



Doctoral Thesis

Local atomic arrangements in Ni-Pt the bulk and near-surface regimes

Author(s):

Engelke, Markus Jürgen

Publication Date:

2010

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006186179> →

Rights / License:

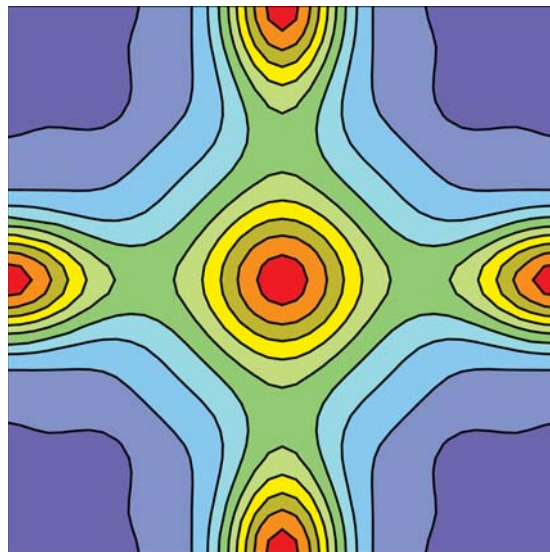
[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr.: 19104

Local atomic arrangements in Ni-Pt: The bulk and near-surface regimes

Markus Jürgen Engelke



Diss. ETH Nr.: 19104

**Local atomic arrangements
in Ni-Pt:
The bulk and near-surface regimes**

A B H A N D L U N G
zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN

der

**ETH Zürich
(Dr. sc. ETH Zürich)**

vorgelegt von

Markus Jürgen Engelke

Dipl.-Phys., Universität Konstanz
geboren am 3. November, 1977
in Villingen im Schwarzwald, Deutschland

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. B. Schönfeld, examiner
Prof. Dr. J. F. Löffler, co-examiner
Prof. Dr. J. F. van der Veen, co-examiner

2010

Summary

Diffuse x-ray scattering from the bulk and the near-surface regions were taken from Ni-Pt alloys in solid solution to provide basic information on the Ni-Pt phase diagram, and to bridge the gap in information between the bulk and the surface/near-surface microstructure.

A study on the bulk microstructure of Pt-rich Ni-Pt was performed on a Ni-87.8(3) at.% Pt single crystal to provide experimental evidence on a new intermetallic phase, NiPt₇, suggested to exist below 371 K. The order-disorder transition temperature is too low for the ordered structure to be realized experimentally due to sluggish ordering kinetics at low temperatures. Instead, bulk diffuse x-ray scattering was recorded for the Ni-87.8 at.% Pt sample being in solid solution. For that, the sample was aged at 603 K for 165 h and subsequently quenched to room temperature. This state is representative for thermal equilibrium as was checked by electrical resistivity measurements. Warren-Cowley short-range order parameters and static atomic displacements were determined. Short-range order scattering revealed diffuse maxima of about 2.5 Laue units (L.u.) at 100-type of positions and an intensity of 0.6 L.u. towards the origin, indicating local order. Effective pair interaction parameters were determined using the inverse Monte-Carlo method and the Krivoglaz-Clapp-Moss high-temperature approximation including the γ -expansion method, which were used to calculate the ordering energy of Ni-87.8 at.% Pt. Subsequent Monte-Carlo simulations could not support NiPt₇ that was found to decompose into NiPt₃ with L1₂ structure within a Pt-rich matrix below 435(20) K. Thus, no experimental evidence could be provided for the existence of NiPt₇, but NiPt₃ with an order-disorder transition temperature of 625(15) K was identified as a possible ground state structure of Ni-Pt.

Since the NiPt₃ phase is not experimentally recognized yet, a Ni-75.2(3) at.% Pt single crystal was studied to provide experimental support; integrated intensities were taken at superstructure positions and the corresponding fundamental reflections to estimate the degree of long-range order in Ni-75.2 at.% Pt after different aging times at 613 K. In order to support ordering kinetics at this temperature by means of a surplus of vacancies, the sample was annealed at 1123 K for one hour and quenched in sand prior to the aging process. A long-range order parameter η of 0.43(4) was estimated after 250 h of aging. Thus, the NiPt₃ phase could be verified experimentally and should be included in future Ni-Pt phase diagrams.

A study on the near-surface microstructure was performed on Ni-23.2(3) at.% Pt with a (110) surface at 923 K using diffuse x-ray scattering under grazing

incidence. In addition to in-plane scattering, out-of-plane scattering was recorded. Short-range order scattering revealed maxima of about 4 L.u. at 100-type of positions and a decrease in intensity to <0.5 L.u. towards the origin, indicating local order. The contour lines of equal intensity around the diffuse maxima at 100 positions show a disc-like shape, a feature indicating local elements of antiphase regions. The effective pair interaction parameters reveal a dominant nearest-neighbor term, being larger than the one found for Ni-87.8 at.% Pt.

The near-surface diffraction data from Ni-23.2 at.% Pt(110) were also evaluated in terms of a tetragonal site occupation which approximates the near-surface region due to the occurrence of a segregation profile and interplanar relaxation effects. For simplification, the neighbors were grouped in three categories; with distance vectors closest to and farthest away from the surface normal, and in-between. Short-range order parameters hardly resolved the segregation profile, whereas nearest-neighbor effective atomic displacements gave indications for interplanar relaxation along the direction of the surface normal.

To supply comparable bulk data, a Ni-25.6(3) at.% Pt single crystal, aged at 923 K and quenched into ice brine, was measured by diffuse x-ray scattering; short-range order scattering was found to be practically identical to the one from the near-surface region. Again, a dominant nearest-neighbor term of the effective pair interaction parameters was found which indicates that this is not a feature of the near-surface microstructure but, as compared to Ni-87.8(3) at.% Pt, reflects the difference in composition. Effective static atomic displacements generally gave smaller moduli than in the near-surface region, being most pronounced for nearest neighbors.

Grazing incidence diffraction was also taken from Ni-25.6(3) at.% Pt(111) at 853 K. However, diffuse scattering in this case showed diffuse maxima of >10 L.u. due to the temperature being close to the order-disorder transition temperature of Ni₃Pt. In addition, the evaluation suffered from an incoherent background of fluorescence scattering which was recorded unintentionally. Nevertheless, the data can be evaluated as will be treated in an appendix; effective static atomic displacements close to those in the bulk were found which is expected since interplanar relaxation is weak for the close-packed (111) planes.

Zusammenfassung

Mittels der Methode der diffusen Röntgenstreuung wurden atomare Anordnungen in Ni-Pt-Legierungen im Volumen und im oberflächennahen Bereich untersucht, um grundlegende Informationen über das Ni-Pt-Phasendiagramm zu erhalten, und um die Informationslücke zwischen Volumen und der Oberfläche, d.h. im Übergangsbereich, zu schließen.

Auf der Suche nach experimenteller Bestätigung einer vorgeschlagenen neuen intermetallischen Volumenphase auf der Pt-reichen Seite des Ni-Pt-Phasendiagramms, NiPt_7 mit einer Ordnungs-Unordnungs-Übergangstemperatur von 371 K, wurde ein Einkristall mit Ni-87.8(3) at.% Pt untersucht. Da bei niedrigen Temperaturen die Ordnungskinetik zu träge ist, kann eine ferngeordnete Struktur wie NiPt_7 praktisch nicht eingestellt werden. Stattdessen wurde die diffuse Röntgenstreuung im Volumen von der Ni-87.8 at.% Pt-Probe in fester Lösung aufgenommen, deren Zustand zuvor durch Auslagern bei 603 K für 165 Stunden und anschließendem Abschrecken auf Zimmertemperatur eingestellt worden war. Die Parameter dieser Wärmebehandlung wurden mittels elektrischer Widerstandsmessungen gefunden. Aus der diffusen Streuung konnten Warren-Cowley-Nahordnungsparameter und statische atomare Verschiebungen bestimmt werden. Die Nahordnungsstreuung mit diffusen Maxima an 100-Positionen von 2.5 Laue-Einheiten (L.u.), und einem Abfall zum Ursprung zu 0.6 L.u., deuten Nahordnung an. Effektive Paarwechselwirkungsparameter zur Berechnung der Ordnungsenergie für Ni-87.8 at.% Pt wurden mittels der inversen Monte-Carlo-Methode und der Hochtemperaturnäherung nach Krivoglaz-Clapp-Moss, einschließlich der γ -Entwicklungsmethode, bestimmt. Anschließende Monte-Carlo-Simulationen konnten die Stabilität der NiPt_7 -Phase nicht bestätigen. Stattdessen ergaben sie eine Entmischung in NiPt_3 -Gebiete mit $L1_2$ -Struktur in einer Pt-reichen Matrix unterhalb einer Temperatur von 435(20) K.

Da NiPt_3 experimentell noch nicht bestätigt ist, wurde ein Einkristall mit Ni-75.2(3) at.% Pt untersucht. Dabei wurden integrierte Intensitäten an Überstruktur- und entsprechenden Fundamentalpositionen gemessen, um den Grad der Fernordnung in Ni-75.2 at.% Pt nach verschiedenen Auslagerungszeiten bei 613 K abzuschätzen. Die dafür notwendige Ordnungskinetik wurde durch einen Überschuss an Leerstellen unterstützt, die der Probe durch ein anfängliches, einmaliges Aufheizen auf 1123 K für eine Stunde und anschließendem Abschrecken in Sand zugeführt wurden. Nach schrittweisem Auslagern bis maximal 250 Stunden wurde so ein Fernordnungsparameter von $\eta = 0.43(4)$ gefunden. Da die diesen Parameter bestimmende Fernordnung der $L1_2$ -Struktur von NiPt_3 zugeordnet werden

konnte, wurde die Pt-reiche intermetallische Phase NiPt_3 unterhalb 625(15) K somit erfolgreich experimentell nachgewiesen, und sie sollte in zukünftige Ni-Pt-Phasendiagramme aufgenommen werden.

Die Untersuchung der oberflächennahen Mikrostruktur wurde mittels der diffusen Röntgenstreuung unter streifendem Einfall an einem Ni-23.2(3) at.% Pt-Einkristall mit einer (110)-Oberfläche bei 923 K durchgeführt. Die Streuung in der Ebene (“in-plane”) wurde durch Messungen von “out-of-plane”-Streuung ergänzt. Die erhaltene Nahordnungsstreuung ergab diffuse Maxima an 100-Positionen von 4 L.u., und einen Abfall zum Ursprung zu 0.6 L.u., entsprechend einer nahgeordneten atomaren Anordnung. Die Höhenlinien gleicher Intensität um die diffusen Maxima an den 100-Positionen zeigen eine scheibchenförmige Gestalt, was als Anzeichen von Regionen mit Antiphasengrenzen gedeutet wird. Effektive Paarwechselwirkungsparameter ergaben einen dominanten Term für nächste Nachbarn, größer, als derjenige für Ni-87.8 at.% Pt.

Die Messung der Streuung an den oberflächennahen Schichten in Ni-23.2 at.% Pt(110) wurde zusätzlich auf Basis einer tetragonalen Platzbesetzung ausgewertet, die wegen des Auftretens von Segregationsprofilen und interplanarer Relaxation eine gute Näherung der oberflächennahen Mikrostruktur darstellt. Zur Vereinfachung wurden die Nachbarn dazu in drei Kategorien unterteilt: mit Abstandsvektoren, die der Oberflächennormalen am nächsten liegen bzw. am weitesten von ihr entfernt sind, und diejenigen, die dazwischen liegen. Damit konnte zwar das Segregationsprofil nicht erkannt werden, die den nächsten Nachbarn entsprechenden effektiven atomaren Verschiebungen dagegen zeigen Anzeichen für interplanare Relaxation.

Um der Messung an den oberflächennahen Schichten Volumendaten gegenüber stellen zu können, wurde auch die diffuse Streuung im Volumen eines Ni-25.6(3) at.% Pt-Einkristalls gemessen. Dieser wurde dazu bei 923 K ausgelagert und in salzigem Eiswasser auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Die gefundene Nahordnungsstreuung ist mit derjenigen von der oberflächennahen Region praktisch identisch. Auch wurde unter den effektiven Paarwechselwirkungsparametern wieder ein dominanter Term für nächste Nachbarn gefunden, größer im Betrag als derjenige für Ni-87.8 at.% Pt, woraus sich schließen lässt, dass dies keine Besonderheit der oberflächennahen Mikrostruktur ist, sondern vielmehr den Unterschied in der Zusammensetzung widerspiegelt. Effektive statische atomare Verschiebungen ergaben generell kleinere Beträge, als diejenigen der oberflächennahen Schichten. Am deutlichsten trat dies für die am nächsten liegenden Nachbarn auf.

Die Methode der Streuung unter streifendem Einfall zur Untersuchung der oberflächennahen Mikrostruktur wurde auch auf eine Ni-25.6(3) at.% Pt-Probe mit (111)-Oberfläche, bei 853 K, angewandt. Bei dieser Messung ergab die Nahordnungsstreuung jedoch Maxima mit über 10 L.u., aufgrund einer Messtemperatur nahe derjenigen des Ordnungs-Unordnungsübergangs. Zusätzlich musste in der Auswertung inkohärente Fluoreszenzstreuung berücksichtigt werden, die

unbeabsichtigt mitgemessen worden war. Dass diese Messung dennoch ausgewertet und interpretiert werden kann, wird im Anhang dieser Arbeit behandelt. Es wurden effektive statische atomare Verschiebungen gefunden, die denen im Volumen sehr ähnlich sind, was für die dicht gepackten (111)-Ebenen zu erwarten ist.