

激光辐照非晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 微量晶化的穆斯堡尔谱研究*

陈岁元 刘常升 傅贵勤 任晓彧 才庆魁

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

(2002 年 12 月 24 日收到, 2003 年 2 月 10 日收到修改稿)

在激光功率为 40—160 W、扫描速度为 10 mm/s、激光光斑为 20 mm 照射条件下, 用 CO_2 激光辐照非晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 产生微量晶化. 利用透射穆斯堡尔谱(TMS)技术分析了原始态和晶化后样品的超精细结构. 确定了穆斯堡尔谱的基本参数——化学位移(IS)、四极分裂(QS)、内磁场(H_{hf})随激光功率变化的规律. 分析表明, CO_2 激光处理后的 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶微量晶化提高了非晶相平均超精细磁场强度. 微量晶化相是 Fe-Si 以 DO_3 结构存在, 其谱线面积占 2%—3.4%. Fe-Si 相中 Fe 原子 $3d^6$ 壳层上的 1 个电子跳到 Si 原子 $3p^2$ 壳层上形成了稳定电子组态.

关键词: 激光辐照, 微量晶化, 非晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, 穆斯堡尔谱

PACC: 4262A, 7550K, 3340

1. 引言

$\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶可通过退火、激光、电脉冲和激波等方法实现少量纳米晶化从而改善其综合软磁性能^[1-3]. 由于激光具有加热速度快、冷却速度快、热交换方式上的独特性, 这种方法已引起了人们的注意^[4, 5]. 非晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 经过激光辐照后产生微量晶化相的结构和数量对其磁性能具有决定性作用, 所以, 有必要研究晶化相的形成、组织和微观精细结构与激光工艺之间的关系, 从而为激光这一新的易实现连续工业化生产的非晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 晶化的方法获得有价值的研究成果. 由于是微量晶化, 晶化相仅占几个百分点, 选择穆斯堡尔谱技术研究是最有效的方法之一^[5]. 可利用穆斯堡尔效应探测由于共振原子核附近的物理化学环境变化而引起的共振 γ 射线能量的细微变化, 来研究 CO_2 连续激光诱导非晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 微量晶化的超精细结构. 由于非晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 因激光作用 Fe 的组态会发生复杂变化, 因此, 对 Fe 相及 Fe 元素周围环境变化敏感的穆斯堡尔谱可以揭

示微量晶化的相组成、内磁场、电子结构和磁矩等变化的重要微观信息.

2. 研究方法

2.1. 样品

实验样品用单辊快淬法制备 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶带合金, 宽为 20 mm, 厚为 30 μm . 截取 6 cm 长度的 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶带共 7 段, 分别平放在 CO_2 激光器的样品台上, 调整激光光斑直径为 20 mm, 实验时激光功率从 40 W 依次递进至 160 W (数据如表 1 所示). 样品台以垂直于激光光斑移动.

表 1 试样处理条件

试样 No.	1	2	3	4	5	6	7
激光功率/W	40	60	80	100	120	140	160
光斑直径/mm	20	20	20	20	20	20	20
扫描速度/(mm/s)	10	10	10	10	10	10	10

* 国家自然科学基金(批准号: 59972004)和教育部跨世纪人才基金资助的课题.

2.2. 穆斯堡尔谱研究

穆斯堡尔谱学分析的原理主要是基于穆斯堡尔效应. 非晶的穆斯堡尔谱实际上是多个亚谱的叠加, 每套亚谱均反映一种 Fe 原子的组态^[6]. 穆斯堡尔谱技术, 主要是通过 3 个重要参数研究材料的微观结构: 1) 化学位移 IS, 主要取决于核位置处的电子电荷密度, 这与穆斯堡尔原子核周围的电子配置情况有关. 因此, 由同质异能移的测量分析可得到化学键性质、价态与配位基的重要信息. 2) 电四极矩 QS, 很多原子核的电荷分布是偏离球对称的, 对于不同的激发态, 偏离程度也不同. 表征这种偏离情况的参数定义为电四极矩. 当原子核周围的电荷呈非对称分布时, 在核处就会存在电场梯度. 通过对电四极分裂的分析, 可研究形变、杂质和缺陷的影响、配位场、极化、结构等涉及共振原子核所在处电荷分布局部对称性的课题. 3) 超精细磁场 Hhf. 在原子核处常常存在磁场 H . 超精细磁场主要由原子本身未满壳层产生的磁矩所决定. 通过对超精细磁场的测量, 可以确定物质的相或定出每个相中原子和电子的组态. 同时, 谱线的面积 Area 百分比代表着对应相的相对含量, 精度在千分之几. 是定性和定量研究微量相的有效手段.

2.3. 穆斯堡尔谱测量与解谱方法

实验采用由微机控制的 FH-1918 透射穆斯堡尔谱 (TMS) 仪测量试样的穆斯堡尔谱. 其 γ 射线源为 Pd 基 ^{57}Co , $2I_n = 0.194$, 室温下无反冲分数 $f = 0.66$. 谱计数范围为 $(0.73-0.74) \times 10^6$. 实验数据由 Msu8 程序拟合, 拟合精度 $\chi^2/\text{道}$ 趋近于 1.0. 穆斯堡尔谱参数相对于标准 $\alpha\text{-Fe}$ 数值. 在拟谱的过程中, 设定数套非晶亚谱和一套晶化亚谱, 用非晶态和晶

态混合解谱程序拟谱, 计算出各亚谱相的超精细参数 IS, QS, Hhf 和 Area 值, 并拟合出各相亚谱对应的面积百分比. 限定 $A_1 = A_6$, $A_2 = A_5$, $A_3 = A_4$ (A_i 为第 i 峰的面积).

3. 实验结果与讨论

3.1. 激光作用对穆斯堡尔谱及参数的影响

室温下原始非晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 试样和分别在不同激光功率和扫描速度条件下处理后的非晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 部分试样的穆斯堡尔谱如图 1 (a)~(d) 所示. 总谱由 5 套非晶亚谱和一套晶化亚谱拟合, 由图可见, 处理后的穆斯堡尔谱图发生了一些微小变化. 总谱是非晶态展宽六指峰谱型, 1, 6 峰, 2, 5 峰, 3, 4 峰强度不对称. 图中, B 线为实验谱, C 线为拟合谱, D, E, F, G, H, I 线为亚谱. 除 a 原始态非晶图外, 其他图的最后一条亚谱线 (I) 代表各自试样晶化亚谱线. 一条亚谱线代表 Fe 的一种不同相结构.

经计算机拟合得到了各试样的穆斯堡尔谱超精细参数和相组成, 表 2 为原始态试样的穆斯堡尔谱拟合结果, 表 3 为激光功率为 160 W/10 mm/s 试样的穆斯堡尔谱拟合结果 (其余试样的详细穆斯堡尔谱拟合结果略). 表 4 为各试样的穆斯堡尔谱的非晶亚谱和晶化亚谱超精细参数结果. 根据亚谱线的变化, 结合表 2 至表 4 的结果, 5 个非晶亚谱反映出 Fe 原子周围的原子环境不同, 占绝对量; 晶化亚谱线代表 Fe 的一种晶相结构, 在激光光子作用下, Fe 原子与其他原子扩散结合形成了晶相, 其谱线面积仅占 2%—4%, 证明在较低激光功率条件下, 非晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 发生了微量晶化.

表 2 原始态试样的穆斯堡尔谱拟合结果

穆斯堡尔谱	IS/ (mm/s)	QS/ (mm/s)	Hhf/ (79.6kA/m)	HWH/ (mm/s)	谱线面积/ %	相组成
1	0.23	-0.15	264	1.65	18.9	非晶态相
2	0.08	-0.03	239	1.88	35.9	非晶态相
3	0.15	0.50	183	0.85	13.1	非晶态相
4	0.20	-0.05	204	1.59	19.1	非晶态相
5	-0.26	-0.64	163	0.88	10.4	非晶态相
6	0.45	0.72	114	0.64	3.5	非晶态相

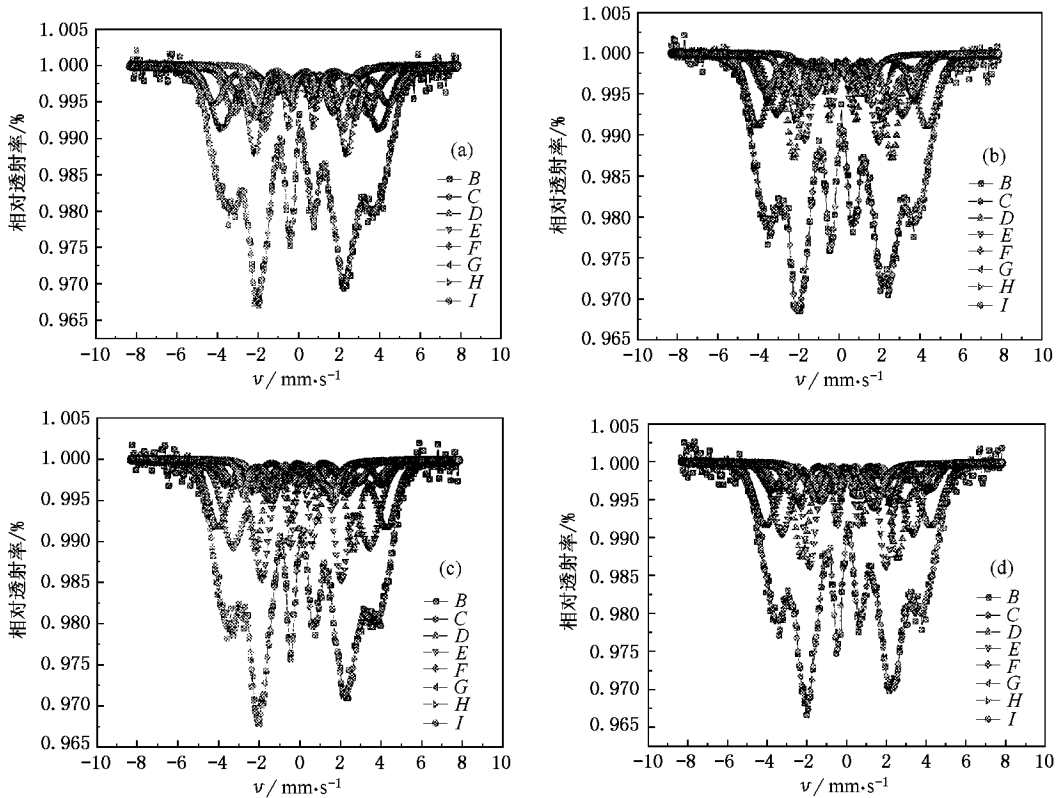


图 1 不同激光功率条件处理样品的穆斯堡尔谱图 ((a)为原始态 (b)为 40 W/10 mm/s (c)为 100 W/10 mm/s (d)为 160 W/10 mm/s)

表 3 激光功率为 160 W、速度为 10 mm/s 试样的穆斯堡尔谱拟合结果

穆斯堡尔谱	IS/ (mm/s)	QS/ (mm/s)	Hhf/ (79.6kA/m)	HWH/ (mm/s)	谱线面积/%	相组成
1	0.18	-0.01	273	1.42	24.0	非晶态相
2	0.10	-0.15	189	1.42	15.2	非晶态相
3	0.37	-0.04	232	0.61	11.5	非晶态相
4	0.66	1.44	151	0.65	7.2	非晶态相
5	0.02	-0.07	225	1.02	38.8	非晶态相
6	-0.26	-0.64	138	0.02	3.4	Fe-Si

表 4 非晶和晶化相的穆斯堡尔谱超精细参数结果

试验条件(W/(mm/s))	非晶态	40/10	60/10	80/10	100/10	120/10	140/10	160/10
非晶相平均 Hhf(79.6kA/m)	194	211	215	216	213	221	212	214
晶化相 IS(mm/s)		-0.33	-0.44	-0.44	-0.31	-0.44	-0.37	-0.26
晶化相 QS(mm/s)		-0.72	-0.42	-0.50	-0.50	-0.89	-0.67	-0.64
晶化相 Hhf(79.6kA/m)		132	141	142	139	132	147	139
晶化相谱线面积 Area/ %		2.3	2.2	2.2	2.3	2.6	3.1	3.4

3.2. 非晶 Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ 微量晶化穆斯堡尔谱的 R₂₁ 与 Hhf 变化

图2为不同激光功率处理试样后的穆斯堡尔谱

中第 5 峰与第 6 峰强度比 R₂₁ 的变化曲线. 其变化曲线反应出非晶带经激光幅照后磁矩排列方向发生了变化. 随着激光功率的增加, R₂₁ 的变化趋势是减小的(如图 2) 到激光功率大于 120W 时, R₂₁ 的

变化趋势是增大的,这表明经激光处理后发生了磁矩重排,由于 R_{21} 的数值大于 $2/3$,则试样原子磁矩在面内取向占优^[7,8]. 因 R_{21} 的数值变化(0.96—1.08)幅度很小, R_{21} 的减小趋势,仅表明非晶相中的铁原子磁矩由制备态的面内各向异性占优逐步转变为面外各向异性占优的一种微观趋势; R_{21} 的增大趋势,反之.这与激光作用导致试样表面产生不同应力状态相关,如果导致试样表层下内部非晶是压应力状态,会使非晶原子磁矩方向在很大程度上趋向于薄带的法线方向,如果是拉压力,则反之.

图 3 反映了非晶组分的平均超精细磁场和晶化相的超精细磁场随激光功率变化的情况,经过 CO_2 激光处理后,非晶相的平均超精细磁场均大于原非晶带的数值($194 \times 79.6 \text{ kA/m}$). 因增加幅度较少,表明激光处理对所研究的 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 样品的超精细磁场值并没有显著影响,这表示在所采用的辐射参数范围内没有发生大部分晶化.

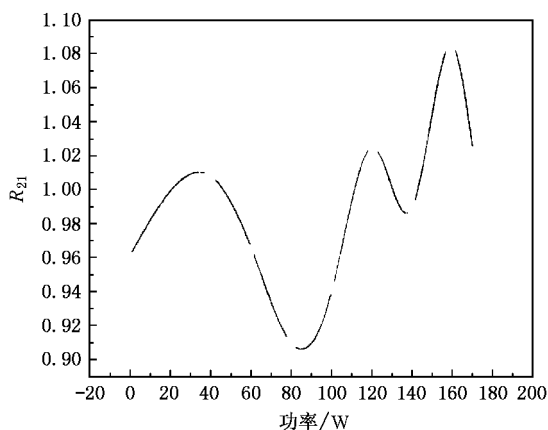


图 2 R_{21} 与激光功率变化关系

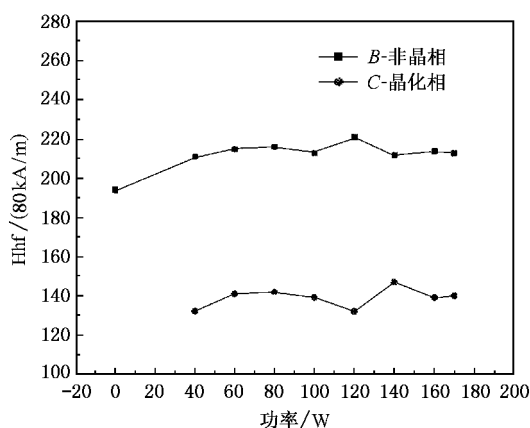


图 3 Hhf 与激光功率变化关系

Hhf 的增大,证明了微量晶化(2%—3.4%)可改善非晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 的磁性. 因为激光的作用,非晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 在结构弛豫过程中出现了长程有序现象,合金的晶化过程是一个典型的形核和长大的过程,Fe, Si 形成富集区,晶胚长大成为 Fe-Si 晶粒. 与此同时, Nb, B 等元素扩散至晶界非晶相^[9]. 由于 Nb, B 原子间存在择优相互原则,有可能形成较为稳定的原子集团,这种原子集团不易扩散,抑制了 Fe, Si 晶化相界移动,造成 Fe 的配位数的变化以及 Fe 原子间距离的变化导致超精细磁场的增加.

3.3. 微量晶化相的结构与超精细参数 IS, QS 和 Area

图 4 是晶化相同质异能移 IS 和 QS 随激光处理功率的变化曲线. 激光功率在 40—80 W 范围, IS, QS 变化趋势相反,当激光功率大于 80 W 时,其变化趋势相似. 这与激光处理后,非晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 中晶化相 Fe 原子周围环境的变化紧密相关. 图 5 为晶化相亚谱面积随激光功率的变化关系,随着激光功率的增大到 80 W 时,亚谱面积呈现增大趋势,由 2.2% 增大到 3.4%,说明仅发生了微量晶化.

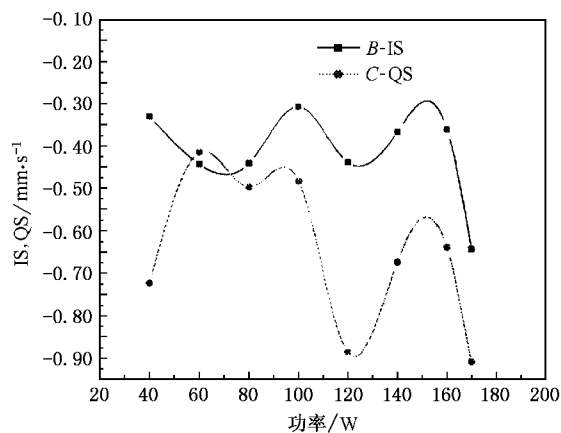


图 4 晶化相 IS, QS 随激光功率的变化关系

微量晶化相结构可根据 Hhf, IS 和 QS 来分析. 由穆斯堡尔谱解谱(表 2)结果,激光处理后的 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 试样晶化相的同质异能移 IS, QS 均为负值, Hhf 随激光功率 40—160 W 变化其平均值为 $139 \times 79.6 \text{ kA/m}$, 表现为弱磁性,当 Fe 原子周围化学环境不同时,对应的超精细磁场值(Hhf)也不相同. 而且,特定的化学环境对应特定的 Hhf,可推断晶化相为 Fe-Si 以 DO_3 结构存在^[10]. 在 DO_3 结构

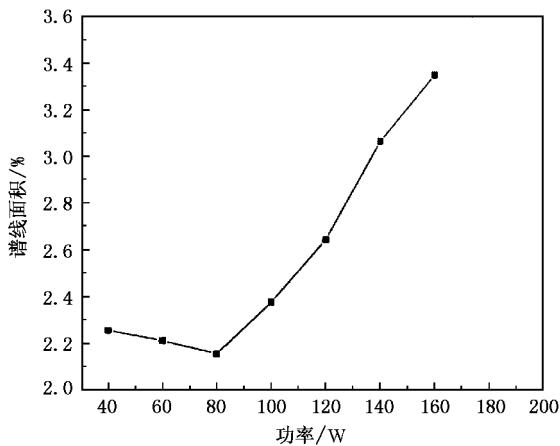


图5 晶化相谱面积随激光功率的变化关系

中,硅原子占据中心位置,而铁原子既可置于角位置(A位置),也可置于中心位置(D位置)^[11]。

IS的变化反映着核外电子密度 $\rho_e |\psi(0)|^2$ 的变化,电子密度与IS之间存在着如下数学关系:

$$-IS_{\text{实验}} = A[\rho_e |\psi(0)|_{\text{试样}}^2 - \rho_e |\psi(0)|_{\alpha\text{-Fe}}^2],$$

式中A为常量.实验结果晶化相Fe-Si的IS值为负,说明电子密度 $\rho_e |\psi(0)|_{\text{试样}}^2$ 大于 $\rho_e |\psi(0)|_{\alpha\text{-Fe}}^2$,这证明了由于激光辐照生成Fe-Si晶而增加了Fe原子核外的电子密度.核外有限的电子密度主要是来源于s电子,因为只有s电子具有贯穿核的能力.在原子核处总的s电子密度可以认为是两方面的贡献:一是穆斯堡尔原子的内层s电子;二是它的外层价电子以及配位基的价电子,这种价电子对核外s电子密度的贡献大小是与价电子壳层的结构紧密相关的,而且对变化非常敏感.价电子壳层结构变化来源于化学影响,一是 $\rho_e |\psi(0)|^2$ 的直接减小,二是间接影响,如p,d,f层价电子减少,减弱对s电子的屏蔽作用,也就加强了核电荷和s电子云的相互作用,间接地使电子密度增加.从Fe原子与Si原子的电子组态分析:

Fe 电子组态: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$,

Si 电子组态: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$,

Fe的外层电子组态为 $4s^2 3d^6$,3d壳层未充满;Si外层电子组态为 $3s^2 3p^2$,3p壳层未充满.若要达到稳定状态,外壳层应达到半充满或全充满状态.因此Fe原子与Si原子的外层电子将会产生跳跃.可能的情况是Fe原子的3d⁶上的1个电子跳到Si的3p壳层上使之达半充满状态 $3s^2 3p^3$,而Fe原子的外层电子组态变为 $4s^2 3d^5$,两者都处于较稳定的状态.由于Fe的3d轨道电子数减少,对4s轨道的屏蔽减弱,相当于4s电子密度增加,从而使得Fe的IS值减小为负数.

QS是由核电荷落在核处的不均匀电场使具有四极矩的核发生能级分裂而产生的.影响QS值的主要因素为电场梯度EFQ的变化.非晶合金 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 的Fe原子四周非立方对称分布的其他原子(Si,Cu,Nb,B等原子)半径不同,引起晶格畸变,非晶相和晶化析出相的短程有序结构受到影响而发生重排,从而造成电场梯度的变化,使电四极矩发生变化.

4. 结 论

1. 在激光功率为40—160W,扫描速度为10 mm/s,激光光斑为20 mm照射条件下,用CO₂激光诱导非晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 产生了微量晶化.当激光功率增大到160 W时,晶化相谱线面积为3.4%.

2. CO₂激光处理后的 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶相内部发生磁矩重排,原子磁矩在面内取向占优.微量晶化提高了非晶相平均超精细磁场强度,通过控制晶化相结构和含量,可改善非晶 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 的磁性和微结构.

3. CO₂激光处理后的 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 非晶中,微量晶化相是Fe-Si以DO₃结构存在.其超精细参数IS,QS为负数,平均Hhf为139×79.6kA/m. Fe原子的3d⁶上的1个电子跳到Si的3p²壳层上形成了稳定电子组态.

[1] Conde C F, Franco V and Conde A 1997 *Bratislava, Elsevier*, Eds: P. Mrajko and P. Svec 254

[2] Zhou S X, Ulvosen J H, Hoier R 1995 (ISPMM95) Seoul, Korea 351 - 354

[3] Chao Y S, Teng G Q et al 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1369 (in Chinese) 晁月盛、滕功清等 1997 物理学报 **46** 1369

[4] Sorescu M, Knobbe E T and Barb D 1995 *J. Phys. Chem. Solids* **56** 79

- [5] Chen S Y , Liu C S , Wang Z T *et al* 2002 *Acta Phys . Sin .* **51** 1711
(in Chinese) [陈岁元、刘常升、王章涛等 2002 物理学报 **51** 1711]
- [6] Zhang B F 1991 *The theory of Mössbauer spectra* (Tianjin : Tianjin University Press) p52 – 67 (in Chinese) [张宝峰 1991 穆斯堡尔谱学 (天津 : 天津大学出版社) 第 52—76 页]
- [7] Granshaw T E and Longworth G 1984 *Mössbauer spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry* (Edited by G. J. Long) Vol. 1 Plenum , New York p173
- [8] Ok H N and Morrish A H 1981 *J. Phys :Metal Phys .* **11** 495
- [9] Soresue M and Knobbe E T 1994 *Phys . Rev . B* **49** 3253
- [10] Liu T , Xu Z X , Ma R Z *et al* 1996 *Chinese Journal of Materials Research* **10** 135 (in Chinese) [刘 涛、徐祖雄、马如璋等 1996 材料研究学报 **10** 135]
- [11] Georg Rixecker , Peter Schaaf , Ulrich Gonser 1992 *J. Phys :Condensed Matter* **4** 10295

A study of Mössbauer spectroscopy of microcrystallization of amorphous $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ irradiated by a CO_2 -Laser^{*}

Chen Sui-Yuan Liu Chang-Sheng Fu Gui-Qin Ren Xiao-Yu Cai Qing-Kui

(School of Material and Metallurgy , Northeastern University , Shenyang 110004 , China)

(Received 24 December 2002 ; revised manuscript received 10 February 2003)

Abstract

Microcrystalline phases were produced by laser irradiation on the $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ amorphous ribbon with a power ranging from 40 to 170W , scanning speed 10 mm/s , laser beam spot 20 mm. Hyperfine structures of the original and crystallized samples were analyzed by transmission Mössbauer spectroscopy. We discovered that the basic parameters of the Mössbauer spectra——isomer shift (IS) , quadrupole splitting (QS) and hyperfine magnetic field (Hhf) change with the laser power. Experimental results show that the magnetic moment reorganization of $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ amorphous phases has taken place and the atom magnetic moment direction maintains a preferred in-plane orientation , The average hyperfine magnetic field of the amorphous phase is improved because of the microcrystalline phase. The crystallized phase was Fe-Si alloy with a DO_3 structure , and the area of its spectral lines is about 2%—3.4% . This is caused by the jump of one electron in Fe atom $3d^6$ shell into Si atom $3p^2$ shell , forming a stability electron group.

Keywords : laser irradiation , microcrystallization , amorphous $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, Mössbauer spectroscopy

PACC : 4262A , 7550K , 3340

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59972004) and by the Trans-Century Training Program Foundation for Talents from the Ministry of Education of China