

# 金属玻璃 $\text{Pd}_{79.5}\text{Ni}_4\text{Si}_{16.5}$ 结晶化过程的 慢正电子束研究\*

韩荣典<sup>1)</sup> 翁惠民<sup>1)</sup> 周先意<sup>1,2,3)</sup> 徐纪华<sup>1)</sup>

朱警生<sup>2)</sup> 李晓光<sup>2)</sup> 沙健<sup>2)</sup> 王景成<sup>4)</sup>

1) (中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026)

2) (中国科学院中国科学技术大学结构研究实验室, 合肥 230026)

3) (中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015)

4) (上海钢铁研究所, 上海 200940)

## 摘 要

首次用单能慢正电子束研究金属玻璃的晶化过程。测量了金属玻璃  $\text{Pd}_{79.5}\text{Ni}_4\text{Si}_{16.5}$  淬火态、结构弛豫和结晶化状态样品的正电子湮没辐射多普勒展宽能谱与正电子入射能量的函数关系, 结果表明, 淬态金属玻璃  $\text{Pd}_{79.5}\text{Ni}_4\text{Si}_{16.5}$  中存在大量的空位型缺陷, 其结晶化过程最先开始于表面层。单能慢正电子束是研究金属玻璃晶化过程的有效手段。

## 一、引 言

金属玻璃作为一种新型合金材料, 同时兼备晶态合金和玻璃材料两者之特长, 具有优异的力学、电磁学及抗辐照性能, 因而在实用上受到了人们的重视。然而, 金属玻璃在结构上处于热力学亚稳态, 在一定条件下会发生结构弛豫, 甚至出现结晶化。一旦结构发生变化, 那些依赖于非晶态结构而存在的优异性能将会蜕化, 甚至丧失殆尽。因此, 研究金属玻璃的稳定性, 探测其结构变化规律, 对于从物理上深入认识其优异性能的起源和开发其实际应用都具有重要意义。

由于正电子湮没谱学对电子结构变化的高度敏感性, 在晶态合金材料的结构和结构变化研究中发挥了重要作用<sup>[1]</sup>, 但常规的正电子湮没谱对金属玻璃的结构变化并不敏感, 几乎对于所有的金属玻璃均未显现出任何可观察的变化<sup>[2-5]</sup>。究其原因, 人们认为, 从放射源发射出的正电子有一个较宽的能量分布, 实验所得的正电子湮没谱是在此能量区间的统计平均结果, 这种统计平均掩盖了金属玻璃结构变化所带来的谱参量的变化。可变能量的单能慢正电子束流, 克服了常规正电子(文献上常称为快正电子)能散大的缺点, 可

本文1991年12月2日收到。

\* 本工作得到中国科学院上海冶金所离子束开放研究实验室和中国科学院中国科学技术大学结构研究实验室的部分资助。

细致地观察样品不同深度处的结构变化特征。本文首次将单能慢正电子束引入到金属玻璃结构变化的研究中,测量了金属玻璃 Pd<sub>79.5</sub>Ni<sub>4</sub>Si<sub>16.5</sub> 在不同退火温度下的多普勒展宽能谱与入射正电子能量的函数关系,并对实验结果进行了分析讨论。

## 二、实验方法

实验所用的淬态金属玻璃 Pd<sub>79.5</sub>Ni<sub>4</sub>Si<sub>16.5</sub> 样品由 Melt-Spinning 方法制得,其非晶态结构特征由 X 射线衍射决定。将淬态样品封装于真空管中,放入马弗炉,在不同的温度下进行 1 小时等时退火处理,即得到了分别处于结构弛豫和结晶化状态的系列样品。退火温度  $T_a$  由 DWT-702 精密控温仪监控,退火过程中温漂不大于  $\pm 2$  K。

各状态样品的正电子湮没多普勒展宽能谱与入射慢正电子能量关系的测量是在中国科学技术大学的慢正电子束装置上进行的。放射源 <sup>22</sup>Na 发射的快正电子轰击到充分退火的钨慢化体上,从慢化体表面再发射的单能正电子经聚焦、加速,在纵向磁场中传输至样品室。注入样品的正电子能量,由样品处电压所决定,该电压可在 0—16 keV 范围内调节变化。样品处正电子束斑  $\leq 8$  mm, 轴向能散  $\leq 2$  eV。实验时样品室真空度维持在  $2.0 \times 10^{-5}$  Pa。探测系统由高纯锗探测器 (ORTEC CEM-10175)、IBM PC/XT 计算机多道分析器和数据采集软件组成。高纯锗探测器能量分辨 FWHM 为 1.12 keV (用 <sup>85</sup>Sr 标定)。整个装置的几何安排详见文献[6]。

为了直观地反映多普勒展宽能谱的变化,采用  $S$  参数来进行谱分析,其定义为:

$$S = \int_{-a}^a N(E)dE / \int_{-\infty}^{\infty} N(E)dE, \quad (1)$$

即谱中心区的面积与总面积之比。 $a$  值的选择依赖于样品的性质,本实验中, $a$  值为 1 keV;  $N(E)$  为湮没辐射的多普勒展宽能谱。

## 三、结果和讨论

### 1. $S$ 参数的组成

在固体试样中, $S$  参数一般由表面  $S$  参数  $S_s$ 、体  $S$  参数  $S_b$  和捕获态  $S$  参数  $S_d$  三部分组成,它们分别反映了慢正电子束流在固体表面、体内和被缺陷捕获湮没的情况,考虑它们的权重因子  $F_s$ 、 $F_b$  和  $F_d$ , 则有:

$$\begin{cases} S = F_s S_s + F_b S_b + F_d S_d \\ 1 = F_s + F_b + F_d \end{cases} \quad (2)$$

对于快正电子,几乎所有的正电子都会到达样品内部湮没,故  $F_s \sim 0$ 。对于慢正电子, $F_s$ 、 $F_b$  和  $F_d$  均是入射粒子能量的函数。入射能量很低时, $F_s$  很大,当入射正电子能量增加时, $F_s$  急剧减少至零。对于晶态材料,通常有  $S_s > S_d > S_b$  故而对于晶态固体样品均观察到了  $S$  参数随入射正电子能量  $E$  急剧下降继而缓慢下降直至平缓变化的现象。与此相应,在金属玻璃,即非晶态合金中,亦有此现象(如图 1 和图 2),因此我们推测,在非晶态固体中,仍有  $S_s > S_d > S_b$ 。如果认为  $E = 0$  时,  $S = S_s$ , 则对于淬态金

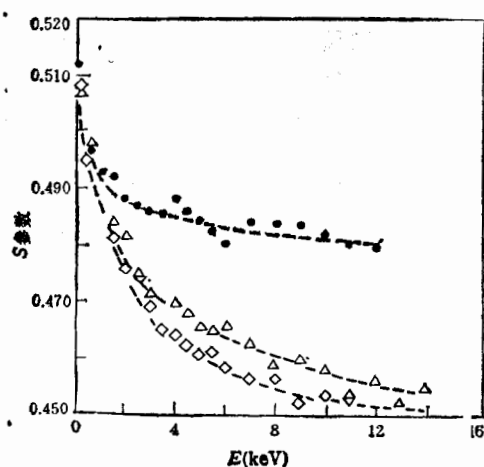


图1 淬态样品与结构弛豫态样品的比较

- 淬态金属玻璃  $\text{Pd}_{79.5}\text{Ni}_4\text{Si}_{16.5}$  △ 淬态金属玻璃  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  ◇ 结构弛豫态金属玻璃  $\text{Pd}_{79.5}\text{Ni}_4\text{Si}_{16.5}$  (250°C, 1h)

属玻璃  $\text{Pd}_{79.5}\text{Ni}_4\text{Si}_{16.5}$ ,  $S_s = 0.5120$ ; 而对于淬态金属玻璃  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ ,  $S_s = 0.4973$ , 比前者略小。

## 2. 淬态金属玻璃 $\text{Pd}_{79.5}\text{Ni}_4\text{Si}_{16.5}$ 中存在大量的空位型缺陷

通过对  $\text{Pd}_{79.5}\text{Ni}_4\text{Si}_{16.5}$  金属玻璃各状态样品  $S$  参数和入射能量  $E$  函数关系的测量, 可以看到, 当  $E > 2\text{keV}$  时, 淬态样品的  $S$  参数远大于相同  $E$  值的各退火样品的  $S$  参数; 而  $E \leq 2\text{keV}$  时, 两者相差甚微。这表明它们的表面  $S$  参数几乎相同。图1给出了测量的典型结果(为了清晰起见, 仅给出在 250°C 退火样品和淬态样品的结果)。X 射线衍射结果表明, 250°C 退火 1 小时后, 样品仍呈非晶衍射特征, 说明此时样品所处的状态为结构弛豫态。几乎所有的快正电子实验都指出<sup>[2-5]</sup>, 结构弛豫态和淬态样品的正电子湮没特征无任何可观察的差别, 因而它们的体  $S$  参数  $S_b$  是一致的, 淬态金属玻璃  $\text{Pd}_{79.5}\text{Ni}_4\text{Si}_{16.5}$   $S$  参数过大的原因在于有大的  $S_d$  或  $F_d$  值, 即反映了淬态金属玻璃  $\text{Pd}_{79.5}\text{Ni}_4\text{Si}_{16.5}$  样品中存在着大量的空位型缺陷。非晶态固体中的缺陷可以分为两大类<sup>[7]</sup>, 一类为内禀缺陷, 此类缺陷在液态金属中就已存在, 在形成固态时被保留下来; 另一类则是外在缺陷, 液态金属中并无此类缺陷, 这类缺陷是在快速淬火固化时引入的, 并能在退火过程中迅速消失。250°C 退火 1 小时后,  $S$  参数大幅度下降的事实, 说明淬态金属玻璃  $\text{Pd}_{79.5}\text{Ni}_4\text{Si}_{16.5}$  样品中的空位型缺陷是外在缺陷。值得指出的是, 淬态金属玻璃中存在这类缺陷的事实并非罕见<sup>[8]</sup>。为了比较, 图1中还给出了在相同条件下制备的淬态金属玻璃  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  的实验结果, 可以看出  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  金属玻璃中并无此类缺陷。

## 3. 金属玻璃 $\text{Pd}_{79.5}\text{Ni}_4\text{Si}_{16.5}$ 的晶化过程开始于表面

通过大量的结构和物性研究, 对晶化过程的机理已有了较为清楚的认识<sup>[9]</sup>, 但对于晶化过程究竟最先发生于何处的问题, 尚缺乏研究。本文的实验结果, 将最先为此问题的研

究提供信息。为此,我们将金属玻璃  $\text{Pd}_{79.5}\text{Ni}_4\text{Si}_{16.5}$  结构弛豫态样品和部分结晶化样品的  $S$  参数与正电子入射能量  $E$  的函数关系作比较,可以看出,当  $E$  值较小时,部分结晶化样品的  $S$  参数略大于相同能量  $E$  值的结构弛豫态的  $S$  参数值。随着  $E$  值增加,两者差别逐渐减少,当  $E$  达 8 keV 以上时,两者几乎相同,其典型曲线如图 2 所示。这表明,结构弛豫态样品与部分结晶化样品在结构上的差别主要在表面或近表面区域,因而该金属玻璃的晶化过程开始于表面。在晶化过程中,金属玻璃体密度的变化仅在 1% 左右<sup>[9]</sup>,因而结晶区域和非晶区域的  $S$  参数当无明显差别存在<sup>[1-5]</sup>,但在结晶区和非晶区之间、结晶区与结晶区之间存在着界面,它们将构成新的正电子捕获中心,因而,结晶化发生时,样品的  $S$  参数大于相应的结构弛豫态样品的  $S$  参数值。由本文的实验结果可以看出,即使对于单能慢正电子束,这种增加的幅度仍然不大,且仅局限于表层区域。由此想见,快正电子湮没谱在晶化过程中并无明显变化的原因,并不在于快正电子有较宽的能量分布,而是由于结晶化时,金属玻璃体内结构变化本来就很小所致。

综上所述,通过对金属玻璃  $\text{Pd}_{79.5}\text{Ni}_4\text{Si}_{16.5}$  各状态样品的单能慢正电子束研究得出: 淬态金属玻璃  $\text{Pd}_{79.5}\text{Ni}_4\text{Si}_{16.5}$  中存在大量的空位型外在缺陷,其结晶化过程开始于样品表面。本文的结果也意味着单能慢正电子束是研究金属玻璃结构和结构转变的有效探针,进一步深入开展这方面的研究,特别是定量研究,诸如寿命测量等,对于金属玻璃结构及其稳定性的认识,提高金属玻璃材料的实用性能,都具有重要意义。

### 参 考 文 献

- [1] W. Brandt, A. Dupasquier, *Positron Solid State Physics*, North-Holland, Amsterdam, 1983
- [2] H. S. Chen, *Phys. stat. sol.*, (a) **34**(1976), 127.
- [3] T. Tagawa, et al., *Phys. stat. sol.*, (a) **51**(1979), 249.
- [4] S. Y. Chuang, et al., *Phys. stat. sol.*, (a) **48**(1978), K181.
- [5] J. Y. Li-Kaupila, et al., *Appl. Phys.*, **A27**(1982), 31.
- [6] Huimin Weng, Xuezhe Guo, Rongdian Han, Xingjun Shi, Jingsheng Zhu, Texiu Zhao, Xiaping Wang, *Nuclear Instr. Meth. Phys. Res.*, **A307**(1991), 577.
- [7] 黄胜涛,非晶态材料的结构和结构分析,科学出版社(1987).
- [8] Zhou Xianyi, Liu Zhiguo, Zhu Yuping, Cheng Guanghui, Chen Yong, Zhang Qirui, Guan Weiyan, *Solid State Communi.*, **69**(1989), 981.
- [9] 王震西,郭贻诚,非晶态物理学,科学出版社(1984).

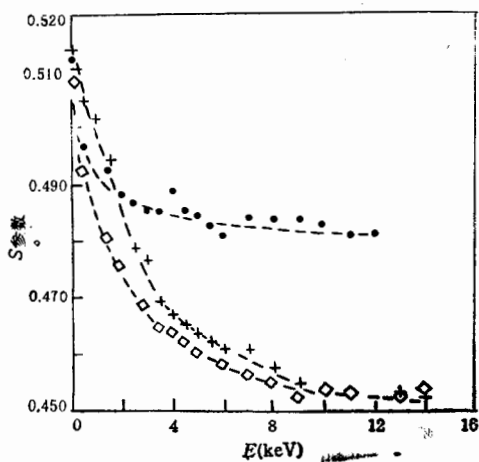


图 2 金属玻璃  $\text{Pd}_{79.5}\text{Ni}_4\text{Si}_{16.5}$  结构弛豫态和结晶化样品实验结果比较

● 淬态 ◇ 结构弛豫态 (250°C, 1h) + 部分结晶态 (400°C, 1h)

## Research for Crystallization of Metallic Glass $\text{Pd}_{79.5}\text{Ni}_4\text{Si}_{16.5}$ by Slow Positron Beam

HAN RONGDIAN<sup>1)</sup> WENG HUIMING<sup>1)</sup> ZHOU XIANYI<sup>1,2,3)</sup> XU JIHUA<sup>1)</sup> ZHU JINGSHENG<sup>2)</sup>  
LI XIAOGUANG<sup>2)</sup> SHA JIAN<sup>2)</sup> WANG JINGCHENG<sup>4)</sup>

1) (Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

2) (Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Academia Sinica, Hefei 230026)

3) (International Center for materials physics, Academia Sinica, Shenyang 110015)

4) (Shanghai Institute of Steel and Iron, Shanghai 200940)

### ABSTRACT

The monoenergetic slow positron beam was first used to study the crystallization process of metallic glasses. The measurement of Doppler broadening spectra as a function of positron energy was made on the samples of metallic glass  $\text{Pd}_{79.5}\text{Ni}_4\text{Si}_{16.5}$  in various states. It is shown that there are a number of the vacancy-like defects in the as-quenched state sample. Its crystallization started at the sample surface. Slow positron beam turned out to be an effective probe to study the structural change of metallic glasses.