

氮离子注入纯铁中表面改性的穆斯堡尔谱研究

李百贵

(河北大学物理系, 保定 071002)

(1998 年 12 月 28 日收到; 1999 年 3 月 24 日收到修改稿)

采用等离子体源离子注入方法, 将氮离子注入纯铁粉中, 对样品进行穆斯堡尔谱研究. 对注氮前后样品的无反冲因子 f 、同质异能移位 δ 、电四极裂距 ΔE_Q 进行了比较分析. 解释了氮离子注入钢材表面其硬度和耐磨性提高的原因.

PACC: 7680; 6170T

1 引 言

离子注入金属材料表面改性技术可以提高材料表面的硬度、耐磨性和耐腐蚀性. 其注入的方法目前就有束线离子注入 (IBII)、等离子体源离子注入 (PSII), 以及多功能等离子体浸没离子注入 (PIII) 等. 这些方法各具优缺点, 并有不同的应用对象, 但它们的工作原理基本相同. 大都是将注入原子电离, 通过电场加速, 将离子注入到固体材料中. 其改性效果和机制与注入方式、实验参数如注入离子种类、注入能量、剂量、离子束流密度等) 有密切关系. 对 IBII 技术金属表面注入层的硬化机制和耐磨性、耐腐蚀性的机理, 已有一些研究^[1,2]. 用固溶强化、弥散强化、缺陷强化等对改性机理作了说明.

穆斯堡尔谱学方法可以提供穆斯堡尔核所在处的 s 电子密度、电场梯度和磁场的信息, 由此可以推断注入离子在基体中的位置和局域环境, 以及由此引起的缺陷、辐射损伤等信息, 因此可用于研究离子注入和注入对材料性质的影响. 本文用 PSII 技术^[3], 将氮离子注入纯铁粉中, 对改性材料进行穆斯堡尔谱研究. 通过对改性材料的穆斯堡尔参数变化的分析, 讨论了氮离子注入纯铁中的改性机理.

2 实 验

等离子体源离子注入金属材料表面改性实验已有报道^[4]. 用氮离子注入 45# 钢表面改性, 维氏显微硬度由 254 提高到 416. 为了用穆斯堡尔谱学方法研究改性机理, 本实验用 PSII 技术对纯铁粉进行氮

离子注入. 对注入前后样品的穆斯堡尔谱进行分析讨论, 从而得出氮离子注入纯铁中表面改性的可能机理.

2.1 样品制备

样品材料为 α -Fe 粉末, 用 240 目筛网筛撒在胶纸带薄膜上, 制成薄膜状吸收体. 最佳厚度 t_{opt} 可按下式计算:

$$t_{opt} = 1.5/\mu_e, \quad (1)$$

式中 μ_e 为 ^{57}Fe 的 14.4 keV γ 射线的质量吸收系数, $\mu_e = 64 \text{ cm}^2/\text{g}$. $t_{opt} = 0.023 \text{ g}/\text{cm}^2$.

2.2 注入条件

靶室极限真空度为 $2.6 \times 10^{-3} \text{ Pa}$. 工作气体氮气 (99%). 辉光放电等离子体源, 工作电压为 800 V, 辉光电流为 8 mA. 加速脉冲高压为 30 kV, 脉宽为 6.9 ms, 脉冲间隔为 4 s. 注入时间为 4 h.

2.3 穆斯堡尔谱仪

穆斯堡尔源为以铯为基底的 ^{57}Co 放射源, PH802A 穆斯堡尔谱仪, I011 8192 道多道分析系统. 谱仪用 25 μm 厚 α -Fe 标准吸收体标定.

3 实验结果分析与讨论

3.1 穆斯堡尔谱图

穆斯堡尔谱图如图 1 至图 3 所示.

3.2 穆斯堡尔参数

采用高斯-牛顿最小二乘法对穆斯堡尔谱线按

洛伦兹线性拟合, 得出各谱图的穆斯堡尔谱参数, 见表 1. 计算出的穆斯堡尔参数列于表 2.

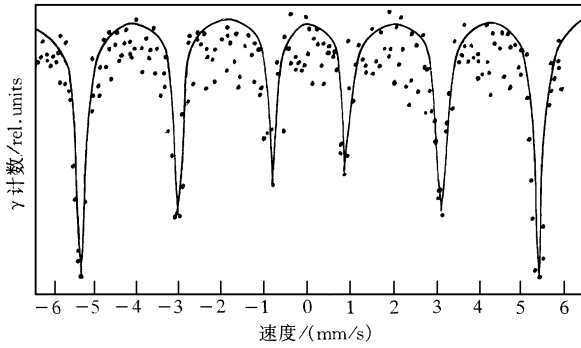


图 1 α -Fe 标准吸收体的穆斯堡尔谱图

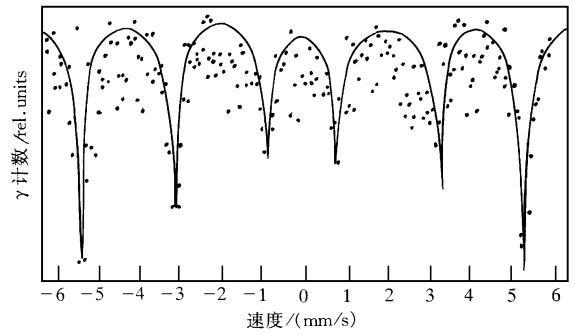


图 2 注氮前纯铁粉的穆斯堡尔谱图

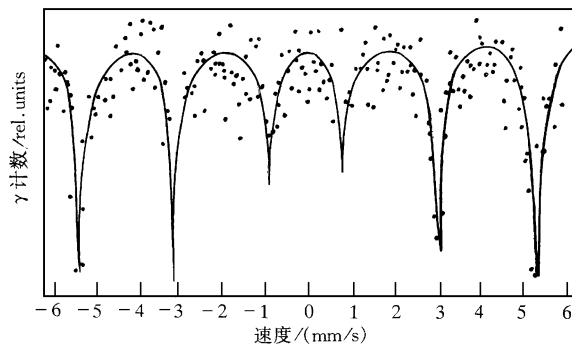


图 3 注氮后样品的穆斯堡尔谱图

表 1 实验样品的穆斯堡尔谱参数

| 谱线编号 $m_e \leftarrow m_g$ 样品参数 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------------------------------|-------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | $-3/2, -1/2$ | $-1/2, -1/2$ | $+1/2, -1/2$ | $-1/2, +1/2$ | $+1/2, +1/2$ | $+3/2, +1/2$ |
| 标准吸收体 α -Fe | 峰位 P l (mm/s) | -5.439 ± 0.007 | -3.220 ± 0.008 | -0.975 ± 0.009 | 0.724 ± 0.007 | 2.988 ± 0.009 | 5.215 ± 0.005 |
| | 峰半高宽 Γ_i l (mm/s) | 0.291 ± 0.007 | 0.253 ± 0.008 | 0.264 ± 0.009 | 0.251 ± 0.008 | 0.294 ± 0.008 | 0.262 ± 0.007 |
| | 相对峰高 h_i | 0.095 ± 0.003 | 0.075 ± 0.003 | 0.064 ± 0.003 | 0.060 ± 0.002 | 0.075 ± 0.003 | 0.096 ± 0.002 |
| 纯铁粉 Fe | 峰位 P l (mm/s) | -5.443 ± 0.009 | -3.215 ± 0.005 | -0.961 ± 0.008 | 0.749 ± 0.009 | 3.009 ± 0.009 | 5.200 ± 0.006 |
| | 峰半高宽 Γ_i l (mm/s) | 0.282 ± 0.009 | 0.293 ± 0.008 | 0.284 ± 0.009 | 0.270 ± 0.009 | 0.291 ± 0.008 | 0.264 ± 0.008 |
| | 相对峰高 h_i | 0.087 ± 0.003 | 0.063 ± 0.001 | 0.034 ± 0.002 | 0.028 ± 0.004 | 0.057 ± 0.004 | 0.095 ± 0.002 |
| 注氮后 样品 $N^+ Fe$ | 峰位 P l (mm/s) | -5.517 ± 0.007 | -3.216 ± 0.008 | -0.963 ± 0.009 | 0.758 ± 0.009 | 2.948 ± 0.006 | 5.165 ± 0.009 |
| | 峰半高宽 Γ_i l (mm/s) | 0.244 ± 0.008 | 0.282 ± 0.009 | 0.291 ± 0.009 | 0.244 ± 0.009 | 0.273 ± 0.009 | 0.292 ± 0.009 |
| | 相对峰高 h_i | 0.094 ± 0.003 | 0.098 ± 0.003 | 0.062 ± 0.002 | 0.058 ± 0.002 | 0.077 ± 0.002 | 0.095 ± 0.002 |

注: m_e, m_g 分别表示激发态或基态磁量子数.

表 2 实验样品的穆斯堡尔参数

| 参数 样品 | 同质异能移 δ /(mm/s) | 电 极裂距 ΔE_Q /(mm/s) | 内磁场 H /(MA/4 π m) | 相对面积 A |
|----------------------------|------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------|
| 纯铁粉 Fe | -0.112±0.008 | 0.019±0.008 | 329.9±0.2 | 0.102±0.008 |
| 注氮后样品 N ⁻ Fe | -0.155±0.008 | 0.042±0.008 | 331.1±0.2 | 0.132±0.008 |

注: $A = \sum_{i=1}^6 h_i \times \Gamma_i$.

3.3 分析讨论

1) 无反冲因子 f 的变化

γ 射线无反冲共振吸收的概率称为无反冲因子, 记为 f . f 的大小与穆斯堡尔共振原子在晶体晶格中的均方振幅 $\langle x^2 \rangle$ 密切相关^[5]

$$f = \exp\left[-4\pi^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right], \quad (2)$$

λ 为 γ 射线波长. 在固体物理学中常用德拜模型来表达无反冲因子. 对于高温近似^[5]

$$f = \exp\left[-\frac{6E_R}{k_B\theta_D} \frac{T}{\theta_D}\right], \quad (3)$$

式中 E_R 为反冲能量, k_B 为玻耳兹曼常数, T 和 θ_D 分别为环境温度和晶格德拜温度.

由(2)和(3)式可以看出, 当 $\langle x^2 \rangle$ 值越小或 θ_D 值越大时, f 值越大. 而 θ_D 和 $\langle x^2 \rangle$ 的大小反映了共振原子在晶体晶格中受束缚的强度. θ_D 值大, $\langle x^2 \rangle$ 值小, 反映了原子被束缚得紧. 因此, f 值的大小可以用来描述吸收体共振原子与其他原子之间相互作用的强弱. 在实际测量中, f 因子的测量较困难, 因 f 因子正比于谱峰吸收面积 A . 因此本文通过测量穆斯堡尔谱峰的相对吸收面积的变化来研究样品注入氮离子前后的 f 的变化.

由表 2 可见, 对于未经注氮处理的纯铁粉, 谱峰的相对吸收面积为 0.102. 氮离子注入纯铁粉后, 谱峰相对吸收面积为 0.132. 谱峰相对吸收面积的增加意味着 f 值增大, 共振原子的 $\langle x^2 \rangle$ 减小, θ_D 值增大. 很好地解释了氮离子注入钢材表面其表面硬度和耐磨性提高的原因.

2) 同质异能移位 δ

被测样品相对于 α -Fe 标准吸收体而言, 它的同质异能移 δ 可表示为^[5]

$$\delta = C \left[\frac{\Delta R}{R} \right] [|\phi_1(0)|^2 - |\phi_2(0)|^2], \quad (4)$$

式中 C 为常数, $C = \frac{4\pi}{5} Ze^2 S(z) R^2$, Ze 为核电荷,

$S(z)$ 为相对论修正因子, $R = \frac{1}{2}(R_e + R_g)$, $\Delta R = R_e - R_g$ 为激发态核半径 R_e 与基态核半径 R_g 之差, $\phi_1(0)$, $\phi_2(0)$ 分别为被测样品和标准 α -Fe 吸收体中核处的电子波函数.

由表 2 可知, $\delta_{N^-Fe} = -0.155$ mm/s, $\delta_{Fe} = -0.112$ mm/s, $\delta_{N^-Fe} - \delta_{Fe} = -0.043$ mm/s, δ 的差为负值. 已知 ^{57}Fe 的 $\Delta R/R = -1.4 \times 10^{-3}$. 由(4)式可知 $|\phi_{N^-Fe}(0)|^2 - |\phi_{Fe}(0)|^2 > 0$. 这说明氮离子注入纯铁后, 穆斯堡尔原子核处的 s 电子密度大于纯铁的核处的 s 电子密度, 证明注入氮离子后增加了 Fe 核处的电子密度.

$|\phi(0)|^2$ 主要来自所有 s 轨道 ($1s, 2s, 3s, \dots$) 电子的贡献, 而价电子壳层中 s 电子的分布会直接影响原子核处的电子密度. 另外由于外层电子 (p, d, f, \dots) 对 s 电子屏蔽作用也会间接影响 $|\phi(0)|^2$. 一种可能的机制是: 当氮离子注入到铁原子间隙后, 形成填隙原子, 使铁原子外层电子密度减小, 从而减小了对内层电子的屏蔽效应, 使内层电子, 主要是 s 电子向内收缩, 相当于原子核处 s 电子密度增加, 也相当于铁的原子半径缩小. 反应在物理性质上则是经注氮后处理的铁表面比纯铁单质的硬度增加.

3) 磁偶极和电四极相互作用同时存在

由图 2 和图 3 可见所得穆斯堡尔谱线之间的间隔是完全不同的 6 条谱线, 这说明共振核矩 (磁偶极矩、电四极矩等) 与核外环境场 (电场和磁场) 之间磁偶极和电四极相互作用同时存在. 通常把电四极相互作用看成在磁偶极相互作用上叠加一个微扰项来处理. 对于 ^{57}Fe , 在自旋 I 为 $1/2 \rightarrow 3/2$ 的跃迁中, 当电场梯度在主轴 z 方向具有轴对称时, 电四极裂距 ΔE_Q 可用下式表示:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} eQV_{zz}, \quad (5)$$

于是

$$V_{zz} = \frac{2}{eQ} \Delta E_Q, \quad (6)$$

式中 V_{zz} 为主轴 z 方向的电场梯度, Q 为电四极矩. 已知 ^{57}Fe 的 $Q = +0.330 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ ^[6], 于是从实验数据得出的 ΔE_Q 的大小, 由(6)式即可求出 V_{zz} 的大小. 根据测得的穆斯堡尔谱线的位置, 和当 $V_{zz} > 0$ ($V_{zz} < 0$) 时, 激发态中 $|+3/2\rangle$ 和 $|-3/2\rangle$ 亚能级要升高 (降低) E_Q , 而 $|+1/2\rangle$ 和 $|-1/2\rangle$ 亚能级则要降低 (升高) E_Q 的结论^[7], 则可以确定电场梯度 V_{zz} 的符号.

对于 ^{57}Fe , 无电四极微扰($H \neq 0, V_{zz} = 0$)和有电四极微扰($H \neq 0, V_{zz} \neq 0$)的磁偶极分裂, 及由此产生的穆斯堡尔谱, 如图 4 所示.

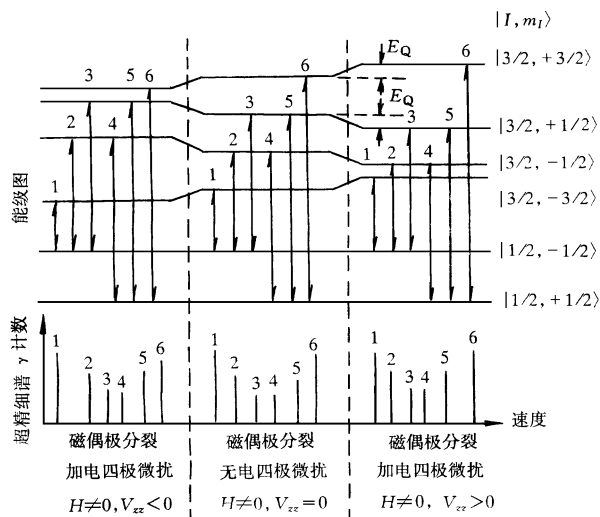


图 4 ^{57}Fe 有无电四极微扰的磁偶极分裂及由此产生的穆斯堡尔谱示意图

由表 1 的数据, 对于标准 αFe , 第 6 峰与第 5 峰的峰位差 $(P_{\alpha\text{Fe}})_6 - (P_{\alpha\text{Fe}})_5 = 2.227 \text{ mm/s}$, 第 2 峰与第 1 峰的峰位差 $(P_{\alpha\text{Fe}})_2 - (P_{\alpha\text{Fe}})_1 = 2.219 \text{ mm/s}$. 纯铁粉样品的 $(P_{\text{Fe}})_6 - (P_{\text{Fe}})_5 = 2.191 \text{ mm/s}$, $(P_{\text{Fe}})_2 - (P_{\text{Fe}})_1 = 2.228 \text{ mm/s}$. 注氮后样品的 $(P_{\text{N}^-\text{Fe}})_6 - (P_{\text{N}^-\text{Fe}})_5 = 2.217 \text{ mm/s}$, $(P_{\text{N}^-\text{Fe}})_2 - (P_{\text{N}^-\text{Fe}})_1 = 2.301 \text{ mm/s}$. 通过比较可以看出, 对于纯铁粉和注氮后样品的第 6 峰与第 5 峰的峰位差都小于标准 αFe 样品, 而第 2 峰与第 1 峰的峰位差都大于标准 αFe 样品. 由此可以得出纯铁粉和注氮后样品的 $(V_{zz})_{\text{Fe}}$ 和 $(V_{zz})_{\text{N}^-\text{Fe}}$ 的符号都为负值.

由表 2 知, 纯铁粉样品的 $(\Delta E_Q)_{\text{Fe}} = 0.019 \text{ mm/s}$, 注氮后样品的 $(\Delta E_Q)_{\text{N}^-\text{Fe}} = 0.042 \text{ mm/s}$, $(\Delta E_Q)_{\text{N}^-\text{Fe}} > (\Delta E_Q)_{\text{Fe}}$. 由此可以得出: 由于氮离子的注入增大了 ΔE_Q 值, 亦即增大了原子核处的 V_{zz} 绝对值. 电场梯度张量主要有两方面来源: 一为原子

核周围电子云的电荷分布的不对称性. 如来自满壳层的电子对的极化, 或者未充满的电子轨道上非球形对称分布的电子; 二为原子周围的非对称分布的近邻离子电荷. αFe 为立方晶系, 注入氮离子半径远比铁原子半径小得多. 因此可以得出原子核周围电场梯度的变化是由于注入氮离子作为填隙原子, 在铁正常点阵座的间隙中的非对称分布. 因而造成了铁外层电子的非球形对称分布, 引起电场梯度的变化. 正是由于氮的填隙作用使得铁氮原子间电子集中, 相互作用增强.

4 结 论

通过对纯铁粉注氮前后样品的穆斯堡尔谱的分析, 得知氮离子注入到钢材表面铁原子正常点阵座的间隙中形成填隙原子. 钢基体原子与填隙原子间的相互作用使得钢材表面硬度及耐磨性的提高得到解释.

- [1] M. Carbuicchio, L. Bardani, S. Tosto, *J. Appl. Phys.*, **52** (1981), 4589.
- [2] 张建华, 材料科学与工艺, **5**(3) (1997), 66 [J. H. Zhang, *Materials Science and Technology*, **5**(3) (1997), 66(in Chinese)].
- [3] J. R. Conrad, J. L. Radtke, *J. Appl. Phys.*, **62**(1987), 4591.
- [4] 李百贵, 河北大学学报(自然科学版), **15**(5) (1995), 95 [B. G. Li, *J. Hebei University (Natural Science Edition)*, **15**(5) (1995), 95(in Chinese)].
- [5] 夏元复、陈 懿, 穆斯堡尔谱学基础和应(科学出版社, 北京, 1987), 第 20, 56, 41 页 [Y. F. Xia, Y. Chen, *Fundamentals and Applications of Mössbauer Spectroscopy* (Science Press, Beijing, 1987), pp. 20, 56, 41(in Chinese)].
- [6] 游效曾, 结构分析导论(科学出版社, 北京, 1980), 第 467 页 [X. Z. You, *Introduction of Structural Analysis* (Science Press, Beijing, 1980), p. 467(in Chinese)].
- [7] U. 贡泽尔编, 徐英庭、李 哲、李国栋等译, 穆斯堡尔谱学(科学出版社, 北京, 1979), 第 72 页 [U. Gonser (ed.), Y. T. Xu, Z. Li, G. D. Li *et al.* (trans.), *Mössbauer Spectroscopy* (Science Press, Beijing, 1979), p. 72(in Chinese)].

MÖSSBAUER ANALYSIS OF PURE IRON SURFACE IMPLANTED WITH NITROGEN ION

LI BAOGUI

(*Department of Physics, Hebei University, Baoding 071002*)

(Received 28 December 1998; revised manuscript received 24 March 1999)

ABSTRACT

Mössbauer measurements have been carried out for pure iron powder samples, the whose surface was implanted with nitrogen ions by plasma source ion implantation techniques. The measured Mössbauer parameters, Mössbauer factor f , Isomer shifts δ and quadrupolar splitting ΔE_Q , for samples of unimplanted with nitrogen are compared with those of implanted ones. From this study we understand how ion implantation improves surface properties of iron.

PACC: 7680; 6170T