

注入 Mo 在 $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 非晶合金中的扩散^{*}

王秀英¹⁾³⁾ 高明²⁾ 孙力玲³⁾ 刘日平¹⁾ 张君³⁾ 王文魁¹⁾³⁾

¹⁾河北省亚稳材料制备技术与科学重点实验室,燕山大学材料工程学院,秦皇岛 066004)

²⁾燕山大学产业集团,秦皇岛 066004)

³⁾中国科学院物理研究所,北京 100080)

(2003 年 1 月 3 日收到,2003 年 4 月 6 日收到修改稿)

通过二次离子质谱仪(SIMS)研究了 Mo 在 $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 非晶合金中的扩散,并计算出其扩散激活能 Q 和前置系数 D_0 分别为 1.95 eV 和 $1.13 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. 根据 Stokes-Einstein 关系式研究了玻璃转变温度以下 593—673 K 之间 $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 非晶合金的黏滞特性,得到的黏滞系数从 593 K 的 1.07×10^{10} Poise 降到 673 K 的 1.42×10^8 Poise.

关键词:扩散,离子注入,二次离子质谱(SIMS),黏滞特性

PACC:6630,6170T

1. 引 言

自从 20 世纪 80 年代 Turnbull 首次通过合金熔体净化技术获得了 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ 块体非晶合金^[1]以来,大块非晶合金的制备研究广泛开展起来.利用水淬、铜模浇铸等方法,已经制备出了 Pd-,Mg-,Ln-,Zr-基等多种大块非晶合金^[2-7].尤其是 ZrTiCuNiBe 合金体系^[6,7],因其具有极高的玻璃形成能力而得到人们的特别关注.这些大块金属玻璃不仅包含了传统玻璃的特点,而且也具有更高的热稳定性和更宽的过冷液相区(晶化温度 T_x —玻璃转变温度 T_g).然而以往的研究多集中在大块非晶的相分离^[8]、晶化形核动力学^[9-11]与原子输运密切相关的扩散^[12,13]过程研究较少.

金属玻璃是亚稳材料,在热处理过程中会发生结构弛豫和晶化.在结构弛豫和晶化过程中有大量原子发生重排,从而使那些对结构敏感的性质发生很大变化,因此有必要去认识这些过程中的原子迁移机理,以便更好地理解其晶化前后性质的变化规律.另外,研究大块金属玻璃中组元元素的原子迁移特性对理解其蠕变行为、高温下晶态和非晶态的稳定性以及相变动力学有重要意义,而且还可以通过

控制工艺参数制备符合要求的微结构.到目前为止,有关 ZrTiCuNiBe 非晶合金的扩散行为已做了些研究^[12,14].Zumkley 等人^[15]研究了弛豫对扩散系数的影响,发现弛豫能使金属玻璃的扩散系数降低一个数量级.Fielitz 等人^[14]研究了扩散系数与时间的相互关系,发现扩散系数不随时间的变化而变化,但对于 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 非晶合金当其发生相分离时,其扩散系数随着时间的延长而降低.Johnson 等人^[16]研究了 T_g 以上 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 非晶合金的过冷液态和晶化态的黏滞特性,但 T_g 以下有关金属玻璃的黏滞特性尚无报道. $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 合金是一种新型大块非晶合金体系,具有重要应用前景,而有关该非晶合金中原子的扩散研究尚无报道.本文研究了杂质 Mo 原子在 $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 非晶合金中的扩散行为.由于 Mo 与 Nb 的化学性质相似、原子半径相当,利用 Mo 原子在 $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 非晶合金中的扩散来分析 Nb 的自扩散行为也是本文的一部分研究内容.本文还对该合金体系玻璃转变温度以下区域的黏滞性作了探讨.

2. 实 验

将纯度分别为 99.9%、99.99%、99.5%、99% 和

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50171077)和国家高技术发展计划(批准号 2001AA331010)资助的课题.

99.99% 的 Zr, Nb, Cu, Ni, Al 按 $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 所需的原子配比配好料后, 在氩弧炉中熔炼, 使之混合均匀, 经水冷铜模冷却法制备出直径为 5 mm 的 $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 非晶合金棒. 经 X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM) 和示差扫描量热分析 (DSC) 等测量手段检验样品的非晶性和均匀性. 以 10 K/s 的升温速度进行 DSC 实验, 测得玻璃转变温度 T_g 为 687 K. 把样品切割成厚 1 mm 的薄片, 然后进行机械抛光.

在大约 333 K 时, 以能量为 35 keV、剂量为 2×10^{17} ions/cm² 把 Mo 离子注入到样品中. 注入后的样品分别在 593、623、653 和 673 K 进行真空退火处理 3 h, 真空度优于 3.2×10^{-4} Pa. 用能量为 4.5 keV 的 O_2^+ 离子束连续溅射样品表面, 同时用质谱仪 (CAMECA-6f) 测量溅射出注入态和热处理后的样品中 Mo 的丰度. 随着时间的延长 O_2^+ 离子束继续向样品内部溅射, 质谱仪记录一系列的丰度值, 由此得到丰度随时间的变化关系 (详细方法见文献 [17]). 同时, 用台阶仪 (Dektak IIA 型) 测了溅射后的深度.

3. 结果与讨论

图 1 给出了经时间-深度变换后注入态和退火后的丰度-深度关系曲线, 取丰度最大时的深度为 x_0 . 假定 $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 非晶合金中 Mo 的浓度与二次离子质谱 (SIMS) 测得的 Mo 在该合金中的丰度成正比, 则此时可根据菲克 (Fick) 定律

$$c(x, t) = \frac{A}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right) \quad (1)$$

分析丰度-深度曲线. (1) 式中 $c(x, t)$ 是杂质浓度, A 是注入剂量, D 是扩散系数, t 是扩散时间. 为了得到扩散系数, 应用了下面的计算方法. SIMS 测得的丰度的对数与深度的平方 $(x-x_0)^2$ 作图得到扩散深度曲线, 对这些扩散深度曲线进行线性拟合则得到一系列直线, 扩散系数可根据这些直线的斜率计算得到. 设 s_0 和 s 分别是注入态和热处理 ts 后拟合直线的斜率, 扩散系数可根据

$$D = \frac{1}{4t} \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{s_0} \right) \quad (2)$$

计算 [18]. 图 2 给出了扩散系数与温度的依赖关系. 从图中可以看出, 在温度 593—673 K 内, Mo 原子在 $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 非晶合金中的扩散系数与温度的依赖关系符合单一的 Arrhenius 关系式. 它不同于

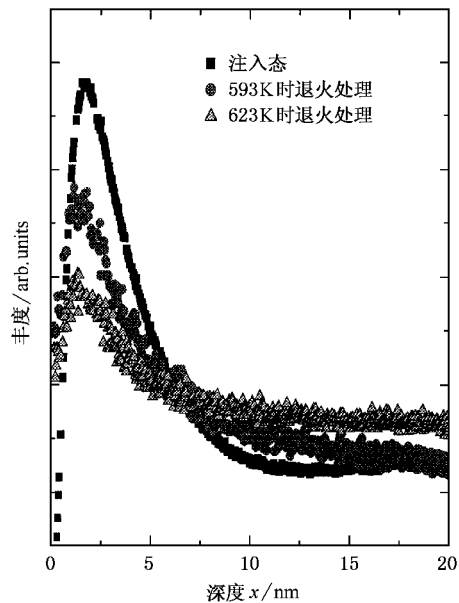


图 1 $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 非晶合金中 Mo 的注入态和退火后的深度曲线

Be, Co, Fe 和 B 在 $ZrTiCuNiBe$ 非晶合金中的扩散行为. 因为在所研究的温度区间这些原子在 $ZrTiCuNiBe$ 非晶合金中的扩散系数与温度的关系并不符合单一的 Arrhenius 关系式 [14]. Mo 原子在 $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 非晶合金中的扩散参数, 也就是激活能 Q 和扩散前置系数 D_0 , 可由图 2 中的数据根据

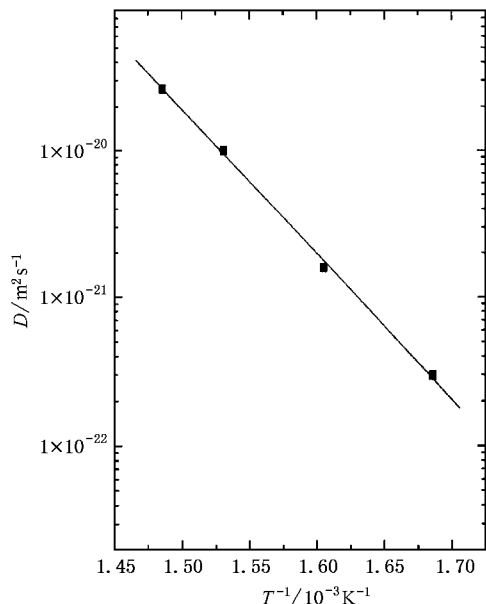


图 2 Mo 在 $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ 非晶合金中的扩散系数与温度的关系

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \quad (3)$$

计算 其中 D_0 是与温度无关的前置系数, Q 是有效激活能, k_B 和 T 分别是玻尔兹曼常数和绝对温度. 由(3)式计算得到的 Q 和 D_0 的值分别为 1.95 eV 和 $1.13 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. 这些参数值与 Fe, Co 和 B 原子在 ZrTiCuNiBe 非晶合金中低温区的扩散参数值相似.

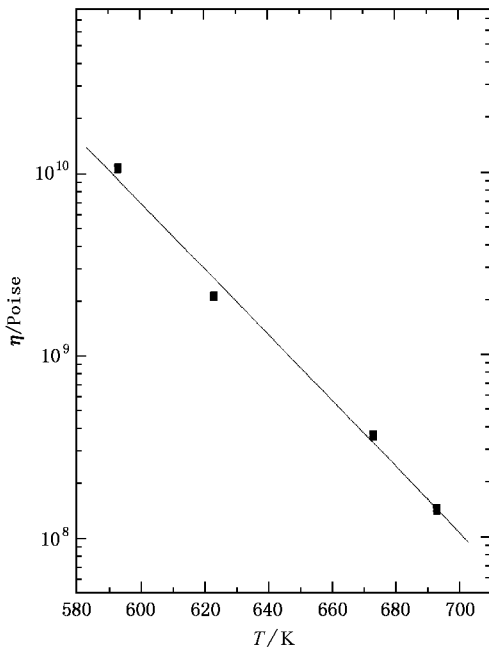


图3 T_g 以下 $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$ 非晶合金的黏滞系数与温度的关系

利用上面计算得的扩散系数 D 可以进一步根据 Stokes-Einstein 关系

$$\eta = \frac{k_B T}{6\pi r D} \quad (4)$$

计算其黏滞系数. 其中 η 是黏滞系数, r 是扩散原子半径, M_0 的原子半径为 0.136nm. 得到的黏滞系数与温度的依赖关系如图 3 所示, 我们可以看到随着温度的升高其黏滞系数从 593 K 的 1.07×10^{10} Poise 降低到 673K 的 1.42×10^8 Poise.

Geyer 等人^[19]把实测的扩散系数与根据(4)式计算的做了对比, 得出根据公式计算得的值比实测的值约小一个数量级. 反过来, 利用实测的扩散系数根据(4)式算得的黏滞系数也应比实际值约小一个数量级. 这是由于 Stokes-Einstein 关系式是在假设扩散粒子为布朗运动, 其在黏性介质中运动很慢并且匀速运动推导出来的. 因此, 计算得的 $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$ 非晶合金的黏滞系数应该比实际值小.

由于 $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$ 非晶合金 T_g 以下的黏滞系数与 $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$ 合金在过冷液区的黏滞系数相当^[10], 所以 $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$ 非晶合金在过冷液相区的黏滞系数应该是更小的值. 这也解释了 $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$ 合金非晶形成能力较低的原因.

4. 结 论

在 593—673 K, Mo 原子在 $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$ 非晶合金中的扩散系数随温度的升高而增加并符合单一的 Arrhenius 关系式, 计算得的扩散激活能 Q 和前置系数 D_0 的值分别为 1.95 eV 和 $1.13 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. 另外, 根据 Stokes-Einstein 关系式研究了此温度区间 $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$ 非晶合金的黏滞特性, 得到的黏滞系数从 593 K 的 1.07×10^{10} Poise 降到 673 K 的 1.42×10^8 Poise.

[1] Drehman A J, Greer A L and Turnbull D 1982 *Appl. Phys. Lett.* **41** 716
 [2] He Y, Schwarz R B and Archuleta J R 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1861
 [3] Inoue A, Ohtera K and Kita K 1988 *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** 12251
 [4] Inoue A, Zhang T and Masumoto T 1989 *Mater. Trans. JIM* **30** 965
 [5] Zhang T, Inoue A and Masumoto T 1990 *Mater. Trans. JIM* **31** 177
 [6] Peker A and Johnson W L 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2342
 [7] Nishiyama N and Inoue A 1996 *Mater. Trans. JIM* **37** 181

[8] Busch R, Schneider S and Peker A 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1544
 [9] Schneider S, Thiagarajan P and Johnson W L 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 493
 [10] Löffler J F, Thiagarajan P and Johnson W L 2000 *J. Appl. Crystallogr.* **33** 500
 [11] Schroers J, Busch R and Masuhr A 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2806
 [12] Tang X P, Geyer U and Busch R 1999 *Nature (London)* **402** 160
 [13] Ehmle H, Heesemann A and Rätzke K 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80**: 4919
 [14] Fielitz P, Macht M P and Naundorf V 1999 *J. non-cryst. Sol.*

- 250, 252 674
- [15] Zumkley Th, Naundorf V and Macht M P 2001 *Def. Diff. Forum* **194 – 199** 801
- [16] Bakke E, Busch R and Johnson W L 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 3260
- [17] Werner H W 1976 *Acta. Electronic.* **19** 53
- [18] Budke E, Fielitz P and Macht M P 1997 *Def. Diff. Forum.* **143 – 147** 825
- [19] Geyer U, Johnson W L and Schneider S 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2492

Diffusion of implanted Mo in $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ non-crystalline alloy^{*}

Wang Xiu-Ying^{1B)} Gao Ming²⁾ Sun Li-Ling³⁾ Liu Ri-Ping¹⁾ Zhang Jun³⁾ Wang Wen-Kui^{1B)}

¹⁾Key Lab of Metastable Materials Science & Technology, College of Material Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

²⁾Industrial Group of Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

³⁾Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received 3 January 2003 ; revised manuscript received 6 April 2003)

Abstract

Diffusion of implanted Mo in the $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ bulk non-crystalline alloy has been researched using secondary ion mass spectroscopy (SIMS). Activation energy Q and pre-exponential factor D_0 were obtained to be 1.95 eV and $1.13 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectively. Based on the Stokes-Einstern relation, the viscosity of the $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ bulk non-crystalline alloy was investigated at temperatures below the glass transition, it decreases with the increase of temperature from 1.07×10^{10} Poise at 593 K to 1.42×10^8 Poise at 673 K.

Keywords : diffusion, implantation, secondary ion mass spectroscopy, viscosity

PACC : 6630 6170T

* Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant No. 50171077) and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2001AA331010).