

非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金薄膜的表面形貌 特征与晶化行为的研究^{*}

杨建树 蔡 群 董树忠

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

李和兴 邓景发

(复旦大学化学系, 上海 200433)

孙洁林 李民乾

(中国科学院上海原子核研究所核分析开放研究实验室, 上海 201800)

(1996 年 7 月 25 日收到)

采用化学镀的方法在 363K 和 p 型 Si(100) 衬底上制得非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金薄膜. 利用 X 射线衍射、X 射线光电子能谱、扫描隧道显微镜和原子力显微镜对非晶合金薄膜及其经处理后形成的氧化态、还原态和晶态的结构、组分和表面的形貌特征作了研究, 并对它的晶化行为作了初步探讨. 结果表明, 非晶合金薄膜是由纳米级微粒聚集成微米级颗粒组成; 在低于晶化温度条件下经氧化和还原处理后的薄膜表面晶化; 在晶化过程中, 合金薄膜的非晶纳米微粒转变为微晶后长大成晶粒, 其表面结构光滑平坦, 几何边界清晰.

PACC: 6140; 6820

1 引 言

非晶材料是一种处于亚稳态结构的固体材料, 在结构上与晶态材料不同, 是短程有序长程无序. 因此, 非晶材料具有某些特有的物理和化学性质, 是材料科学中一个重要的研究和开发领域^[1,2].

非晶合金是一类重要的非晶材料, 其中一些过渡金属-类金属或过渡金属-稀土金属的非晶合金薄膜研究得最多, 其磁学特性一直受到特别的关注^[3,4]. 非晶合金是 80 年代初开始被引起兴趣的一种新的催化剂材料^[5,6]. 已经证明, 非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金对乙烯或苯乙烯的加氢反应都有高的催化活性^[7,8], 合金晶化使其活性明显下降^[9]. 催化剂的催化活性与材料的微结构和表面形貌直接有关^[9,10], 但至今有关材料的微结构、晶化行为及其表面结构与催化活性之间的关系了解还不清楚. 本文利用扫描隧道显微镜 (STM)、原子力显微镜 (AFM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和 X 射线衍射 (XRD) 等现代分析技术对作为催化剂的非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金薄膜材料的非晶态、氧化态、还原态和晶化态进行了综合表征, 观

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

察到了非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金薄膜是由纳米级微粒聚集成微米级颗粒所组成,发现薄膜经氧化和再还原处理后膜表面晶化,并存在棱柱状和颗粒状两种微晶结构形态;而在完全晶化后的膜结构中,非晶纳米微粒已转变为较大的晶粒,这种结构上的变化是材料催化性质变化的重要原因。

2 实 验

2.1 样品的制备

非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金薄膜采用化学镀的方法制备。镀件采用 p 型 Si(100) 片(直径为 3.0cm, 电阻率为 $8\sim 13\Omega\cdot\text{cm}$)。镀件先在 10%NaOH(分析纯)溶液中于 50℃ 时浸泡 1h 除油,然后用丙酮清洗,再用超声波清洗,之后在室温下于 30% 的 HF(分析纯)溶液中浸泡 1h,使表面粗糙化。最后将镀件转入 1000mL 镀液中。镀液组成为分析纯的 10.0g/L $\text{Ni}(\text{CHOO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 10.0g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, 10.0g/L CH_3COONa 和 10.0g/L 柠檬酸三钠。在 363K 温度下反应 1h,溶液均匀搅拌以保证镀层的均匀性,反应结束后镀层先用去离子水洗涤 10 次以上,后用分析纯无水乙醇洗涤 6 次,最后保存于无水乙醇中。氧化态薄膜是指把镀好的非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金薄膜在 513K 温度下通 10^5Pa 氧气经 60min 氧化后的状态。还原态薄膜是相应的氧化态薄膜在 553K 温度下通 10^5Pa 氢气经 120min 还原后的薄膜。非晶薄膜在 773K, 10^5Pa 氮气保护下加热 60min,膜层晶化形成晶化态合金薄膜。

2.2 表面形貌的观测

AFM 观测用美国 digital 公司的 Nanoscope III 仪器在大气中进行,实验采用接触模式,扫描范围为 $60\mu\text{m}\times 60\mu\text{m}$ 。

STM 观测用北京大学制造的 STM 仪器在大气中进行,实验采用恒流模式,隧道电流为 lnA ,偏置电压为 200—400mV,针尖接地,样品处于正电位,扫描范围为 $240\text{nm}\times 240\text{nm}$ 和 $60\text{nm}\times 60\text{nm}$ 。

2.3 成分和结构的测定

合金组成由电感耦合等离子体光谱(ICP)方法测定。

薄膜的非晶结构由 XRD 确定。XRD 的测定用 Regaku Dmax-3C X 射线衍射仪,射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ 。

样品的表面组成由 XPS 测定,XPS 用 LHS RMCD 系统,Al $\text{K}\alpha$ 为 X 射线源,结合能用 $\text{Au } 4f_{7/4}$ 校正。

3 实验结果与讨论

3.1 非晶合金薄膜

所制 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 薄膜的非晶结构特征由 XRD 结果确证(图 1 谱线 a)。相应的 P2p 和 Ni

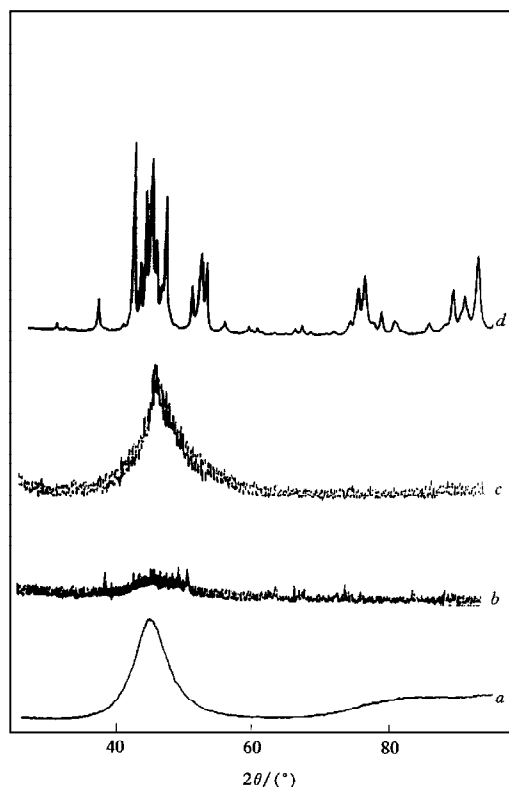


图1 非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金薄膜的 XRD 图 谱线 *a* 为非晶膜;谱线 *b* 为氧化膜;谱线 *c* 为还原膜;谱线 *d* 为晶化膜

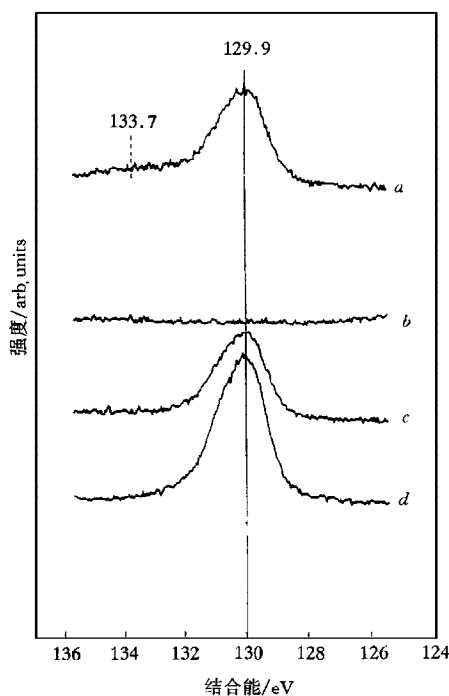


图2 非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金薄膜的 P 2p XPS 图 谱线说明同图1

$2p_{3/2}$ 的 XPS 见图2 谱线 *a* 和图3 谱线 *a*, 结果表明, 所制备的非晶薄膜表面由 Ni 和 P 组成, 无氧化层. 该合金膜的 AFM 图像见图4(a). 图4(a)的探针扫描范围为 $60\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$. 观测结果表明, $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 非晶膜是由团状颗粒聚集而成, 颗粒的大小不均匀, 范围为 $0.2 - 2\mu\text{m}$. 根据非晶金属和合金结构的硬球无规密堆模型^[11], 当任何两个球的间距大于其直径的 5 倍时, 它们位置之间的相关性将变得很弱. 亦即对于非晶金属和合金而言, 其微结构中的短程有序区范围只能在几个原子间距的尺度内, 所以构成非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金材料的胚核的尺度应该不大于几个纳米. 由 AFM 观测到的微米尺度的颗粒应该是薄膜生长时形成的非晶胚核聚集而成. 从扫描范围为 $60\text{nm} \times 60\text{nm}$ 的 STM 图像(图4(b))证实, 非晶膜的微米级的颗粒是由大小约 2nm 的小颗粒组成, 这些颗粒间结构并不十分紧密, 近似圆形, 显然这是非晶薄膜生长时形成的胚核.

3.2 非晶合金薄膜的氧化态

在通氧气氧化以后的非晶薄膜的 XRD 结果表明, 薄膜仍具有非晶结构特征(图1 谱

线 *b*). 相应的 $\text{P } 2\text{p}$ 和 $\text{Ni } 2\text{p}_{3/2}$ 的 XPS (图 2 谱线 *b* 和图 3 谱线 *b*) 结果表明, 膜层表面只有 Ni 的两种氧化态, 没有 P 或 P 的氧化态, 其原因是由于 Ni 与 O 的作用较强而引起 Ni 的表面偏析, 也由于在 513K 温度下表面的 P 单质和 P 的氧化态 P_2O_5 升华逸出所致.

氧化薄膜的 AFM 图像所显示出的一个特征是出现了许多圆形的凹坑(图 5(a)), 坑的大小为 $9\text{--}20\mu\text{m}$, 深为 $0.1\text{--}0.27\mu\text{m}$, 坑内外都由颗粒组成(图 5(b)), 颗粒的大小为 $0.1\text{--}0.3\mu\text{m}$, 显然这些颗粒也应由更小的结构单元组成. STM 的实验结果(图 5(c))确认了这一点, 并且图像显示表面出现了沟裂. 氧化态的薄膜是在 513K 温度下通氧气制成, 较制备非晶膜时的温度提高了 150K, 原子的平均能量提高了 14meV, 这虽然不足以使它克服势垒形成晶态, 但原子所获得的能量仍然有使它从亚稳态到稳定态转化的趋势. 在这个转化过程中, 一方面将使原子间距发生改变^[12], 从而改变薄膜的微结构, 另一方面在体内产生应力, 造成表面形貌上的凹坑状结构^[13]. 凹坑的形状恰恰说明了非晶固体材料力学性质宏观的各向同性.

3.3 还原态非晶合金薄膜

非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金薄膜表面富 P. 氧化后的薄膜在 553K 温度下通氢气还原后, 体内的 P 又偏析至表面, XPS 的 $\text{P } 2\text{p}$, $\text{Ni } 2\text{p}_{3/2}$ 谱图(图 2 谱线 *c* 和图 3 谱线 *c*)说明这时表面只存在 Ni 和 P 的元素态. XRD 的结果(图 1 谱线 *c*)显示还原态合金薄膜仍具有非晶结构, 其 AFM 结果(图 5(a)和(b))显示, 表面仍存在圆形的凹坑, 坑的大小为 $10\text{--}20\mu\text{m}$, 深为 $0.2\text{--}0.7\mu\text{m}$, 坑内大部分由约 $0.8\mu\text{m}$ 的圆形颗粒组成, 坑外存在更大尺度的棱柱状颗粒. 相应的 STM 结果显示出组成薄膜的颗粒存在两类形态, 一类是近似圆形的颗粒(图 6(b)), 另一类是棱柱状颗粒(图 6(c)), 颗粒大小不等, 大的达数十纳米, 表面较平滑, 不呈现 $2\text{--}3\text{nm}$ 的微粒结构. 这说明非晶纳米微粒已转变为微晶, 即已晶化, 但还原态薄膜的 XRD 结果仍表明其结构是非晶态的. 考虑到 XRD 的探测深度, 可以认为晶化只发生在表面几个原子层内, 而体内仍处于非晶态.

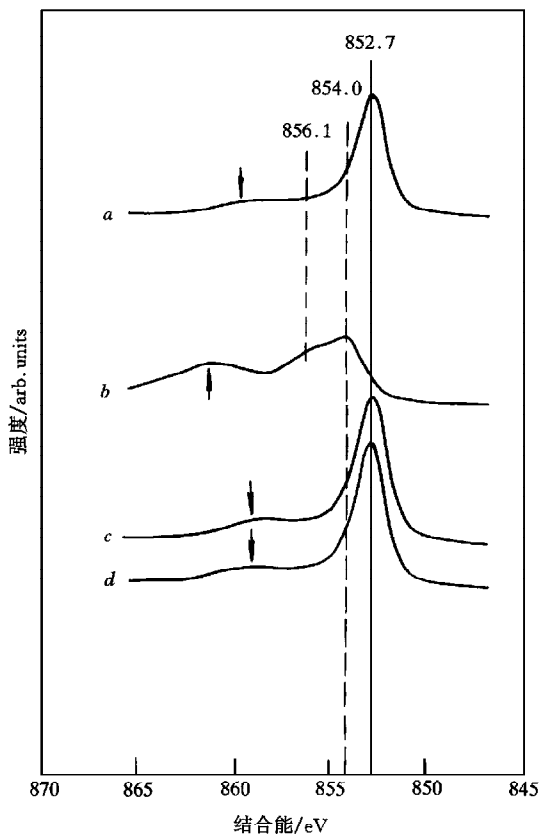
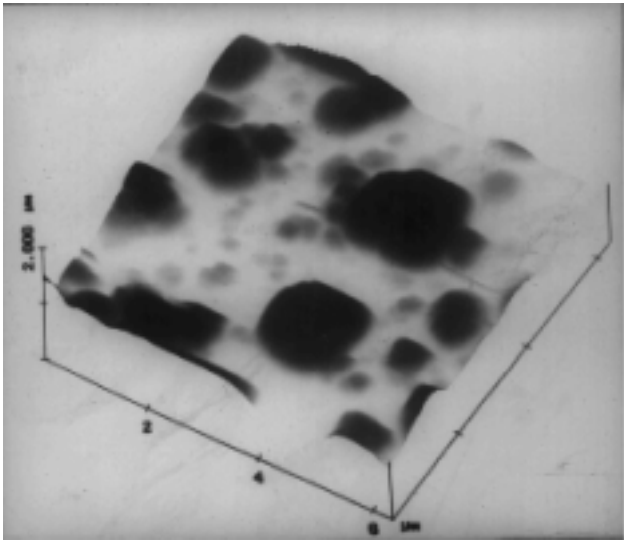
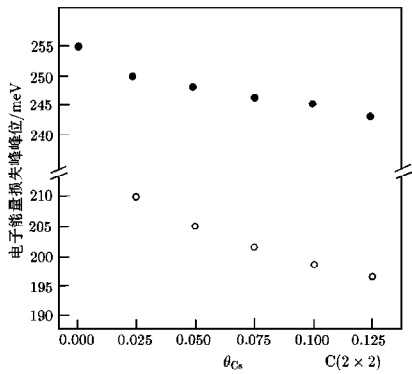


图 3 非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金薄膜的 $\text{Ni } 2\text{p}_{3/2}$ XPS 图 谱线说明同图 1



(a) AFM 图, $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$

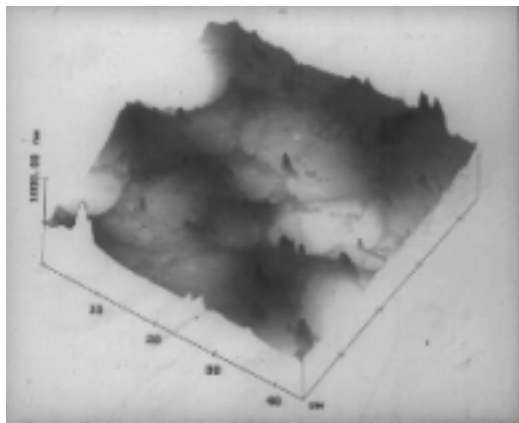


(b) STM 图, $30\text{nm} \times 30\text{nm}$

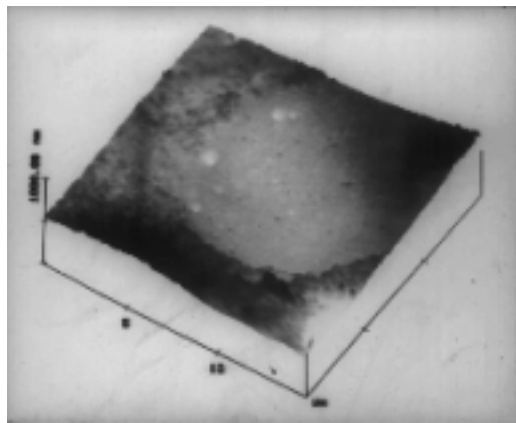
图 4 非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金薄膜表面形貌图

对于非晶过渡金属-类金属合金,其原子结构被认为是以四面体和三棱柱体或者较大的多面体为主,其中在三棱柱体的结构单元中类金属原子是局域单元的中心,其结构特征决定于过渡金属-类金属之间相互作用的特性,这种三棱柱与 TM_3M (TM 表示过渡族金属, M 表示类金属) 的晶相十分相似. 这些小单元无规排列即构成非晶体^[11]. 故可认为,非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金薄膜的晶种是 Ni 或 Ni_3P , 其中由 Ni 晶种形成的晶态应是四面体或多面体

结构, Ni_3P 晶种形成的晶化态是三棱柱结构. 从还原态合金薄膜的 STM 图上, 观察到两种形态的颗粒结构. 可以推断, 在还原过程中, 发生在薄膜表面的晶化过程是以 Ni 和 Ni_3P 为晶核的共晶晶化过程, 与体内的一次晶化过程不同, 其原因在于还原过程中 P 由体内向表面偏析, 并富集于表面, 使 Ni 与 P 的原子数比例达到形成 Ni_3P 的程度. 此外, 表面氧化过程中形成的圆形凹坑的形貌特征在还原后并不消除, 说明这种表面圆形凹坑的形成, 与表面的氧化、还原以及表面 P 的损失关系不大, 可能是处理过程中薄膜体内应力的结果, 是不可逆的.



(a) AFM 图, $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$



(b) AFM 图, $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$

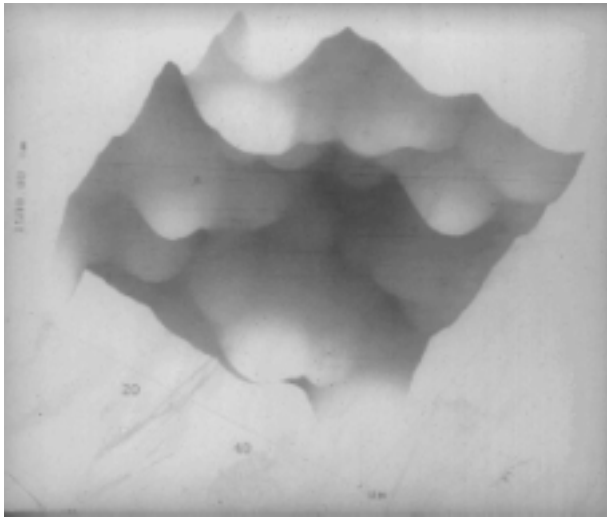
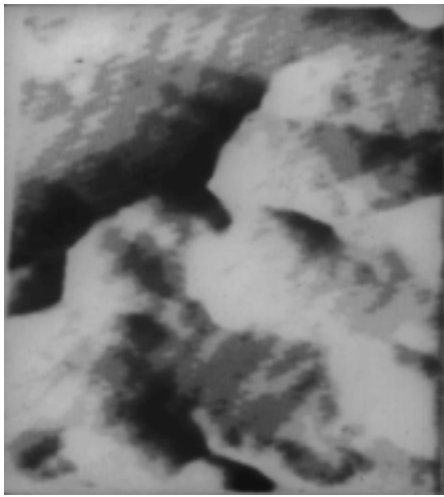
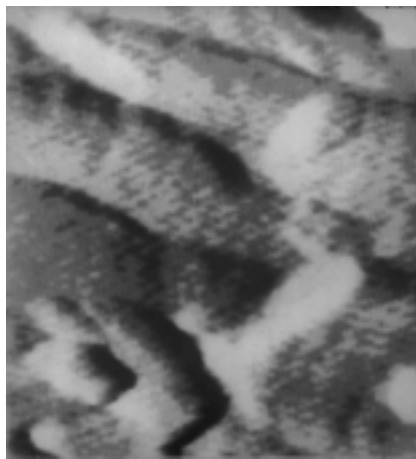


(c) STM 图, $60\text{nm} \times 60\text{nm}$

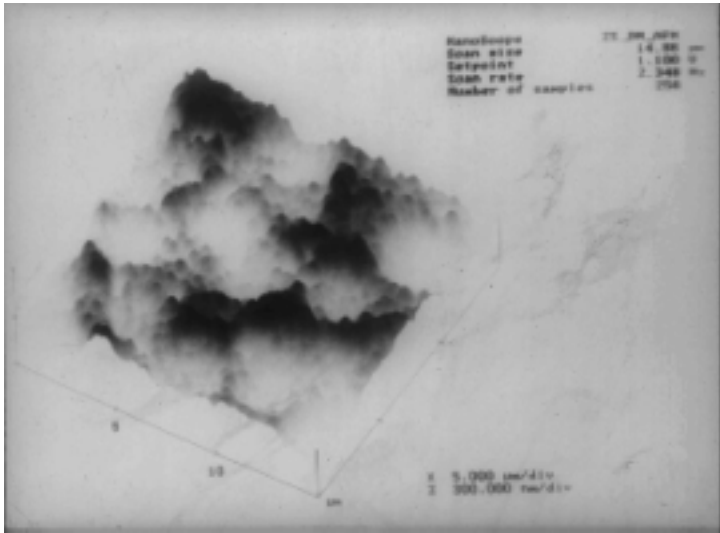
图 5 非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金薄膜氧化态的表面形貌

3.4 非晶合金薄膜的晶化

XRD 和 SEM 的结果都证明, 将非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金薄膜加热到 600K 附近时, 非晶膜的基体中即产生晶核, 然后这些晶核逐渐长大形成晶粒. 非晶态晶化过程的第一阶段是其非晶纳米相转变为微晶, 第二阶段便是微晶长大成为晶粒. 经 773K 处理后的合金薄膜的 XRD 结果(图 1 谱线 d)说明所测非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金已完成了晶化过程, 膜层结构已处于晶态. 这时 XPS 的 $\text{P}2\text{p}$ 和 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 表明(图 2 谱线 d 和图 3 谱线 d)表面只存在 Ni 和 P

(a) AFM 图, $60\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$ (b) STM 图, $60\text{nm} \times 60\text{nm}$ (c) STM 图, $60\text{nm} \times 60\text{nm}$ 图 6 非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金薄膜还原态的表面形貌图

的元素态. 相应的 AFM 结果(图 7(a))显示表面有许多凹坑, 坑的大小为 $1\text{--}3\mu\text{m}$, 深为 $0.15\mu\text{m}$ 左右, 坑内外由较为均匀、大小约 $0.6\mu\text{m}$ 的圆形颗粒相互挤压堆积而成. STM 结果(图 7(b))显示非晶膜中的纳米相结构已转变为晶粒, 其颗粒尺寸变大, 表面较为平坦, 边界清晰、光滑, 有明显的分层结构特征. 非晶膜不经氧化还原过程直接高温晶化处理后表面也显示出凹坑形貌, 这进一步说明了非晶膜在温度升高处理过程中, 体内的应力变化是导致表面形貌改变的重要原因. 表面没有棱状的颗粒特征说明非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 的晶化过程是一次晶化过程, 即首先生成微晶 Ni , 而后生成微晶 Ni 和 Ni_3P , 稳定相 Ni 从非晶基体中



(a)AFM 图, $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$



(b)STM 图, $240\text{nm} \times 240\text{nm}$

图 7 非晶合金薄膜晶化态的表面形貌图

一次完成结晶,此时非晶体内的 P 原子将逐渐富集到其浓度达到形成 Ni_3P 时为止.它的原子结构是以四面体或多面体为主.从 **AFM** 和 **STM** 的形貌图可以看出,晶化膜的比表面明显小于其非晶态和氧化态的情况,而且表面缺乏还原态表面的棱状结构,表面催化活性位置数大为减少,这些因素导致了相应的催化反应活性的降低.

4 结 论

1. 用化学镀方法制得的非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金薄膜是由约 2nm 的微粒聚集成约 $1\mu\text{m}$ 的颗

粒构成.

2. 非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金薄膜经低于晶化温度的高温氧化处理后, 表面呈现许多直径约 $10\mu\text{m}$, 深约 $0.2\mu\text{m}$ 的圆形凹坑, 这种表面圆坑形貌特征不能用高温氢还原消除, 这可能是高温处理过程中薄膜应力造成的结果.

3. 非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金薄膜经低于晶化温度的氢还原处理后, 膜表面已出现部分晶化, 并观察到圆粒状和棱柱状两类颗粒形态.

4. 非晶 $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ 合金薄膜高温晶化后, 非晶微粒已转变为晶粒, 其组成颗粒增大, 颗粒的表面平坦, 边界清晰. 晶化后的薄膜比表面减小, 表面上的棱角位置数减少, 从而降低了它相应的催化反应活性.

- [1] G. V. Smith, W. E. Brower, M. S. Matyjaszczyk and T. L. Pettit, *Proc. Int. Congr. Catal*, 7th, Tokyo(1980), p. 355.
- [2] C. Yoon and D. L. Cocke, *J. Non-Cryst. Solid*, **79**(1986), 217.
- [3] G. Bergman, *Phys. Rep.*, **27c**(1976), 161.
- [4] K. S. Rajam, I. Rajagopal, S. R. Rajagopalan, *Mater. Chem. Phys.*, **33**(1993), 289.
- [5] S. Yoshida, H. Yamashita *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **21**(1982), 964.
- [6] A. Molnar, G. V. Smith and M. Bartok, *Acad. Press, New York*, **36**(1988), 329.
- [7] J. F. Deng, X. P. Zhang, N. Z. Min, *Appl. Catal.*, **37**(1988), 399.
- [8] A. Baiker, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **87**(1989), 239.
- [9] W. E. Brower, M. S. Matyjaszczyk, M. S. Pettit and G. V. Smith, *Nature*, **30**(1983), 497.
- [10] H. Yamashita, M. Yoshikawa, T. Fumabiki and S. Yoshida, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **81**(1985), 24284.
- [11] 戴道生、韩汝琪, 非晶态物理(电子工业出版社, 北京, 1989).
- [12] K. Maeda *ed al.*, *J. Mater. Sci.*, **29**(1994), 1449.
- [13] R. Tiwari, S. N. Tewari *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **30**(1995), 4861.

SURFACE MORPHOLOGY AND CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF AMORPHOUS $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ ALLOY FILM

YANG JIAN-SHU CAI QUN DONG SHU-ZHONG

(*State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

LI HE-XING DENG JING-FA

(*Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433*)

SUN JIE-LIN LI MIN-QIAN

(*National Laboratory of Analysis Techniques, Shanghai Institute of Nuclear Research,
Academia Sinica, Shanghai 201800*)

(Received 25 July 1996)

ABSTRACT

The amorphous $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ alloy films were prepared on the p-Si(100) substrate by chemical deposition in solution at 363K. The structure, composition and morphology of the films were studied by STM, AFM, XRD and XPS before and after the treatment of oxidation, reduction and crystallization. The results showed that the amorphous $\text{Ni}_{88}\text{P}_{12}$ alloy film was in the form of the micrometre-scale grains and each of which consisted of nanoparticles. The surface crystallization started as the films were oxidized and reduced at the temperature lower than that at which crystallization occurred. The morphological feature of the crystallites developed from the nanophase of the amorphous film was also observed after crystallization.

PACC: 6140; 6820