

研究简报

硫在镍 (100) 表面偏析动力学研究

樊永年

(中国科学院金属研究所)

1985 年 10 月 8 日收到

提 要

本文使用 AES-LEED 联合装置研究了 650—800°C 温度范围内硫在镍 (100) 表面上的偏析动力学。结果表明,在较短退火时间内硫的表面浓度正比于退火时间的平方根,与 McLean 的动力学模型是一致的。扩散系数与温度的关系为

$$D(\text{cm}^2/\text{s}) = 5 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{44600}{RT}\right).$$

硫偏析在镍(100)表面达到饱和值, LEED 观察指出形成了硫的 $c(2 \times 2)$ 结构。深度剖面分析,硫/镍俄歇峰高比随氩离子剥离时间指数降低。

一、引 言

硫是一种广泛残留在金属和合金中的杂质元素。硫能引起镍和镍基合金的晶间腐蚀和晶界脆性。一些作者已进行过研究^[1-4]。最近的研究指出,镍的晶界脆性与大量硫在晶界上的偏析有关^[5]。由于硫是来源于金属体内,硫在晶界上的偏析,必然受它的体扩散系数所控制。因此,如果事先知道硫在金属中的扩散系数,对于预测偏析的温度和程度将是非常必要的。然而利用表面偏析动力学的方法,测定硫在镍中的扩散系数报道很少^[6,7]。

本文试图利用表面偏析动力学的方法,测定单晶镍中硫的扩散系数和激活能。这种方法的主要优点,是在超高真空条件下原处可以测量表面浓度随时间的变化,比通常用的 X 射线和示踪原子等方法简单得多。对于较强的表面活性元素,即使体含量为 ppm 量级也能在适当的温度范围内进行这类实验。对于已知取向的单晶样品,同时可以进行表面结构的观察。研究结果可以解释晶界偏析现象,进一步揭示硫在金属镍中的扩散机制。

二、基本原理

1. 偏析热力学

溶质原子在平衡条件下偏析到晶界或自由表面的限度由焓和熵的差额而确定。溶质原子填满可能占据的表面位置熵变小,溶质原子和固体表面的相互吸引体系释放出能量焓变负。McLean^[8]根据正则溶液的理论推导出二元合金晶界偏析的热力学公式

$$\frac{C_s}{1 - C_s} = \frac{C_b}{1 - C_b} \exp(-\Delta G/RT). \quad (1)$$

其中 C_s 是溶质的表面浓度, C_b 是溶质的体浓度, R 是气体常数, T 是绝对温度, ΔG 是偏析自由能. 对于稀的二元合金 ($C_b \ll 1$), (1)式变为

$$\beta = (1 - C_s) \exp(-\Delta G/RT). \quad (2)$$

其中 $\beta = C_s/C_b$, β 叫做富集比. (2)式叫做 McLean 等温式, 具有非常简单的形式. 由此看出, 表面偏析的推动力是溶质原子偏析到晶界或自由表面上降低了晶界或表面自由能.

2. 偏析动力学

溶质原子偏析到表面上达到饱和状态所需要的时间依赖于它的体扩散系数. Lea 和 Seah^[9] 使用 McLean 关于晶界浓度随时间变化的一维扩散方程的解, 给出了稀的二元合金低覆盖度的表面偏析扩散方程的解. 作为一维半无限介质的扩散问题, Crank^[10] 也进行过数值解, 得到了与 Lea 和 Seah 类似的公式. 即溶质原子扩散到界面 ($x = 0$) 的扩散流密度

$$J_D = -\left(\frac{dc}{dt}\right)_{x=0} = C_b \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3)$$

在 0 到 t 时间内溶质原子通过界面的量为

$$C_s = \int_0^t J_D dt = 2C_b \left(\frac{Dt}{\pi d^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

其中 C_s 是溶质的表面浓度, C_b 是溶质的体浓度, D 是溶质的体扩散系数, d 是溶质单层的厚度, 大约是一个原子直径大小 ($d = 2.5 \text{ \AA}$). 显然, 当溶质原子达到饱和时, (4)式就不成立. 如果样品的体浓度是已知的, 从实验测量表面浓度随时间变化的关系, 就可以计算该温度下的溶质原子的体扩散系数. 从不同温度下测定的体扩散系数, 利用 Arrhenius 公式

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/RT), \quad (5)$$

得到激活能.

三、实验方法

实验是在 Riber 公司的 AES-LEED 联合装置中进行的, 超高真空系统的本底压力为 2×10^{-9} Torr, 系统装备有清洁表面用的离子枪, 测量残留气体成分的四极质谱仪, 以及直流电阻加热炉. 样品由高纯镍单晶棒经 X 射线劳厄背射法定向, 由火花线切割成约 1mm 厚的单晶片, 取向精度为 ± 1 度, 先机械抛光, 然后电解抛光. 单晶镍中硫的体含量用微库仑法测定是 50ppm.

实验用的俄歇能谱仪参数是入射电子束能量为 2keV, 入射束流为 $5\mu\text{A}$, 束斑直径为 0.2mm, 调制电压为 3V.

使用纯元素的俄歇谱^[11]把硫和镍的俄歇峰高比换算成原子浓度. 当它的体浓度和表

面浓度相比可以忽略时,硫的表面浓度可以用 $C_s = k \frac{I_{S152}}{I_{Ni 848}}$ 表示. k 叫做标定系数,在单层范围内, $k = 0.398^{[6,2]}$.

表面偏析动力学的实验,要求从清洁表面开始. 样品放入真空室以后,先制备清洁表面. 用氩离子剥离和退火交替的方法除去表面上的碳和氧的沾污. 然后将清洁表面的样品原处迅速地加热到预定的温度下保温,并立即开始俄歇分析,直至硫的俄歇峰高度不再随时间而变化. 然后再从清洁表面开始,进行另外一个温度下的偏析动力学实验.

四、结果和讨论

1. 偏析动力学

由于硫的表面浓度正比于硫/镍俄歇峰高比,硫/镍俄歇峰高比随退火时间变化的关系,即反映了硫在镍(100)表面的偏析动力学行为,见图 1.

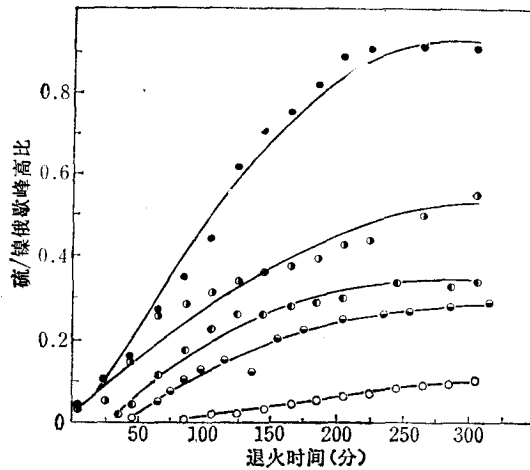


图 1 在不同温度下,硫/镍俄歇峰高比随退火时间的变化

●—800°C; ◐—750°C; ●—725°C;
◐—700°C; ○—650°C

从图 1 可以看出,在较短的退火时间内,硫/镍俄歇峰高比迅速地增加,其后趋向于硫的饱和值. 同时可以看出,退火温度越高,硫的偏析越强,饱和值也越高. 显然,硫的饱和值是加热温度、扩散系数和退火时间的函数.

为了把实验测量的结果和(4)式进行对比,将图 1 中的硫/镍俄歇峰高比对退火时间的平方根作用,如图 2 所示.

从图 2 看出,硫/镍俄歇峰高比正比于退火时间的平方根,当达到饱和值时,直线开始弯曲. 显然,在实验上确定了这种线性关系,就可以利用(4)式计算在给定温度下的体扩散系数. 例如 700°C 计算的结果, $D_{700^\circ\text{C}} = 6.7 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$, 这个数值比 Vladimirov^[13]用示踪原子的方法,在 800—1225°C 范围内测定的体扩散系数 $D_{700^\circ\text{C}} = 2.5 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ 略低. 由于使用的方法不同,测量的浓度和温度范围也不同,这种差别可能是合理的.

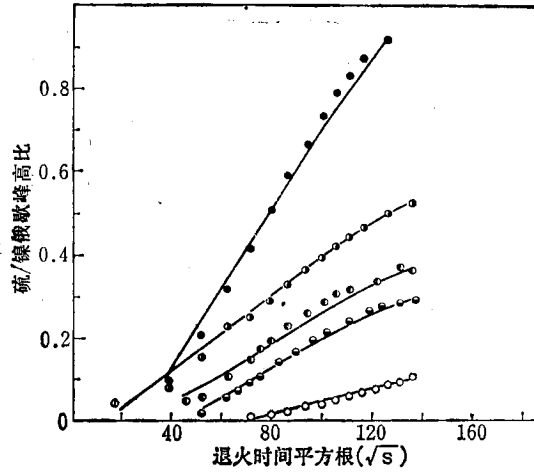


图2 在不同温度下，硫/镍峰高比随退火时间平方根的变化

●—800°C; ●—750°C; ●—725°C;
 ●—700°C; ○—650°C

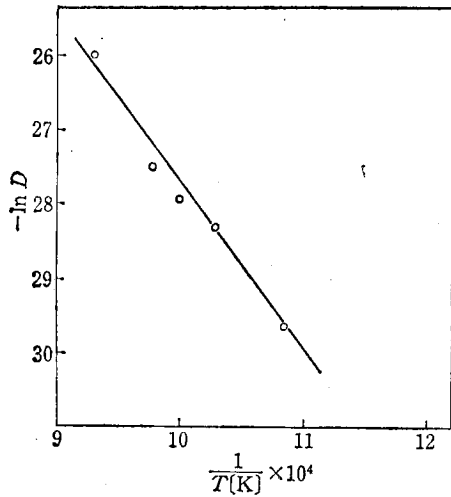


图3 硫的体扩散系数和温度的依赖关系

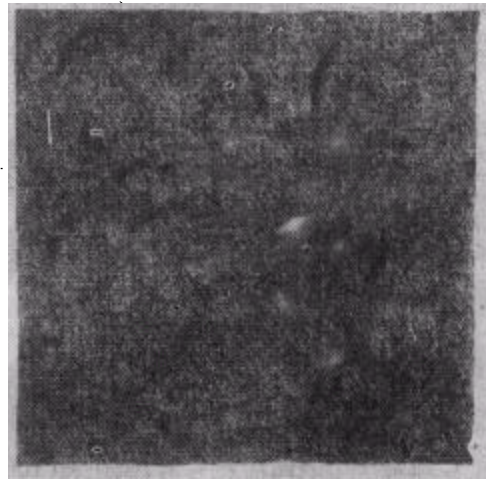


图4 硫偏析在镍(100)表面上的 c(2x2)-S 结构衍射图 $E_p = 151\text{eV}$

扩散系数和温度的依赖关系如图3所示。

从直线斜率得到激活能的数值。写成(5)式的形式是

$$D_{\text{Ni}(100)}(\text{cm}^2/\text{s}) = 5 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{44600}{RT}\right).$$

从扩散系数和激活能接近于给定金属的自扩散系数^[4]的数量级，可以看出，硫在镍中的位置与较小原子半径的元素(C, H, O, N)不同，不是间隙位置，而是取代位置，因此，硫在固态金属中的扩散需要在较高的温度下激活。以便引起硫在金属中的空位移动。

2. 表面结构

硫偏析在镍(100)表面上形成的表面结构,主要是受硫的覆盖度和温度所控制。例如在 800°C 退火 200min 后,硫在镍(100)表面上偏析达到饱和值,即不再随退火时间的增加而变化。冷却到室温,低能电子衍射实验指出,硫在镍(100)表面上形成了一个清晰的 $c(2 \times 2)$ -S 结构的衍射图,见图 4。

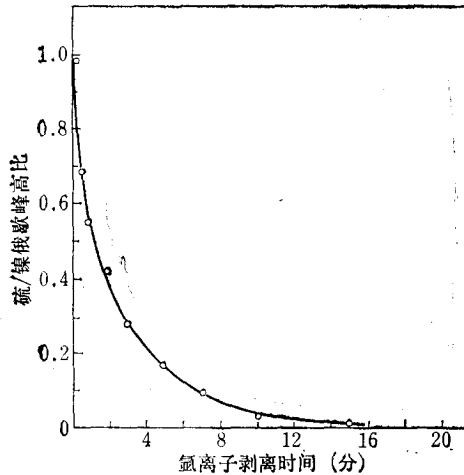


图5 硫/镍俄歇峰高比随氩离子剥离时间的变化
入射离子束的能量为 500 eV; 束流为 2.2 μ A

$c(2 \times 2)$ -S 结构的覆盖度 $Q = 0.5$ 单层,对应的硫(152)/镍(848)俄歇峰高比值为 1.25。显然,覆盖度和硫(152)/镍(848)俄歇峰高比之间存在着线性关系,所得的比值与标定系数 $k = 0.398$ 的数值是完全一致的。这就表明,硫偏析在镍(100)表面上的 $c(2 \times 2)$ -S 结构是真正的有序结构,没有发生表面重构。同样,在 725°C 偏析动力学实验后,观察到 $p(2 \times 2)$ -S 结构的衍射图。由

由此可见,在一定温度和覆盖度范围内,硫偏析在镍(100)表面上形成的 $c(2 \times 2)$ -S、 $p(2 \times 2)$ -S 结构和硫在镍(100)表面上的吸附结构^[4]是一样的。

3. 深度剖面分析

为了进一步估计偏析层的厚度,进行了深度剖面分析,结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出,硫/镍俄歇峰高比随氩离子剥离时间的增加是指数降低。从这个结果和低能电子衍射实验结果看出,硫偏析在镍(100)表面上是富集在一到两个单层范围内。

五、结 论

1. 硫是一个表面活性元素,硫在镍(100)表面偏析可以导致较高的富集比

$$\left(\beta = \frac{C_s}{C_b} = \frac{0.5}{91.5 \times 10^{-6}} = 5400 \right).$$

表面偏析的驱动力是溶质原子富集到表面上降低了表面自由能。

2. 由于硫是来源于体内,由体内供应,硫的偏析速率主要受它的体扩散系数所控制。因此,精确测量表面浓度和时间的依赖关系,就可以测定给定温度下硫在金属镍中的体扩散系数。

3. 硫偏析在镍(100)表面上形成的 $c(2 \times 2)$ -S 结构和 $p(2 \times 2)$ -S 结构与硫的吸附结构是一样的。

参 考 文 献

- [1] S. Floreen and J. H. Westbrook, *Acta Met.*, **17**(1969), 1175.
 [2] J. H. Westbrook and S. Floreen, *Can. Met. Quart.*, **13**(1974), 181.
 [3] C. L. White and D. F. Stein, *Metall. Trans.*, **9A**(1978), 13.
 [4] R. A. Mulford, *Metall. Trans.*, **14A**(1983), 865.
 [5] A. Larere, C. Roques-Carmes, P. Dumoulin and M. Guttman, 4th Int. Conf. Sol. Surf., Cannes, 1(1980), 22.
 [6] A. Larere, M. Guttman, P. Dumoulin and C. Roques-Carmes, *Acta Metall.*, **30**(1982), 685.
 [7] T. Miyahara, K. Stolt, D. A. Reed and H. K. Birnbaum, *Scripta Metall.*, **19**(1985), 117.
 [8] D. McLean, *Grain Boundaries in Metals*, Clarendon Press, Oxford, (1957).
 [9] C. Lea and M. P. Seah, *Phil. Mag.*, **35**(1977), 213.
 [10] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, (1956).
 [11] P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber and N. C. McDonald, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Industries, Edina, Minnesota, (1972).
 [12] P. Dumoulin, M. Guttman, M. Foucault, M. palmier, M. Wayman and M. Biscondi, *Metal Sci.*, **14**(1980), 1.
 [13] A. B. Vladimirov, V. N. Kaigorodov, S. M. Klotzman and I. S. Trakhtenberg, *Fiz. Met. Metall.*, **39**(1975), 319.
 [14] F. Moya, G. E. Moya-Gontier and F. Cabane-Brouty, *Phys. Status Solidi*, **35**(1969), 893.
 [15] J. E. Demuth and T. N. Rhodin, *Surface Sci.*, **45**(1974), 249.

SEGREGATION KINETIC INVESTIGATION OF SULFUR ON THE Ni(100) SURFACE

FAN YONG-NIAN

(*Institute of Metal Research, Academia Sinica, Shenyang*)

ABSTRACT

The segregation kinetics of sulfur on the Ni (100) surface has been investigated by means of AES during heat treatment of the sample between 650°C and 800°C. The concentration of segregated sulfur is proportional to the square root of time in agreement with McLean's model. The temperature dependence of the diffusion coefficient D is

$$D(\text{cm}^2/\text{s}) = 5 \times 10^{-3} \exp(-44600/RT).$$

The LEED experiment shows that the saturated sulfur layer has a $c(2 \times 2)$ -S structure at room temperature. Depth profile analysis shows an exponential decrease of (S/Ni) Auger peak height ratio with time during argon ion bombardment.