

超导金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 的结晶化动力学研究

周先意¹⁾

(中国科学技术大学物理系)

刘治国 朱育平 陈光慧 陈涌

(南京大学固体微结构物理实验室和现代分析中心)

张其瑞²⁾

(中国科学技术大学物理系)

1988年8月30日收到

综合利用X射线小角散射、广角衍射、场离子显微镜等测量,并结合超导临界温度和显微硬度的观测,研究了金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 的结构及其结构弛豫和结晶化过程.结果表明,淬态金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 中存在明显的相分离,其中一个相的组分似乎趋向于纯Zr,另一相的组分则与 $Zr_{40}Co_{60}$ 接近.在结构弛豫过程中,主要是拓扑短程序发生了变化,它受成核长大机理支配.当核的数量足够多时,两相均匀一致地长大.

一、引言

人们已对金属玻璃 $Zr-M$ ($M = Fe, Co$ 和 Ni 等)系统的基本特性及其在结构弛豫和结晶化过程其结构和热力学性质的变化作了深入细致的研究,获得了丰富的信息.作为金属玻璃的模型超导体,管惟炎、张其瑞等人在研究金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 的载流超导电性时,发现了一种新型多值 $I_c(H)$ 特性和纵向磁场下的载流电阻态性质,并提出超导相分离模型解释这些新现象^[1,2].金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 的电子输运特性还表现出强烈的弱局域化效应^[3].所有这些都被认为与金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 中存在有相干长度量级的不均匀性有关^[4].因此,利用适合研究纳米量级结构信息的高分辨电子显微镜、原子探针场离子显微镜以及小角散射技术等,研究金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 的结构及其结晶化过程则是个有趣的课题.

本文应用X射线小角散射技术(SAXS)及广角衍射,研究了金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 的结构及其结晶化过程.同时还测量了超导临界温度 T_c 以及显微硬度 H_v 的变化,并根据上述实验结果对金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 的结构不均匀性及其结晶化过程作了讨论.

二、实验方法

金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 样品的制备以及超导临界特性的测量,文献[1—3]均有过详细报

1) 中国科学院国际材料物理中心.

2) 中国高等科学技术中心(世界实验室)理论物理分中心.

道,不重述。

为制备供场离子显微镜观察用的针尖,将金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 带磨至其截面呈正方形,然后对样品进行电化学腐蚀。腐蚀液为 30ml 高氯酸和 70ml 乙酸的混合物。工作电压为 20V。场离子显微象的观察是在南京大学固体微结构物理实验室进行的。其工作原理和性能详见文献[15]。成像气体是压力为 7×10^{-3} Pa 氦气,针尖温度为 85K。

小角 X 射线散射的测量是在装有 Kratky 小角散射相机的 Rigaku D/Max-RA X 射线衍射仪上进行的。用经过标定的聚乙烯样品来确定初始束强度 (the primary beam intensity)。用 X 射线探测器记录散射辐射,并用微计算机存贮并处理数据。在进行吸收修正和扣除空气散射后,根据 Guiner 等人提出的方法^[16],对数据进行消模糊处理。

金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 带的显微硬度的测量是在 30g 载荷下进行的。

将样品封在具有高真空度 (优于 4×10^{-5} Pa) 的细石英管内进行退火处理。本实验所用样品的退火温度均为 $T_a = 270^\circ\text{C}$, 时间分别为 20min, 5h, 20h 和 53h。

三、实验结果

1. 广角 X 射线衍射和场离子显微术

金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 的淬态及各退火状态的 X 射线广角衍射图如图 1 所示。对于淬态、退火 20min 和 5h 的样品,其广角衍射图表现出典型的非晶态特征。表明退火 20min 和 5h 的样品仍处于结构弛豫状态。当退火时间为 20h 时,在 $35^\circ < 2\theta < 36^\circ$ 之间有不太明显的尖峰出现。这表明此时,样品已有了晶化的迹象。当退火时间为 53h 时,广角衍射图出现了明显的晶化峰,对应的结晶相为 α -Zr 和 Zr_4Co 。

图 2 所示为淬态金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 的场离子显微镜照片。由图 2 可见,淬态金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 的原子在空间上是无规排列的。由于退火后试样变脆,至今未能制成场离子显微术观察所需要的针尖。

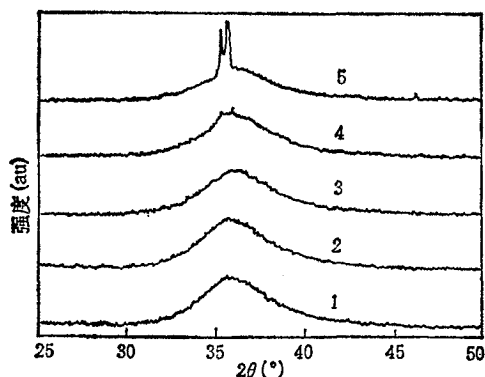


图 1 金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 各状态的广角 X 射线衍射图
1. 淬态; 2. 20min; 3. 5h; 4. 20h; 5. 53h

下降到退火时间为 20min 时的散射强度。由广角衍射实验可知,此时,样品已有明显的晶化发生。

根据小角散射的 Debye-Bueche 理论^[6],小角散射的强度可写为

2. 小角 X 射线散射

经消模糊处理后,金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 的 X 射线小角散射曲线如图 3 所示。由图 3 可见,淬态样品的散射最强,且在很宽的角度范围内都有较强的散射存在。退火后所有样品的散射强度都比淬态的弱,且散射只能在较小的角度内发生。当退火时间为 20min 时,散射强度有一个很大的下降。随着退火时间的进一步增加,散射强度又增大;当退火时间为 53h 时,散射强度又发生了很大的下降,几乎

$$I_{SA}(h) = \langle \eta^2 \rangle \int_0^\infty 4\pi r(r) r^2 \frac{\sin(hr)}{hr} dr, \quad (1)$$

式中 $\eta(r)$ 为电子密度的均方涨落, $r(r) = \int_V \eta(x_i)\eta(x_i+r)dx_i / \int_V \eta(x_i)\eta(x_i)dx_i$ 为相关函数, $h = 4\pi \sin\theta/\lambda$, λ 为入射 X 射线的波长, V 为参与散射的样品体积. 由(1)式

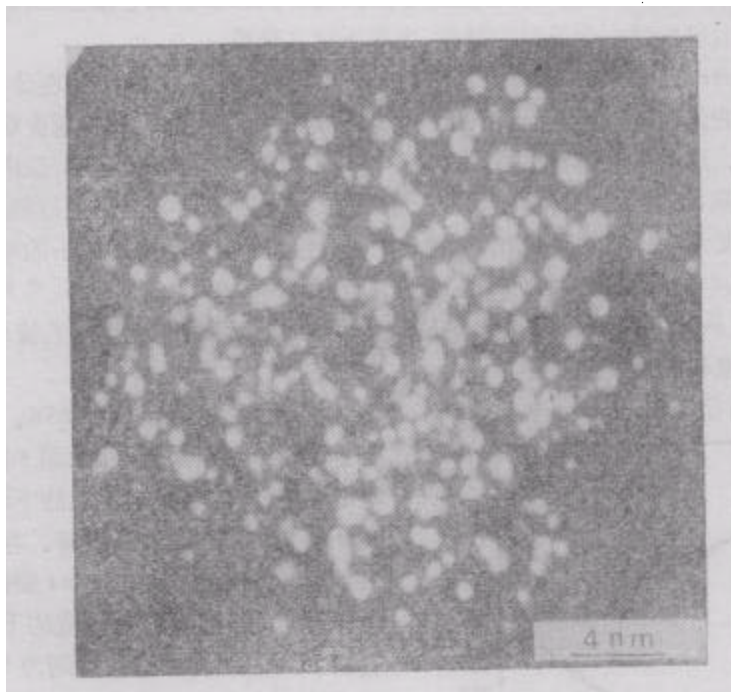


图 2 淬态金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 的场离子显微象

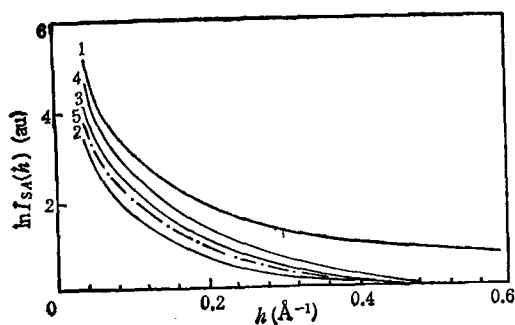


图 3 各状态金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 的小角散射曲线
1 淬态; 2 20min; 3 5h; 4 20h; 5 53h

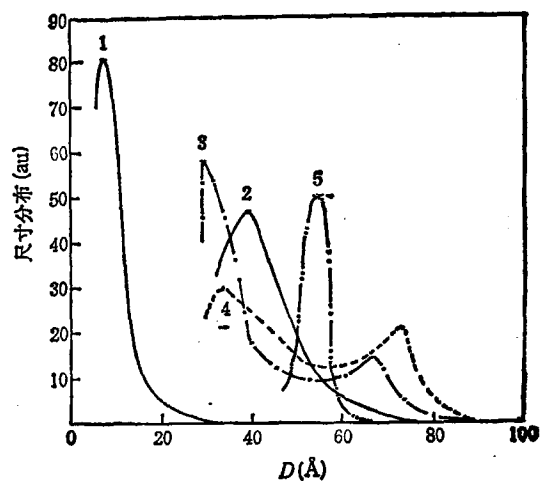


图 4 金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 各状态粒子尺寸分布图
1 淬态; 2 20min, 270°C; 3 5h, 270°C; 4 20h, 270°C; 5 53h, 270°C

可见,电子密度的空间相关性决定小角散射强度的分布,散射的强弱则主要取决于电子密度的均方涨落 $\langle \eta^2 \rangle$, 即电子密度的均方涨落 $\langle \eta^2 \rangle$ 越大,散射也就越强. 由图 3 可见,淬态样品的电子密度均方涨落最大,经 20min 退火处理后,均方涨落最小. 随着结构弛豫过程的进行, $\langle \eta^2 \rangle$ 增大;而结晶化发生时, $\langle \eta^2 \rangle$ 又由大变小. 在结构弛豫过程中,电子密度均方涨落的变化,或来源于样品中拓扑短程序的变化,或来源于化学短程序(包括原子的长程迁移)的变化,但仅就小角散射的数据,尚难断定其来源.

根据 Guiner 近似公式,利用分割法可以求出颗粒尺寸的分布^[6]. 在分割过程中,我们注意了矩阵的优化. 由此而得出的淬态金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 以及各退火状态的尺寸分布如图 4 所示. 从图 4 可以看出,淬态样品中颗粒尺寸大都分布于 $20\text{\AA}$ 以内的范围. 退火 20min 的样品,颗粒尺寸分布的峰值移向较大的值. 随着结构弛豫过程的进行,颗粒尺寸分布由单峰变为双峰结构;在结晶化发生时,又由双峰回到半宽度较小的单峰结构. 退火处理后,样品中的颗粒尺寸都分布在相同的范围 ($30-90\text{\AA}$). Cocco 等人用 X 射线小角散射研究 $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ 非晶合金的晶化过程时,也观察到了类似的情形^[7].

3. 超导临界温度和显微硬度

文献[1,2]已经指出,淬态金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 的超导临界温度为 3.85K . 各退火状态

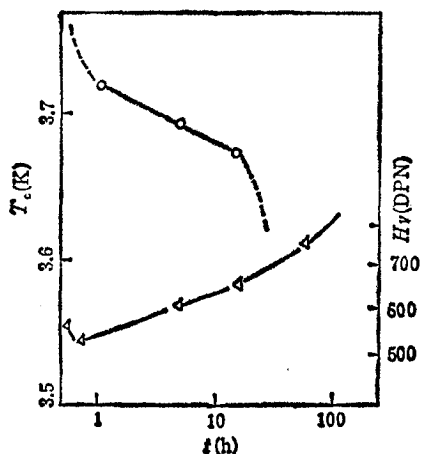


图 5 超导临界温度 T_c 和显微硬度 H_v 与热处理时间 t 的关系 ○为超导临界温度; Δ 为显微硬度

样品的超导临界温度 T_c 如图 5 所示. 退火 20min 的样品 T_c 有个很大的下降,随着退火时间的增加, T_c 都有所下降. 在结构弛豫阶段, T_c 下降缓慢,且遵从 $\ln t$ 规律. 伴随结晶化过程的发生, T_c 有很陡的下降,也不再遵从 $\ln t$ 规律. 对于退火时间为 53h 的样品,直到 2.3K 仍未发现有超导迹象. 这与张其瑞等人在 250°C 进行热处理时所观察到的行为是一致的^[3].

图 5 中还给出 270°C 下热处理时间和显微硬度间的关系,随着热处理时间的增加,开始时,显微硬度有所下降,在 20min 时达到极小值,尔后又缓慢地增加,且遵从 $\ln t$ 规律.

但当结晶化过程发生时(热处理时间为 53h),显微硬度不再遵从 $\ln t$ 规律,而有较明显的增加,这与文献[11]所观察到的结果是符合的.

四、讨 论

1. 金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 中的超导相分离

由淬态金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 的 X 射线广角衍射和场离子显微象可以看出,和通常的非晶态材料一样,淬态金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 具有典型的拓扑无序结构. 而 X 射线小角散射实验表现出非同寻常的性质. 以前,人们在 Fe 基 Mo-Ru 基等金属玻璃系统发现,与各退火状态相比,淬态样品具有最小的小角散射强度. 在金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 中,淬态样品却

具有最大的小角散射强度。这反映了淬态金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 虽具有典型的非晶态原子无序排列特征, 却具有最大的电子密度均方涨落。淬态金属玻璃中电子密度涨落来源于两个方面: 一是非晶样品中固有的(例如在液态时就存在的); 另一则是在急冷过程中原子重排而引起的, 前者如在液态金属中就已存在的相分离现象; 后者如在淬火过程中引入的负局域密度涨落区(n 型缺陷)和正局域密度涨落区(p 型缺陷), 而它们在结构弛豫过程中会湮没^[14]。在 270°C 退火 20min 后, 金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 的小角散射强度下降到最低值, 也许就是 p 型缺陷和 n 型缺陷相互湮没而使得电子密度均方涨落减小的缘故。与此相应, 超导临界温度 T_c 与显微硬度都有反常的变化。因而在 270°C 时对淬态样品进行短时间的退火, 相当于对样品进行均匀化处理。即使均匀后, 样品也有一定的散射强度。这表明, 除 p 型缺陷和 n 型缺陷外, 淬态金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 中还存在着固有的电子密度涨落, 即存在着相分离现象。根据广角衍射所给出的结晶化后的析出相分别为 α -Zr 和 Zr_2Co 的事实, 可以推测, 在淬态金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 中, 除均匀的非晶母体外, 还存在着组分分别趋向于纯 Zr 和 Zr_2Co 的两个非晶相。

在文献[1]中, 报道了淬态金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 中所观察到一种新型的临界电流多值性, 并提出了超导相分离模型合理地解释了这个新现象。该模型认为, 在淬态金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 中, 除均匀的非晶母体外, 还存在两个不同的非晶超导相, 这两个超导相的超导临界特性有所不同。从小角散射的实验结果来看, 淬态金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 中确实存在着非晶相分离结构, 但似乎两相的组分不是该模型中提及的分别趋向于纯 Zr 和 Zr_2Co 而应为纯 Zr 和 Zr_4Co 更合理。因此, 本文的实验结果, 支持、验证并补充了“超导相分离模型”。

在非晶态超导合金 Mo-Ru-B 系统中^[7], 也存在着相分离现象, 但并不存在象金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 那样的临界电流多值性。因此相分离的存在, 只是临界电流多值性存在的必要条件。除此而外, 淬态金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 中临界电流多值性的存在也许还与它的 X 射线小角散射强度较各退火状态都大的结构特征有关。

2. 金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 的结构弛豫和结晶化

在结构弛豫过程中, 小角散射强度逐渐增加, 而当结晶化过程发生时, 小角散射强度又大幅地下降。这与人们在 Fe 基^[8,9,10], Mo-Ru 基^[7]等系统中小角散射强度的变化是一致的。通过超导临界温度 T_c 和显微硬度 H_V 的测量, 可以看出, 在整个结构弛豫过程中, 它们都遵从 $\ln t$ 规律。按照 Gibbs 等人的结构弛豫单原子激活能谱模型^[13], 这是结构弛豫过程中拓扑短程序变化的特征。因此在结构弛豫过程中, 拓扑短程序的变化是小角 X 射线散射强度变化的主要原因。结晶化发生时, 出现了长程的原子扩散, 使单原子激活过程变为原子团激活, 从而使得结晶化时, 小角散射强度下降。

Cahn 认为^[12], 非晶相分离存在两种机理: 一种是成核长大机理; 另一种是失稳分解机理(spinodal decomposition)。如果是失稳分解机理, 随着退火时间的增加, 两相成分将连续改变。开始时, 相界面是模糊的。如果为成核长大机理起作用, 在一定的退火温度下, 析出相的浓度保持不变, 且自始至终相界面都是明锐的, 根据小角散射曲线, 利用 Porod 公式^[6,16], 对析出的非晶相界面作了分析, 结果表明, 所有退火样品析出相界面都是清晰的。因此是成核长大机理支配着金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 结构弛豫过程中的相分离行为。

由析出相尺寸分布图(图4)可以看出,各退火状态样品中析出相尺寸均分布在 30—90 Å 范围内。因此结构弛豫过程中,主要发生的是析出的两个非晶相成核过程,长大过程并不明显。而明显晶化的样品(退火时间为 53h)析出相的尺寸分布在一个很窄的范围内,这说明在结晶化过程中,析出的结晶相,无论是 α -Zr, 还是 Zr_4Co , 都有相近的尺寸,也就是说析出相的粒子是均匀一致地长大的。

五、结 论

通过对 X 射线广角衍射、小角散射和场离子显微术以及超导临界温度、显微硬度的综合分析,可以看出:

(1) 在淬态金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 中,有明显的相分离存在。除均匀的非晶母体外, 还有两个非晶超导相: 一相组分似乎趋于 Zr_4Co , 另一相的组分可能与纯 Zr 相接近。

(2) 成核长大机理支配着金属玻璃 $Zr_{78}Co_{22}$ 结构弛豫和结晶化过程;在结构弛豫过程中,主要是拓扑短程序发生了变化,析出的两相首先成核,然后才均匀一致地长大。

感谢与管惟炎教授和龙期威教授的有益讨论。本工作得到南京大学固体微结构实验室基金和中国科学院青年奖励研究基金的资助。

- [1] Guan Weiyan, Zhang Qirui, Zhou Xianyi, Jia Yunfa, Zhang Minjian, Zhao Zhongxian, Chen Jun, Liu Zhiguo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), Suppl. 26-3, 1315.
- [2] 张其瑞、周先意、王頌松、管惟炎,物理学报, **37**(1988), 1036.
- [3] 张其瑞, H. C. Freyhardt, 低温物理, **6**(1984), 176.
- [4] M. Flodin, L. Hedman, O. Ropp, *Physica*, **135B**(1985), 3050.
- [5] 周先意、张其瑞、何振辉、孙式方,物理学报, **38**(2)(1989).
- [6] 黄胜涛,非晶态材料的结构和结构分析,科学出版社,(1987).
- [7] C. C. Koch, D. M. Kroeger, J. S. Lin, J. O. Scarbrough, W. L. Johnson, A. C. Anderson, *Phys. Rev.*, **27B**(1983), 1586.
- [8] K. Osumura, S. Ochiai, S. Takayama, *J. Mater. Sci.*, **19**(1984), 1917.
- [9] G. Cocco, L. Schiffini, L. Baffezatati, A. Lucci, *J. Noncryst. Sol.*, **54**(1983), 301.
- [10] K. Osumura, K. Shibue, R. Suzuki, Y. Murakami, S. Takayama, *J. Mater. Sci.*, **16**(1981), 957.
- [11] 张其瑞, H. C. Freyhardt, 金属学报, **22**(1986), B181.
- [12] J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.*, **42**(1965), 93.
- [13] M. R. Gibbs, J. E. Evetts, J. A. Leake, *J. Mater. Sci.*, **18**(1983), 278.
- [14] T. Egami, K. Maede, V. Vitek, *Phil. Mag.*, **A41**(1980), 883.
- [15] Z. G. Liu, Y. N. Cao, D. Feng, *J. de Phys. Coll.*, **C6**(1987), 343.
- [16] A. Guinier, G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-rays*, Wiley, New York, (1955).

A STUDY ON CRYSTALLIZATION KINETICS OF SUPERCONDUCTING METALLIC GLASS $Zr_{78}Co_{22}$

ZHOU XIAN-YI

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

LIU ZHI-GUO ZHU YU-PING CHEN GUANG-HUI CHEN YONG

(Laboratory of Solid State Microstructures and Materials Analysis Center, Nanjing University)

ZHANG QI-RUI

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

The structure, structural relaxation and crystallization of metallic glass $Zr_{78}Co_{22}$ are investigated by the small angle X-ray diffraction, the wide angle X-ray diffraction and the field ion microscopy, together with the measurements of the superconducting critical temperature and the microhardness. The results indicate that there exists obviously the amorphous phase separation in the as-quenched state of the metallic glass $Zr_{78}Co_{22}$. The compositions of two segregated amorphous phases are similar to pure Zr and Zr_4Co respectively. In the process of structural relaxation, the changes of the topological short range order are essential and controlled by the nucleation-growth mechanism. When the number of nucleation is sufficient, the segregation grow homogenously and identically.