bulk, showing the Fe-based metal film and the solvent metal around a pit left by a diamond single crystal

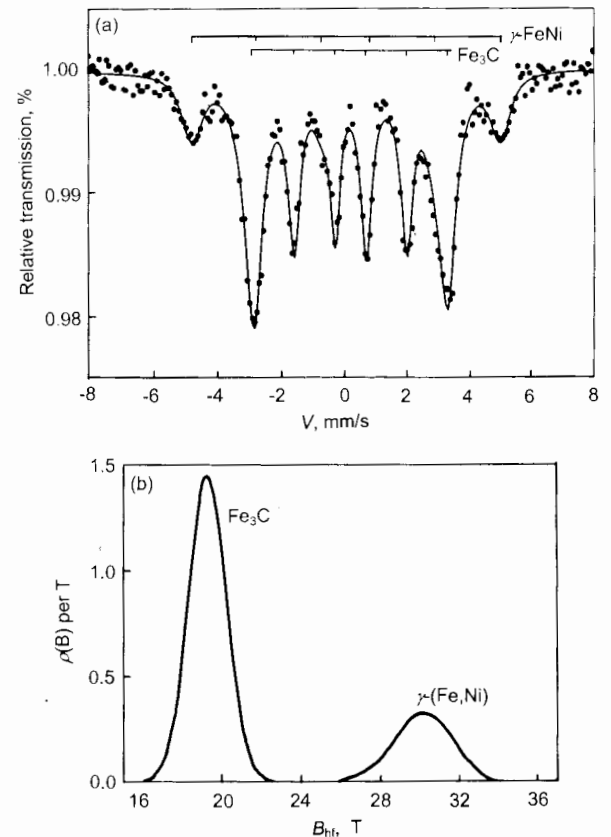


图 2 Fe 基金属包膜的 Mössbauer 谱及相应超精细场分布
Fig.2 Mössbauer spectrum (a) and the corresponding hyperfine field (b) of the Fe-based metal film, the curve in Fig.2a to be the fitted one based on Lorentz equation

有二个含 Fe 相: Fe_3C 和 $\gamma-(Fe, Ni)$, 均具有含 Fe 相的六线谱特征 [6,7], 见图 2a 上部的“棒图”. 图中的实线是对二种含 Fe 相六线谱拟合的结果 (拟合线型为 Lorentz, 下同). 文献 [8] 通过对不同 Ni 含量 $\gamma-(Fe, Ni)$ 相的 Mössbauer 谱研究发现, 当 Ni 在 $\gamma-Fe$ 固溶体中的溶入量小于 30%(原子分数, 下同) 时, $\gamma-(Fe, Ni)$ 呈顺磁性, 反之呈铁磁性. 包膜内没有发现单线谱特征的 $\gamma-(Fe, Ni)$, 说明 $\gamma-(Fe, Ni)$ 内的 Ni 含量大于 30%. 在包膜内没有发现文献 [9] 所报道的 $(Fe, Ni)_{23}C_6$ 相. 可能由于 $(Fe, Ni)_{23}C_6$ 含量很少, Mössbauer 谱未能检测出来. 对包膜进行了 XRD 分析也未见 $(Fe, Ni)_{23}C_6$ 相 (图 3). 另外, 还有一种可能是没有 $(Fe, Ni)_{23}C_6$ 相的 Mössbauer 谱数据与之进行比较拟合. 包膜内二种含 Fe 相的同质异能移 (IS)、四极分裂 (QS) 和超精细场 (B_{hf}) 以及它们的分布几率曲线所包围的面积 (A) 见表 1.

Fe 基触媒合金内含 Fe 相的 Mössbauer 谱及相应超精细场分布几率见图 4. 由图可见, 与 Fe 基金属包膜一样, 触媒内只有 Fe_3C 和 $\gamma-(Fe, Ni)$ 二种含 Fe 相. 计算机拟合后触媒的 Mössbauer 谱形与金属包膜基本相同 (图 2a 和图 4a). 然而, 与包膜相比, Fe 基触媒合金的 IS , QS 和 B_{hf} 以及 A 均有差异: 触媒合金内 $\gamma-(Fe, Ni)$ 的 IS 和 QS 较小, B_{hf} 较大, Fe_3C 含量多, 见表 2. 对触媒合金也进行了 XRD 分析发现, 其含 Fe 相也为 Fe_3C 和 $\gamma-(Fe, Ni)$, 与包膜相同.

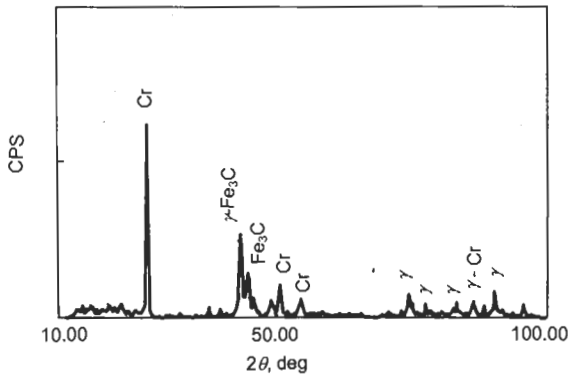


图 3 Fe 基金属包膜的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of the Fe-based metal film

表 1 Fe 基金属包膜的 Mössbauer 参量

Table 1 Mössbauer parameters of the Fe-based metal film

Phase	IS , mm/s	QS , mm/s	B_{hf} , T	A , %
$\gamma-(Fe, Ni)$	0.09	0.07	30.40	24.0
Fe_3C	0.20	-0.01	19.20	76.0

Note: IS , QS , B_{hf} and A refer to the isomer shift, quadruple split, hyperfine field and area fraction surrounded by propability curve, respectively

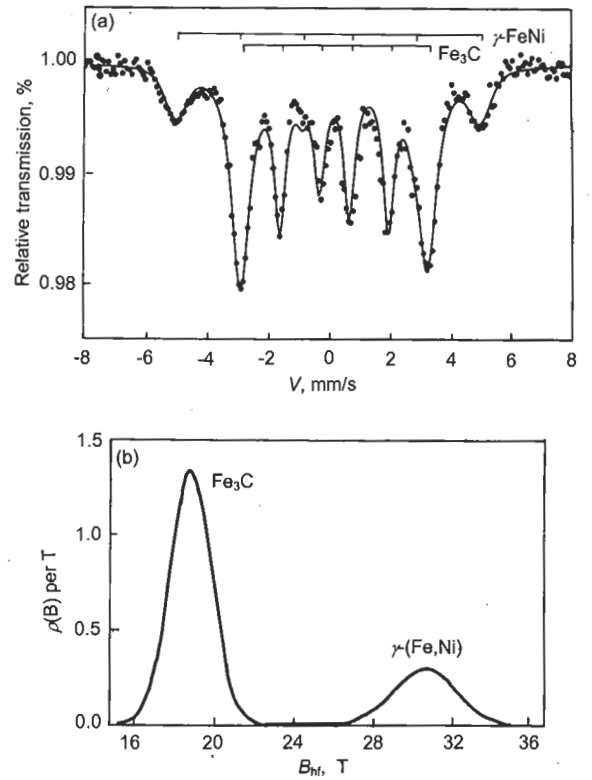


图 4 Fe 基触媒合金的 Mössbauer 谱及相应超精细场分布

Fig.4 Mössbauer spectrum (a) and the corresponding hyperfine field (b) of the Fe-based solvent metal

表 2 Fe 基触媒合金的 Mössbauer 参量

Table 2 Mössbauer parameters of the Fe-based solvent metal

Phase	IS , mm/s	QS , mm/s	B_{hf} , T	A , %
$\gamma-(Fe, Ni)$	-0.05	0.06	30.90	20.9
Fe_3C	0.20	0.01	19.00	79.1

图 5 是经 3% 硝酸酒精腐蚀的 Fe 基金属包膜和触媒合金的显微组织比较. 由图可见, 包膜明显地分为二层, 接近石墨的白亮层和接近金刚石的深色层, 深色层内有白色颗粒, 白亮层呈共晶组织形态. 由对包膜的相分析 [1,9] 可知, 深色层内的白色颗粒是 Fe_3C , 白亮层中的共晶组织是 Fe_3C 和 $\gamma-(Fe, Ni)$. 触媒合金由上述的共晶组织和具有铁碳化物特征的条状组织组成. 包膜与触媒有二点不同, 一是包膜内无条状组织, 即没有条状的铁碳化物; 二是包膜内存在着不耐腐蚀的深色层, 因其接近金刚石, 故可认为是包膜催化后留下的痕迹.

2.2 讨论

由于金刚石的生长主要依靠金属包膜对石墨结构的催化, 因此包膜与触媒合金在 Mössbauer 参量上的差异则可能是包膜起催化作用的原因所在. 另外, 高温高压下优质金刚石生长的温度范围仅限于“V”形区内, 其温度区间是很窄的 [2,10,11], 在此温度范围内, 包膜熔体内应该存在着近程有序的固相结构.

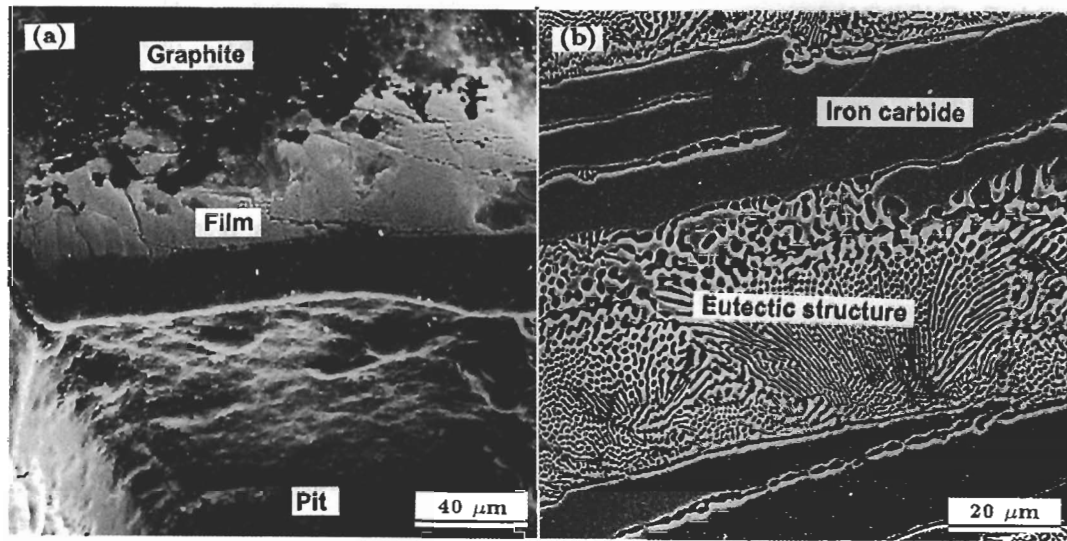


图 5 铁基金属包膜和触媒合金的 SEM 组织

Fig.5 SEM images of the Fe-based metal film (a) and the solvent metal (b)

在原子核处常存在磁场, 因此在没有外加磁场情况下, 只存在内磁场, 即晶体中由于电子组态的有序排布产生的磁超精细场 (B_{hf}). 内磁场的来源有三种: 分别由核外未被抵消的 d 电子与 s 电子的交换作用产生、核外电子自旋磁矩在核位置处产生以及轨道磁矩在核位置处产生. 但是, 不管是何种来源, 均与原子的外层电子有关^[5]. 如果 Fe 原子所有壳层的 s 电子均已填满, 那么 Fe 原子 3d 层电子的变化对内磁场将产生影响. 由表 1 和表 2 可以看见, Fe 基金属包膜内 γ -(Fe, Ni) 相的 B_{hf} (30.40 T) 小于触媒合金内 γ -(Fe, Ni) 相的 B_{hf} (30.90 T). 可见包膜内 γ -(Fe, Ni) 中 Fe 原子的 3d 层电子相对于触媒合金内的 γ -(Fe, Ni) 发生了变化. 这个变化是由于包膜内 γ -(Fe, Ni) 中 Fe 原子未充满的 $3d^+$ 能带的间隙由外来电子所占据引起的^[12,13], 或者说是 Fe 原子的 3d 壳层电子与 C 原子的外层电子络合或键合所致. 此外, 与触媒合金相比, 包膜内 γ -(Fe, Ni) 中 Fe 原子核周围晶格畸变大, 使得非立方对称电场梯度出现, 致使 QS 值变大, 说明有外来电子占据包膜内 γ -(Fe, Ni) 中 Fe 原子的 3d 壳层的空隙.

由 Mössbauer 谱原理^[2,4,5]可知, 同质异能移 IS 可以描述 Fe 原子核处电子云密度 $|\psi_{(0)}|^2$ 变化的状况. 一般来说, IS 随 $|\psi_{(0)}|^2$ 的减小而增加. $|\psi_{(0)}|^2$ 主要来自所有 s 电子的贡献. 但是, p, d, f 层电子增加时, 将对 s 电子产生屏蔽效应, 减轻了核电荷和 s 电子的相互作用, 间接地使 $|\psi_{(0)}|^2$ 降低, IS 增加. 由表 1, 2 可知, Fe 基金属包膜内 γ -(Fe, Ni) 的 IS 为 0.09 mm/s, 而触媒合金内 γ -(Fe, Ni) 相的 IS 为 -0.05 mm/s, 后者相差了 0.14 mm/s. 说明肯定有外来电子占据包膜

内 γ -(Fe, Ni) 中 Fe 原子的 3d 壳层的空隙位置. 也就是说, γ -(Fe, Ni) 中的 Fe 原子与包膜内其它相的 C 原子产生了相互作用. C 原子的来源只能有二种可能: 一是石墨等碳素材料, 二是 Fe_3C . 由文献 [9] 可知, 在接近金刚石的包膜内层, γ -(Fe, Ni) 仅与 Fe_3C 存在着晶体学关系, 即 γ -(Fe, Ni) 的 (111) 晶面与 Fe_3C 的 (100) 晶面平行, 且在此区域无石墨等纯碳素材料结构. 结合本实验的 Mössbauer 参量分析, 极有可能 γ -(Fe, Ni) 相中 Fe 原子的 3d 层电子与 Fe_3C 中 C 原子的外层电子发生了相互作用. 由于在共价键和金属键形成的化合物中, 电子几乎不可能发生转移^[14], 所以 Fe_3C 中的 Fe 与 C 原子之间不会发生电子的交换. 再者, 触媒合金与包膜内 Fe_3C 的 IS 之间没有变化 (均为 0.20 mm/s, 见表 1 和 2), 这也说明包膜内的 Fe_3C 并不起催化作用, 因其中 Fe 原子的 3d 层电子与触媒合金内的 Fe_3C 相比, 在数量上或位置上均没有发生变化. 因此, 根据上述的 Mössbauer 谱证据并结合前期研究结果, 有理由推测: 包膜中的 γ -(Fe, Ni) 在金刚石生长过程中是一催化相, 而这时 C 源相应是 Fe_3C 而不是石墨. 而且, 与触媒合金相比, 包膜内的 Fe_3C 含量较少的事实 (见表 1, 2 中的“ A ”项和图 5), 也支持上述推测.

总之, Fe 基金属包膜内 γ -(Fe, Ni) 中 Fe 原子的 3d 层电子与包膜内 C 原子的外层电子肯定发生了相互作用, 文献 [15] 对此也有相关论述. 因此, 包膜中的 γ -(Fe, Ni) 在金刚石生长过程中是一催化相.

3 结论

(1) 拟合的 Fe 基金属包膜 Mössbauer 谱谱形与触

媒合金的基本相同, 它们中的含 Fe 相均为 γ -(Fe, Ni) 和 Fe_3C , 但包膜内 Fe_3C 的含量较少.

(2) Fe 基金属包膜的 γ -(Fe, Ni) 与触媒合金的 γ -(Fe, Ni) 相比, 前者的同质异能移 IS 大于后者, 超精细场 B_{hf} 小于后者. 这表明包膜内 γ -(Fe, Ni) 中 Fe 原子的 3d 层电子状态相对于触媒合金内的 γ -(Fe, Ni) 发生了变化. 据此并结合对包膜的 TEM 研究结果分析, 包膜中的 γ -(Fe, Ni) 在金刚石生长过程中是一催化相.

参考文献

- [1] Xu B. *PhD Thesis*, Shandong University, Jinan, 2003
(许斌. 山东大学博士学位论文, 济南, 2003)
- [2] Hao Z Y, Chen Y F, Zhou G T. *Synthetic Diamond*, Changchun: Jilin University Press, 1996: 74
(郝兆印, 陈宇飞, 邹广田. 人工合成金刚石, 长春: 吉林大学出版社, 1996: 74)
- [3] Gou Q Q. *J Jilin Univ*, 1974; (2): 52
(苟清泉. 吉林大学学报, 1974; (2): 52)
- [4] Gonser U, Translated by Xu Y T, Li Z, Li G D, Ying Y P. *Mössbauer Spectroscopy*, Beijing: Science Press, 1979: 108
(U. Gonser 著, 徐英庭, 李哲, 李国栋, 应育浦译. 穆斯堡尔谱学, 北京: 科学出版社, 1979: 108)
- [5] Zhang B F. *Mössbauer Spectroscopy*, Tianjing: Tianjing University Press, 1991: 22
(张宝峰. 穆斯堡尔谱学, 天津: 天津大学出版社, 1991: 22)
- [6] Takehiko H, Onodera O, Kenji S. *Jpn J Appl Phys*, 1994; 33: 24
- [7] Oliver K W, Seifu D, Hoffman E. *Appl Phys Lett*, 1999; 75(19): 2293
- [8] Ping J Y, Rancourt D G. *J Mag Mag Mater*, 1992; 103: 285
- [9] Xu B, Li M S, Yin L W, Cui J J, Liu Y X, Gong J H. *Chin Sci Bull*, 2002; 47(15): 1258
- [10] Caveney R J. *Mater Sci Eng*, 1992; B11: 197
- [11] Strong H M, Chrenko R M. *J Chem Phys*, 1971; 75: 1838
- [12] Sonmura T, Fujita F E. *J Mag Mag Mater*, 1979; 10: 255
- [13] Wang K X, Hao Z Y, Deng J C. *J Crystal Growth*, 1997; 178: 310
- [14] Li X. *PhD Thesis*, Jilin University, Changchun, 2002
(李迅. 吉林大学博士学位论文, 长春, 2002)
- [15] Shuzi H, Taiji S, Francisco E F. *J Phys Soc Jpn*, 1981; 50(9): 2909