

非晶 Ni-P 合金晶化过程中生成的六角亚稳相

郭可信 梁金忠 孟宪英¹⁾ 吴玉琨

(中国科学院金属研究所)

1981 年 11 月 6 日收到

提 要

本文利用透射电镜中的双倾台绕 c^* 轴旋转晶体, 唯一地确定了 Ni-P 非晶膜晶化后生成成分约为 $Ni_{1.2}P$ 的针状亚稳相具有六角点阵, $a = 6.73 \text{ \AA}$, $c = 9.42 \text{ \AA}$. 堆积类型为 AA... (001) 平面的高分辨点阵象以及衍射斑点沿 c^* 方向拉长成条纹均表明晶体存在一维无序错排.

一、引 言

Bagley 及 Turnbull^[1] 用 X 射线衍射及量热卡计方法发现, 电沉积 Ni-P 合金薄膜中磷含量超过 20at % 时可形成非晶结构. 在加热过程中首先在 280°C 生成亚稳相, 然后在 410°C 生成稳定的 Ni_3P . 后来, 他们^[2] 又对气相沉积 Ni-P 非晶膜进行了透射电镜观察, 指出亚稳相有类似图 1 的针形树枝状晶形貌及其他形貌, 其电子衍射图中也出现如图 2 (a) 那样的六角形点列. 最近几年, Vafaie-Makhsos 等人^[3-5] 对此合金的晶化过程做了大量研究工作, 并根据由六角分布的电子衍射斑点得出的 $a = 6.63 \text{ \AA}$ 与 Saini 等人^[6] 得出的 Ni_3P_2 ($a = 13.220 \text{ \AA}$, $c = 24.632 \text{ \AA}$) 的亚点阵 ($a_s = 6.610 \text{ \AA}$, $c_s = 12.316 \text{ \AA}$) 的 a_s 接近相等, 就认为这种亚稳相的化学组成与 Ni_3P_2 相近, 且为 $a = 6.610 \text{ \AA}$, $c = 12.316 \text{ \AA}$ 的六角点阵^[4]. 这显然是过于牵强, 值得进一步探讨.

我们在研究 Fe-Ni-P-B 非晶合金晶化过程中发现有 Ni_3P 微反演畴生成^[7], 在此基础上又对电沉积 Ni-P 非晶合金的晶化过程进行了研究. 这里是第一阶段的研究结果, 主要是用电子衍射方法确定了六角亚稳相的点阵类型及点阵参数, 并用透射电镜观察亚稳相的形态及点阵像. 至于这个系统的全面而详尽的研究, 将在今后报道.

二、实验方法

为了获得高磷含量的非晶样品, 采用如下成分的电镀液: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 为 373 g/l,

1) 现在北京理化测试中心工作.

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 45 g/l, H_3PO_3 为 47 g/l, H_3BO_3 为 30 g/l. 电流密度约 $5\text{A}/\text{dm}^2$. 用 0.25 mm 厚的紫铜片做基片. 控制时间使沉积层厚度为 0.01 mm. 基片可在铬酐 (Cr_2O_3) 溶液中去掉. 能谱分析测定 Ni-P 样品含磷约 25at %.

上述样品在 15% 高氯酸酒精液中于 -40°C 用双喷法可制备出供电镜观察用的样品. 样品晶化前的电子衍射图呈非晶衍射特征.

样品在 JEM-150 电镜加热台上晶化, 升温至 270°C 晶化明显开始.

在 100kV 下采用透射模式进行能谱分析, 束斑约为 1000Å , X 射线强度比值经 EDAX 无标样法计算得出的成分是 $\text{Ni}_{1.2}\text{P}$. 无标样法给出的分析结果误差一般在 5% 左右, 但是 Ni 与 P 的 K_α 射线在合金中的吸收系数相差较大^[8], 而无标样法又未考虑吸收的影响, 因此误差可能略大于此值.

在 H-700 电镜的双倾台上拍摄不同取向的电子衍射图, 用 JEM-200CX 电镜拍摄了高分辨点阵像.

三、结果与讨论

1. 电子衍射图分析

图 1 是一个典型的针形树枝状晶体, 右上方的衍射图与其相应晶体的相互取向已用磁转角校正. 树枝状晶体的旁枝与主枝间常呈 70° 左右的夹角, 我们的工作^[9]已表明它们之间存在固定的取向关系.

图 2(a) 也是这类晶体的一张衍射图, 斑点呈六角形网格分布, 其中有六个强衍射斑

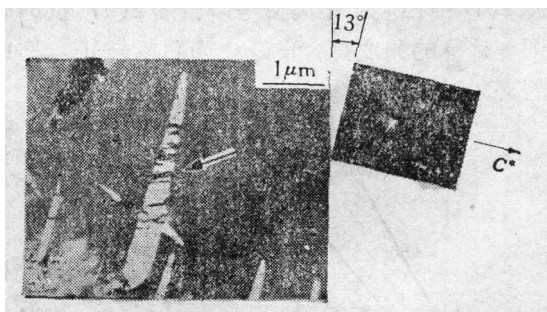


图 1 针状晶体形态及用箭头标出区域的电子衍射图
(经 13° 磁转角校正)

点呈对称分布, 说明有 $a_1 = \frac{1}{3}a$ 的亚点阵存在. 这与前人的观察结果是一致的^[2,3]. Va-

taei-Makhsos 等^[3]试图转动这个取向的晶体以确定点阵类型, 但未成功, 并归结为晶体过小, 我们对此取向的晶体也进行了几十度角范围内的倾转, 六角衍射图无明显变化, 只是距中心最近的斑点间距略微增大. 改选拍摄同样形态晶体的其他取向的电子衍射图, 有时能得到如图 2(b) 所示的电子衍射图. 其中斑点呈矩形网格分布, 长边与图 2(a) 六角形网格边长相等, 衍射斑点沿短边方向拉长成条纹. 由此可推测短边点列可能是 $00l$ 点列即 c^* 轴, 随后以此为轴在双倾台上依次旋转晶体, 在正向 60° 与负向 35° 范围内共拍

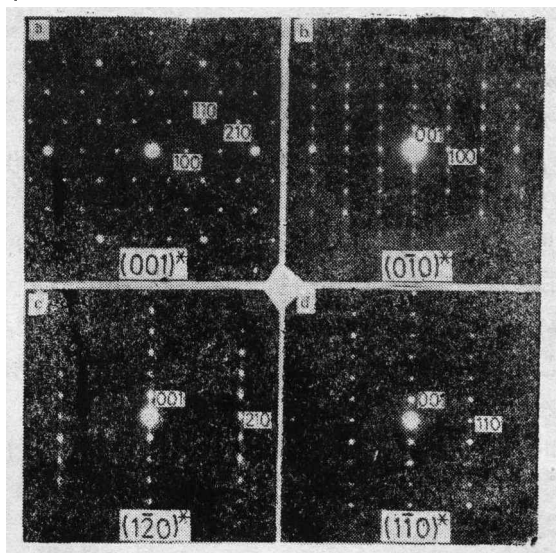


图 2 亚稳六角相不同取向的电子衍射图
(图(b), (c), (d)是同一晶体绕 $00l$ 点列旋转得到的)

摄了 18 张不同取向的电子衍射图. 斑点均呈矩形网格分布, 短边长度不变, 长边长度分别与图 2(a) 中的一些斑点距中心距离相等. 如将图 2(a) 按六角点阵 $(001)^*$ 倒易基面指标化(如图 2(a) 中的指标), 衍射图中不变长度的点列为 $[001]^*$, 从 18 张选出 10 张衍射图的取向分布绘于图 3, 粗线代表这些倒易面与 $(001)^*$ 面的截线. 图 2(c), (d) 是其中有代表性的两张衍射图, 与 001 斑点成直角的斑点指数分别是 210 , 110 . 可以看出这两个斑点至中心的距离与图 2(a) 中相应的距离相等. 自图 2(b) 的 $(0\bar{1}0)^*$ 开始, 18 张衍射图的实际旋转角度与按图 3 计算的角度符合良好. 为简单起见, 表 1 仅给出图 3 中 9 个倒易面相对于 $(010)^*$ 面的夹角对比数据.

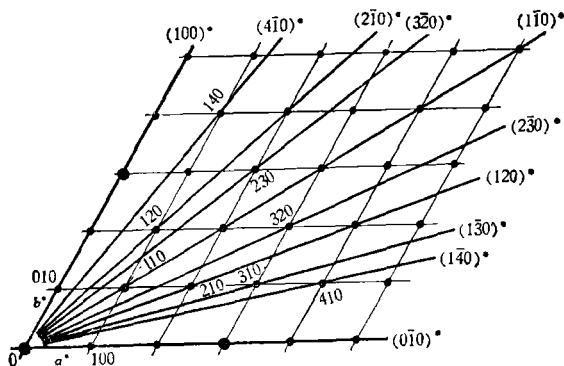


图 3 绕 c^* 轴旋转晶体得到的 10 张衍射图的取向分布

由此可以肯定, 这种针状晶体具有六角点阵, 点阵常数 $a = 6.73 \text{ \AA}$, $c = 9.42 \text{ \AA}$, 而不是像 Vafaei-Makhsos^[5] 所推测的 $a = 6.610 \text{ \AA}$, $c = 12.316 \text{ \AA}$.

包含 c^* 轴的 18 张电子衍射图上, 斑点均呈简单矩形网格分布, 表明晶体结构不是 ABCABC... 型的 R 堆垛, 同时在仅包括 $h - k = 3n$ (n 为整数) 点列的 $(1\bar{4}0)^*$, $(1\bar{1}0)^*$

表 1 9 个倒易面与 $(0\bar{1}0)^*$ 面的夹角

面指数	$(140)^*$	$(130)^*$	$(120)^*$	$(230)^*$	$(1\bar{1}0)^*$	$(320)^*$	$(2\bar{1}0)^*$	$(4\bar{1}0)^*$	$(100)^*$
旋转角度	12.3°	15.4°	19.1°	22.9°	28.7°	34.9°	38.9°	50.2°	60.7°
计算角度	10.9°	13.9°	19.1°	23.4°	30°	36.6°	40.9°	49.1°	60°

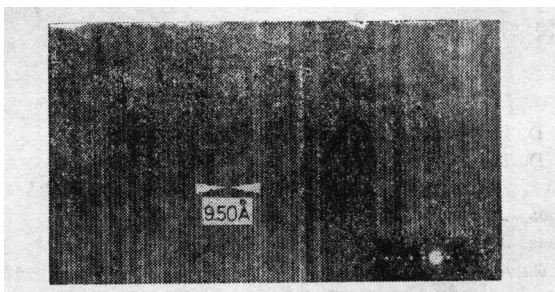
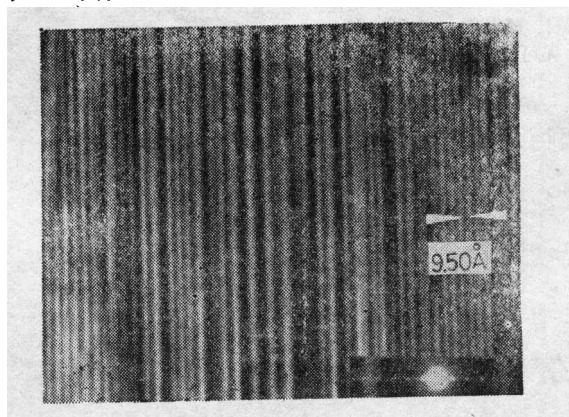
倒易面上无消光斑点(这些面上如有消光斑点也不会因多次衍射而出现),表明晶体结构也不是 ABAB...型的H堆垛,因此其晶体结构应该是 AA...型堆垛。

电子衍射斑点沿 c^* 方向拉长成条,如图 2(b), (c) 所示,一方面表明晶体的(001)面存在大量错排,另一方面也是不能通过围绕 $[hk0]^*$ 轴转动晶体获得不同取向电子衍射图的真正原因,而非因晶体过小。

衍射图上还可发现 $h - k = 3n$ 的斑点都很明锐,不出现条纹(图 2(d)),这说明(001)面错排方式有一定规律。图 2(b), (c) 中 $00l$ 点列(它也属于 $h - k = 3n$) 出现条纹是由多次衍射引起的,这可从图 2(d) 中其它点列无条纹因而 $00l$ 亦无条纹看出。

2. 高分辨像的观察

在高分辨电镜中,用包括入射束在内的 $00l$ 点列多光束成像可以给出沿 c 方向堆垛的点阵平面像。在用不含条纹的 $00l$ 点列成像时往往给出如图 4 的一维点阵像,点阵平面间距为 9.50 \AA , 考虑到放大倍数有 5% 的误差,这个值与衍射给出的(001)平面间距

图 4 不含条纹的 $00l$ 点列成像获得的高分辨点阵平面像图 5 含条纹的 $00l$ 点列成像获得的高分辨点阵平面像

9.42 \AA 是一致的。虽然 Vafaei-Makhssoos 等^[3]也观察到 10 \AA 的条纹像,但并未能根据他

们给出的晶胞参数加以说明,这显然就是间距应为 9.42 \AA 的点阵平面像. 在用含有条纹的 $00l$ 点列成像时常给出如图 5 的点阵平面像,与图 4 明显不同,显示出 (001) 点阵平面的无序错排. 除了间距为 9.50 \AA 的点阵平面外还有其他间距的点阵平面. 由于受到电镜顶插台旋转角的限制,上述两个点阵平面像不是来自同一晶体区域. 对同一区域是否仍然存在上述现象及其相应解释有待进一步观察. 目前在晶体结构未知的情况下也不能根据图 5 和图 2 给出 (001) 面的错排方式.

比较图 4 与图 1 可看出 (001) 平面与针状晶体的长轴平行,这表明晶体 (001) 面择优生长,对主枝是这样,对分枝也如此^[9].

四、结 论

1. 通过旋转晶体唯一地确定了 Ni-P 非晶膜在晶化过程中生成的针状形态亚稳相具有六角点阵,点阵常数为 $a = 6.73 \text{ \AA}$, $c = 9.42 \text{ \AA}$.

2. 根据 $(uv0)^*$ 倒易面上斑点消光规律以及斑点呈简单矩形网格分布,推知晶体结构为 $\text{AA}\cdots$ 型.

3. 衍射斑点沿 c^* 方向拉长与点阵平面像上条纹无规律分布预示着晶体中存在有大量一维无序错排.

邹本三与周敬同志协助拍摄了高分辨点阵像,特此致谢.

参 考 文 献

- [1] B. G. Bagley and D. Turnbull, *J. Appl. Phys.*, **39**(1968), 5681.
- [2] B. G. Bagley and D. Turnbull, *Acta Metall.*, **18**(1970), 857.
- [3] E. Vafaei-Makhsos, E. L. Thomas and L. E. Toth, *Metall. Trans.* **9A** (1978), 1449.
- [4] E. Vafaei-Makhsos, *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 6366.
- [5] E. Vafaei-Makhsos, *J. Mater. Sci.*, **16**(1981), 2103.
- [6] G. S. Saini, L. D. Calvert and J. B. Taylor, *Can. J. Chem.*, **42**(1964), 1511.
- [7] Y. K. Wu, J. Z. Liang and K. H. KUO, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **64**(1981), 113.
- [8] J. I. Goldstein, G. W. Loriacer and G. Cliff, Proceedings, Sixth Europ. Cong. on EM, Tal Intern., Ramat Gan Israel, (1976), p. 56—58.
- [9] 吴玉琨、梁金忠、郭可信,待发表.

THE HEXAGONAL METASTABLE PHASE FORMED IN AN AMORPHOUS Ni-P ALLOY DURING CRYSTALLIZATION

GUO KE-XIN (K. H. KUO) LIANG JIN-ZHONG MENG XIAN-YING WU YU-KUN

(Institute of Metal Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

By tilting the needle like crystals in a partially crystallized Ni P amorphous alloy in a transmission electron microscope, the lattice type of a metastable phase with approximate composition $\text{Ni}_{1.5}\text{P}$ has been uniquely determined to be hexagonal, $a = 6.73 \text{ \AA}$ and $c = 9.42 \text{ \AA}$. In the c direction, the layer stacking sequence is $\text{AA}\dots$. High resolution lattice image of the (001) planes as well as the diffraction streaks in c^* direction both indicate the presence of one dimensional disorder in stacking of the hexagonal layers.