

退火时间对 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 非晶合金纳米尺度结构不均匀性和磁性能的影响

陈波 杨詹詹 王玉楹 王寅岗

Effects of annealing time on nanoscale structural heterogeneity and magnetic properties of $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ amorphous alloy

Chen Bo Yang Zhan-Zhan Wang Yu-Ying Wang Yin-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 156102 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220446

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220446>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非晶材料与物理近期研究进展

Recent progress of the glassy materials and physics

物理学报. 2018, 67(12): 126101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180681>

基于剪切模量和热分析数据研究 $\text{Zr}_{50x}\text{Cu}_{34}\text{Ag}_8\text{Al}_8\text{Pd}_x$ ($x = 0, 2$)非晶合金缺陷浓度演化

Evolution of defect concentration in $\text{Zr}_{50x}\text{Cu}_{34}\text{Ag}_8\text{Al}_8\text{Pd}_x$ ($x = 0, 2$) amorphous alloys derived using shear modulus and calorimetric data

物理学报. 2021, 70(14): 146401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210256>

分子动力学模拟冷却速率对非晶合金结构与变形行为的影响

Molecular dynamics simulation of effect of cooling rate on the microstructures and deformation behaviors in metallic glasses

物理学报. 2020, 69(11): 116101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191781>

非晶聚苯乙烯和 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 玻璃化转变中比热变化的机理和定量研究

Mechanism and quantitative study of specific heat change during glass transition of amorphous polystyrene and $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$

物理学报. 2020, 69(12): 126401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200331>

铁基软磁非晶/纳米晶合金研究进展及应用前景

Research progress and application prospect of Fe-based soft magnetic amorphous/nanocrystalline alloys

物理学报. 2018, 67(1): 016101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171473>

非晶态 $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 合金的制备与磁热性能

Preparation and magnetocaloric properties of $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ amorphous alloy

物理学报. 2022, 71(2): 026102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211530>

退火时间对 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 非晶合金纳米尺度结构不均匀性和磁性能的影响

陈波^{1)†} 杨詹詹²⁾ 王玉楹¹⁾ 王寅岗^{2)‡}

1) (江苏扬电科技股份有限公司, 泰州 225500)

2) (南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 211106)

(2022年3月12日收到; 2022年4月7日收到修改稿)

研究了经历不同时间退火后, $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 非晶合金结构弛豫过程中纳米尺度结构不均匀性的演变及其对合金磁性能的影响. 基于小角 X 射线散射和原子力显微镜分析, 随着弛豫的进行, 合金的纳米尺度结构不均匀性逐渐衰减. 结合穆斯堡尔谱分析结果, 弛豫态合金综合软磁性能的提高可归因于纳米尺度结构不均匀性的减弱. 从流变单元模型来看, 随着弛豫程度的加深, 流变单元的体积分数显著降低, 部分流变单元湮灭并转化为理想弹性基体. 一方面, 弛豫态样品的原子结构排列更加紧密, 磁交换相互作用更强, 饱和磁感应强度也更高; 另一方面, 准位错偶极子的数量密度随着流变单元在弛豫过程中的湮灭而逐渐减小, 磁畴壁的钉扎效应减弱, 合金的磁各向异性下降, 矫顽力降低. 本文从结构不均匀性的角度研究了 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 非晶合金弛豫过程中磁性能变化的结构机制, 有助于建立铁基非晶合金结构和磁性能之间的关联性.

关键词: 非晶合金, 结构弛豫, 结构不均匀性, 磁性能

PACS: 61.43.Dq, 31.70.Hq, 79.60.Jv, 81.40.Rs

DOI: 10.7498/aps.71.20220446

1 引言

非晶合金因其独特而优越的物理、化学和力学性能以及在各个领域的巨大应用潜力而备受关注^[1]. 然而, 与晶体材料相比, 人们对非晶合金微观结构的全面认识还远远不够. 这主要是由于非晶合金独特的无序原子结构, 电子结构难以捉摸, 很难用经典能带理论予以描述. 研究表明非晶合金的无序结构并不是完全随机的, 其原子排列在最近邻和次近邻中显示出一定的有序性^[2,3]. 非晶结构中的局域有序可通过多种实验技术来检测. 例如 Hirata 等^[4] 利用球差矫正透射电子显微镜和纳米束电子衍射技术首次直接观察到非晶合金的短程有序 (SRO) 结构. 除了 SRO 之外, Sheng 等^[5] 结合扩展 X 射线

吸收精细结构、反蒙特卡罗模拟与 Voronoi 分形等手段, 研究了非晶合金的中程有序 (MRO) 结构, 认为 MRO 是原子团簇通过特定连接所形成的必然结果. 尽管非晶合金的局域有序结构特征已经有了大量的实验证据, 但仅从 SRO 和 MRO 的角度出发仍然难以建立非晶合金的结构-性能关系. 在晶体学理论框架中, 由于结构缺陷能够被轻易识别, 缺陷模型和理论已经较为完善, 人们对于晶体结构-性能关系的理解已经较为透彻. 因此, 若能在非晶合金中找到类似的结构缺陷, 并以此来探究非晶合金的结构-性能关系会是一个比较好的思路.

与晶体材料所呈现的各向异性不同, 非晶合金的原子结构在较大尺度上呈现各向同性, 即非晶合金在宏观上是均匀的. 因此很难明确定义传统意义上的结构缺陷. 然而, 近年来研究表明, 非晶合金

† 通信作者. E-mail: chenbo@jsyddq.cn

‡ 通信作者. E-mail: yingang.wang@nuaa.edu.cn

的结构在一定尺度下是不均匀的^[6,7]. 正如前面提到, 无论是 SRO 还是 MRO, 这都是非晶合金结构不均匀性在某一长度尺度下的具体体现. 而当超过一定长度尺度时, 非晶合金的结构不均匀特性会被掩藏而呈现出各向同性. 借助于原子力显微镜 (AFM) 和小角 X 射线散射 (SAXS), 研究者们逐渐揭示了非晶合金在纳米尺度的结构不均匀特征^[8,9]. 基于此, Wang 等^[10,11] 提出了用于描述非晶合金结构特征的流变单元模型, 即将真实非晶合金模型转化为理想弹性基体 (类固区) 和流变单元 (类液区) 的组合. 流变单元是具有更快动力学的区域, 在实验时间尺度上表现得像液体. 流变单元通常包含数百个原子, 在空间中占据数立方纳米的体积, 其平均有效尺寸因不同的成分和不同的能量状态而不同. 研究者们将非晶合金中的流变单元视为“动态缺陷”, 并成功解释了非晶合金中的诸多现象, 如力学行为和弛豫特性等^[12-14]. 因此, 基于流变单元模型, 以结构不均匀性为中间参量, 可能是建立非晶合金的结构-性能关系的有效方式.

铁基非晶合金是目前应用最为广泛的非晶体系之一. 由于长程无序以及无晶界的微观结构, 铁基非晶合金在磁畴上表现出极低的钉扎效应, 从而具有较低的矫顽力 H_c . 研究表明, 非晶合金 H_c 低的原因是准位错偶极子的低数量密度, 对应于较低数量密度的畴壁钉扎位点^[15]. 同时 Fe 含量较高使得铁基非晶合金具有较高的饱和磁感应强度 B_s . 近年来, 致力于进一步改善铁基非晶合金的软磁性能以及提高热稳定性 (或非晶形成能力), 人们从多个角度入手开展了大量研究. 如吕昭平等^[16] 利用机器学习预测合金性能, 寻求兼具高饱和磁感应强度和热稳定性的铁基非晶合金新成分; Zhao 等^[17] 基于高熵合金的设计思路开发出近等比例的多组元非晶合金新体系; Fan 等^[18] 以提高铁磁交换相互作用为导向引入适量 Co 元素提高了铁基非晶合金的饱和磁感应强度. 然而, 以往的研究中往往只重点关注提高宏观磁性能, 而对磁性能背后的结构机制缺乏更加深入的探究. 我们之前的研究表明, $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{11}$ 非晶合金在冷却速率降低以及不同温度退火诱导的弛豫过程中综合软磁性能的提高均可以归因于纳米尺度结构不均匀性的减弱^[19,20]. 此外, 铁磁性元素 Co/Ni 引入时所导致 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{11}$ 非晶合金磁性能的变化与纳米尺度结构不均匀性紧密相关^[21]. 这些工作表明从纳米尺度结构不均

匀性的角度来理解铁基非晶合金磁性能的结构起源是可行的. 事实上, 除了改变退火温度以外, 调节退火保温时间也可以诱导结构弛豫的发生. 本文利用 SAXS 和 AFM 表征 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 非晶合金在弛豫过程中纳米尺度结构不均匀性的演变, 通过软磁直流测试系统和室温穆斯堡尔谱获得合金的磁性能. 最后, 基于流变单元模型, 从结构不均匀性的角度讨论合金磁性能的变化.

2 材料与方法

通过电弧熔炼技术在氩气保护下制备得到名义成分为 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 母合金锭, 反复熔炼 4 次以保证成分混合均匀. 随后将打磨成一定大小的合金锭置于底部圆孔直径约为 1 mm 的石英喷嘴中, 并通过单辊旋转法制备得到厚度约为 25 μm 的 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 非晶合金带材. 整个制备过程均在氩气保护下进行以防止带材发生氧化. 利用快速退火炉对淬态合金带材进行等温退火处理, 即在 573 K 下分别保温 3, 5 和 8 min, 获得不同弛豫程度的样品. 随着退火时间的延长, 可将样品分别称为轻度弛豫、中度弛豫以及高度弛豫样品.

所有样品的非晶性质通过 X 射线衍射 (XRD, 型号: Rigaku Smartlab9) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, 型号: Talos F200X) 来确定. 利用差示扫描量热仪 (DSC, 型号: Netzsch DSC 449F3) 来测定样品升温后的热力学行为. 采用小角 X 射线散射 (SAXS, 型号: Bruker Nanosta) 和配备超尖探针的原子力显微镜 (AFM, 型号: MFP-3D) 来表征样品的纳米尺度结构不均匀性. 在室温下对所有样品进行了穆斯堡尔谱测试, 并以 ^{57}Co 作为 γ 射线放射源, 采用高纯 $\alpha\text{-Fe}$ 进行速度标定. 利用 WinNormos 软件拟合得到实验光谱和超精细场分布. 通过软磁直流测试系统 (型号: MATS-2010SD) 测得的 B - H 回线来获得样品的磁性能, 包括饱和磁感应强度 B_s 和矫顽力 H_c , 测试系统外加磁场范围为 -8000 — $+8000$ A/m.

3 实验结果与讨论

图 1 为淬态和弛豫态 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 非晶合金的 XRD 图谱以及 DSC 曲线. 从图 1(a) 可以看出所有样品的 XRD 图谱呈现出非晶合金典型的宽

泛“馒头峰”，表明实验中不同时间退火诱导的弛豫不会影响合金的非晶性质。从 DSC 曲线中可以看出淬态和弛豫态合金随着退火时间的延长表现出相同的热流轨迹，依次经历铁磁-顺磁转变、玻璃转变、初始晶化以及二次晶化。随着弛豫的进行，合金的玻璃转变温度 T_g 和晶化温度 (包括初始晶化温度 T_{x1} 和二次晶化温度 T_{x2}) 均向高温方向移动，表明合金的热稳定性以及抗结晶能力的提高。同时标志铁磁-顺磁转变的居里温度 T_c 也随着弛豫程度的加深而逐渐增加，表明合金在发生弛豫后原子间交换相互作用的增强，这与我们之前报道的不同温度退火诱导 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{11}$ 非晶合金发生弛豫的分析结果是一致的 [19]。因此，与提高退火温度相同，通过延长保温时间也会使得非晶合金热稳定性以及交换相互作用提高。

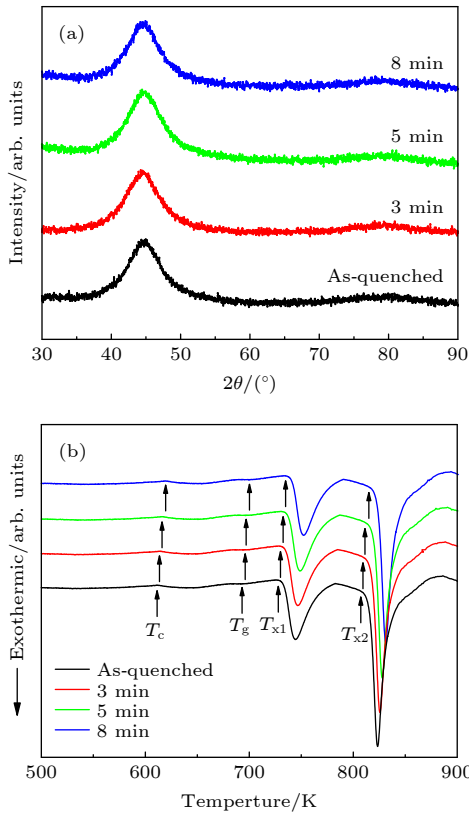


图 1 淬态与不同弛豫态 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 合金的 (a) XRD 图谱及 (b) DSC 曲线
 Fig. 1. (a) XRD and (b) DSC curves of the as-quenched and different relaxed $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ alloys.

为了进一步确认退火不会影响合金的非晶性，还对淬态和 573 K 下退火 8 min 后的高度弛豫态样品进行了 HRTEM 观察，如图 2 所示。二者的 HRTEM 图像均观察不到任何有序的晶格条纹而

呈现“迷宫状”图案，并且选区电子衍射 (SAED) 花样也为弥散的衍射环，表明淬态和高度弛豫态样品均为完全非晶态，进而证明了所有样品的非晶性质。

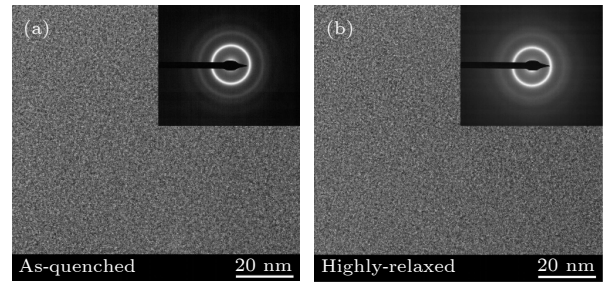


图 2 (a) 淬态和 (b) 高度弛豫态 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 合金的 HRTEM 图像及相应 SAED 花样 (插图)
 Fig. 2. HRTEM images and corresponding SAED patterns (inset) of (a) as-quenched and (b) highly-relaxed $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ alloys.

图 3(a) 为淬态和不同弛豫态 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 非晶合金的 SAXS 曲线。可以看到所有样品的散射强度 $I(q)$ 均随着 q 的增大而逐渐衰减，表现出典型的小角散射行为。这意味着非晶合金结构中存在某种纳米尺度电子密度不均匀的散射体，因此非晶合金可以视为散射体和非晶基体的两相体系 [9]。从图 3(a) 可以看出，散射强度 $I(q)$ 随着退火时间的延长而逐渐减弱，表明合金中纳米尺度电子密度起伏减小。进一步，根据 Porod 定律和 Guinier 定律分析散射曲线可获得散射体与基体间界面信息以及散射体的特征尺寸。Porod 定律指出，当 q 大于某一值时，若体系的两相间存在明锐界面，则散射强度 $I(q)$ 与 q^3 乘积趋于常数 K ，表达式为 [9]

$$\lim_{q \rightarrow \infty} \ln [q^3 I(q)] = \ln K. \quad (1)$$

图 3(b) 为从散射曲线中得到的 Porod 曲线，可以看出所有样品的 $\ln[q^3 I(q)]$ 值在大 q 区域均呈现出近似为一条斜率为正的直线 (即正偏离)，表明了淬态与不同弛豫态合金中纳米尺度结构不均匀性的存在。此外，可通过 Guinier 定律分析小 q 区域的散射强度 $I(q)$ 来进一步获得系统内部散射体的特征尺寸，可表达为 [22]

$$\ln I(q) = \ln I(0) - \frac{1}{3} R_g^2 q^2, \quad (2)$$

其中， $I(0)$ 为在 $q = 0$ 处的散射强度； R_g 被定义为散射体的回转半径，是衡量散射体特征尺寸的参量。图 3(c) 为合金的 Guinier 定律分析结果。通过线性拟合小 q 区域的散射曲线能得到淬态和不同

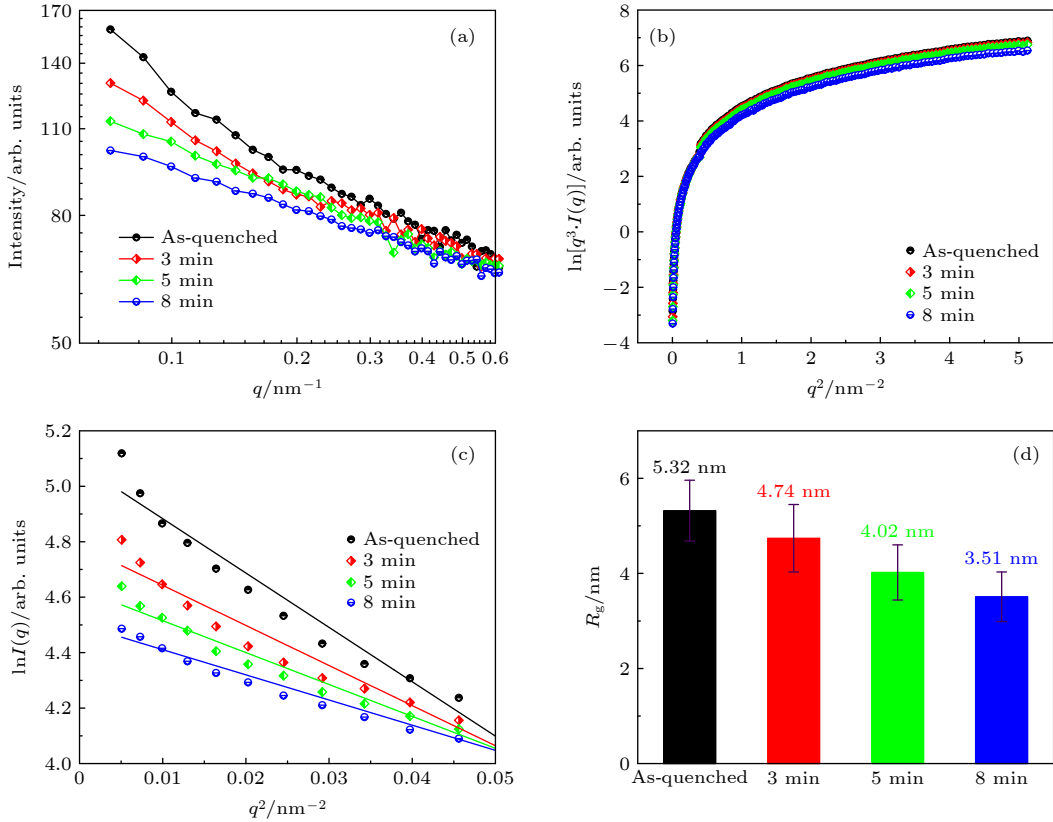


图 3 (a) 淬态和不同弛豫态 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 合金的 SAXS 曲线; (b) Porod 定律与 (c) Guinier 定律分析样品的散射曲线; (d) 线性拟合小 q 区域的散射曲线所得到的回转半径 R_g

Fig. 3. (a) SAXS profiles of the as-quenched and relaxed $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ alloys; the analysis results of (b) Porod's law and (c) Guinier's law of scattering curves for all specimens; (d) the average radius of gyration R_g obtained by linearly fitting scattering curves for small q regions.

弛豫态合金的散射体回转半径 R_g , 如图 3(d) 所示, 随着弛豫的进行 (退火时间的增加), R_g 由 5.32 nm 逐渐减小到 3.51 nm. 这与我们之前报道的不同温度退火所导致的变化趋势是一致的 [19], 表明非晶合金的纳米尺度结构不均匀性在结构弛豫过程中会单调衰减, 并伴随着结构不均匀性标志物特征尺寸 (即回转半径) 的减小.

除 SAXS 外, AFM 是能够直接探测非晶合金纳米尺度结构不均匀性的另一有效手段. 测试过程中采用轻敲模式, 同时记录样品的表面形貌和相位移信息, 而相位移图像能够反映样品的黏弹性等本征特性 [8]. 图 4 为淬态和不同弛豫态 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 非晶合金的相位移图像. 在相位移图像中, 高低相位移区域表现出明显的颜色对比, 反映了非晶合金的纳米尺度结构不均匀性. 随着弛豫的进行, 合金的纳米尺度结构不均匀性逐渐减弱, 如图 4 所示, 主要表现为流变单元 (红色区域) 所占的比例明显下降且分布更加分散, 理想弹性基体 (绿色和蓝色区域) 占据合金结构的绝大部分. 因此, 高度弛豫

态样品的相位移图像颜色分布最为均匀, 纳米尺度结构不均匀性的程度最弱, 这与我们之前的研究中所观察到的现象是一致的 [19]. 此外, AFM 针尖扫过样品表面时产生的能量耗散 E_{dis} 与相位移 $\Delta\varphi$ 满足 [23]:

$$E_{\text{dis}} = \frac{\pi k A}{Q} \left(A_0 \sin \Delta\varphi - \frac{A\omega}{\omega_0} \right), \quad (3)$$

其中, k 为悬臂的弹性常数, A 为设定振幅, A_0 为探针自由振幅, Q 为探针品质因子, ω 为驱动频率, ω_0 为悬臂共振频率. 在测试过程中以上参数均是确定值, 因此 E_{dis} 与 $\Delta\varphi$ 呈正相关. 如图 4 所示, 随着弛豫程度的加深, 相位移角的范围整体逐渐减小, 反映了能量耗散分布的降低, 表明非晶合金向结构更为均匀的方向发展 [24]. 根据相关文献 [24] 报道, 非晶合金在弛豫过程中结构不均匀性的衰减与合金的 sub- T_g 动力学密切相关. 由于弛豫过程中过剩焓的释放, 合金通过近程扩散或原子协同运动进行局部原子重排, 进而导致结构不均匀性的减弱.

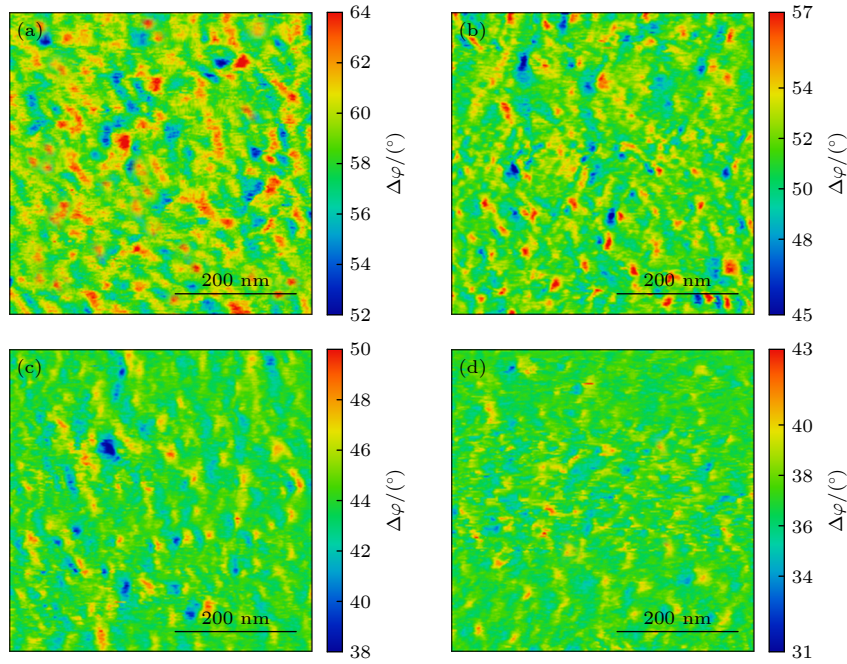


图 4 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 合金的相位移图像 (a) 淬态; (b) 轻度弛豫; (c) 中度弛豫; (d) 高度弛豫态

Fig. 4. Phase shift images of $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ alloys: (a) As-quenched; (b) slightly-relaxed; (c) intermediate-relaxed; (d) highly-relaxed.

为了详细分析不同时间退火诱导的弛豫对 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 非晶合金纳米尺度结构不均匀性的影响, 还需对合金的纳米尺度结构不均匀性进行定量分析. 可以通过相位移关联函数来提取形貌以及相位移图像的定量信息 [25]:

$$P(r) = 2\sigma^2 \left\{ 1 - \exp \left[-(r/\xi)^{2\alpha} \right] \right\}, \quad (4)$$

其中, σ 为相位移的均方根值, α 为相位移指数, 关联长度 ξ 表示形貌或相位移图上任意两相关点间的距离. 根据相关文献 [8,24] 报道, 关联长度 ξ 的变化可以定量地表示非晶合金结构不均匀性的演化. $P(r)$ 可通过下式计算 [25]:

$$P(r) = [p(r) - p(0)]^2, \quad (5)$$

其中, $p(r)$ 和 $p(0)$ 分别为任意坐标 (x, y) 以及参考坐标 (x_0, y_0) 处的相位移值. 图 5 为淬态和不同弛豫态 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 非晶合金相位移图像的关联函数拟合曲线. 从图 5 可以看出, 关联长度随着退火时间的延长由淬态的 8.62 nm 逐渐降低到高度弛豫态的 5.29 nm. 与此同时, 图 5 中插图显示相位移角的统计分布随着弛豫的进行逐渐向低角方向移动且高斯拟合峰变得更加狭窄, 表明合金逐渐向结构更为均匀的方向发展 [26].

淬态和不同弛豫态 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 合金的室温穆斯堡尔谱如图 6(a) 所示. 可以看到所有光谱均

呈现出典型的展宽六线谱, 表明了所有样品的非晶性质. 图 6(b) 为从穆斯堡尔谱中提取出所有样品的超精细场分布曲线, 均由“高场峰”和“低场峰”组成, 分别与 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 非晶合金的“富铁区”和“贫铁区”密切相关 [27]. 随着退火时间的延长, 超精细场的“低场峰”和“高场峰”的峰高都逐渐增加, 且峰位逐渐向右移动, 这可以归因于弛豫过程中 Fe 原子的聚集.

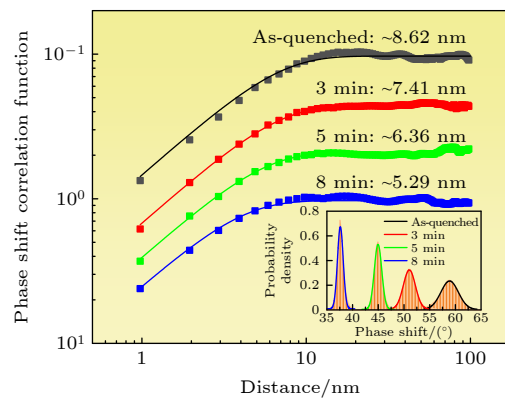


图 5 淬态和不同弛豫态 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 合金的关联函数拟合曲线 (插图为所有样品相位移角的统计分布及高斯函数拟合)

Fig. 5. Correlation function curves of the as-quenched and different relaxed $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ alloys (Inset: the statistic distribution of phase shift angles and Gauss function fitting for all specimens).

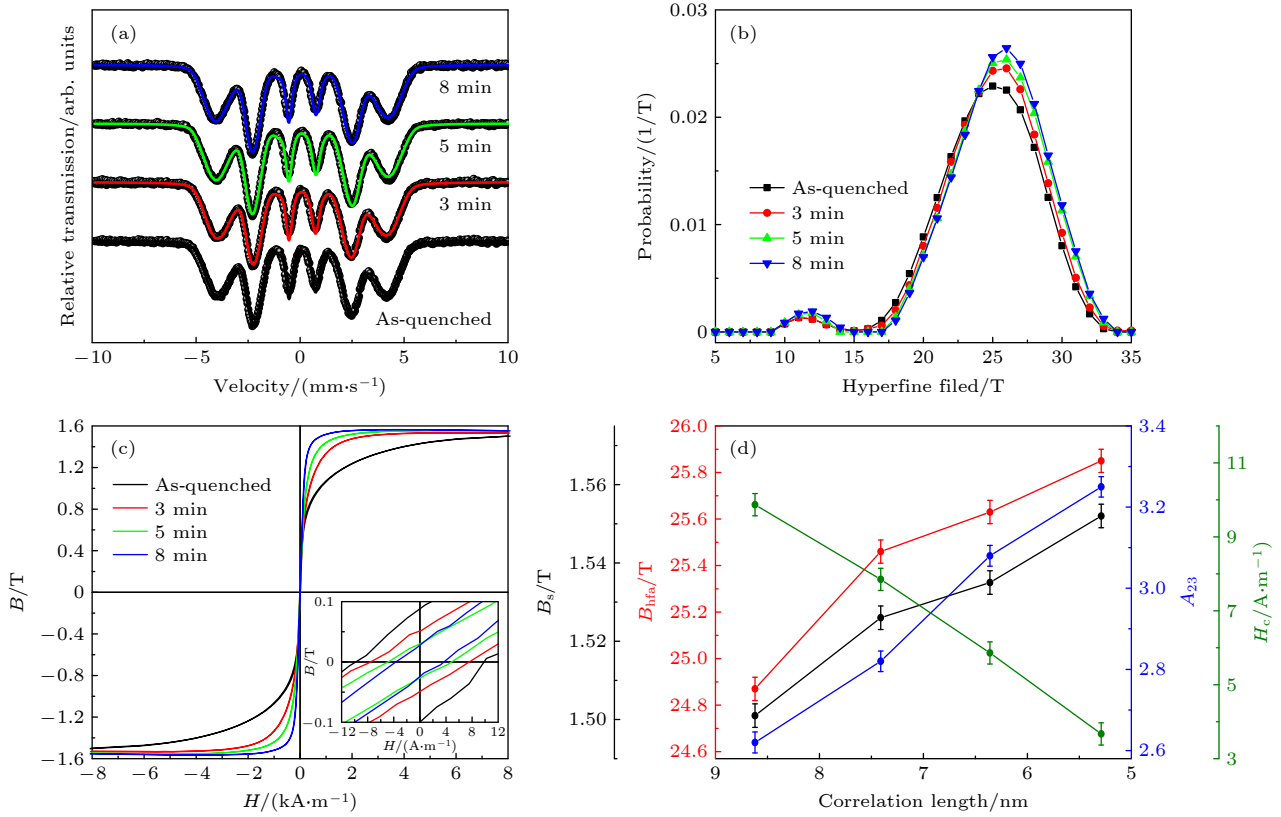


图 6 (a) 淬态与不同弛豫态 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 合金的室温穆斯堡尔谱; (b) 从穆斯堡尔谱中提取出的超精细场分布; (c) 淬态和不同弛豫态样品的 B - H 回线; (d) 饱和磁感应强度 B_s 、平均超精细场 B_{hfa} 、强度比 A_{23} 以及矫顽力 H_c 随关联长度的变化

Fig. 6. (a) Room-temperature Mössbauer spectra of as-quenched and different relaxed $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ alloys; (b) the hyperfine magnetic-field distributions extracted from these spectra; (c) B - H curves of as-quenched and different relaxed samples; (d) saturated magnetic flux density B_s , average hyperfine field B_{hfa} , intensity ratio A_{23} , and coercivity H_c as functions of the correlation length.

表 1 列出了穆斯堡尔谱的超精细参数, 包括平均超精细场 B_{hfa} 、同质异能位移 IS 、每一磁场下同质异能位移变化量 DTI 以及电四极矩 QS . 其中平均超精细场 B_{hfa} 的增加也反映了峰位的移动, 表明磁交换相互作用随着弛豫的进行而逐渐增强, 这与居里温度 T_c 的变化所反映的结果是一致的. 同时, 表 1 中不同时间退火的弛豫态样品的 IS 值要低于淬态样品, 这与我们之前工作中的研究结果是一致的 [28]. 根据相关文献 [29] 报道, 非晶合金的穆斯堡尔谱参数与近邻 Fe 原子的 SRO 结构密切相关. 随着弛豫的进行, B_{hfa} 的增加和 IS 的降低主要是由两个原因导致: 一方面, 弛豫过程中自由体积的减少使得近邻 Fe 原子间的键长变短, 从而使周围近邻 Fe 原子周围的磁交换相互作用增强; 另一方面, 非磁性的 Cu 原子持续地从非晶基体中析出, 减小了相应的磁屏蔽作用.

图 6(c) 为淬态和不同弛豫态的 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 非晶合金的 B - H 回线, 可以看到所有样品均表现出良好的软磁性能. 随着弛豫的进行, 合金的饱和

磁感应强度 B_s 逐渐增加且磁滞回线变得更为平直. 从外磁场为 0 附近的局部放大图中可以看到, 合金的矫顽力 H_c 随着弛豫程度的加深而逐渐降低. 因此, 高度弛豫态的 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 非晶合金具有最优的综合软磁性能 (高 B_s 和低 H_c). 图 6(d) 为 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 非晶合金的各项磁性能参数随关联长度的变化. 可以看出随着关联长度的减小, 合金的饱和磁感应强度 B_s 逐渐增加而矫顽力 H_c 逐渐降低. 同时平均超精细场 B_{hfa} 以及穆斯堡尔谱第二峰和第三峰的强度比 A_{23} 都随着关联长度的

表 1 穆斯堡尔谱超精细参数

Table 1. Hyperfine parameters of the Mössbauer spectra.

Samples	B_{hfa}/T	$IS/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	$DTI/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	$QS/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$
As-quenched	24.87	-0.054	0.0062	-0.014
3 min	25.46	-0.075	0.0053	-0.023
5 min	25.63	-0.066	0.0066	-0.018
8 min	25.85	-0.096	0.0076	-0.019

减小而逐渐增加,表明合金磁交换相互作用的增强和磁各向异性的减弱.这与我们之前的研究结果是一致的^[19,20],表明纳米尺度结构不均匀性和磁性能具有紧密的关联性.总的来说,低关联长度(纳米尺度结构不均匀性较弱)的合金往往具有更好的综合软磁性能,这源自于其具有较强的磁交换相互作用以及低的磁各向异性.

为了全面理解退火时间对 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 非晶合金的纳米尺度结构不均匀性及磁性能的影响机理,绘制了非晶合金的能量地形图以及结构不均匀性在弛豫过程中的演变示意图,如图7所示.图1(b)中初始晶化温度 T_x 和居里温度 T_c 都随着退火时间的延长而逐渐增加,表明与淬态合金相比,弛豫态样品具有更低的构型势能^[30].图7中蓝色和红色原子代表更高势能和松散堆积密度的流变单元(类液区),而黑色原子为相对均匀且堆积紧密的理想弹性基体(类固区).在不同时间退火诱导的结构弛豫过程中,流变单元通过改变构型进行结构重排,使非晶合金结构变得更有序、密度更大,并趋于能量更低且更稳定的状态.结果流变单元的体积分数将会减少,部分流变单元将湮灭并转化为理想弹性基体.因此,退火处理对非晶合金的弹性基体的影响是有限的,结构弛豫的总体结果是结构不均匀性衰减的同时经历由类液区向类固区转化的过

程,具有较高原子运动能力的类液区的数量密度减少以及体积收缩.根据相关文献^[29,31]报道,磁交换相互作用与原子间距关系密切.在这种情形下,退火诱导的结构弛豫过程中类液区的湮灭导致了结构致密化,原子排列更加紧密,从而增强了非晶合金的磁交换相互作用,进而使得饱和磁感应强度提高.与此同时,准位错偶极子的数量密度也会由于弛豫过程中自由体积和流变单元的湮灭而显著减少^[15],准位错偶极子对磁畴钉扎效应的减弱降低了磁各向异性并使矫顽力减小.

4 结 论

淬态 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 非晶合金在 573 K 分别退火 3, 5, 8 min, 获得不同弛豫程度的样品.利用 SAXS、AFM 以及穆斯堡尔谱揭示了合金在弛豫过程中纳米尺度结构不均匀性和磁性能的演变规律.结果表明合金的纳米尺度结构不均匀性随着弛豫程度的加深而逐渐减弱,标志结构不均匀性程度的回转半径和关联长度减小.与此同时,在结构弛豫过程中,流变单元进行结构重排而逐渐收缩,部分流变单元也逐渐湮灭并转化为原子排列更加紧密的理想弹性基体.此外,与淬态合金相比,退火后的弛豫态样品具有更高的饱和磁感应强度 B_s 以及更低的矫顽力 H_c , 综合软磁性能更优异.从流变单元模型来看,原子排列松散的流变单元随着弛豫的进行向排列更加紧密的弹性基体转化,增强了原子间的磁交换相互作用,饱和磁感应强度 B_s 也相应地提高.此外,流变单元的收缩和湮灭导致准位错偶极子的数量密度减小,磁畴壁的钉扎效应减弱,从而有效减弱了磁各向异性,进而使得合金的矫顽力 H_c 降低.

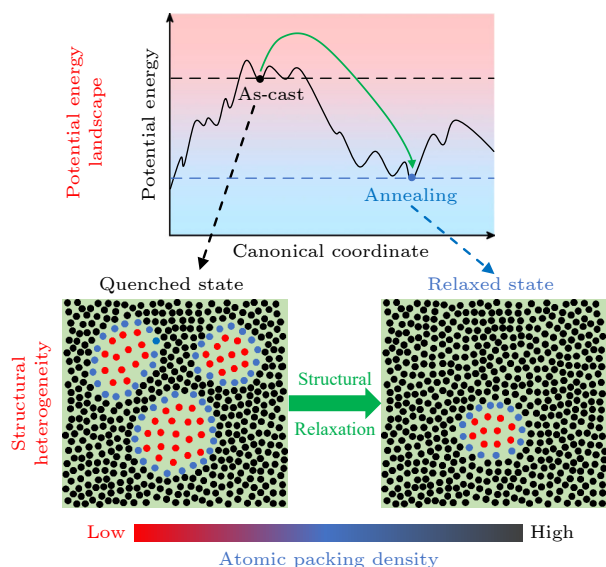


图7 $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ 非晶合金退火诱导的结构弛豫过程中的能量地形图及结构不均匀性演化示意图

Fig. 7. Schematic illustrations of the potential energy landscape and the evolution of structural heterogeneity in $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ amorphous alloys during structural relaxation induced by annealing.

参考文献

- [1] Jiang H Y, Shang T T, Xian H J, Sun B, Zhang Q, Yu Q, Bai H, Gu L, Wang W 2020 *Small Struct.* **2** 2000057
- [2] Cheng Y Q, Ma E 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 379
- [3] Chen D Z, Shi C Y, An Q, Zeng Q, Mao W L, Goddard W A, III G, Greer J R 2015 *Science* **349** 1306
- [4] Hirata A, Guan P, Fujita T, Hirotsu Y, Inoue A, Yavari A R, Sakurai T, Chen M 2011 *Nat. Mater.* **10** 28
- [5] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419
- [6] Guan P F, Wang B, Wu Y C, Zhang S, Shang B S, Hu Y C, Su R, Liu Q 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 176112 (in Chinese) [管鹏飞, 王兵, 吴义成, 张珊, 尚宝双, 胡远超, 苏锐, 刘琪 2017 物

- 理学报 **66** 176112]
- [7] Liu C Y, Maaß R 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1800388
- [8] Liu Y H, Wang D, Nakajima K, Zhang W, Hirata A, Nishi T, Inoue A, Chen M W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 125504
- [9] Sun X, Mo G, Zhao L Z, Dai L H, Wu Z H, Jiang M Q 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 176109 (in Chinese) [孙星, 默广, 赵林志, 戴兰宏, 吴忠华, 蒋敏强 2017 物理学报 **66** 176109]
- [10] Wang Z, Wen P, Huo L S, Bai H Y, Wang W H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 121906
- [11] Wang Z, Wang W H 2019 *Natl. Sci. Rev.* **6** 304
- [12] Wang Z, Sun B A, Bai H Y, Wang W H 2014 *Nat. Commun.* **5** 5823
- [13] Zhu F, Song S, Reddy K M, Hirata A, Chen M 2018 *Nat. Commun.* **9** 3965
- [14] Qiao J C, Wang Q, Pelletier J M, Kato H, Casalini R, Crespo D, Pineda E, Yao Y, Yang Y 2019 *Prog. Mater. Sci.* **104** 250
- [15] Bitoh T, Makino A, Inoue A 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 08F102
- [16] Lu Z, Chen X, Liu X, Lin D, Wu Y, Zhang Y, Wang H, Jiang S, Li H, Wang X, Lu Z 2020 *npj Comput. Mater.* **6** 187
- [17] Zhao C C, Inoue A, Kong F L, Zhang J Y, Chen C J, Shen B L, Al-Marzouki F, Greer A L 2020 *J. Alloy. Compd.* **843** 155917
- [18] Fan Y, Zhang S, Miao J, Zhang X, Chen C, Zhang W, Wei R, Wang T, Li F 2020 *Intermetallics* **127** 106959
- [19] Yang Z Z, Zhu L, Ye L X, Gao X, Jiang S S, Yang H, Wang Y G 2021 *J. Non-Cryst. Solids* **571** 121078
- [20] Yang Z Z, Jiang S S, Ye L X, Zhu C, Gao X, Yang H, Wang Y G 2022 *J. Non-Cryst. Solids* **581** 121433
- [21] Yang Z Z, Zhu L, Jiang S S, Zhu C, Xu Q H, Lin Y, Chen F G, Wang Y G 2022 *J. Alloy. Compd.* **904** 164067
- [22] Liu Y, Pan J, Li L, Cheng H 2019 *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc.* **125** 297
- [23] Garcia R, Gomez C J, Martinez N F, Patil S, Dietz C, Magerle R 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 016103
- [24] Zhu F, Nguyen H K, Song S X, Aji D P, Hirata A, Wang H, Nakajima K, Chen M W 2016 *Nat. Commun.* **7** 11516
- [25] Karabacak T, Zhao Y P, Wang G C, Lu T M 2001 *Phys. Rev. B* **64** 085323
- [26] Yang Y, Zeng J F, Volland A, Blandin J J, Gravier S, Liu C T 2012 *Acta Mater.* **60** 5260
- [27] Babilas R, Mariola K G, Burian A, Temleitner L 2016 *J. Magn. Magn. Mater.* **406** 171
- [28] Dai J, Wang Y G, Yang L, Xia G T, Zeng Q S, Lou H B 2017 *J. Alloy. Compd.* **695** 1266
- [29] Pradell T, Clavaguera N, Zhu J, Clavaguera M T 1995 *J. Phys.: Condens. Matter* **7** 4129
- [30] Blazquez J S, Lozano-Perez S, Conde A 2000 *Mater. Lett.* **45** 246
- [31] Gallagher K A, Willard M A, Zabenkin V N, Laughlin D E, McHenry M E 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 5130

Effects of annealing time on nanoscale structural heterogeneity and magnetic properties of $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ amorphous alloy

Chen Bo^{1)†} Yang Zhan-Zhan²⁾ Wang Yu-Ying¹⁾ Wang Yin-Gang^{2)‡}

1) (*Jiangsu Yangdian Technology CO., LTD, Taizhou 225500, China*)

2) (*College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China*)

(Received 12 March 2022; revised manuscript received 7 April 2022)

Abstract

The evolution of nanoscale structural heterogeneity and its effect on magnetic properties of $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ amorphous alloy during structural relaxation after being annealed for different times are investigated in this work. The nanoscale structural heterogeneity is found to degenerate gradually with relaxation by using the small-angle X-ray scattering and atomic force microscope. Combined with Mössbauer spectroscopy analysis results, the enhanced comprehensive soft magnetic properties of the relaxed alloys can be attributed to the degeneration of nanoscale structural heterogeneity. From the flow unit model, the volume fraction of flow units decreases with relaxation proceeding, and some of the flow units annihilate and transform into the ideal elastic matrix. On the one hand, the relaxed sample with greater packing density has stronger magnetic exchange interaction and higher saturation magnetic flux intensity. On the other hand, the number density of quasi-dislocation dipoles decreases with the annihilation of flow units in the relaxation process, leading the pinning effect of the domain wall to be weakened. Consequently, the magnetic anisotropy decreases after relaxation, which results in the reduction of coercivity. In this work, the structural mechanism of the evolution of magnetic properties in the relaxation process of $\text{Fe}_{80}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ amorphous alloy is investigated from the perspective of structural heterogeneity, which is helpful in establishing the correlation between the structure and magnetic properties of Fe-based amorphous alloys.

Keywords: amorphous alloy, structural relaxation, structural heterogeneity, magnetic properties

PACS: 61.43.Dq, 31.70.Hq, 79.60.Jv, 81.40.Rs

DOI: [10.7498/aps.71.20220446](https://doi.org/10.7498/aps.71.20220446)

† Corresponding author. E-mail: chenbo@jsyddq.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yingang.wang@nuaa.edu.cn