

高压截获十次准晶相关晶体相 和纳米级超微粒

禹日成^a 许大鹏^a 苏文辉^{a,b,c}

(a. 吉林大学物理系固体物理教研室, 长春 130023)

(b. 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015)

(c. 中国高等科学技术中心(世界实验室),

凝聚态和辐射物理分中心, 北京8730信箱 100080)

摘要 对 $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Tb}_5$ 合金进行了静高压(7.0 GPa)熔态(1700℃)淬火(冷却速率 $10^{20}\text{C}/\text{s}$)处理, 首次观察到一个新十次准晶相关晶体相。该相属底心正交晶体, 晶胞参数为 $a=2.28\text{nm}$ 、 $b=1.60\text{nm}$ 、 $c=5.46\text{nm}$ 。通过高分辨像分析, 给出了它的二维点阵模型。同时在样品中发现了尺寸均匀的纳米级非晶超微粒形成, 超微粒为球形, 直径 $30\sim 40\text{nm}$ 。

关键词 准晶相关相 静高压 熔态淬火 AlCoNiTb 纳米超微粒

中图法分类号 O521.2 0792

1 引言

准晶相关晶体相(又称 Penrose-Tiling 相是近年来发现的一类新亚稳晶体相。实验研究表明^[1], 它与传统晶体结构的相同之处是在三维方向上具有平移周期性; 但这种平移周期性在一定程序上还受到准周期性的调制, 其部分衍射点同时显示旋转对称性, 从点阵结构看准晶相关晶体相与准晶态具有相同的结构亚单元。因此准晶相关晶体相作为准晶态——周期晶体之间的一类中间过渡相, 在认识准晶态的某些结构特征和准周期的畸变方式方面起着十分重要的作用。理论研究方面, 从准晶态的结构模型入手, 对可能存在的准晶相关晶体相的结构类型、晶胞大小进行了许多研究工作^[2]。但在实验方面, 目前只在几种能形成准晶的合金系统中, 发现了晶胞参数各不相同的十几个准晶相关晶体相(Penrose-Tiling 相)^[3,4], 所得判据还不足以揭示准晶-晶体结构之间的联系。因此, 截获新的准晶相关相, 研究其结构与准晶态的联系就具有十分重要的意义。

目前, 形成中间亚稳相的方法, 除传统的液态急冷方法外, 一些新方法正在逐步发展和完善。其中静高压熔态淬火方法, 利用压力阻止原子的长程扩散、促进物质冷凝的作用, 可以截获到一些新的结构相, 尤其是准晶态和准晶相关晶体相^[5]。在本文中我们使用该方法对 AlCoNiTb 合金进行了研究, 首次观察到与十次准晶关系十分密切的一个新准晶相关

• 本工作得到国家自然科学基金和中国科学院北京电子显微镜实验室的资助。

本文于1994年10月13日收到。

相,同时还发现纳米超微粒形成。

2 实验方法

将 Al、Co、Ni、Tb 纯金属按 $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Tb}_5$ 原子比称量后混合,然后在真空电弧炉中多次熔炼得到母合金。将此母合金研磨成粉后成型装入高压腔体进行高压熔态淬火。实验所用的静高压设备是环带式两面顶 4.9MN(500tf)压机和凹型两面顶 19.6MN(2000tf)压机两种,最高压力分别为 5.0GPa 和 10.0GPa。样品组装方法如文献[6]。高压熔态淬火过程为首先升压,待达到预定压力后保压升温到合金的熔点以上,使合金在一定压力下熔化;为使液相均匀,熔化时间保持在 5min 左右;最后进行淬火处理。淬火速率为 $10^2\text{ }^\circ\text{C/s}$ 。将得到的样品人工减薄到 30~50 μm ,然后再进行离子减薄,待出现薄区后,使用 Philips EM420 透射电镜进行电子衍射和高分辨像实验。

3 实验结果和分析

3.1 准晶相关晶体相的电子衍射谱

图 1 是在 7.0GPa 压力下淬火的样品中,观察到的一个选区电子衍射谱,图 1(a)、(b)、(c)分别为[010]、[100]、[001]衍射谱。从图中可看出,衍射点的强度是不均匀的,强点分布具有一定对称性。不考虑衍射强度的不均匀性,在图 1(a)、(b)、(c)中衍射点都是周期排列的。从衍射指标分析,[010]衍射谱[图 1(a)]中 $h+l$ 等于偶数的 hol 衍射点出现,衍射点呈有心矩形;在[100]衍射谱[图 1(b)]中,只有 l 等于偶数的 okl 衍射点出现;在[001]衍射谱[图 1(c)]中,只有 h 等于偶数的 hko 衍射点出现。这表明该选区是底心正交晶体相;由衍射照片的实验条件,可以算出该晶体相的晶胞参数为 $a=2.28\text{nm}$, $b=1.60\text{nm}$, $c=5.46\text{nm}$ 。

从图 1 中还可看出,强点分布具有一定的旋转对称性,近似满足十次准晶的对称性^[7]:图 1(a)中强点分布与十次准晶的十重轴衍射有对应关系,图 1(b)和(c)中强点分布与十次准晶相互垂直的异型二次轴衍射对应;对于十次准晶,从图 1(b)向图 1(c)每转 36° 能得到与图 1(b)相同的二次轴衍射谱,而在图 1(d)、(e)中,强点对称性与图 1(b)相同。从晶胞参数看, a 和 c 的数值与文献[2]的理论预言非常一致;而 $b=1.6\text{nm}$ 是 0.4nm 的整数倍,与十次准晶十次轴方向的周期满足同样规律。这些特征表明,该晶体相与十次准晶有密切联系,是由十次准晶演变过来的一个相关相。需要说明的是,在图 1(d)和(e)中,衍射点不完全呈周期排列,这是由于倒易层的倒易杆拉长而出现了高级劳厄斑点,不是结构本身产生的。

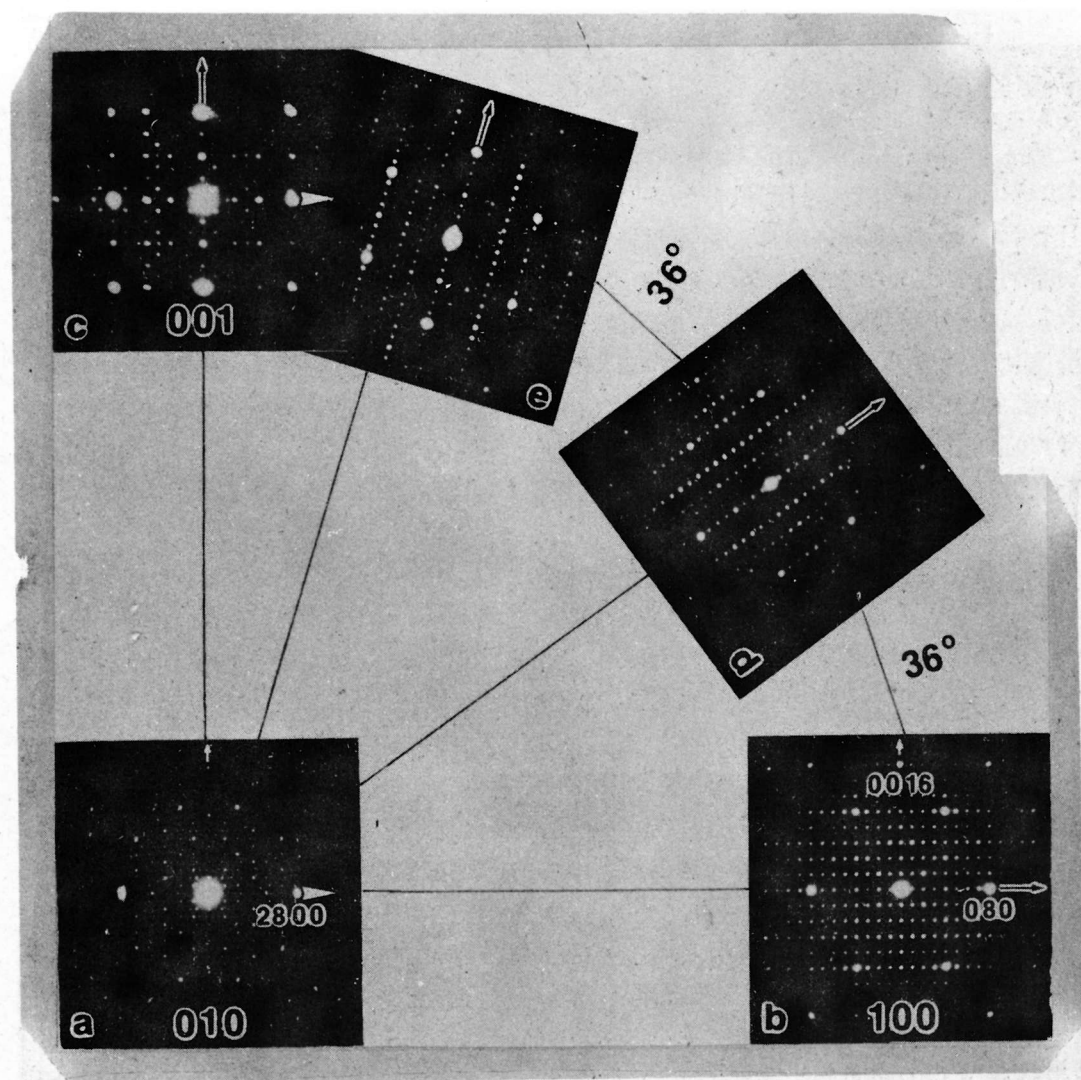


图1 相关晶体相的电子衍射谱

(a) $[010]$ 衍射谱, (b) $[100]$ 衍射谱, (c) $[001]$ 衍射谱

Fig. 1 Electron diffraction patterns (EDP's) of the approximant obtained under high pressure

(a) The $[010]$ EDP, (b) The $[100]$ EDP, (c) The $[001]$ EDP

3.2 相关晶体相的二维点阵模型

为了详细了解该相关相的点阵结构,进行了高分辨像观测。由于图1的选区较厚,无法拍摄高分辨像,因此在该选区附近选一薄区进行了观测,对应的 $[010]$ 衍射谱如图2右下角所示。与图1(a)相比,两图的衍射点排列非常相似,唯一的差别是图2中的衍射点在水平方向上不严格处在一条直线上,这说明图2对应的选区结构不完全是图1所示的周期结构,但已非常接近。由图2的高分辨像可以看出,该选区的点阵像基本上是由两个取

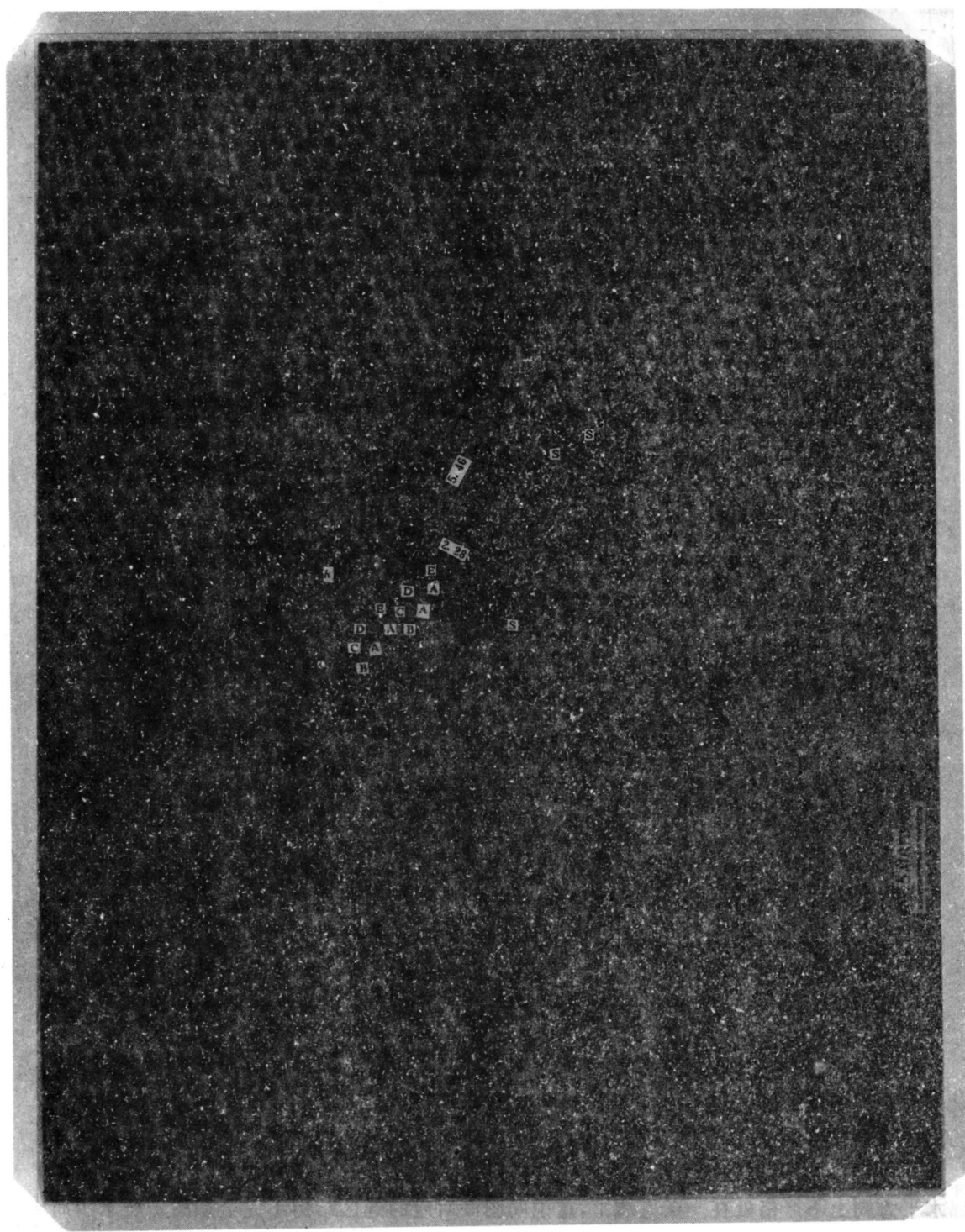


图2 选区电子衍射谱和高分辨像

Fig. 2 A selected-area electron diffraction pattern and its high resolution electron microscopy pattern

向不同的六边形(A和D)、两个取向不同的五边形(B和C)及一个菱形(E)拼块构成,但有些六边形和五边形有一定的畸变(如图2中S区);排列方式有一定程度的规律性,即由三个六边形(两个A和1个D)、两个五边形(1个B和1个C)加上1个菱形E构成一个单胞,在平面上周期排列(如图中框图所示);周期排列构成有心矩形,是底心正交晶体。计算其晶胞参数得 $a=2.28\text{nm}$ 、 $c=5.46\text{nm}$,这一数值与图1给出的结果完全一致。但由于存在一些畸变的六边形和五边形,且有些地方还存在着六边形和五边形的错排,因此周期排列不完整,这与图2右下角的衍射谱是一致的。由此提出图1对应的十次准晶相关晶体相的二维点阵模型图3(计算机模拟图):其单胞为大小和方向均与图2方框中的六边形、五边形和菱形完全相同的排列组合,在空间严格按周期排列,没有畸变的六边形和五边形,也没有错排。整个点阵构成底心正交晶体,晶胞参数 a 和 c 与图1和图2的数值相同。

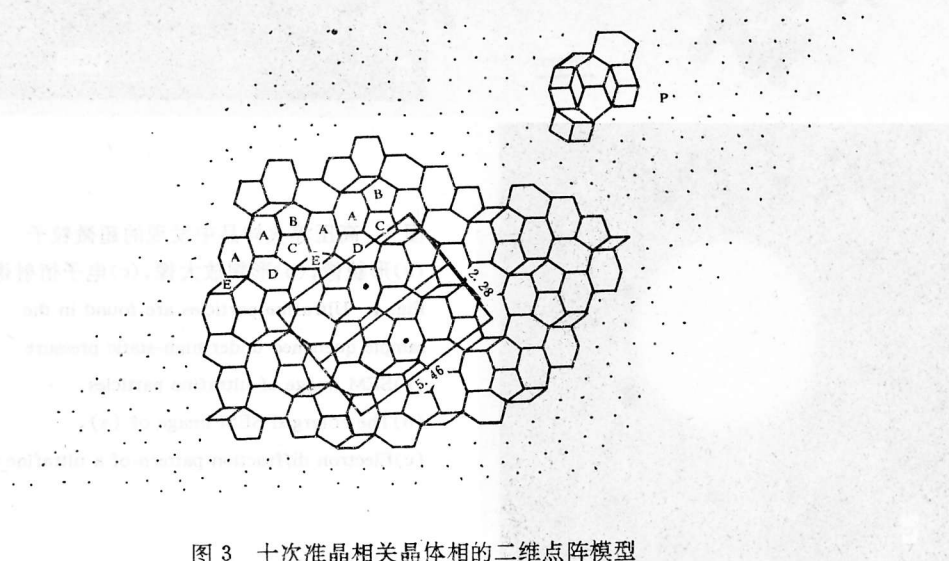


图3 十次准晶相关晶体相的二维点阵模型

Fig. 3 A two-dimensional lattice model of the approximant

这一点阵模型(图3)具有严格周期性,但没有明显的十次旋转对称性,因此还不完全与图1的衍射谱对应。考虑十次准晶的二维点阵模型是由胖菱形和瘦菱形二种拼块(Tile)组成^[8],如果将图3中某些六边形分解成两个胖菱形和一个瘦菱形(如图3中P区),则可得既具有平移周期性又有旋转对称性的点阵结构,这样图3的模拟高分辨像就与图1的电子衍射谱完全对应。

图1所示的十次准晶相关晶体相是首次被观察到的。与报道的其它相关相^[3,4]比较,该相关相还有一特征:其它相关相的 $[010]$ 衍射谱中,强点到中心斑点之间衍射点的数目都是Fibonacci序列的数或倍数,而本文观察到的相关相,中心斑点与强点(28 0 0)之间衍射点的数目是14,不是Fibonacci序列的数或倍数。

3.3 纳米超微粒的高压形成

使用静高压熔态淬火方法研究 $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Tb}_5$ 合金,除截获到一个新的十次准晶相关相,同时还观察到纳米级合金颗粒形成。图4是在淬火样品中观察到的一些合金颗粒的形貌像和电子衍射像。从图中可看出,颗粒合金都是球形的,大小基本相同,非常均匀,直

径在 30~40nm 之间;衍射谱显示出典型的非晶衍射环,表明颗粒内部原子排列只有短程序。

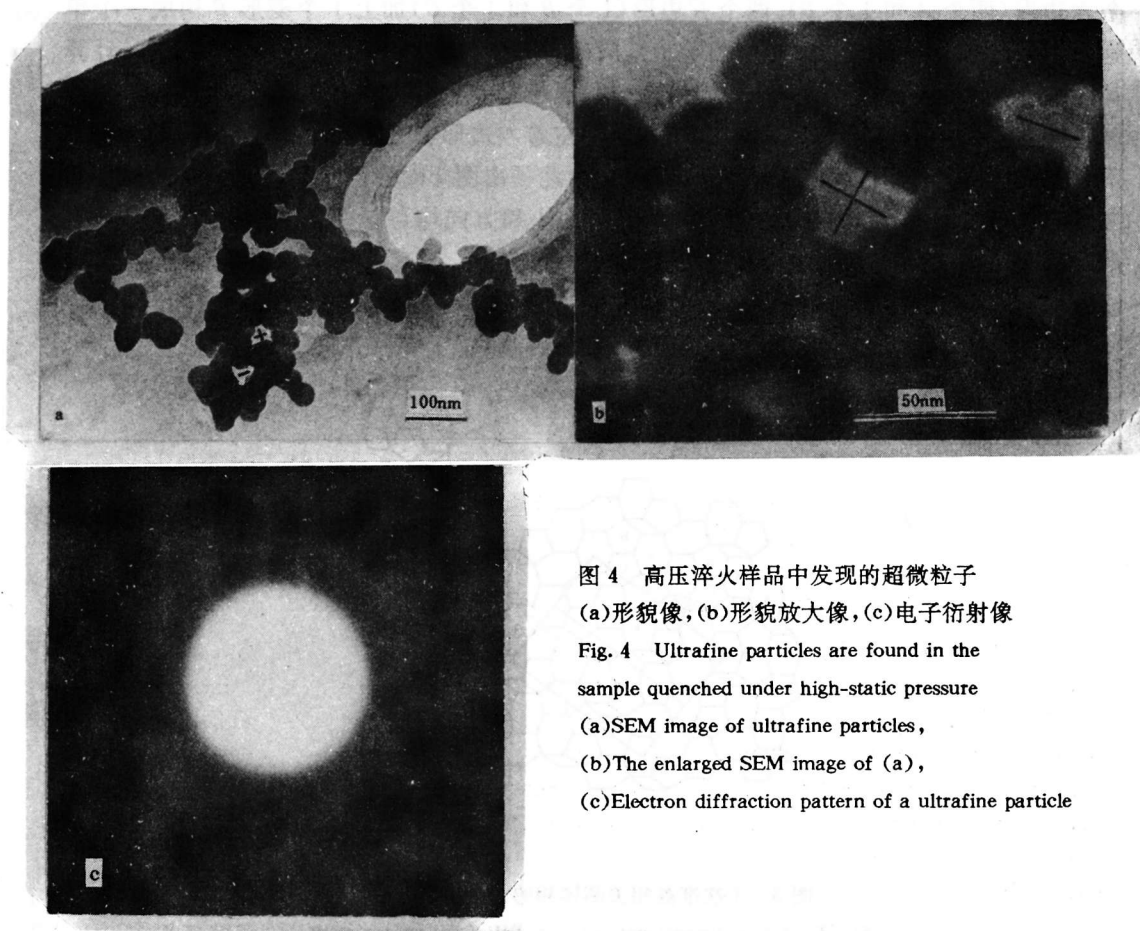


图 4 高压淬火样品中发现的超微粒子
(a)形貌像,(b)形貌放大像,(c)电子衍射像

Fig. 4 Ultrafine particles are found in the sample quenched under high-static pressure
(a)SEM image of ultrafine particles,
(b)The enlarged SEM image of (a),
(c)Electron diffraction pattern of a ultrafine particle

4 结 论

我们使用静高压熔态淬火方法,在 $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Tb}_5$ 合金中截获到一个新的十次准晶相关晶体相,同时观察到纳米级超微粒形成。这表明该方法在截获中间过渡相和发现新结构方面具有非常大的优势。高压的作用^[6]主要表现在缩短原子间距离、改变原子间相互作用和抑制原子扩散。在高压熔态淬火过程中,这些作用从下述方面促进中间过渡相和新结构形成:(1)从液-固相变时体积发生变化看,原子间距离缩短等效于物质冷凝,即高压提高了冷却速率。(2)抑制原子扩散可以使液相的分子簇结构在淬火后易于保留下来。(3)原子间相互作用力的改变有利于形成新结构。因此高压熔态淬火方法的优点在于 ① 冷却速率降低但效果不变。② 低冷却速率易于控制和调解而高压同样可以调解,因此可以人为改变液-固转变过程获得不同的中间过渡相。这对于了解物质结构的转化规律、发现新结构都有重要意义。

本文得到郭可信先生、张哲教授和李兴中同志的支持和帮助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Edagawa K, Suzuki K, Ichihara M, Takeuchi S. *Phil Mag B*, 1991, 64: 629
- 2 Zhang H, Kuo K H. *Phys Rev B*, 1990, 42(14): 8907
- 3 Daulton T L, Kelton K F. *Phil Mag Lett*, 1991, 63: 257
- 4 Dong C, Dubois J M, Kang S S, et al. *Phil Mag B*, 1992, 65: 107
- 5 苏文辉, 许大鹏. 吉林大学自然科学学报, 1992, 特刊: 170
- 6 楚树成, 许大鹏, 苏文辉, 等. 高压物理学报, 1990, 4(2): 137
- 7 Bendersky L. *Phys Rev Lett*, 1985, 55: 146
- 8 Elser V, Henley C L. *Phys Rev Lett*, 1985, 55: 2883

A NEW APPROXIMANT OF THE DECAGONAL QUASICRYSTAL AND ULTRAFINE PARTICLES INTERCEPTED AND CAPTURED UNDER HIGH STATIC PRESSURE

Yu Richeng^a, Xu Dapeng^a, Su Wenhui^{a,b,c}

(a. Department of Physics, Jilin University, Changchun 130023)

(b. International Centre for Materials Physics, Academia Sinica, Shenyang 110015)

(c. Centre for Condensed and Radiation Physics, CCAST(World Lab.) P. O. Box 8730, Beijing 100080)

ABSTRACT In this paper, we reported a new approximant of $\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Tb}_{15}$ decagonal quasicrystal obtained by quenching from melting state (1700°C) under high static pressure (7.0 GPa) for the first time. The approximant is a B-type orthorhombic crystalline phase and its lattice parameters are $a=2.28\text{nm}$, $b=1.6\text{nm}$, $c=5.46\text{nm}$. A two-dimensional lattice model of the approximant is supposed by means of the high-resolution electron microscopy pattern. Besides, many ultrafine particles are found in this sample. They are spherical and their sizes are 30~40nm.

KEY WORDS crystalline approximant, high-static pressure, quench from fusion state, Al-CoNiTb , ultrafine particles.