

穆斯堡尔谱学研究非晶 $\text{TM}_{80}\text{M}_{20}^{1)}$ 合金的微观结构

许 裕 生

(苏州大学物理系)

M. GHAFARY U. GONSER

(Fachbereich 12.1, Universität des Saarlandes)

1986年7月17日收到

提 要

在室温下和4.2 K下测定了非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$ 合金 ($M = \text{P}, \text{C}$) 的穆斯堡尔吸收谱。利用分布参数拟合程序得到了超精细内场 H_i 和同质异能移位 δ 同类金属成份的变化关系。利用这些结果考察了非晶合金的微观结构。比较了两类结构模型: Bernal-Polk 模型和微晶模型。对比非晶合金和它们的相应晶相的行为得知,这类非晶合金中不存在微晶近程序, Bernal-Polk 模型对描述 TM-M 类非晶合金的微观结构优于微晶模型。

一、引 言

非晶合金是一种新型的金属材料。由于它们具有优良的电磁性能、机械性能和化学性能而受到重视,在工业应用上具有良好前景^[1-4]。人们在研究它们的性质的同时,力求了解它们的微观结构。然而,目前的技术难于精确测定非晶材料中原子的三维分布,因此往往借助于模型来讨论它们的微观结构。模型建筑于物理构想,从模型推断出一些性质,可以同实验比较,从而判断模型的合理性,并获得有关的微观结构的信息。

描述非晶合金微观结构的模型可以分成两类^[1-3]: 一类以微晶模型为代表,它从相应晶态合金的近程序出发,假定非晶合金中大多数原子处于具有类似晶相近程序的微小晶粒之中,这些晶粒的大小仅几个 Å 到十几个 Å,相互间无规取向;另一类是无规密堆模型,又称 Bernal-Polk 模型。1959年 Bernal^[5] 为了描述液体的微观结构,提出了无规密堆硬球模型,即 DRPHS 模型 (dense random packing of hard spheres)。他发现这个无规密堆的硬球集合可以由五种不同的理想多面体组成。通过实验计数,得到了这些多面体的比率^[6,7]。Cohen, Turnbull^[8] 和 Cargill^[9] 先后将这个模型用于描述简单非晶合金的

1) $\text{TM}_{80}\text{M}_{20}$ 代表金属-类金属非晶合金,其中 TM 代表过渡金属元素, M 代表类金属元素。类金属组份一般在 15—25 at% 之间。

微观结构。1970年 Polk^[10] 提出了一个设想,由金属-类金属组成的非晶合金中,金属原子无规密堆并构成 Bernal 多面体,类金属原子则填入其中较大的三种多面体的空腔内。由 Bernal 多面体的比率可以计算得到金属原子数同这三种较大的空腔数之比为 791:209。这可以自然地解释下述现象:当金属-类金属的原子百分比在 80:20 附近时,非晶合金 ($\text{TM}_{80}\text{M}_{20}$) 常常比较稳定^[11]。

1977年, Gonser^[12] 报告了非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 合金的穆斯堡尔谱的拟合结果,5个不同内场的子谱相应于5种不同配位情况,子谱的相对强度同 Bernal-Polk 模型出发计算得到的 Fe 核的5种配位几率十分一致。

我们测定了非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$ 合金 ($\text{M} = \text{P}, \text{C}$) 在室温下和 4.2 K 下的穆斯堡尔谱,并用分布参数拟合程序计算得到了超精细场的分布和同质异能移。超精细场和同质异能移随类金属成份变化的关系可以同相应晶相合金的变化关系进行对比。由于穆斯堡尔谱对穆斯堡尔核近邻环境的变化十分灵敏,因此可以用来考察在非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$ 合金中是否存在同相应晶相合金类似的近程序,即微晶近程序,对上述两种结构模型进行评估。

二、实 验

非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$ 合金 ($\text{M} = \text{P}, \text{C}$) 用单辊急冷法制备, X 射线衍射分析和穆斯堡尔谱都说明它们处于非晶状态。

用通常的透射法测量样品的穆斯堡尔吸收谱。 γ 射线源是 Rh 基的 ^{57}Co 源。4.2K 下测量穆斯堡尔谱时使用了 Oxford 公司的恒温器,由 Ni-Mn 电阻温度计测定和控制样品的温度。每个样品先测量室温穆斯堡尔谱,接着测量 4.2K 下的穆斯堡尔谱。所有的穆斯堡尔谱都利用 Hesse 和 Rübartsch^[13] 所提出、由 Le Caer 和 Dubois^[14] 所发展的分布参数程序拟合计算。得到了超精细场分布曲线、平均超精细场和同质异能移的值。

三、结果和分析

1. 穆斯堡尔谱及其拟合结果

图 1 和图 2 是非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{P}_x$ 合金 ($0 \leq x \leq 20$) 在室温和 4.2K 下的穆斯堡尔谱,及由这些谱拟合得到的超精细场分布曲线,可以看到谱线的不对称性随 P 组份的增加而变化。

用 Le Caer 程序拟合这个非晶合金系的穆斯堡尔谱时,我们取下列参数值,得到了较好的拟合结果:四极分裂 $\Delta E_Q = 0.4-0.6 \text{ mm/s}$ 。线宽 $\Gamma = 0.29 \text{ mm/s}$ 。不对称参数 $\eta = 1$, 内场上下限 $H_{i\min} = 0 \text{ kOe}$; $H_{i\max} = 380 \text{ kOe}$, 室温; $H_{i\max} = 420 \text{ kOe}$, 4.2 K。

图 1 和图 2 中内场分布曲线 $P(H_i)$ 中,在 100 kOe 附近存在的低场峰是由于电四极矩相互作用的存在,引起谱线峰形畸变,因而在拟合中出现的^[15]。

非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{P}_x$ 合金在 4.2K 下和室温下的超精细内场的平均值和类金属组份 (x) 的关系表示在图 3 中。可以看到,随着 P 组份的增加,平均内场的值近于线性地减少。

在 4.2K 下的超精细场平均值大于室温下的超精细场的值。这是由于在低温下自旋

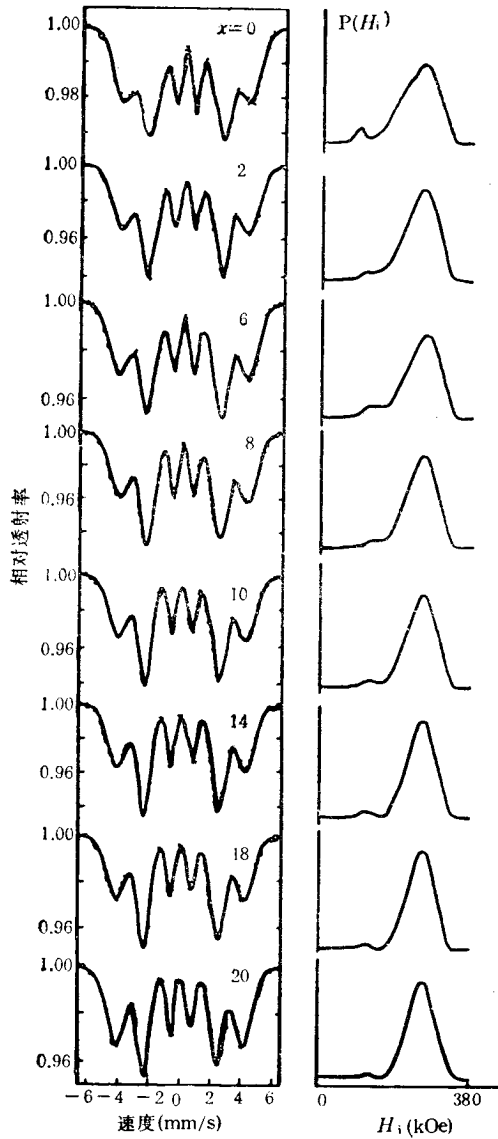


图1 非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{P}_x$ 合金 ($0 \leq x \leq 20$) 在室温下的穆斯堡尔谱及拟合得到的超精细场分布

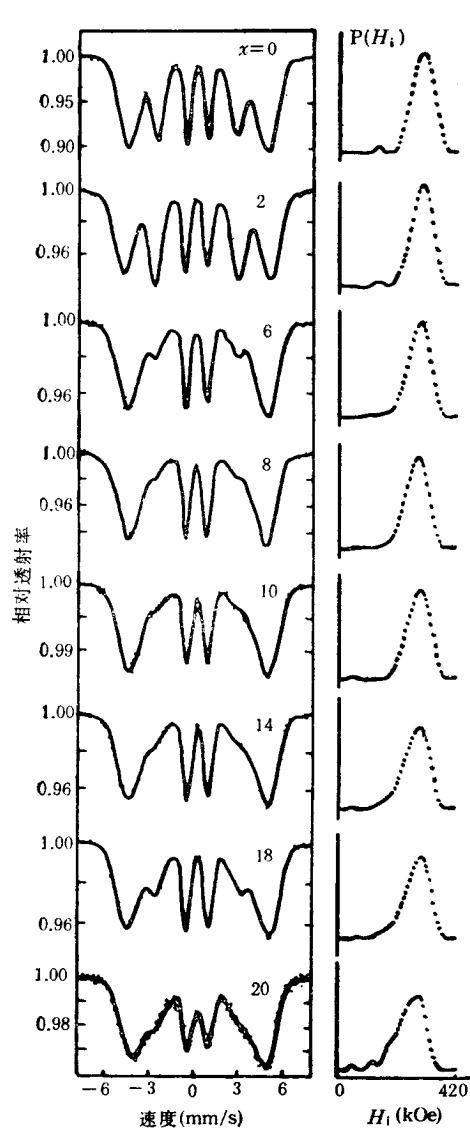


图2 非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{P}_x$ 合金 ($0 \leq x \leq 20$) 在 4.2 K 下的穆斯堡尔谱及拟合得到的超精细场分布

波激发所引起的。

随着 P 组份的增加,超精细场的分布曲线的宽度 ΔH_i 增加,这可能是由于 P 原子较大,引起 Bernal-Polk 多面体畸变,少量 P 原子也可能占据 Fe 位,Fe 原子的间距和配位情况的改变引起低场分量的增加,从而使分布曲线增宽。

由 4.2 K 下和室温下的非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{C}_x$ 合金的穆斯堡尔谱,拟合得到了相应的超精细场的平均值。由图 4 可见,非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{C}_x$ 合金的平均超精细场随着 B 组份被 C 原子取代也表现为近于线性的变化。

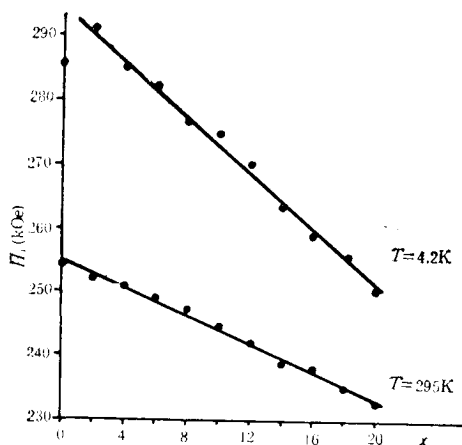


图3 在4.2K下和在室温下非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{P}_x$ 合金的超精细场的平均值

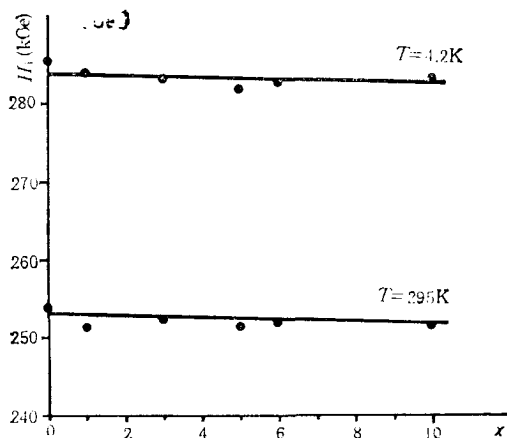


图4 在4.2K下和在室温下非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{C}_x$ 合金的超精细场的平均值

2. 微观结构的考察

1) 非晶 FeBP 合金

Durand^[16] 比较了非晶合金 $\text{Fe}_c\text{B}_{100-c-x}\text{P}_x$ ($75 \leq c \leq 83$) 和相应的晶相 $\text{Fe}_3\text{B}_{1-y}\text{P}_y$ 的平均磁矩和居里温度。在晶相 $\text{Fe}_3\text{B}_{1-y}\text{P}_y$ 中以 P 取代 B 将在 $y = 0.5$ 时引起由 ϵ_1 相到 ϵ 相的结构转变。 ϵ_1 相和 ϵ 相都是正方结构, 金属原子及类金属原子的配位数也都一样, 但原子间距和远程序不同^[17]。在原子磁矩和居里温度随 y 的变化曲线上, 这一结构转变表现为, 在 $y = 0.5$ 附近出现一个转折, 在转折点前后曲线的斜率有明显改变。Durand 的实验指出, 非晶 FeBP 合金的平均磁矩和居里温度随着 P 取代 B 也有类似的行为, 即相应的曲线在 $x = 10$ 附近出现斜率的改变。

Amamou 和 Durand^[18,19] 等人还比较了非晶合金 FeBP 的超精细场分布和晶相 $\text{Fe}_3\text{B}_{1-y}\text{P}_y$ 的超精细场的值。他们认为二者之间有相似的行为, 非晶相的分布曲线的凸肩同晶相的超精细场值之间存在一定的对应关系。

由此, 他们认为在非晶 FeBP 合金中, 存在同晶相 $\text{Fe}_3\text{B}_{1-y}\text{P}_y$ 的近程序相类似的近程序, 而且当类金属 P 取代 B 时, 在非晶合金中也发生如 ϵ_1 相到 ϵ 相那样的近程序的转变。这正是微晶模型所期望的结果。

我们测量了结晶相的 $\text{Fe}_3\text{B}_{1-y}\text{P}_y$ 的超精细内场。当 P 组份取代 B 组份时, $\text{Fe}_3\text{B}_{1-y}\text{P}_y$ 的超精细场的平均值在 $y = 0.5$ 附近出现一个转折, 如图 5 所示。这相应于 ϵ_1 相到 ϵ 相的结构转变。但是我们对非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{P}_x$ 的穆斯堡尔谱的拟合结果, 不论是在室温下还是在 4.2K 下测量的穆斯堡尔谱, 非晶合金 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{P}_x$ 的平均超精细场随着 P 组份的增加都是线性地减少, 而且同质异能移的值也表现为线性变化^[20], 并没有出现类似晶相中发生的转折。这说明在非晶 FeBP 合金中没有发生微晶模型所期望的、类似于 ϵ_1 相到 ϵ 相的近程序转变的迹象。

Yamauchi^[21] 和 Mitera^[22] 也测量了非晶 FeBP 合金的居里温度和磁矩。然而, 他们

的测量结果同 Durand 的测量结果不同,非晶合金的磁矩和居里温度随类金属组份变化的曲线并不出现转折,曲线斜率不发生明显的突变。

2) 非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{C}_x$ 合金

作为对比,我们测量了 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{C}_x$ 合金结晶后的穆斯堡尔谱。样品在 DSC-2 示差热扫描仪中以 10 K/min 速率加热到 960 K 后再以 20 K/min 速率冷却到室温。从穆斯堡尔谱(图 6)可见,非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{C}_x$ 合金结晶后析出了 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\text{Fe}_3\text{B}_{1-y}\text{C}_y$ 相。

随着 C 组份取代 B 组份,结晶相 $\text{Fe}_3\text{B}_{1-y}\text{C}_y$ 的结构由正方结构转变为正交结构^[23]。由图 6 可见,这一结构转变发生在 $y = 0.15$ 附近。当 $y < 0.15$ 时,结晶相 $\text{Fe}_3\text{B}_{1-y}\text{C}_y$ 具有正方结构,三个 Fe 位具有相同的几率^[24]; 当 $y > 0.15$ 时,结晶相 $\text{Fe}_3\text{B}_{1-y}\text{C}_y$ 具有正交结构,有两个不同的 Fe 位,其几率为 1:2^[25]; 在 $y = 0.15$ 时, $\text{Fe}_3\text{B}_{0.85}\text{C}_{0.15}$ 的谱由正方结构和正交结构的两套谱迭加而成。

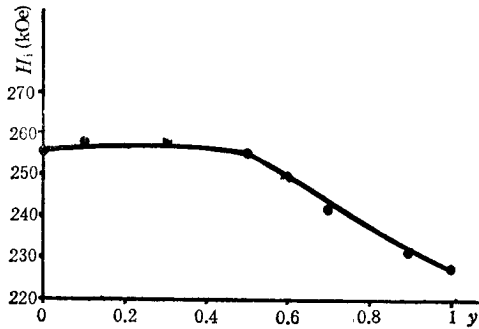


图 5 晶相 $\text{Fe}_3\text{B}_{1-y}\text{P}$ 的超精细场的平均值

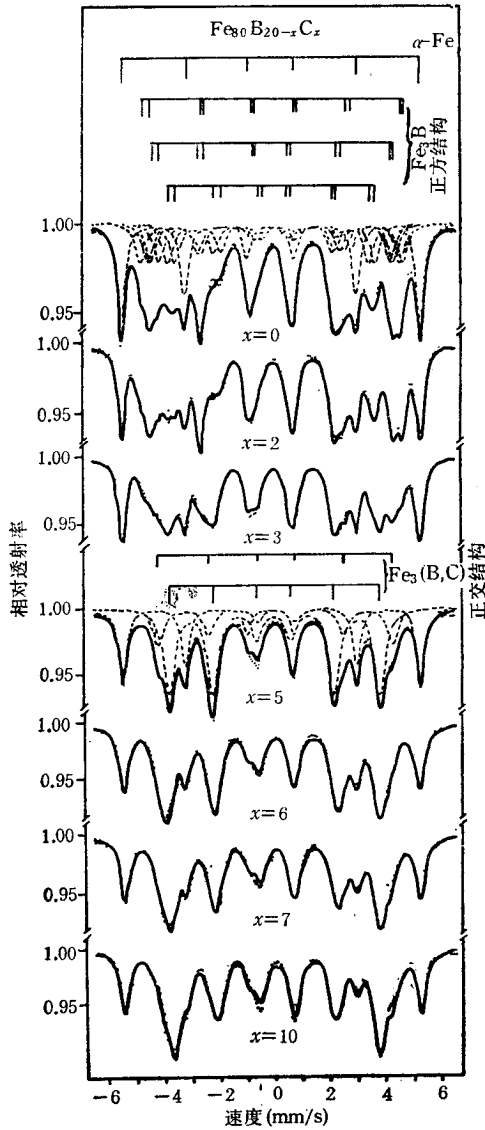


图 6 结晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{C}_x$ 合金的穆斯堡尔谱

随着结晶的 $\text{Fe}_3\text{B}_{1-y}\text{C}_y$ 由正方结构向正交结构的转变,超精细场的值发生一个明显的跳变。图 7 中表示了这一变化。

基于微晶模型,在非晶合金 FeBC 中以 C 组份取代 B 组份时也期望出现由正方结构的近程序向正交结构的近程序的转变,就象在相应的晶相中那样,引起超精细场的跳变。

然而,我们的测量表明,在非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{C}_x$ 合金中以 C 取代 B 时,不发生这种跳变。不仅在室温下,而且在 4.2K 下测得的平均超精细场都只有很小的变化。不同 C 含量的穆斯堡尔谱形很相似,平均超精细场近乎不变,这使我们推测到, C 原子取代 B 原子时,占

据了原来的 B 位, 而没有引起近程序的显著变化。

由穆斯堡尔谱测量得到非晶 FeBC 合金的同质异能移^[20]以及 Yamauchi^[21,22]等人测量的平均磁矩和居里温度随着类金属组份的变化都显示近于线性的变化。

这意味着, 在非晶 $Fe_{80}B_{20-x}C_x$ 合金中, 并不存在微晶模型所预期的微晶近程序, 以及由正方结构的近程序向正交结构近程序的转变。

此外, 由非晶 $Fe_{80}B_{20-x}Si_x$ 合金和 $Fe_{80}B_{20-x}Ge_x$ 合金的穆斯堡尔谱得到, 它们的超精细场的平均值和同质异能移的值随着类金属组份的变化也表现为近于线性的关系^[20]。

超精细场、同质异能移、磁矩和居里温度的这种现象, 在 Bernal-Polk 模型的基础上是可以解释的。随着 B 原子部分地被 P, 或 C, 或 Si, 或 Ge 原子所取代, Fe 原子的近邻环境部分地发生变化, 引起超精细场等物理量发生变化。由于不存在结构转变, 因此在一定的组份范围内, 这些物理量表现出近于线性的变化。

四、结 论

对比非晶 FeBP 合金, FeBC 合金和它们相应的结晶相的穆斯堡尔参数。在晶相合金中, 当类金属成份变化时, 存在一个结构的变化, 这导致超精细场的值发生明显的转折变化。但是在非晶合金中不存在类似的变化。这说明, 在 $TM_{80}M_{20}$ 类非晶合金中不存在微晶模型所假设的微晶近程序。对于描述 $TM_{80}M_{20}$ 类非晶合金的微观结构, Bernal-Polk 的无规密堆模型优于微晶模型。

本项目研究曾得到联邦德国研究联合会 (Deutsche Forschungsgemeinschaft) 的资助。

参 考 文 献

- [1] 郭贻诚、王震西, 非晶态物理学, 科学出版社, (1984).
- [2] U. Gonser, Atomic Energy Review, Supplement No. 1 Topical issue: Application of Nuclear Techniques to the Studies of amorphous Metals, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, (1981).
- [3] F. E. Luborsky, Amorphous Metallic Alloys, Butterworths, (1983).
- [4] K. Handrich, S. Kobe, Amorphe Ferro- und Ferrimagnetika, Physik Verlag, Weinheim, (1980).
- [5] J. D. Bernal, Nature (London), 183(1959), 141.
- [6] J. D. Bernal, Nature (London), 188(1960), 908.
- [7] J. D. Bernal, Proc. R. Soc. (London), Ser., A280(1964), 299.
- [8] M. H. Cohen and D. Turnbull, Nature (London), 203(1964), 964.
- [9] G. S. Cargill III, J. Appl. Phys., 41(1970), 12: 2248.

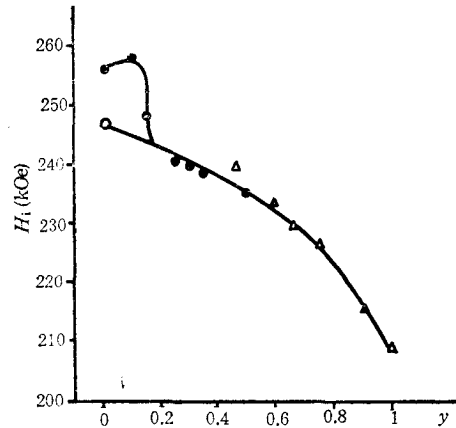


图7 晶相 $Fe_3B_{1-y}C_y$ 的超精细场的平均值—△取自文献 [26]; ○取自文献 [27], 为正交结构的 Fe_3B 的值

- [10] D. E. Polk, *Scr. Met.*, **4**(1970), 117.
 [11] D. E. Polk, *Acta Met.*, **20**(1972), 485.
 [12] U. Gonser, M. Ghafari and H. G. Wagner, *Proc. Int. Conf. Mössbauer Spectroscopy, Bucharest*, **1**(1977), 237; *J. Magn. Magn. Mat.*, **8**(1978), 175.
 [13] J. Hesse and A. Rübartsch, *J. Phys.*, **E**, **7**(1974), 526.
 [14] G. Le Caer and J. M. Dubois, *J. Phys. E*, **12**(1974), 1083.
 [15] G. Le Caer, J. M. Dubois, H. Fischer, U. Gonser and H. G. Wagner, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.*, **B5**(1984), 25.
 [16] J. Durand and M. Yung, *Amorphous Magnetism*, Vol. II, ed. R. A. Levy and R. Hasegawa, Plenum Press, N. Y., London, (1977), p. 275.
 [17] S. Rundqvist, *Acta Chem. Scand.*, **16**(1962), 1.
 [18] A. Amamou, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **54**(1979), 565.
 [19] K. Raj, A. Amamou, J. Durand, J. I. Budnick and R. Hasegawa, *Amorphous Magnetism*, Vol. II, ed. R. A. Levy and R. Hasegawa, Plenum Press, N. Y., London. (1977), p. 221.
 [20] Xu Yusheng, to be published.
 [21] K. Yamauchi and T. Mizoguchi, *J. Phys. Soc. Jap. (2)*, **39**(1975), 541.
 [22] M. Mitera, M. Naka, T. Masumoto, N. S. Kazama and K. Watanabe, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **49**(1978), K163.
 [23] E. Fasiska and G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.*, **19**(1965), 463.
 [24] B. Aronsson and S. Rundqvist, *Acta Cryst.*, **15**(1962), 878.
 [25] C. L. Chien, D. Musser, E. M. Gyorgy, R. C. Sherwood, H. S. Chen, F. E. Luborsky and J. L. Walter, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 283.
 [26] H. Bernas, I. A. Campbell and R. Fruchart, *J. Phys. Chem. Sol.*, **28**(1967), 17.
 [27] W. K. Choo and R. Kaplow, *Met. Trans.*, **8A**(1977), 417.

STUDY ON THE MICROSTRUCTURE OF AMORPHOUS ALLOYS $\text{TM}_{80}\text{M}_{20}$ BY MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

XU YU-SHENG

(Department of Physics, Suzhou University)

M. GHAFARY U. GONSER

(Fachbereich 12.1, Universität des Saarlandes)

ABSTRACT

The Mössbauer spectra of amorphous alloys $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20-x}\text{M}_x$ ($M=\text{P}, \text{C}$) at room temperature and 4.2 K have been measured. It is found that the mean values of the hyperfine field and the isomer shift vary linearly when M (P, C) substitutes for B. Two structure models of amorphous alloys, microcrystal model and Bernal-Polk model, have been compared using these results and that of their crystalline counterparts.

The study suggests that there do not exist a microcrystalline short range order and corresponding transition in amorphous alloys TM-M as in the crystalline counterparts. For describing the microstructure of amorphous alloys TM-M the Bernal-Polk model is preferable to the microcrystal model.