

用 X 射线异常色散效应测定二元非晶合金 $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ 偏径向分布函数方法的简化

李华瑞 刘恒达 董克柱

(北京钢铁学院)

1984 年 5 月 7 日收到

提 要

本文采用 Mo, Cu, Co 三种不同波长的 X 射线辐射,测定了 $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ 二元非晶合金的径向分布函数。比较了不同波长辐射对测定径向分布函数的影响。应用 X 射线异常色散方法计算了 $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ 二元非晶合金的偏径向分布函数。在计算时略去了 B-B 原子对对径向分布函数的贡献,因而简化了计算过程,并相对提高了计算精度。所得结果与国际上使用同类方法或其它方法的结果相近。

一、引 言

由于某些非晶合金具有优异的物理及化学性能,非晶合金的研究,包括对其性能与结构关系的研究,引起了广泛的重视^[1-4]。

测定非晶合金的偏径向分布函数(以下简称 *PDF*),可以获得非晶合金中同种及异种原子平均分布的信息,因而它比测定径向分布函数(以下简称 *RDF*)更能引起人们的注意。从实验角度来说,采用 X 射线异常色散方法测定二元非晶合金的 *PDF* 是较易实现的,但由于 X 射线的异常色散是一种较为微弱的效应,而影响测定 *PDF* 数值的因素很多,有时使测定 *PDF* 的误差大到无法接受的程度^[5]。

本工作在测定 $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ 二元非晶合金的 *PDF* 时,略去了 B-B 原子对对 *RDF* 的贡献。这一省略使我们将测定二元非晶合金的 *PDF* 时所需要的三元联立方程简化为二元联立方程,简化了计算过程,相对地提高了计算精度,得到了与文献数据相接近的结果。

二、实 验

1. 样品为用单辊急冷法制备的非晶合金薄带。成份为 $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ (at%),带宽为 6mm,厚为 23 μm 。密度 $\rho = 7.48\text{g}/\text{cm}^3$ (用阿基米德法测定,误差 $< 1\%$)。这相当于原子密度 $\rho_0 = 0.0954\text{atom}/\text{\AA}^3$ 。

2. X 射线衍射实验是在 Philips APD-10 型衍射仪上进行的。采用 Mo, Cu 和 Co 的 K_α 辐射。衍射几何为对称反射法,用闪烁管计数,联用的石墨晶体单色器置于衍射束中。

测量用定点计数, 对于 Mo 和 Co 辐射, 每点的累积计数大于 10^5 , 对于 Cu 辐射, 每点的累积计数大于 10^4 , 统计误差 $<1\%$. 测角范围为 $2\theta = 10-146^\circ$, 在 $2\theta < 70^\circ$ 时, 取 $\Delta 2\theta = 0.2^\circ$, 在 $2\theta > 70^\circ$ 时, 取 $\Delta 2\theta = 0.5^\circ$, 在散射峰值附近取 $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$.

3. 计算 RDF 及 PDF 时取 $\Delta k = 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ ($k = 4\pi \sin \theta / \lambda$). 对于不同辐射, 所能记录到的 k 值范围不同. 在计算 PDF 时, 取 $k = 1.92-6.66 \text{ \AA}^{-1}$.

4. 计算工作是在 M-150 电子计算机上完成的.

三、数据的处理及结果

由实验测得的非晶合金的散射强度, 在扣除空气散射, 做偏振和吸收校正之后, 再进行坐标转换及标准化处理, 得到用电子单位表示的平均每个原子的散射强度 $I_{\text{cu}}(k)^{[6]}$. $I_{\text{cu}}(k)$ 的曲线示于图 1.

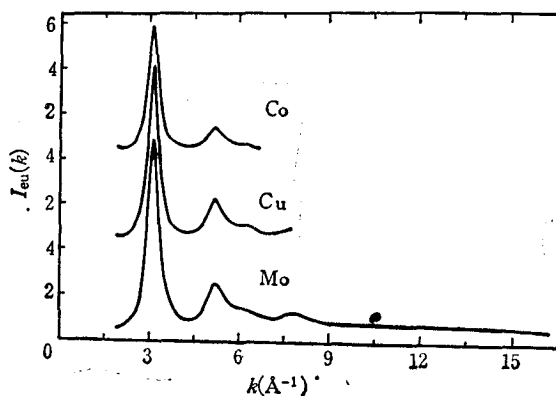


图 1

由 $I_{\text{cu}}(k)$ 中扣除不相干散射以后, 得到相干散射强度 $I_s(k)$, 由此可计算干涉函数 $S(k)$

$$S(k) = \frac{I_s(k) - [\langle f^2(k) \rangle - \langle f(k) \rangle^2]}{\langle f(k) \rangle^2},$$

式中 $\langle f^2(k) \rangle = \sum_i C_i f_i^2(k)$, $\langle f(k) \rangle^2 = \left[\sum_i C_i f_i(k) \right]^2$. C_i 为样品中 i 种原子的原子分数. f_i 为原子相应的原子散射振幅, $f_i = f_i^0 + \Delta f_i' + i\Delta f_i''$, $\Delta f_i'$ 和 $\Delta f_i''$ 分别为异常散射与正常散射在实数部分与虚数部分的差值.

由傅里叶变换可得 RDF 为

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k \cdot [S(k) - 1] \sin kr dk.$$

计算所得的干涉函数曲线 $s(k)$ 和 $RDF(r)$ 曲线分别示于图 2 及图 3. 有关参数列于表 1.

1. 不同辐射测定的 RDF 的比较

由表 1 及图 2 可以看出,不同辐射波长对干涉函数的峰位影响很小,曲线形态也基本相同。但由于不同辐射波长所能达到的 $k_{\max}$ 值相差很多,因此这一截断效应对计算 RDF 有一定的影响。

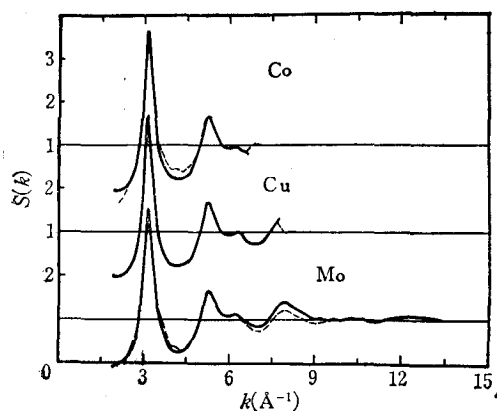


图 2

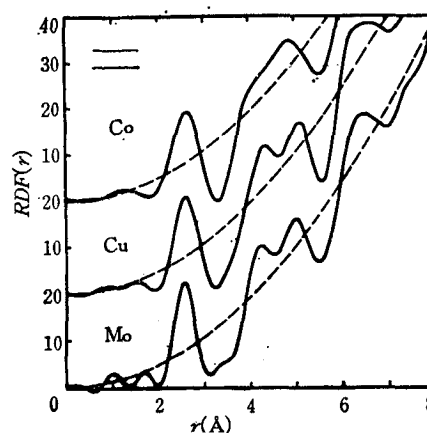


图 3

——为 RDF ; ----为 $4\pi r^2 \rho_0$

由表 1 及图 3 可以看出,随着 $k_{\max}$ 值的减小, RDF 第一峰的峰位向 r 增大的方向移动,同时峰高降低,半高宽增加。参照约化分布函数曲线 $G(r)$ (见图 4) 及双体分布函数曲线 $g(r)$ (见图 5) 来看, $k_{\max}$ 越小,曲线的变化就越平缓,峰的变化现象也越严重,这样许多细微的结构信息便被掩盖而不能表现出来。

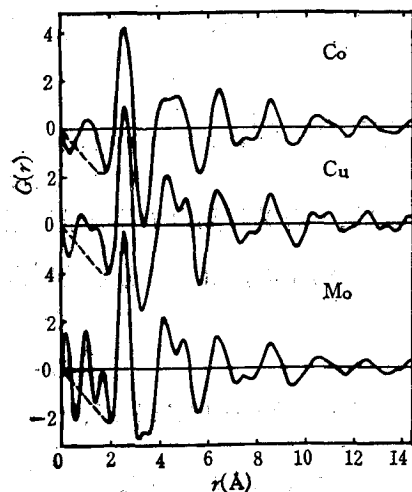


图 4

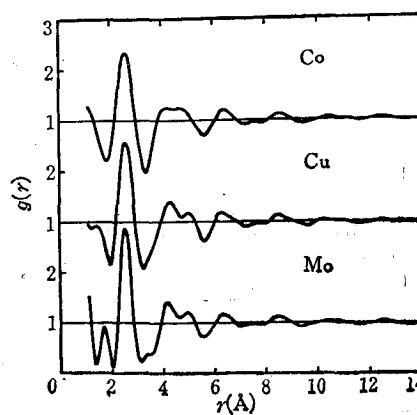


图 5

表 1

辐射 K_{α}	k 值范围 ($\text{\AA}^{-1}$)	$S(k)$				$RDF(r)$			
		第一峰		第二峰		第一峰			
		峰位 (k)	峰高	峰位 (k)	峰高	峰位 (r)	峰高	半高宽	配位数*
Mo	1.92—16.8	3.12	3.49	5.22	1.63	2.56	22.29	0.54	12.6
Cu	1.92—7.77	3.12	3.65	5.19	1.68	2.60	20.73	0.63	13.6
Co	1.92—6.69	3.12	3.61	5.19	1.66	2.64	19.18	0.72	13.9

* 计算配位数采用与文献[3]相同的公式,用梯形法积分,步长为 $0.04(\text{\AA})$

2. 对消除截断效应影响的初步探讨

为了消除截断效应,人们已采取过多种方法^[2,7,8].

我们所采取的做法是,先对 $G(r)$ 曲线进行修正. 因为当 $r \rightarrow 0$ 时, $RDF \rightarrow 0$ 和 $G(r) \rightarrow -4\pi r \rho_0$, 我们在小 r 区内,令 $G(r) = -4\pi r \rho_0$ (见图 4 中的虚线部分),然后用修正后的 $G(r)$ 做反傅里叶变换,得到被修正及延拓的 $S(k)$ (见图 2 中的虚线部分).接着用延拓及修正了的 $S(k)$ 来重新计算 RDF . 对于 Cu 及 Co 辐射,可将 $S(k)$ 的数值分别延拓到相应于 $k = 8.16$ 和 $7.02 \text{\AA}^{-1}$ 处,此时的 k 值相当于 $\theta = 90^\circ$,再向更大的 k 值处延拓 $S(k)$,已经没有物理意义.

图 6 为应用 Cu 辐射时,我们所做这种修正前后的比较. 从图 6 可以看出,对 $S(k)$ 曲线的延拓和修正明显地减小了小 r 处的伪峰.

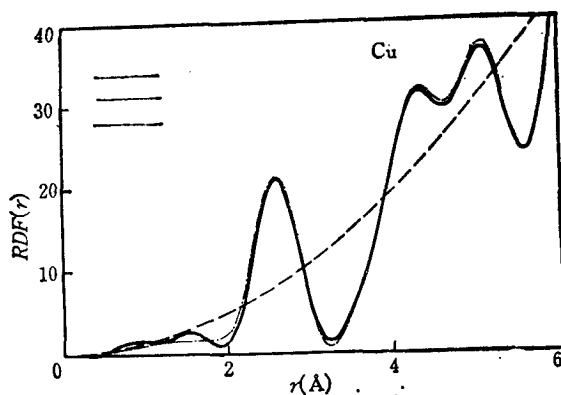


图 6

——为延拓及修正前; - - - - 为延拓及修正后; - · - · - 为 $4\pi r^2 \rho_0$

3. PDF 的测定

在计算 $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ 非晶合金 PDF 的时候,我们略去了 B-B 原子对对 RDF 的贡献,这时可由以下二元联立方程求出 Fe-Fe 及 B-B 原子对的偏干涉函数 $S_{AA}(k)$ 和 $S_{AB}(k)$

$$S_1(k) = w_{AA1}(k)S_{AA}(k) + 2w_{AB1}(k)S_{AB}(k),$$

$$S_2(k) = w_{AA2}(k)S_{AA}(k) + 2w_{AB2}(k)S_{AB}(k).$$

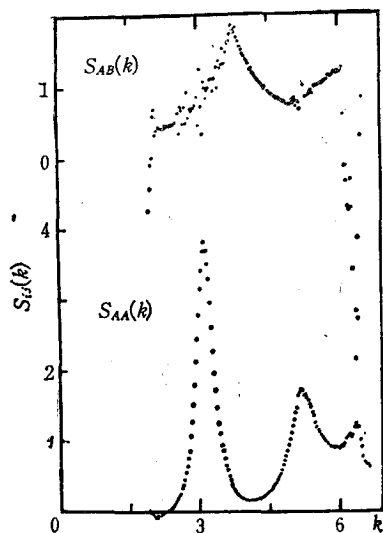
上式中 $S_1(k)$ 及 $S_2(k)$ 分别表示由不同辐射波长所得到的全干涉函数。同时

$$w_{AA}(k) = \frac{C_A^2 f_A(k) f_A^*(k)}{\langle f(k) \rangle^2},$$

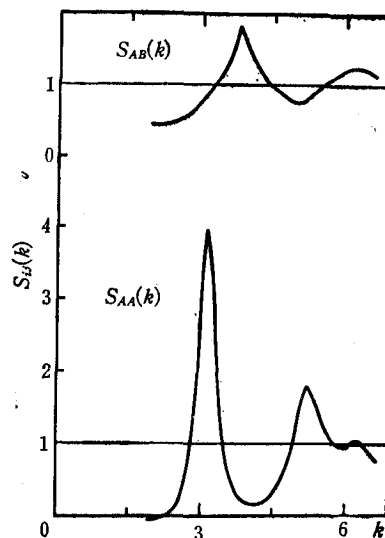
$$w_{AB}(k) = \frac{C_A C_B f_A(k) f_B(k)}{\langle f(k) \rangle^2}.$$

在我们的工作中由于采用了三种辐射, 所以可以列出三组二元联立方程。由 Cu 及 Co 辐射所得干涉函数联立求解得出的偏干涉函数 $S_{AA}(k)$ 及 $S_{AB}(k)$ 的结果示于图 7。

偏约化径向分布函数 $G_{ij}(r)$, 偏双体分布函数 $g_{ij}(r)$ 和 $PDF_{ij}(r)$ 分别按以下各式



(a) 实验得到的偏干涉函数



(b) 经光滑处理后的偏干涉函数曲线

图 7

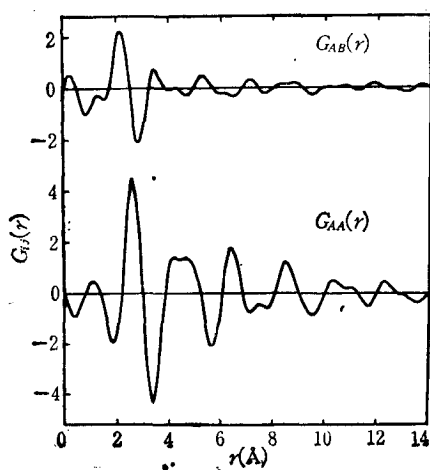


图 8

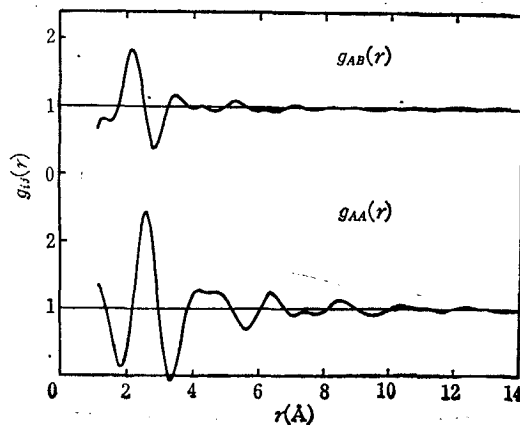


图 9

求出:

$$G_{ij}(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} k[S_{ij}(k) - 1] \sin kr dk,$$

$$g_{ij}(r) = 1 + \frac{G_{ij}(r)}{4\pi r \rho_0},$$

$$PDF_{ij}(r) = 4\pi r^2 \rho_0 C_i g_{ij}(r).$$

计算所得的 $G_{ij}(r)$, $g_{ij}(r)$ 和 $PDF_{ij}(r)$ 分别示于图 8, 图 9 和图 10.

我们对 PDF 计算的结果与文献上的结果是相近的(见表 2).

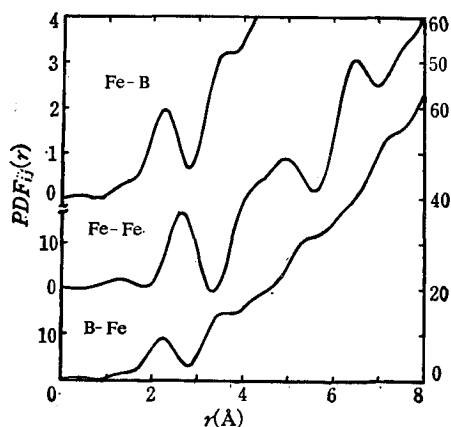


图 10

表 2

作 者	样品	方法	PDF_{AA}		PDF_{AB}		PDF_{BA}	
			$r(\text{\AA})$	N	$r(\text{\AA})$	N	$r(\text{\AA})$	N
T. Fujiwara <i>et al.</i> ^[9]	$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	X 射线异常色散	2.56	10.7	2.27	1.6	2.27	6.9
T. Fujiwara <i>et al.</i> ^[10]	$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	模型化计算	2.57	11.9	2.14	1.9	2.14	7.6
E. Nold <i>et al.</i> ^[11]	$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	中子衍射	2.57	12.4	2.14	2.2	2.14	8.6
E. Svab <i>et al.</i> ^[12]	$\text{Fe}_{81}\text{B}_{19}$	中子衍射	2.55	10.6	2.19	2.0	2.19	8.3
H. S. Chen <i>et al.</i> ^[13]	$\text{Fe}_{73}\text{B}_{25}$	模型化计算	2.62	12.2	2.07	2.6	2.07	7.8
Y. Waseda <i>et al.</i> ^[14]	$\text{Fe}_{73}\text{B}_{25}$	X 射线异常色散	2.60	10.5	2.27	1.4	2.07	6.9
本文	$\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$	X 射线异常色散	2.64	11.6	2.24	1.7	2.24	7.3

N 为配位数, 下标 A 表示 Fe , 下标 B 表示 B .

四、讨 论

1. 在我们的计算中, 取由 Cu 和 Co 辐射所得 $S_1(k)$ 和 $S_2(k)$ 联立求解偏干涉函数时, 所得结果比取 Mo , Cu 或 Mo , Co 辐射时较好, 这是由于以下两点原因:

1) 对于不同辐射, 权重因数 $w_{ij}(k)$ 在数值上的差异不同(见表 3).

在表 3 中 $\Delta M - N$ 为解偏干涉函数联立方程的系数行列式:

$$\Delta M - N = \begin{vmatrix} w_{AA}(k)_M & 2w_{AB}(k)_M \\ w_{AA}(k)_N & 2w_{AB}(k)_N \end{vmatrix},$$

上式中 M 和 N 分别表示 Mo, Cu, Co 辐射。

$\Delta M - N$ 的数值越大,由 $S(k)$ 的误差所造成的计算 $S_{ii}(k)$ 的偏差就越小。因此由表 3 可以看出,采用 Cu 和 Co 或 Mo 和 Co 辐射联立求解 $S_{ii}(k)$ 时,所得结果应较采用 Mo 和 Cu 辐射时为优。

表 3

比较 的项目	比较点 辐射	$k_{\min}$ ($1.92 \text{ \AA}^{-1}$)	$S(k), S_{AA}(k)$ 第一峰位 ($3.12 \text{ \AA}^{-1}$)	$S_{AB}(k)$ 第一峰位 ($3.78 \text{ \AA}^{-1}$)	$S(k)$ 第二峰位 ($5.19 \text{ \AA}^{-1}$)	$k_{\max}$ ($6.66 \text{ \AA}^{-1}$)
$w_{AA}(k)$	Mo	0.9378	0.9488	0.9510	0.9495	0.9445
$w_{AA}(k)$	Cu	0.9350	0.9462	0.9485	0.9469	0.9420
$w_{AA}(k)$	Co	0.9256	0.9363	0.9376	0.9313	0.9175
$w_{AB}(k)$	Mo	0.0306	0.0253	0.0242	0.0249	0.0273
$w_{AB}(k)$	Cu	0.0320	0.0265	0.0254	0.0262	0.0285
$w_{AB}(k)$	Co	0.0365	0.0313	0.0307	0.0338	0.0402
$\Delta \text{Mo-Cu}$		0.0028	0.0024	0.0024	0.0026	0.0024
$\Delta \text{Mo-Co}$		0.0118	0.0122	0.0130	0.0178	0.0258
$\Delta \text{Cu-Co}$		0.0092	0.0096	0.0106	0.0152	0.0234

2) 在我们的工作中,由 Cu 和 Co 辐射给出的计算结果,优于由 Mo 和 Cu 辐射所给出的结果。我们认为这是由于 Mo 辐射的波长比 Cu 或 Co 短得多,而我们在实验测量时,取相同的步长 $\Delta 2\theta$ 。这样在衍射峰相同的 2θ 角展开区间内,Cu 或 Co 辐射的衍射曲线具有更多的实验点,也就是得到了更多的结构信息。当然在大 k 值处,与 Mo 辐射相比,Cu 或 Co 辐射丢失了较多的结构信息,但对结构信息的获得来说,小 k 值区域具有更大的重要性。

2. 我们在略去 B-B 原子对对 RDF 的贡献时,只是略去了很小的一项。权重因子 $w_{BB}(k)$ 等于 0.001 左右,与 $w_{AB}(k)$ 和 $w_{AA}(k)$ 相比,在数值上差一个到两个数量级或更多。因此,这一省略对结果所造成的误差很小。而另一方面,当计及此项时,求解三元联立方程的系数行列式的数值将会变小,计算中的误差就会大大增加。因此略去此项,不仅简化了实验与计算过程,而且相对提高了计算的精度。当然应该指出,这是以牺牲了 B-B 原子对分布的结构信息作为代价的。

3. 采用简化方法,或许可使某些三元系非晶合金 PDF 的计算成为可能,即将所需的九元联立方程简化为四元或五元联立方程组。

参 考 文 献

- [1] 李德修,物理 11(1982), 739.
- [2] 金龙焕、常龙存,物理学报, 29(1980), 1275.
- [3] 罗远苏、赵继良、黄胜涛,物理学报, 31(1982), 1256.
- [4] 赵继良、罗远苏、黄胜涛,物理学报, 32(1983), 15.
- [5] 李华瑞、刘恒达等,理化检验物理分册, 19(2)(1983), 59.

- [6] 李华瑞、刘恒达等, 冶金分析与测试冶金物理测试分册, (2)(1984), 27.
- [7] B. E. Warren, X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publ. Co., (1969), p. 127.
- [8] R. Kaplow, S. L. Strong and B. L. Averbach, *Phys. Rev.*, **138** (1965), 1336.
- [9] T. Fujiwara, H. S. Chen, Y. Waseda, *J. Phys. F.*, **11**(1981), 1327.
- [10] T. Fujiwara, H. S. Chen, Y. Waseda, *Z. Naturfor*, **37a** (1982), 611.
- [11] E. Nold *et al.*, *Z. Naturfor*, **36** (1981), 1032.
- [12] E. Svab *et al.*, *Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res.*, **199**(1982), 347.
- [13] H. S. Chen *et al.*, *J. Mat. Sci.*, **17**(1982), 347.
- [14] Y. Waseda, 3rd Int. Cont. on Rapidly Quenched Metals, **2** (1978), 352.

THE SIMPLIFICATION OF X-RAY ANOMALOUS DISPERSION METHOD IN DETERMINING PARTIAL RADIAL DISTRIBUTION FUNCTION (*PDF*) OF THE AMOPHOUS BINARY ALLOY $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$

LI HUA-RUI LIU HENG-DA DONG KE-ZHU
(Beijing University of Iron and Steel Technology)

ABSTRACT

The radial distribution function (*RDF*) of amorphous alloy $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ was determined by using three different wave lengths of X-ray radiation (Mo, Cu, Co). And their influences on the determination of *RDF* were compared.

The *PDF* for amorphous binary alloy $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$ were calculated by means of X-ray anomalous dispersion method. In the calculation, the contribution of B-B atom pairs to *RDF* was neglected. Therefore, the calculation procedure was simplified and the accuracy of calculation increased.