

高压 $\text{Ni}_{77}\text{P}_{23}$ 非晶合金自由体积变化的同步辐射研究*

李 工¹⁾ 孙懿楠¹⁾ 高云鹏¹⁾ 张新宇¹⁾ 罗丛举²⁾ 刘日平^{1)†}

1) 燕山大学亚稳材料科学与技术重点实验室, 秦皇岛 066004)

2) 中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

(2005 年 11 月 15 日收到, 2006 年 3 月 20 日收到修改稿)

利用同步辐射高能 X 光散射的方法, 研究了室温下非晶合金 $\text{Ni}_{77}\text{P}_{23}$ 的自由体积的变化所引起的压缩行为的变化规律, 通过傅里叶变换得到不同压力下的径向分布函数, 并由此获得了不同压力下, 该非晶合金的配位数、近邻原子间距等原子构型的结构信息. 研究表明, 至直 30.5 GPa 压力, $\text{Ni}_{77}\text{P}_{23}$ 合金仍保持稳定的非晶结构. 根据 Bridgman 方程通过拟合数据, 得到状态方程为 $-\Delta V/V_0 = 0.08606P - 3.2 \times 10^{-4}P^2 + 5.7 \times 10^{-6}P^3$.

关键词: 非晶合金, 自由体积, 同步辐射

PACC: 6140, 6430, 6250

1. 引 言

自从 1950 年 Brenner^[1]等通过电沉积法制备非晶态 NiP 合金以来, 许多工作集中在该合金的结构弛豫及结晶化研究上^[2-5]. 非晶合金中的自由体积是影响结构弛豫及相关力学性质的重要因素. 对自由体积的直接测量目前尚无令人满意的结果. 一般而言, 相对于晶化态, 非晶合金内含有大量过剩的自由体积, 非晶合金中的自由体积是影响结构弛豫及相关力学性质的重要因素. 弛豫和晶化将导致过剩的自由体积淹没^[6-8]. 结构弛豫总是与原子的重新排列有关, 其中包含两个子过程: 拓扑短程有序排列和化学短程有序排列. 高压是改变物质原子间距进而改变其物理性能最简单的方法, 已成为研究非晶合金的弛豫结构和非晶晶化的重要方法. 此外, 材料的压缩行为取决于它们原子间的作用势和原子构型^[9, 10]. 因此这种压缩特性的测量方法成为研究压力作用下结构变化的有力工具. 然而至今, 关于高压下, 过剩自由体积在非晶合金中作用的研究很少^[11]. 而且, 高压下非晶合金中过剩自由体积对体积变化的影响也不清楚. 本文研究了室温下非晶合金 $\text{Ni}_{77}\text{P}_{23}$ 的压缩行为, 并揭示了过剩自由体积对体积变化的影响, 而且给出了非晶合金中有关原子构

型的结构信息.

2. 实验方法

用电沉积法制取面积为 60 mm × 130 mm 的 NiP 非晶合金片, 用化学分析方法将其量化为 $\text{Ni}_{77}\text{P}_{23}$. 利用 X 射线衍射 (XRD)、电子显微镜 (TEM) 和差示扫描量热法 (DSC) 确定 NiP 非晶化程度和均匀性. 从非晶片上取一些粉末用于高压实验, 所有 X 射线衍射、高压同步辐射的试验数据都是用北京同步辐射实验室 (BSRF) 的 4W2 光束收集的, 通过精确调整螺纹传动装置给水平金刚石压砧加压, 用能量散射测得结构变化^[12]. 金刚石压砧由一对底面 400 μm 的 I 类金刚石和一个带有用于装载试样的带有直径为 200 μm 的孔的 T301 不锈钢封垫组成, 传压介质为 4:1 的甲醇、乙醇的混合物, 储能环设定在 2.8 GeV 和 40—70 mA, X 射线衍射斑尺寸为 55 μm × 55 μm , 用 Si (Li) 探测器收集不同压力下的衍射信号. 使用已知高压状态方程的金属 P(111) 来标定压力, 建立状态方程, 遵从下列衍射关系:

$$E_{hkl} \cdot d_{hkl} = \frac{hc}{2\sin\theta} = \frac{0.61993}{\sin\theta} \quad (\text{keV} \cdot \text{nm}) \quad (1)$$

其中 E_{hkl} 是衍射线能量, d 是晶面间距, h 和 c 分别为普朗克常数和真空中的光速, 实验衍射角 θ 为

* 国家教育部留学回国人员科研启动基金(批准号:2004527), 河北省自然科学基金(批准号:503278)和国家杰出青年基金(批准号:50325103)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: riping@ysu.edu.cn

7.77°. E_{hkl} 和能量散射谱的关系, 由 Sn, Pt, Cs 和 Br 的荧光峰标定.

3. 结果分析及讨论

图 1 为室温下 NiP 非晶合金同步辐射 X 射线衍射谱, 横坐标给出了对应的能量. 由图 1 可见, 同步辐射图谱在各压力下十分类似, 图 1 谱一开始, 是样品的荧光峰, 压力增大, 样品的 Gaussian 型曲线衍射峰向高能方向移动, 但是由于样品随压力逐渐变薄,

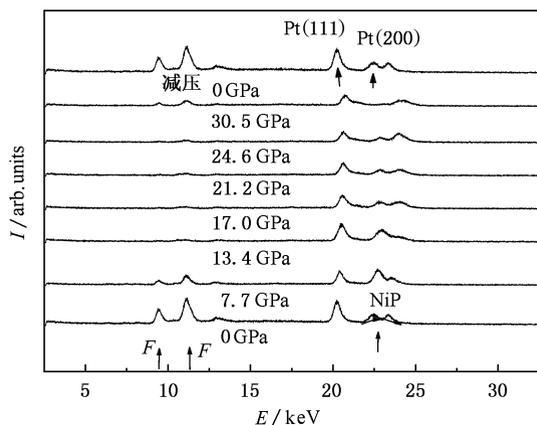


图 1 高压下 $\text{Ni}_{77}\text{P}_{23}$ 非晶合金同步辐射 X 射线衍射图谱

强度逐渐减小, 甚至衍射线弱到消失. 漫散的非晶弥散峰和 (111) (200) 的 Pt 的衍射峰重叠, 直到 30.5 GPa 曲线上也没有新峰出现, 当压力还原至 0 GPa, 所有的峰回到初始位置, 所以我们认为在本实验中并没有相变发生. 随着压力增大, 除了荧光峰在低能区不动以外, 其他的弥散峰都明显的向高能方向移动, 表明 NiP 非晶合金的压缩行为.

径向分布函数对于研究非晶局域原子分布是一种有效的方法, 在分析非晶合金微结构方面被广泛使用^[13]. X 射线衍射数据经强度校正和归一化处理, 进行 Fourier 变换, 得到径向分布函数曲线 RDF 如图 2. 图 2 中第二个峰发生了劈裂, 这一现象是非晶合金中较为普遍存在的有别于液态结构的特征, 液态的径向分布函数曲线第二峰不发生劈裂, 这意味着非晶态的近邻短程序与晶态原子排列之间有着某些关联^[14]. 零压时, NiP 非晶合金样品的径向分布函数 RDF 曲线在 0.260 nm 处是一个较强的峰, 这与文献^[15]报道的值 0.256 nm 吻合很好. 由于金属原子 Ni 在 NiP 非晶合金样品中占多数, 且与类金属 P 相比具有较大的散射因子, 故其分布函数 RDF 主

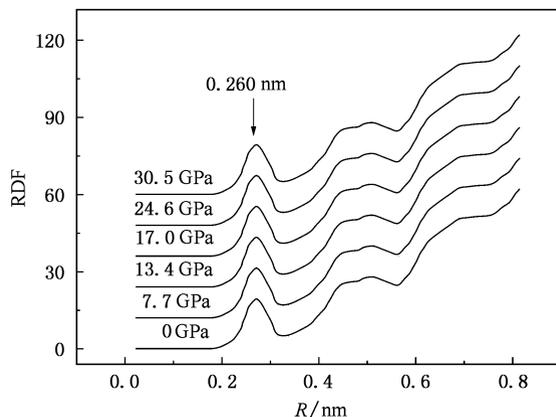


图 2 不同压力下的 $\text{Ni}_{77}\text{P}_{23}$ 非晶合金 RDF

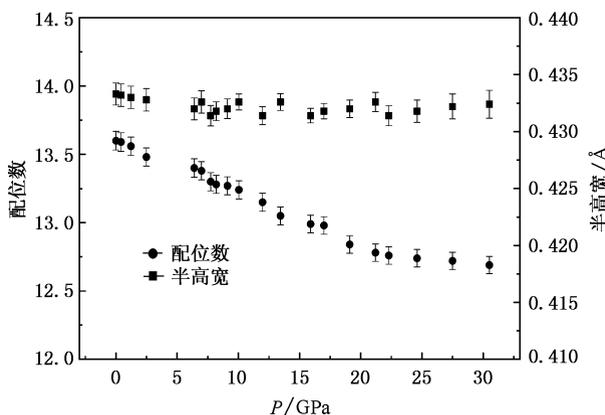


图 3 $\text{Ni}_{77}\text{P}_{23}$ 非晶合金配位数、半高宽随压力的变化

要是金属-金属原子对的贡献.

径向分布函数曲线第一峰的半高宽 (FWHM), 反映近邻原子间距的变化范围. 在实际的变换中由于波矢最大值 $Q_{\text{max}} = 66.8 \text{ nm}^{-1}$, 这样会产生截断误差, 一般通过引入收敛因子来抑制截断误差^[6], 这会影响到径向分布函数曲线中峰的高度和宽度, 图 3 的半高宽随压力的变化, 是消除这些影响后的校正值. 从图 3 中可以看出, 压力使最近邻原子数 (配位数) 减小, 而半高宽几乎保持不变. 我们知道, 峰宽值反映结构无序和热振动的影响, 而该高压实验是在室温下进行的, 因此可以排除热振动的影响, 由此可见, 随压力增加, 峰宽值在 4.32 nm 范围几乎保持不变, 表明压力并没有使样品非晶结构发生改变, 也就是说该 NiP 合金直到 30.5 GPa 仍保持非晶的稳定结构. 王新^[16]等人在研究玻璃态石墨高压下的结构时也发现, 直至 26 GPa 时 (002) 峰宽在 0.015 nm 保持不变.

由径向分布函数还可以计算最近邻原子数(配位数) N_1 ^[6]:

$$N_1 = \int_0^{r_{\min}} 4\pi r^2 \rho(r) dr, \quad (2)$$

式中 r_{\min} 表示径向分布函数曲线第一极小值对应的 r 值. 配位数 N_1 表征了大块非晶合金在平均半径为 r 处的最近邻原子数目, 最近邻原子数随压力的变化关系也示于如图 3 中. 金属玻璃的结构研究表明, 非晶合金具有密堆原子构型^[8], 这主要取决于金属组元, 与金属组元的原子构型密切相关, 考虑到 NiP 非晶合金中金属组元 Ni 的面心密堆原子结构, NiP 非晶合金的原子结构可能与 Ni 的面心密堆结构相似. 类似的结论已经在 PdNiP, PdNiCuP, ZrTiCuNiBe 的研究结果中得到证实^[12, 17-19]. 应该指出, 分布函数曲线第一极小值对应的第一峰的面积中, 不仅包含金属-金属原子对和金属-类金属原子对的贡献, 而且还可能包含类金属-类金属原子对的贡献, 各部分贡献的大小与权重因数成正比^[20]. Cargill^[15]对电沉积的 NiP 合金的研究发现, 该金属合金的第一配位数为 12.15. 考虑到金属 Ni 的第一配位数 12, 而对于我们 NiP 非晶合金, 原子对权重因数分别为: Ni-Ni (0.74), Ni-P (0.24), P-P (0.02), 计算机程序中, 已经进行了偏振和吸收校正. 从图 3 可以得出, 在零压下非晶结构中原子第一配位数 $N_1 = 13.6$, 这与 Bennett^[21]等利用 X 射线在吸收限附近的异常散射效应, 研究 $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$ ($x = 19, 21, 23, 24, 26$) 非晶合金, 发现此范围内的非晶合金配位数保持在 13.0 的数值吻合较好. 高的原子配位数清楚的表明该二元非晶合金具有较致密的原子堆积结构. 压力增加, 配位数有缓慢降低趋势. 最近研究 Fe 基非晶合金高压结构时, 也有相似结果^[13].

为了能更好地了解在压力达 30.5 GPa 时, 压力对 NiP 非晶合金结构的影响, 我们求得状态方程: 在没有压力诱发相变时, 物质的状态方程可以由 Bridgman 方程表示^[22, 23]:

$$-\Delta V/V_0 = a_0 + aP + bP^2 + cP^3 + \dots, \quad (3)$$

其中 $\Delta V = V - V_0$, V_0 是零压力时的体积, a_0, a, b, c 可以由最小二乘法求出. 通过拟和 Bridgman 方程, 得到该非晶合金的状态方程:

$$-\Delta V/V_0 = 0.08606P - 3.2 \times 10^{-4} P^2 + 5.7 \times 10^{-6} P^3$$

根据(3)式, NiP 非晶合金的体积变化如图 4 中实线所示. 根据 $K_0 = 1/a$, 可从上述方程中求得体

弹模量 K_0 为 116.2 GPa, 高的体弹模量表明该非晶合金结构致密, 难于压缩. 其低的压缩率, 也可以通过此压力范围内, 平均原子间距离的比 r/r_0 (r 为给定压力下的平均原子间距, r_0 为零压下平均原子间距) 的变化得到证实. 如图 4 0—30.5 GPa 范围内 NiP 非晶合金的平均原子间距离的比 r/r_0 降低了 3.4%.

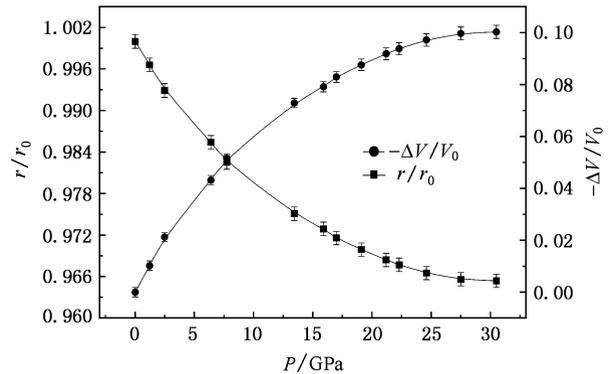


图 4 常温下 $\text{Ni}_{77}\text{P}_{23}$ 非晶合金 V, r 随压力的变化

高压下原子间距趋于缩小. 对于非晶合金, 由于过剩自由体积分布不同并存在密度波动, 在压力下非晶材料的过剩自由体积将重新分配, 这将导致连续的结构弛豫.

根据自由体积(V_f)理论^[6]:

$$V_f = \bar{V} - V', \quad (4)$$

式中 \bar{V} 是每一个原子在给定条件下所允许的平均体积; V' 是一个原子的实际体积. 非晶合金中存在活性较高的局域. 自由体积的大小和分布的不同, 表现为非晶合金中活动区的不均有分布. 自由体积的大小直接影响原子间的相对流动性. 在外力(压力)的作用下, 这些局部的活动区域通过弹性形变从一个稳定的位置中心排列到另一个稳定的位置. 这个局域的重新排列是需要时间的, 因而产生弛豫现象. 在非晶合金长程无序结构的基体中含有亚稳液态金属结构中含有几个原子大小的团簇(cluster), 团簇周围的原子的自由体积与平均值有一定的偏离. 在压力作用下, 产生局部的原子重排, 从而使自由体积的大小和分布将发生变化. 在我们加压实验范围内(直到 30.5 GPa), 结构弛豫是可逆的. 从实验结果, 我们可以推断出过剩自由体积对结构弛豫以及高压下压力诱发的结构弛豫非晶的压缩行为有很大的影响.

4. 结 论

在室温下, $\text{Ni}_{77}\text{P}_{23}$ 非晶合金在达到 30.5 GPa 的

压力下, 结构仍然稳定. 过剩自由体积对伴随压力诱导而产生的结构弛豫的压缩行为有极大影响. 在本实验的高压范围内, 结构弛豫现象是可逆的.

- [1] Brenner A , Couch E , Williams K 1950 *J. Res. Natn. Bur. Stand.* **44** 109
- [2] Shimizu K , Machizaud F , Nchieh S , Vigneron B 1995 *Mater. Sci. & Eng. A* **198** 35
- [3] Virág I , Willmann N , Lovas V , Burgstaller A 2000 *Thermochimica Acta* **351** 79
- [4] Xia W S , Fan Y , Lin K L 1996 *Appl. Sur. Sci.* **103** 1
- [5] Wachtel E , Bakongi I , Willmann N , Lovas A , Burgstaller A , Socher W , Voitländer J , Liehermann H H 1991 *Mater. Sci. & Eng. A* **196** 133
- [6] Chen H S 1980 *Rep. Prog. Phys.* **43** 23
- [7] Greer A L 1984 *J. Non-cryst. Solids.* **61&62** 737
- [8] Jäckle J 1986 *Rep. Prog. Phys.* **49** 171
- [9] Bridgman P W 1931 *The Physics of High Pressure* (London : G. Bell and Sons) ch VI
- [10] Bukowinski M S T , Knopoff L 1977 *High-Pressure Research* ed Manghni M H , Akimoto S (New York : Academic Press) p367. Inoue A 1999 *Mater. Sci. Eng. A* **267** 171
- [11] Ruitenber G , Hey Paul De , Sommer F , Sietsma J 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 4830
- [12] Li G , Sun L L , Liu R P *et al* 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 1148
- [13] Sun L L , Wu Q , Wang L M 2003 *Phys. Rev. B* **68** 052302
- [14] Greer A L 1984 *J. Non-cryst. Solids* **61&62** 737
- [15] Cargill G S 1970 *J. Appl. Phys.* **41** 2248
- [16] Wang X , Bao Z X , Zhang Y L 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 1991
- [17] Wang H R , Ye Y F , Zhang J Y 2002 *Chin. Phys.* **11** 592
- [18] Wang H R , Ye Y F , Zhang J Y , Teng X Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 523 (in Chinese) [王焕荣、叶以富、闵光辉、滕新营 2001 物理学报 **50** 523]
- [19] Li G , Zhan Z J , Wang W K , Liu R P *et al* 2004 *Chin. Phys. Lett.* **18** 567
- [20] Guo Y C , Wang Z X 1985 *Amorphous Physics* (Beijing Science Press) ch2 (in Chinese) [郭贻诚、王震西 1985 北京 科学出版社]
- [21] Bennet M R , Wright J G 1972 *Phys. Stat. Sol.* **A13** 135
- [22] Murnaghan F D 1951 *Finite Deformation of an Elastic Solid* (New York : John Wiley & Sons) ch 4
- [23] Bridgman P W 1958 *The physics of high pressure* (London : Bell and Sons)

Study on free volume change in the NiP amorphous alloy under high pressure using synchrotron radiation *

Li Gong¹⁾ Sun Yi-Nan¹⁾ Gao Yun-Peng¹⁾ Zhang Xin-Yu¹⁾ Luo Cong-Ju²⁾ Liu Ri-Ping^{1)†}

1) *Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China*

2) *BSRF, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*

(Received 15 November 2005 ; revised manuscript received 20 March 2006)

Abstract

In situ high pressure energy dispersive X-ray diffraction with a synchrotron radiation source has been used to investigate the free volume change in $\text{Ni}_{77}\text{P}_{23}$ amorphous alloy up to 30.5 GPa at room temperature in a diamond-anvil cell. The atomic configuration information such as coordination number and atomic spacing was derived by radial distribution function via Fourier transformation. The results show that in the pressure range of 0—30.5 GPa, the structure of $\text{Ni}_{77}\text{P}_{23}$ amorphous alloy is stable. The compression behavior is investigated using *in-situ* high pressure measurement. The equation of state $-\Delta V/V_0 = 0.08606P - 3.2 \times 10^{-4} P^2 + 5.7 \times 10^{-6} P^3$ is determined by fitting the experimental data according to the Bridgman equation.

Keywords : Amorphous alloy , Free volume , Synchrotron radiation

PACC : 6140 , 6430 , 6250

* Project supported by the Scientific Research Starting Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars , Ministry of Education , China (Grant No. 2004527) , the Natural Science Foundation of Hebei Province , China (Grant No. 5032780) and the National Science Found for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 50325103).

† Corresponding author. E-mail : riping@ysu.edu.cn