

非晶态 FeCoSiB, FeSiB 和 FeB 的 微观结构 X 射线衍射分析

金龙焕 常龙存

(中国科学院物理研究所)

1979年12月8日收到

提 要

用 X 射线衍射方法分析非晶态合金 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{20}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ 和 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 的结构, 由测得的衍射强度数据计算了这些合金的结构因子和径向分布函数 (*RDF*).

为得到二元非晶合金 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 的部分径向分布函数 (*PRDF*), 用两个高斯型函数之和弥合 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 的 *RDF* 第一峰. 其中第一个高斯函数表示 Fe-Fe 原子对的部分径向分布, 第二个表示 Fe-B 原子对的部分径向分布.

由此结果得到 Fe-Fe 及 Fe-B 原子间的近邻最可几距离和配位数. *PRDF* 曲线和这些参数值同其他作者用反常 X 射线散射法得到的结果相一致.

一、引 言

非晶态 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{20}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ 和 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 是磁性较好的非晶合金. 对这些合金的磁性已做了不少研究工作, 但对前二者尚未分析其结构, 对后者最近 Waseda^[3] 分析了结构. 为了了解这些物质内的原子分布状况, 我们用 X 射线衍射法分析这些物质的结构, 计算了它们的径向分布函数 (*RDF*).

一种非晶态物质的径向分布函数只反映对该材料内各元素原子平均了的原子间距分布, 因而是较抽象、较笼统的信息. 在实际工作中需要了解比这稍具体些的信息——部分径向分布函数 (*PRDF*)^[2]. *PRDF* 表示二元或多元非晶态物质内的两个同种原子间距或两个不同种原子间距的平均分布, 如 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 内 Fe-Fe 原子间距平均分布, Fe-B 原子间距平均分布等. 目前得到 *PRDF* 的方法有以下几种: 结合利用若干种衍射手段的方法, 利用反常散射的方法, EXAFS 法等. 这些方法都比较烦琐, 且有许多实际困难. Hansen 等^[9] 对单元素非晶态结构研究以及 Kaplow^[8] 的工作指出径向分布函数头几个峰的形状相当接近于高斯型分布函数. 我们把这个结果推广到二元非晶态, 用两个高斯型函数之和弥合 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 的 *RDF* 第一峰, 得到 *PRDF* 和配位数等信息.

在非晶态结构分析中常遇到所谓截断效应^[1]. 当衍射强度测量误差较大或高角度部分的数据不足时, 最后得到的 *RDF* 在 *r* 小处出现些小的假峰. 为了减少这种误差, 在计算 *RDF* 过程中我们采取了通过反傅氏变换修改和补充结构因子的高角度部分的方法, 收

到了一定的效果。

二、实 验

分析中采用的材料是上海有色金属研究所用双辊轧机制备的带状非晶合金。在带上截取15毫米长的一段作为衍射实验样品。其成分、尺寸和密度分别如下：

成分(按原子数)	宽(毫米)	厚(微米)	密度(克/厘米 ³)
Fe ₅ Co ₇₀ Si ₁₅ B ₁₀	6	72	7.50
Fe ₇₈ Si ₁₀ B ₁₂	3	50	7.30
Fe ₈₀ B ₂₀	3	42	7.25

衍射强度测量是在 PW 1100 衍射仪上用对称透射法进行的。靶：Mo，波长 λ_{Mo} $K_{\alpha} = 0.7107$ 埃，靶电压：40 千伏，靶电流：20 毫安。所测散射角范围： $\theta = 3.0 - 50.0$ 度。扫描速度和步长：0.1 度/30 秒。测得衍射强度示于图 1，其中 K 是散射波矢，

$$K = (4\pi/\lambda) \sin \theta, \quad (1)$$

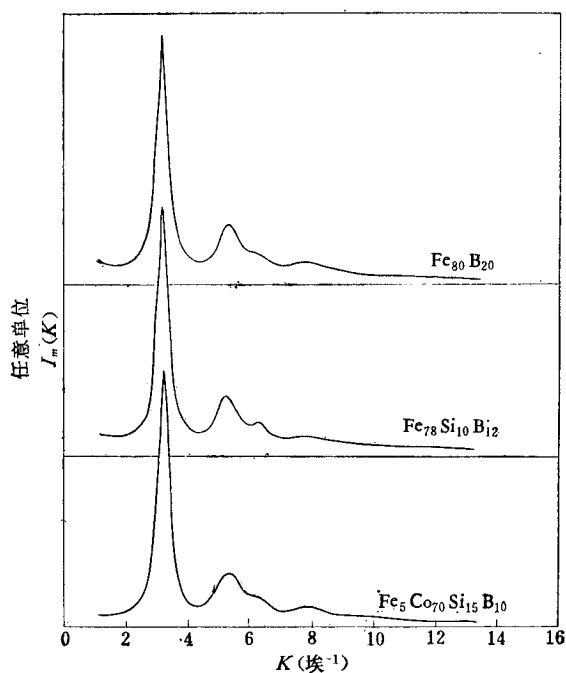


图 1 衍射强度 $I_m(K)$

三、数据处理和结果

测得的衍射强度用 $I_m(\theta)$ 表示。三个样品的 $I_m(\theta)$ 曲线中不存在晶体衍射产生的锐峰，由此肯定样品制备中未发生晶化。

对 $I_m(\theta)$ 作平滑处理使强度曲线光滑, 然后作偏振校正和吸收校正. 偏振、吸收校正因子为^[4,5]

$$P(\theta) = \frac{\cos^2 2\theta' + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta \cdot (1 + \cos^2 2\theta')}, \quad (2)$$

$$A(\theta) = \frac{\exp[\mu T(1 - 1/\cos \theta)]}{\cos \theta}, \quad (3)$$

其中 θ' 为石墨单色器布拉格角, $\theta' = 6.0$ 度; μ 为样品的按组元平均线吸收系数; T 为样品厚度. 校正后的强度记为 $I_{\text{exp}}(\theta)$,

$$I_{\text{exp}}(\theta) = P^{-1}(\theta) \cdot A^{-1}(\theta) \cdot I_m(\theta). \quad (4)$$

原子散射因子 $f(K)$ 用 Cromer 的解析式^[6], 原子非弹性散射强度 $I^{\text{inc}}(K)$ 用文献^[7] 的值计算.

定标准化因子 β , 使 $\beta I_{\text{exp}}(K)$ 为用电子单位表示的平均每原子总散射 (包括弹性、非弹性散射) 强度. β 按下式计算:

$$\beta = \frac{\int_{K_{\min}}^{K_{\max}} \langle f^2(K) + I^{\text{inc}}(K) \rangle \frac{K^2}{\langle f(K) \rangle^2} \exp[-\delta K^2] dK - 2\pi^2 \rho_0}{\int_{K_{\min}}^{K_{\max}} I_{\text{exp}}(K) \frac{K^2}{\langle f(K) \rangle^2} \exp[-\delta K^2] dK}, \quad (5)$$

式中 $K_{\max}$, $K_{\min}$ 为与散射角上下限对应的 K 值, $\langle \dots \rangle$ 表示对组分平均, $\exp[-\delta K^2]$ 为温度因子. δ 取 0.012, 使 $\exp[-\delta K_{\max}^2] \approx 0.1$. ρ_0 是样品内平均原子数密度 (原子数/埃³). 对 FeCoSiB, FeSiB, FeB, ρ_0 分别为 0.0916, 0.0922, 0.0925.

由以上可计算结构因子 $I(K)$ 与约化结构因子 $Q(K)$,

$$I(K) = 1 + \frac{\beta I_{\text{exp}}(K) - \langle f^2(K) + I^{\text{inc}}(K) \rangle}{\langle f(K) \rangle^2}, \quad (6)$$

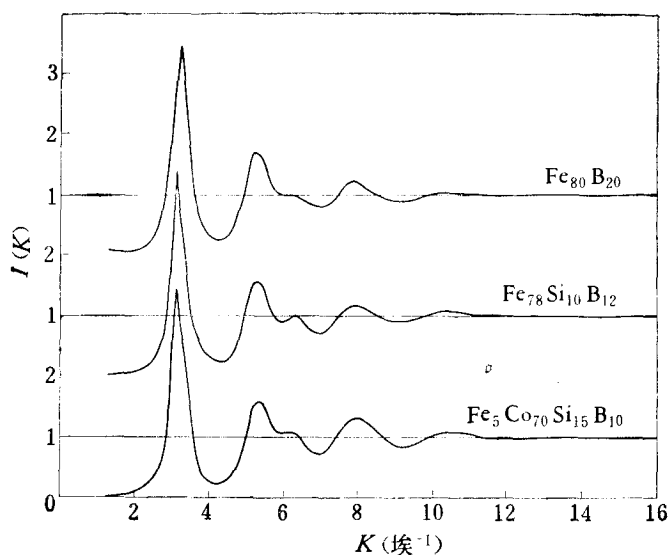


图2 结构因子 $I(K)$

$$Q(K) = K[I(K) - 1]. \quad (7)$$

三种样品的 $I(K)$ 计算结果示于图 2. 由 $Q(K)$ 经傅氏变换得到约化径向分布函数 $G(r)$. 双体几率分布函数 $P(r)$ 和径向分布函数 $RDF(r)$,

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} Q(K) \sin Kr dK, \quad (8)$$

$$P(r) = 1 + G(r)/4\pi r \rho_0, \quad (9)$$

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho_0 P(r). \quad (10)$$

三种样品的 $G(r)$, $P(r)$, $RDF(r)$ 计算结果示于图 3—5.

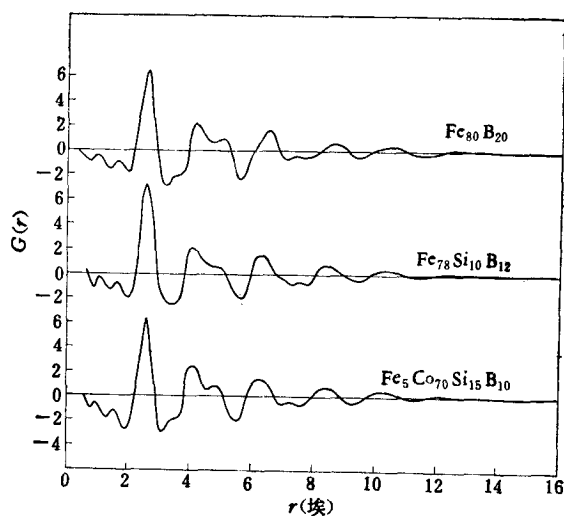


图 3 约化径向分布函数 $G(r)$

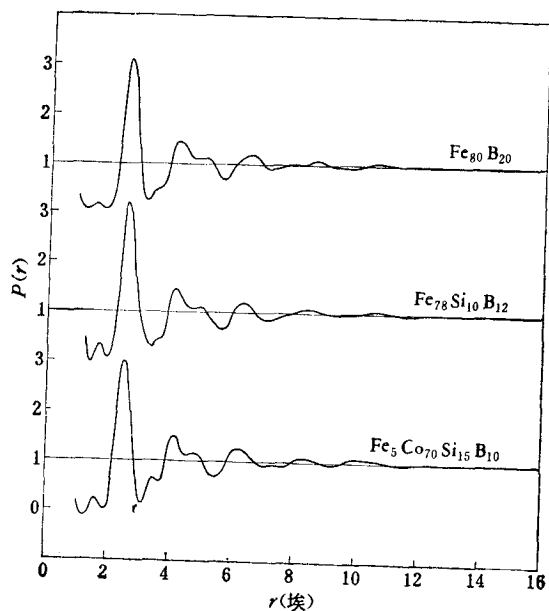
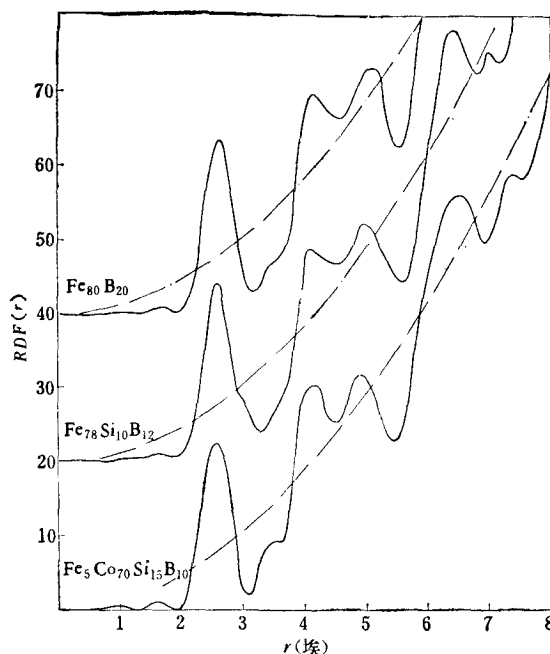


图 4 双体几率分布函数 $P(r)$

图5 径向分布函数 $RDF(r)$ --- 为 $4\pi r^2 \rho_0$

在这些样品内过渡金属占 75—80%, 类金属占 20—25%。由于类金属原子对 X 射线的散射本领较小, 在 RDF 曲线上看不到类金属原子对所作的贡献。我们看到的 RDF 第一峰是金属-金属原子对的贡献与金属-类金属原子对的贡献叠加的结果, 从这里无法分辨各部分的贡献。Kaplow^[8] 以及 Hansen 等^[9] 的工作指出 RDF 的头一两个峰可用如下高斯型分布函数近似表示:

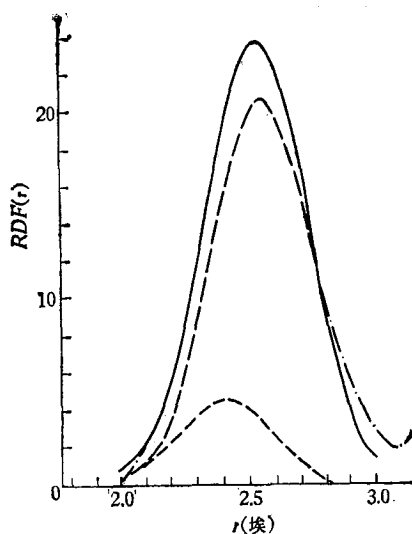
$$\frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma R} r \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r-R}{\sigma} \right)^2 \right], \quad (11)$$

式中 N 等于曲线下面积, R 为峰位置, σ 为峰宽。用两个这样的函数之和弥合 $Fe_{80}B_{20}$ 的 RDF 第一峰, 得到

$$RDF(r) = \frac{10.61}{\sqrt{2\pi} \times 0.196 \times 2.55} r \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r-2.55}{0.196} \right)^2 \right] + \frac{2.25}{\sqrt{2\pi} \times 0.370 \times 2.20} r \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r-2.20}{0.370} \right)^2 \right] \quad (r < 3 \text{ 埃}). \quad (12)$$

(12) 式右端第一、二项分别表示 Fe-Fe, Fe-B 原子间的 $PRDF$ 。由此可知, 对于 Fe-Fe, 配位数和原子间近邻最可几距离为 10.61, 2.55 埃; 对于 Fe-B, 相应的值为 2.25, 2.20 埃。这些结果同 Waseda^[3] 用 X 射线反常散射法得到的结果相当接近。他得到的 Fe-Fe 间距是 2.53 埃, 配位数是 10.5。在这里函数弥合是按 Powell 法^[10,11] 进行的。图 6 表示弥合结果, 其中 $RDF_{Fe-Fe}(r)$ 和 $RDF_{Fe-B}(r)$ 分别为 (12) 式右端第一、二项。

表 1 列出各函数曲线的峰位和峰高。

图 6 用高斯型分布函数弥合 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 第一峰

— · — · — 为 $RDF(r)$; — — — — 为 $RDF_{\text{Fe-B}}(r)$; — — — — 为 $RDF_{\text{Fe-Fe}}(r)$;
 — — — — 为 $RDF_{\text{Fe-B}}(r) + RDF_{\text{Fe-Fe}}(r)$

表 1 $I(K)$, $P(r)$, $RDF(r)$ 的峰位和峰高

		$\text{Fe}_{50}\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$		$\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$		$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	
		峰 位	峰 高	峰 位	峰 高	峰 位	峰 高
$I(K)$	第一峰	3.20	3.60	3.15	3.50	3.15	3.50
$I(K)$	第二峰	5.40	1.55	5.28	1.55	5.24	1.70
$P(r)$	第一峰	2.53	3.00	2.53	3.20	2.53	3.10
$P(r)$	第二峰	4.12	1.50	4.08	1.50	4.12	1.52
$RDF(r)$	第一峰	2.55	23.0	2.55	24.2	2.55	23.8
$RDF_{\text{Fe-B}}$						2.20	4.55
$RDF_{\text{Fe-Fe}}$						2.55	20.64

注: r 单位为埃; K 单位为埃 $^{-1}$

四、讨 论

由图 2, 4, 5 可以看到三种样品的 $I(K)$, $P(r)$, $RDF(r)$ 彼此相似, 相对应各峰的位置和高度也相近, RDF 第一峰位比 Fe , Co 的哥耳什密特半径约大 0.02 埃. 不同样品之间, $I(K)$ 与 $P(r)$ 第二峰右侧“肩”部表现出较明显的差别.

测得的衍射强度数据高角部分计数较小, 统计误差较大, 并且 K_{max} 较小(13.6埃 $^{-1}$). 因而 $G(r)$ 和 $RDF(r)$ 在 $r < 2$ 埃区间表现较明显的截断效应. 在那里 RDF 有两个假的小峰, $G(r)$ 不是直线下降, 而有些振荡. 为减少这种误差, 令 RDF 在此区间为零, 用此修正的 RDF 经反傅氏变换算结构因子 $I'(K)$. $I'(K)$ 与原来的 $I(K)$ 在 $K < 13.6$ 埃 $^{-1}$ 区间差别甚小, 在 $K > 13.6$ 埃 $^{-1}$ 区间 $I'(K)$ 接近 1, 并且随 K 增大而振

荡衰减,趋近于 1. 用 $I'(K)$ 的 $K > 13.6$ 埃⁻¹部分补充 $I(K)$, 重新计算 RDF , 结果 $G(r)$ 与 $RDF(r)$ 中截断效应减少了许多. 图 7 表示对 FeB 反复进行这种修正时截断效应逐次减少的情况.

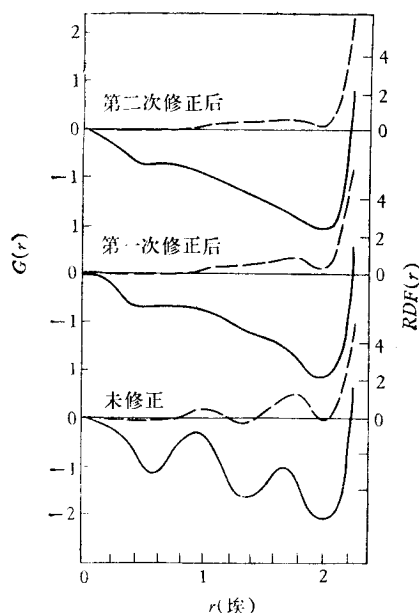


图 7 $G(r)$ 与 $RDF(r)$ 的截断效应逐次减少情况
—— 为 $G(r)$; —— 为 $RDF(r)$

五、结 论

以上给出三种样品的结构因子和径向分布. 这些函数由于各种原因有些误差. 但通过这些函数可以知道这些非晶物质内原子间距分布的大体情况.

对 FeB 的函数弥合结果表明, 对二元非晶态, 用若干高斯型函数可弥合出部分径向分布函数.

在非晶态结构分析中, 由于某些原因测不准或测不到高角部分衍射强度时, 通过反傅氏变换进行修正的方法可部分地消除截断效应的影响.

此工作曾得到中国科学院生物物理研究所伍伯牧、窦士琴两位同志的热情支持和帮助, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] H. D. Klug, and L. B. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials" 2nd ed., N. Y., John Wiley & Sons; Inc. (1974).
- [2] C. N. J. Wagner, "Liquid Metals. Chemistry and Physics", S. Z. Beer ed., Marcel Dekker Inc., N. Y., (1972).
- [3] Y. Waseda, Third Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Vol. 2 (1978), 352.
- [4] L. V. Azaroff, *Acta Cryst.*, 8 (1955), 701.
- [5] K. A. Kerr and J. P. Ashmor, *Acta Cryst.*, A30 (1974), 176.

- [6] D. T. Cromer and J. T. Waber, *Acta Cryst.*, **18** (1965), 104.
- [7] C. A. Mac Gillavary *et al.*, "International Tables for X-ray Crystallography", Kynoch Press, Bermingham (1962, 1974).
- [8] R. Kaplow, *Phys. Rev.*, **168** (1968), 1068.
- [9] F. Y. Hansen and K. Carneiro, *Nuclear Inst. Methods*, **143** (1971), 569.
- [10] M. J. D. Powell, *Comp. J.*, (1965), 303.
- [11] G. S. G. Beveridge and R. S. Schechter, "Optimization: Theory and Practice", McGraw Hill, New York, (1970), 162.

X-RAY STRUCTURE ANALYSIS OF AMORPHOUS ALLOYS FeCoSiB, FeSiB AND FeB

JIN LONG-HUAN CHANG LONG-CHUN
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In this work, the structures of the amorphous alloys $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ and $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ were analysed by X-ray diffraction method. From the diffraction intensity data the structure factors and radial distribution functions (*RDF*) of these materials were calculated.

In order to obtain partial radial distribution functions (*PRDF*) of the binary alloy $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, the first peak of the alloy was fitted using a sum of two Gauss type functions. One of them describes the *PRDF* of the Fe-Fe atom pair, and the other describes the *PRDF* of the Fe-B atom pair.

As the results of fitting, the average number of nearest neighbor atoms and most probable distance between two atoms were determined for each kind of atom pair. The curves of *PRDF* and the values of those parameters agree satisfactorily with the results obtained by other author using anomalous X-ray diffraction technique.