

# XAFS 研究 Ni-P 和 Ni-Ce-P 超细非晶合金的退火晶化\*

孙剑威<sup>1)2)</sup> 王晓光<sup>1)</sup> 闫文胜<sup>1)</sup> 徐法强<sup>1)</sup> 刘文汉<sup>1)2)</sup> 陈昌荣<sup>1)</sup> 韦世强<sup>1)2)†</sup>

<sup>1)</sup> 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

<sup>2)</sup> 中国科学技术大学天文与应用物理系, 物理系, 合肥 230026)

(2000 年 2 月 7 日收到, 2000 年 4 月 10 日收到修改稿)

采用原子配位分布函数为 Gaussian 函数  $P_G$  和指数函数  $P_E$  直积的非对称模型进行拟合计算, XAFS 定量地研究化学还原法制备的 Ni-P 和 Ni-Ce-P 超细非晶合金大无序度体系中 Ni 原子的局域环境结构随退火温度升高而产生的变化. 结果表明 Ni-P 和 Ni-Ce-P 原样的 Ni-Ni 配位的平均键长  $R_j$ 、配位数  $N$ 、热无序度  $\sigma_T$ 、结构无序度  $\sigma_S$  分别为 0.271 nm, 10.0, 0.0060 nm, 0.028 nm 和 0.271 nm, 10.6, 0.0070 nm, 0.030 nm, 其结构无序度很大, 为热无序度的 400% 左右. 在 573 K 退火后, Ni-P 样品已产生晶化, 但 Ni-Ce-P 样品的晶化温度升高 100 K 左右, 表明加入 2% 原子比的 Ce 能明显增加 Ni-P 超细非晶合金的热稳定性. 在 773 K 退火后, Ni-P 和 Ni-Ce-P 样品晶化都近于完全且 Ni-Ni 配位有相同的结构参数, 其径向结构函数形状与 Ni 箔的类似, 但 Ni-Ni 配位的结构无序度为 0.011 nm, 说明晶化后生成的金属 Ni 的晶格参数受 P 的影响产生很大的畸变.

关键词: XAFS, Ni-P, Ni-Ce-P, 超细非晶合金, 局域结构

PACC: 6110, 6146

## 1 引 言

化学还原法制备的金属-类金属型超细非晶合金 (TM-M, TM 为过渡金属 Ni, Co, Fe, M 为类金属 P 和 B) 具有成分均匀、组成可变、高比表面等特点, 表现出优越的催化加氢活性和选择性<sup>[1-5]</sup>, 因而 Ni-P 和 Ni-B 超细非晶合金很有可能取代传统的骨架 Ni 催化剂成为新一代的催化加氢工业催化剂. 虽然 Ni-P 超细非晶合金的催化活性较 Ni-B 超细非晶合金的为低, 但其制备方法简单和价格低廉而更受关注<sup>[6,7]</sup>.

最近, 我们的研究表明加入微量的稀土元素 Ce 能显著提高 Ni-P 超细非晶合金催化剂的热稳定性以及苯加氢活性<sup>[8]</sup>, 差热分析 (DTA) 的结果显示 Ni-Ce-P 超细非晶合金的 DTA 谱与 Ni-P 超细非晶合金的有很大差别, 由 Ni-P 超细非晶合金在 573 和 633 K 出现的最强晶化放热峰和次强晶化放热峰变成 Ni-Ce-P 超细非晶合金在 551 和 683 K 有两个

弱的晶化放热峰及 801 K 有一个最强的晶化放热峰, Ni-Ce-P 超细非晶合金的最强晶化峰温度比 Ni-P 超细非晶合金的提高了 200 K 左右. X 射线衍射 (XRD) 的结果表明在 573 K 的温度下 Ni-P 超细非晶合金已基本晶化完全, 生成金属 Ni 和 Ni<sub>3</sub>P 混合物相, 但是在此温度退火后 Ni-Ce-P 超细非晶合金仍然保持其非晶态结构, 673 K 退火后 Ni-Ce-P 超细非晶合金开始部分晶化, 其产物与 Ni-P 超细非晶合金晶化后生成的产物相似. 为深入了解 Ce 对超细 Ni-P 非晶合金热稳定性及结构的影响, 我们采用 XAFS 方法定量地研究不同退火温度下 Ni-P 和 Ni-Ce-P 超细非晶合金的局域环境结构的变化.

## 2 实验部分

Ni-P 超细非晶合金样品的制备方法与文献 [6] 相似. Ni-Ce-P 超细非晶合金的制备步骤: 取 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>COONa, Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 和 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 配成溶液, 用 NaOH 调节溶液酸碱度 (pH ~ 8), 在

\* 中国科学院“百人计划”和国家自然科学基金(批准号: 29673038)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: sqwei@ustc.edu.cn

40℃ 剧烈搅拌下反应 4 h 得到的黑色沉淀经氨水、蒸馏水和无水乙醇洗涤后,保存在无水乙醇中,即制备得 Ni-Ce-P 超细非晶合金样品(样品中 Ce/Ni 原子比为 0.02)。元素分析(ICP)结果表明 Ni-P、Ni-Ce-P 超细非晶合金的组成分别为  $\text{Ni}_{85}\text{P}_{15}$ 、 $\text{Ni}_{83}\text{Ce}_2\text{P}_{15}$ 。

样品的 NiK 边 XAFS 谱在合肥国家同步辐射实验室(NSRL)的 U7C 光束线 XAFS 实验站及北京国家同步辐射实验室(BSRF)的 4 WB1 光束线 XAFS 实验站上室温测量,NSRL 的储存环能量和最大电流强度分别为 0.8 GeV 和 160 mA,BSRF 的储存环能量和最大电流强度分别为 2.2 GeV 和 80 mA。单色器为 S(111)平面双晶,通过偏转 S(111)平面双晶的平行度使光强比最大光强低 30% 来消除高次谐波对 XAFS 信号的干扰,在 Cu K 吸收边 8980 eV 能量处的分辨率约为 2—3 eV。探测器采用充入 Ar/N<sub>2</sub> 混合气的电离室,采用透射法和 Keithley Model 6517 Electrometer 直接测量由光电离产生的电荷值收集数据,采谱的能量范围为 8000—9500 eV。XAFS 实验数据用万小红和韦世强编写的 USTCXAFS1 分析软件包进行分析处理<sup>[9]</sup>。

## 3 结 果

### 3.1 Ni-P 超细非晶合金的 XAFS 结果

不同温度退火处理后的 Ni-P 超细非晶合金中 Ni 元素 K 吸收边的 EXAFS 函数  $\chi(k)$  对  $k$  的曲线如图 1 所示。显而易见,473 K 退火后的 Ni-P 超细非晶合金的振荡曲线形状和强度与 300 K 的 Ni-P (初始制备得的原样)的相似,在 40—120 nm<sup>-1</sup> 之间出现一条光滑的振荡曲线,近似于为单一配位壳层产生的正弦函数;当  $k$  大于 120 nm<sup>-1</sup> 时,几乎观察不到振荡信号,接近于一条直线。这些结果表明 473 K 退火后的超细 Ni-P 非晶合金中的 Ni 原子局域配位环境仍保持其非晶结构。573 K 退火后,样品的振荡曲线幅度明显增加。即使在 773 K 退火处理后,样品的  $\chi(k)$  函数的振幅强度为金属 Ni 箔的 50% 左右,但其振荡峰的形状与 Ni 箔的相近。

图 1 的 EXAFS 函数  $\chi(k)$  经过  $k^3$  加权后,再快速 Fourier 变换获得的径向结构函数(RDF)如图 2 所示。从其径向结构函数曲线可以清楚地看出,473 K 退火后的 Ni-P 超细非晶合金和原始样品只在 0.205 nm 处出现第一近邻配位的振幅峰,进一步

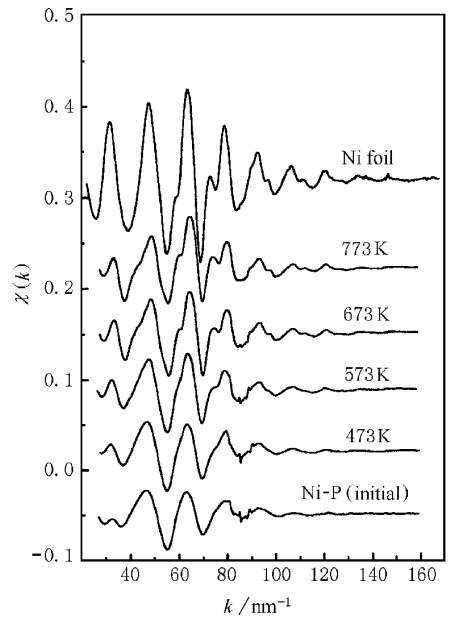


图 1 超细 Ni-P 非晶合金的  $\chi(k)$ - $k$  谱图

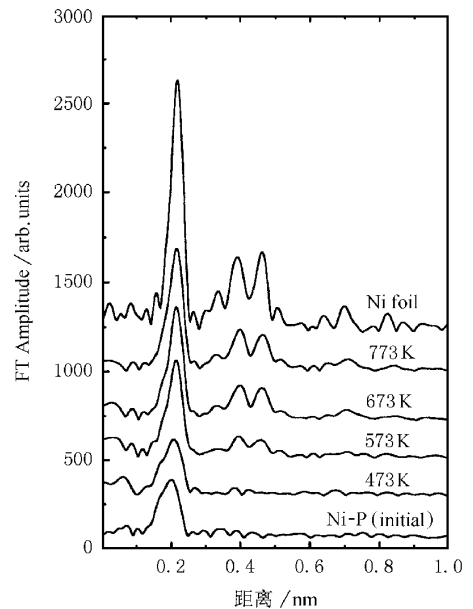


图 2 超细 Ni-P 非晶合金的径向结构函数

表明其非晶态的结构特征。样品经 573 K 退火后,在 0.395 和 0.46 nm 出现与金属 Ni 箔类似的第二和第三配位峰,表明样品已开始晶化。在 573 至 773 K 的温度范围,样品的第一、二、三配位峰强度随退火温度的升高而增加,说明此时 Ni-P 超细非晶合金晶化为金属 Ni 的程度增加。我们还注意到晶化后样品的第一主配位峰的位置为 0.215 nm,接近于 Ni 箔的第一配位峰位置 0.217 nm。

### 3.2 Ni-Ce-P 超细非晶合金的 XAFS 结果

不同温度退火处理后的 Ni-Ce-P 超细非晶合金中 Ni 元素的  $K$  吸收边 EXAFS 函数  $\chi(k)$  对  $k$  的曲线如图 3 所示. 从图中可以看到, 573 K 退火后的 Ni-Ce-P 超细非晶合金的振荡曲线形状和强度与 300 K 的 Ni-Ce-P (原样) 相似, 这一结果表明 573 K 退火后的 Ni-Ce-P 样品仍然保持其非晶结构. 随着退火温度升高到 673 K 时, 其振荡峰的形状有所变化且振幅强度明显增加, 表明 Ni-Ce-P 样品已开始晶化. 在 773 K 退火后, 其  $\chi(k)$  的振幅强度进一步增加, 振荡峰形状与 Ni 箔的完全相同, 说明在此温度下 Ni-Ce-P 样品中的大部分 Ni 已晶化为金属 Ni. 我们曾用 XRD 研究 Ni-Ce-P 超细非晶合金的升温退火行为, 也获得与此相类似的结论<sup>[8]</sup>.

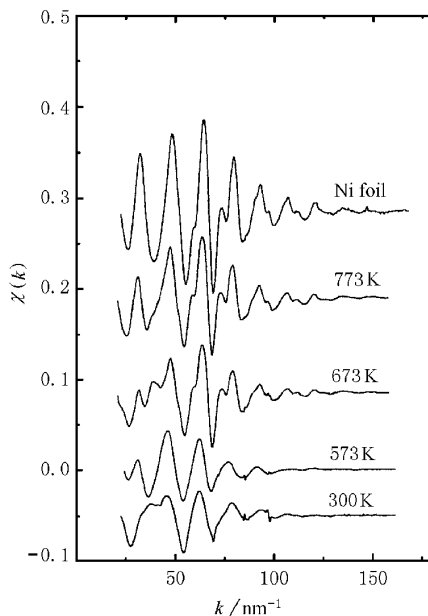


图 3 Ni-Ce-P 超细非晶合金的  $\chi(k)$ - $k$  谱

不同温度退火处理后的 Ni-Ce-P 超细非晶合金中 Ni 元素的径向结构函数如图 4 所示. 结果更清楚地表明, 573 K 退火和未退火的 Ni-Ce-P 样品只出现第一近邻配位的振幅峰, 少量的元素 Ce (2%) 加入 Ni-P 样品, 则能显著提高 Ni-P 超细非晶合金的热稳定性, 晶化温度升高 100 K 以上. 样品经 673 K 退火后, 在 0.396 和 0.46 nm 开始出现与金属 Ni 类似的第二和第三配位峰, 当退火温度升至 773 K, 其第一配位和高壳层配位峰显著增强, 第一配位主峰的强度由原样的 280 增加到 830.

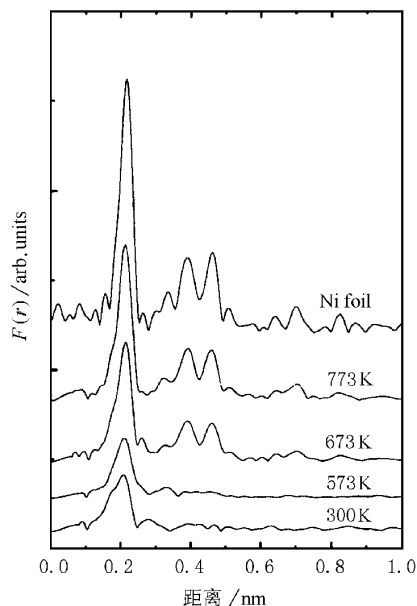


图 4 Ni-Ce-P 超细非晶合金的径向结构函数

### 3.3 数据分析

为了获取样品中 Ni 原子最邻近配位的结构参数, 利用 Hanning 和矩形窗函数的组合形式在  $R$  空间中选择合适的窗函数对图 2, 图 4 的径向结构函数进行 Fourier 滤波处理得到第一配位壳层的 EXAFS 信号, 降低高频噪音和背景在拟和过程中带来的影响. 通过预先设置适当的配位原子距离、配位数、无序度等结构参数 ( $R_i, N_i, \sigma_i$ ), 代入 EXAFS 函数的基本公式, 最小二乘法作为判据拟合实验曲线.

通常的 EXAFS 函数基本表达式为<sup>[10]</sup>

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i F_i(k) S_i^0(k)}{k R_i^2} e^{2k^2 \sigma_i^2} \frac{-2R_i}{e^{\lambda(k)}} \cdot \sin[2kR_i + \delta_i(k)], \quad (1)$$

(1) 式中假设吸收原子周围配位分配函数为 Gaussian 对称分布模型, 严格的说仅适用于无序度很小且空间对称分布的体系. Crescenzi<sup>[11]</sup> 在研究 FeB 非晶合金时注意到采用 (1) 式分析这些大无序度体系的 EXAFS 数据, 将导致计算得到的原子间距减小 0.01—0.02 nm 和配位数为实验值 30%—50%. 在这些大无序度体系的数据处理中, 需要建立正确的距离中心原子的配位分布函数模型, 才能得到理想的结构参数模拟结果<sup>[12—14]</sup>. 分析 Ni-Ce-P 超细非晶合金无序体系, 我们假设非对称配位分布函数  $g(R)_{\text{asym}}$  为 Gaussian 函数  $P_G$  和指数函数  $P_E$  的卷积,  $P_E$  选用配位分布表达式

$$g(R)_{\text{asym}} = \frac{1}{\sigma_s} \exp\left[\frac{-(R - R_0)}{\sigma_s}\right] \quad R \geq R_0, \\ = 0 \quad R \leq R_0$$

$\sigma_s$  为结构无序度,  $R_0$  为中心原子到最邻近配位原子的距离,  $\sigma_T$  为热无序度, 第一配位壳层的

$$\chi(k) = \frac{N F(k) S_0(k)}{k R_0^2} e^{-2k^2 \sigma_T^2} \frac{-2R_0}{\chi(k)} \cdot \frac{\text{sin}[2kR_0 + \text{arctg}2k\sigma_s]}{\sqrt{1 + 4k^2 \sigma_s^2}} \quad (2)$$

采用 FEFF7 的振幅函数及相移函数和 (2) 式对不同退火温度的 Ni-P 和 Ni-Ce-P 超细非晶合金样品的结构参数进行模拟计算<sup>[15,16]</sup>, 获得的理论曲线与实验曲线吻合程度很高, 其结果示如图 5, 图 6 结构参数结果列入表 1. XAFS 拟合计算给出的结果精度很高, 键长的误差为  $\pm 0.001$  nm, 热无序度和结构无序度的误差约为  $\pm 0.0005$  nm, 配位数的误差约为 5%.

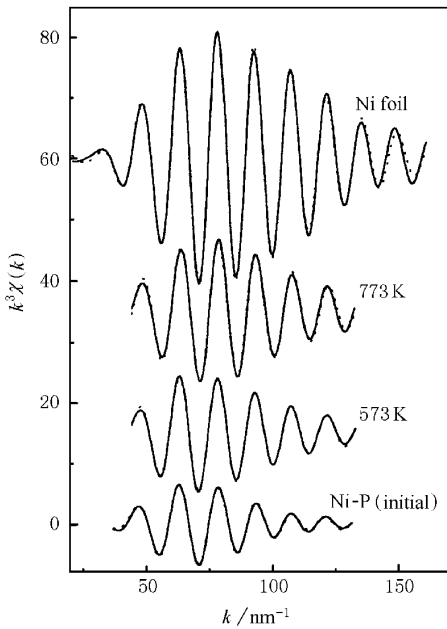


图 5 Ni-P 超细非晶合金的拟合结果

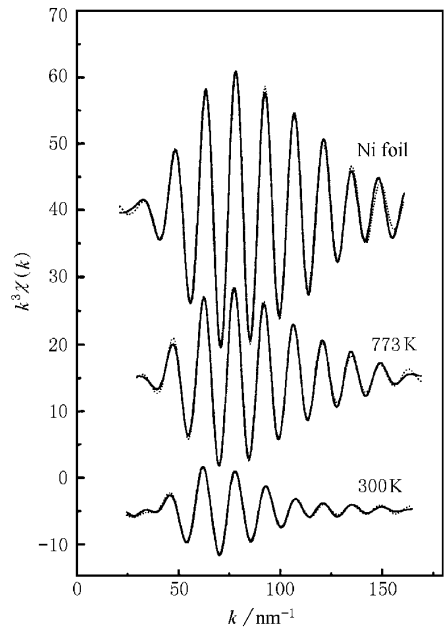


图 6 Ni-Ce-P 超细非晶合金的拟合结果

表 1 不同退火温度下 Ni-P 和 Ni-Ce-P 超细非晶合金的结构参数

样品	退火温度/K	配位类型	$R_i/\text{nm}$	$R_0/\text{nm}$	$N$	$\sigma_T/10^{-2} \text{ nm}$	$\sigma_s/10^{-2} \text{ nm}$	$\Delta E_0/\text{eV}$
Ni-P	300	Ni-Ni	0.271	$0.243 \pm 0.001$	$10.0 \pm 1.0$	0.60	2.8	-2.9
		Ni-P	0.223	$0.215 \pm 0.001$	$1.6 \pm 0.2$	0.50	0.80	5.3
Ni-Ce-P	300	Ni-Ni	0.271	$0.241 \pm 0.001$	$10.6 \pm 1.0$	0.70	3.0	0.9
		Ni-P	0.224	$0.215 \pm 0.001$	$1.8 \pm 0.2$	0.50	0.9	2.9
Ni-P	573	Ni-Ni	0.258	$0.242 \pm 0.001$	$10.1 \pm 1.0$	0.60	1.6	-1.3
		Ni-P	0.222	$0.215 \pm 0.001$	$0.9 \pm 0.2$	0.50	0.65	1.7
Ni-Ce-P	573	Ni-Ni	0.269	$0.246 \pm 0.001$	$10.3 \pm 1.0$	0.70	2.5	-1.7
		Ni-P	0.226	$0.220 \pm 0.001$	$1.5 \pm 0.2$	0.60	0.60	1.4
Ni-Ce-P	673	Ni-Ni	0.258	$0.243 \pm 0.001$	$10.2 \pm 1.0$	0.70	1.5	-2.2
		Ni-P	0.224	$0.218 \pm 0.001$	$0.8 \pm 0.2$	0.50	0.60	2.8
Ni-P	773	Ni-Ni	0.256	$0.243 \pm 0.001$	$10.4 \pm 1.0$	0.60	1.3	-2.8
		Ni-P	0.225	$0.219 \pm 0.001$	$0.6 \pm 0.2$	0.50	0.56	1.6
Ni-Ce-P	773	Ni-Ni	0.255	$0.244 \pm 0.001$	$10.3 \pm 1.0$	0.72	1.1	3.8
		Ni-P	0.225	$0.220 \pm 0.001$	$0.5 \pm 0.2$	0.60	0.50	2.0
Ni foil		Ni-Ni	0.249		12.0	0.74		

平均距离  $R_j$  定义为  $R_0 + \sigma_s$ ,  $R$  的误差为  $\pm 0.001$  nm,  $\sigma_T$  的误差为  $\pm 0.05 \times 10^{-2}$  nm,  $\sigma_s$  的误差为  $\pm 0.1 \times 10^{-2}$  nm.

## 4 讨 论

从 Ni-P 和 Ni-Ce-P 超细非晶合金的 XAFS 数据拟合计算获得表 1 的结构参数结果定量地说明, 随着退火温度从 300 K 增加到 773 K, Ni-P 和 Ni-Ce-P 超细非晶合金样品中的 Ni-Ni 第一邻近配位的平均键长  $R_j$  逐渐缩短, 分别从 0.271 nm 缩短到 0.255 nm 和从 0.271 nm 缩短到 0.250 nm, 而它们的 Ni-P 键长基本不受退火处理的影响, 均为 0.224 nm 左右. 比较图 2, 图 4 径向结构函数的振幅峰位置和表 1 平均键长拟合结果能明显看出, 尽管 Ni-P 和 Ni-Ce-P 超细非晶合金的 Ni-Ni 第一邻近配位振幅峰在图中的位置比晶化后样品的小 0.010 nm 左右. 采用非对称原子配位分布函数  $g(R)_{\text{asym}}$  为 Gaussian 函数  $P_G$  和指数函数  $P_E$  直积的模型, 拟合计算获得其非晶态样品的平均键长  $R_j = 0.271$  nm 比晶化样品的  $R = 0.250$  nm 大 0.020 nm 左右. 我们得到的键长结果与文献报道的相近<sup>[17,18]</sup>, 因此通过选用合理的原子配位分布函数模型, 对 Ni-P 和 Ni-Ce-P 超细非晶合金大无序度体系的结构参数进行拟合计算, 可以给出较为满意的结果. 再之很易见到, 所有的 Ni-P, Ni-Ce-P 样品中 Ni-Ni 第一邻近配位壳层的配位数大约在 10 左右(若使用普通的 EXAFS 函数基本表达式(1)进行拟合计算, 即使拟合精度也很高, 但给出的配位数很不合理, 约为 3 左右), 但其 Ni-P 第一邻近配位壳层的配位数随退火温度的增加而明显降低, Ni-P 样品的 Ni-P 配位数从 300 K 的 1.6 减小到 773 K 的 0.6, Ni-Ce-P 样品的 Ni-P 配位数从 300 K 的 1.8 减小到 773 K 的 0.5.

不同退火温度处理后的 Ni-P 和 Ni-Ce-P 超细非晶合金的 Ni-Ni 配位或 Ni-P 配位的热无序度  $\sigma_T$  有相近的数值, 分别为 0.007 和 0.005 nm 左右, 但其 Ni-Ni 配位的结构无序度  $\sigma_S$  则随着样品退火温度升高而减小, Ni-P 和 Ni-Ce-P 样品的 Ni-Ni 配位结构无序度在 300, 573, 773 K 退火后分别为 0.028, 0.016, 0.013 nm, 0.030, 0.025, 0.011 nm.  $\sigma_S$  显著变化的温度对应于样品开始发生晶化的温度.  $\sigma_S$  的结果还表明在 773 K 较高的退火温度处理后 (DTA 结果表明在此温度下非晶态样品已完全晶化<sup>[8,9]</sup>), Ni-Ni 配位的结构无序度仍然大于 0.010 nm, 说明 Ni-P 和 Ni-Ce-P 超细非晶合金样品晶化后

生成的金属 Ni 的局域环境结构与金属 Ni 箔的相比, 仍然有一定的差异; 即使在 773 K 退火温度下, Ni-P 和 Ni-Ce-P 超细非晶合金晶化后生成的金属 Ni 的晶格参数仍然受 P 的影响产生很大的畸变. 对于样品的 Ni-P 配位结构无序度随温度的变化规律,  $\sigma_S$  从初始样品的 0.008 nm 略为降低至 0.006 nm, 这也暗示 Ni 与 P 相互作用的化学键较强, 不可能有很大的结构无序度.

将 Ni-P 和 Ni-Ce-P 超细非晶合金原样和不同退火温度处理后样品的 XAFS 结果进行比较, 我们注意到掺入 Ce 的 Ni-Ce-P 超细非晶合金的 Ni-Ni 配位的结构无序度由 Ni-P 超细非晶合金的 0.028 nm 略有增加至 0.030 nm, 配位数由 10.0 增加至 10.6, Ni-P 配位的结构无序度增加较少, 仅为 0.001 nm, 配位数由 1.6 增加至 1.8; 表明 Ce 的掺入可以稍微提高 Ni-P 超细非晶合金的结构无序度. 在 573 K 退火时, Ni-P 样品已产生晶化, 但第一邻近 Ni-Ni 配位的平均键长  $R_j = 0.258$  nm 比金属 Ni 箔的键长 0.249 nm 大 0.009 nm; Ni-Ce-P 样品仍然保持非晶态结构, 其结构参数与原样的相近. 673 K 退火后的 Ni-Ce-P 样品的结构参数与 573 K 退火后的 Ni-P 样品的结构参数基本相同, 说明掺入的 Ce 元素显著提高 Ni-Ce-P 超细非晶合金的热稳定性. 在 773 K 退火之后, Ni-P 和 Ni-Ce-P 样品的晶化程度进一步增加, 并且它们的结构参数近于相同, 表明它们完全晶化后得到的产物有相似的结构.

## 5 结 论

XAFS 结果定量地表明: Ni-P 和 Ni-Ce-P 超细非晶合金原始样品的第一邻近 Ni-Ni 配位的平均键长  $R_j = 0.271$  nm 比金属 Ni 的  $R_j = 0.249$  nm 大 0.022 nm, 并且其结构无序度  $\sigma_S$  相当大, 为 0.030 nm 左右; 第一邻近 Ni-P 配位的平均键长  $R_j$  约为 0.224 nm, 其  $\sigma_S$  相对于 Ni-Ni 配位的要小, 为 0.008 nm 左右. 在 573 K 退火时, Ni-P 样品已产生晶化, 第一邻近 Ni-Ni 配位的平均键长明显减小, 为  $R_j = 0.258$  nm. 掺入的 Ce 元素显著提高 Ni-Ce-P 超细非晶合金的热稳定性, 其晶化温度升高 100 K 左右. 在 773 K 退火之后, Ni-P 和 Ni-Ce-P 样品的晶化程度进一步增加, 并且它们的结构参数近于相同, 表明它们完全晶化后得到的产物有相似的结构, 但 Ni-Ni 配位的结构无序度为 0.011 nm, 说明晶化后生成的

## 金属 Ni 的晶格参数受 P 的影响仍然很大.

- [ 1 ] Huai-ming Wang , Zhong-bin Yu , Hai-ying Chen , Jun Yang , Jing-fa Deng , *Applied Catalysis A :General* , **1143** ( 1995 ) , 129 .
- [ 2 ] Q. J. Shi *et al.* , *Journal of Catalysis* , **19** ( 1998 ) , 297 ( in Chinese ) 石秋杰、张雪红、李凤仪、罗来涛, *催化学报* , **19** ( 1998 ) 297 ] .
- [ 3 ] H. Yamashita , M. Yoshikawa , T. Funabiki *et al.* , *J. Catal.* , **99** ( 1986 ) 375 .
- [ 4 ] J. Yang *et al.* , *Acta Chemica Sinica* , **52** ( 1994 ) , 53 ( in Chinese ) 杨军、柴亮、邓景发、赵慧玲, *化学学报* , **52** ( 1994 ) 53 ] .
- [ 5 ] B. N. Zong *et al.* , *Acta Chemica Sinica* , **49** ( 1991 ) , 1056 ( in Chinese ) 宗保宁、闵恩泽、朱永山, *化学学报* , **49** ( 1991 ) , 1056 ] .
- [ 6 ] H. Y. Chen *et al.* , *Acta Chemica Sinica* , **52** ( 1994 ) , 877 ( in Chinese ) 陈海鹰、邓景发、盛世善、陈恒荣、熊国兴, *化学学报* , **52** ( 1994 ) 877 ] .
- [ 7 ] C. R. Chen *et al.* , *Journal of Physical Chemistry* , **15** ( 1999 ) , 1119 ( in Chinese ) 陈昌荣、卞国柱、姜明、李忠瑞、韦世强, *物理化学学报* , **15** ( 1999 ) , 1119 ] .
- [ 8 ] C. R. Chen *et al.* , *Journal of Catalysis* , **20** ( 1999 ) 659 ( in Chinese ) 陈昌荣、卞国柱、姜明、万小红、李忠瑞、韦世强, *催化学报* , **20** ( 1999 ) 659 ] .
- [ 9 ] X. H. Wan , Bachelor dissertation of USTC , May , 1999 ( in Chinese ) 万小红, *中国科学技术大学学士学位论文* , 1999 年 5 月 ] .
- [ 10 ] D. E. Sayers , B. A. Bunker , *X-ray Absorption , Principles , Applications , Techniques of EXAFS , SEXAFS and XANES* , edited by D. C. Koningsberger , R. Prins ( John Wiley and Sons , Inc. , 1988 ) p. 211 .
- [ 11 ] M. De Crescenzi , A. Balzaratti , F. Comin , L. Inccoccia , S. Mobilio , N. Motta , *Solid State Commun.* , **37** ( 1981 ) 921 .
- [ 12 ] E. D. Crozier , *Physica* , **B208-209** ( 1995 ) 330 .
- [ 13 ] S. Q. Wei , L. W. Wu , X. Bai , C. Gao , W. H. Liu , *J. Phys. Condensed matter* , **9** ( 1997 ) 3521 ; *SPIE* , **2364** ( 1994 ) 53 .
- [ 14 ] P. Eisenberger , G. S. Brown , *Solid State Commun.* , **29** ( 1979 ) 481 .
- [ 15 ] J. J. Rehr , de Leon J. Mustre , S. I. Zabinsky , R. C. Albers , *J. Am. Chem. Soc.* , **113** ( 1991 ) 5135 .
- [ 16 ] J. J. Rehr , S. I. Zabinsky , R. C. Albers , *Phys. Rev. Lett.* , **69** ( 1992 ) 3397 .
- [ 17 ] J. Wong , H. H. Liebermann , *Phys. Rev.* , **B29** ( 1984 ) 651 .
- [ 18 ] S. L. Yin *et al.* , *Journal of Chemical Physics* , **8** ( 1995 ) , 152 ( in Chinese ) 殷士龙、韦世强、刘文汉、沈剑一、李智渝, *化学物理学报* , **8** ( 1995 ) , 152 ] .

# ANNEALED CRYSTALLIZATION OF ULTRAFINE Ni-P AND Ni-Ce-P AMORPHOUS ALLOYS STUDIED BY XAFS\*

SUN JIAN-WEI<sup>1,2)</sup> WANG XIAO-GUANG<sup>1)</sup> YAN WEN-SHENG<sup>1)</sup> XU FA-QIANG<sup>1)</sup>

LIU WEN-HAN<sup>1,2)</sup> CHEN CHANG-RONG<sup>1)</sup> WEI SHI-QIANG<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup>(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

<sup>2)</sup>(Department of Astronomy and Applied Physics, Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 7 February 2000; revised manuscript received 10 April 2000)

## ABSTRACT

XAFS technique has been used to quantitatively determine the local structure evolutions of ultrafine Ni-P and Ni-Ce-P amorphous alloys prepared by chemical reduction during the annealing process. Using an asymmetric atom distribution function model of convolution of a Gaussian function  $P_G$  and an exponential function  $P_E$  for XAFS data analysis, we obtained that the average bond length  $R_j$ , coordination  $N$ , thermal disorder factor  $\sigma_T$ , and static disorder factor  $\sigma_S$  for the Ni-Ni first neighbor shell are 0.271 nm, 10.0, 0.0060 nm and 0.028 nm in the Ni-P and 0.271 nm, 10.6, 0.0070 nm and 0.030 nm in the Ni-Ce-P initial samples, respectively. It indicates that the  $\sigma_S$  is rather large and about three times larger than that of  $\sigma_T$ . The Ni-P sample crystallized under the annealing temperature of 573 K, while the crystallizing temperature of Ni-Ce-P sample is about 100 K higher. The result suggests that the thermal stability of Ni-Ce-P sample is significantly increased by the addition of 2% Ce element. After being annealed at 773 K, both Ni-P and Ni-Ce-P samples are fully crystallized as metallic Ni and an amount of crystalline Ni<sub>3</sub>P. Furthermore, we have found that the static disorder  $\sigma_s$  of Ni-Ni coordination shell is 0.011 nm for the Ni-P and still larger for the Ni-Ce-P samples annealed at 773 K, despite their radial distribution functions around Ni atoms are similar to that of Ni foil. It implies that the Ni lattice obtained from the crystallized Ni-P and Ni-Ce-P amorphous alloys is significantly distorted by the interaction of P element.

**Keywords** : XAFS, Ni-P, Ni-Ce-P, amorphous alloy, local structure

**PACC** : 6110, 6146