非晶态合金穆斯堡尔谱的非对称性及改进的拟合方法

徐祖雄　马如璋

（北京钢铁学院）

李　士

（中国科学院高能物理研究所，北京）

目前，在提高铁磁性非晶合金的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱的拟合优度方面，尚存在两个有待进一步解决的问题：谱的六个宽峰的高度和线宽相对于谱中心的非对称性；用 Hesse 法[1]或 Window 法[2] 拟合时，如何合理地修正基本亚谱的峰面积比、峰宽、平均同质异能移位等参数．本文分析了非晶合金谱的非对称性，并提出了提高拟合质量的改进拟谱方法．

一、非晶合金谱的非对称性

大多数铁磁性非晶合金的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱都有一定程度的非对称性．按六个宽峰的峰宽 $\Gamma_K(K=1,2,\cdots6)$，一般将谱的非对称性分为两大类：$\Gamma_1>\Gamma_6$，$\Gamma_2>\Gamma_5$，$\Gamma_3>\Gamma_4$，例如 $(Fe_{0.2}Co_{0.8})_{80}P_{13}Al_3$[3] 和 Fe-P[4] 非晶合金；$\Gamma_1>\Gamma_6$，$\Gamma_2<\Gamma_5$，$\Gamma_3<\Gamma_4$，例如 $Fe_{80}B_{20}$[5] 非晶合金．已有部分文献提出用超精细场 H_{hf} 与同质异能移位 δ 的线性关系[3,4]，超精细场 H_{hf} 与四极劈裂 ΔEQ 的线性相关[5]或用偶极子场 H_d[6] 解释上述两种非对称性．

我们的拟谱实践表明，仅用上述假设中的一种不足以满意地解释大多数非晶态合金谱的非对称性．三个超精细参数 H_{hf}、ΔEQ 和 δ 均取决于铁原子的近邻组态，三者的分布之间必然同时存在密切的相关性．因此，假设三个超精细参数 H_{hf}、ΔEQ 和 δ 之间同时存在着下述近似的线性关系更为合理：

$$\Delta EQ = a\cdot H_{hf}+c,\quad \delta = b\cdot H_{hf}+d. \tag{1}$$

如果假设电场梯度轴向不对称参数 $\eta=0$，则相应于某个超精细场 H_{hf} 的亚谱的每个次峰峰位为

$$P_K = H_{hf}\cdot(\alpha_K+a\cdot\beta_K+b)+(c\cdot\beta_K+d),\quad (K=1,2,\cdots,6), \tag{2}$$

式中的 α_K 和 β_K 分别为超精细场 H_{hf} 和四极劈裂 ΔEQ 对峰位的影响系数．由式(2)可知，常数 c 和 d 仅影响六个宽峰的峰位而与谱的非对称性无关．常数 a 和 b 称之为谱的非对称性参数，它们的大小和正负决定着谱线非对称性的类型和大小．即使对于 $Fe_{80}B_{20}$ 和 $Fe_{82}P_{18}$ 这两种典型非晶合金，也只有同时考虑 $H_{hf}-\delta$ 和 $H_{hf}-\Delta EQ$ 两种线性关系才能获得好的拟合质量(图1)；否则，对 $Fe_{80}B_{20}$ 仅按 $H_{hf}-\Delta EQ$ 线性关系和对 $Fe_{82}P_{18}$ 仅按 $H_{hf}-\delta$ 线性关系拟合时，如果使谱的第一、六宽峰拟合良好，则理论谱的第四、五宽峰的高度将高于实验谱

本文 1984 年 6 月 6 日收到．

的，而第二、三宽峰的高度将低于实验谱的．拟谱实践表明，通过选择合适的 a 和 b 值，可以有效地提高各种非晶合金非对称性谱的拟合质量．表 1 列出了几种常见非晶合金谱拟合最佳时的参数 a 和 b。

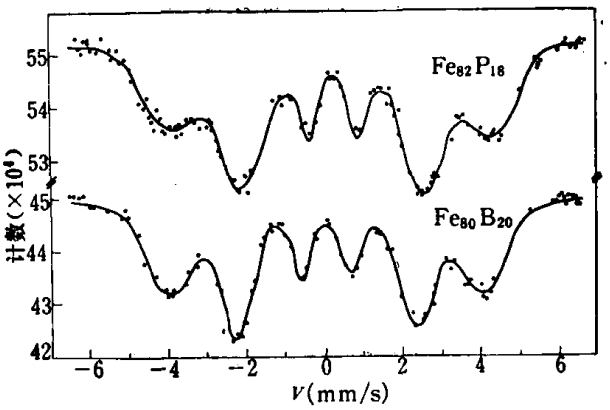

图 1 $Fe_{82}P_{18}$ 和 $Fe_{80}B_{20}$ 的非对称性谱

表 1 几种非晶合金谱的非对称性参数 a 和 b

合　金	$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$	$Fe_{82}P_{18}$	$Fe_{80}B_{20}$	$Fe_{78}Si_{10}B_{12}$	$Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$
$a(\times10^{-3})$	−0.86	−1.0	−1.0	−1.1	−0.9
$b(\times10^{-3})$	−0.43	−0.6	0.4	0.5	0.5

二、改进的拟合穆斯堡尔谱的方法

用 Hesse 法[1]或 Window 法[2] 拟合非晶合金谱的拟合质量依赖于亚谱六个峰的强度比，峰宽和平均同质异能移位等参数值的合理性．但实际上，准确估计这些参数值是困难的，为了得到好的拟合质量需要反复试算．此外，这两种拟合方法没有考虑到谱线非对称性，也不能拟合晶态组分谱与非晶组分谱混迭的复杂谱．针对上述问题，本文在上面对谱线非对称性分析的基础之上，提出了一种改进的拟合方法．

1. 数学模型　从最一般谱的拟合出发，设整个谱由晶态合金组分和超精细场呈连续分布的非晶态组分的两种谱组成，其中晶态组分有 M_1'' 个亚谱，将非晶组分的谱划分为 M_1' 个亚谱，共有 $M_1 = M_1' + M_1''$ 个亚谱．设谱的全部待拟合的 M 个参数构成参数向量 $\boldsymbol{q} = (q_1, q_2, \cdots q_M)^T$。将这 M 个参数分为两大类：$(M_1 + 3)$ 维线性参数向量 $\boldsymbol{q}_I$，其中包括非晶组分谱的 M_1' 个亚谱强度 $q_i(i = 1,2,\cdots M_1')$，晶态组分谱的 M_1'' 个亚谱强度 $q_i(i = M_1' + 1, M_1' + 2, \cdots M_1)$ 和三个抛物线型本底参数 E，F，G（分别用 q_{M_1+1}，q_{M_1+2} 和 q_{M_1+3} 表示）；M_2 维非线性参数向量 $\boldsymbol{q}_{II} = (q_{M_1+4}, q_{M_1+5}, \cdots q_M)^T$，其中包括非晶组分谱的参数 a, b, c, d，各亚谱的六个峰的归一化强度 a_K，峰宽 Γ_{iK} 以及晶态组分亚谱中待修正拟合的超精细参数 H_{hf}、ΔEQ 和 δ 等。

设理论谱在第 n 道上的计数为

$$Y_t(n) = E + F \cdot X_n + G \cdot X_n^2 - \sum_{i=1}^{M_1} S_i \cdot \sum_{K=1}^{6} \frac{a_K}{1 + 4(X_n - P_{iK})^2/\Gamma_{iK}^2}, \qquad (3)$$

式中 S_i 为第 i 套亚谱的强度，P_{iK} 为第 i 套亚谱的第 K 个峰的峰位，X_n 为第 n 道的速度．改

进的拟合方法取目标函数为

$$\chi_m^2 = \sum_{n=1}^{N}[Y_e(n) - Y_t(n)]^2/Y_e(n) + g \cdot \sum_{i=2}^{M_1'-1}(\Delta q_{i-1} - 2\Delta q_i + \Delta q_{i+1})^2$$

$$+ \lambda \cdot \sum_{i=1}^{M}\sum_{n=1}^{N}\left(\frac{\partial Y_t(n)}{\partial q_i}\cdot \Delta q_i\right)^2 \Big/ Y_e(n), \tag{4}$$

式中 $Y_e(n)$ 为实测谱在第 n 道上的计数，N 为谱的总的道数，g 为光滑因子，λ 为阻尼因子. 各参数的修正量 $\Delta q = (\Delta q_{\mathrm{I}}, \Delta q_{\mathrm{II}})^T = (\Delta q_1, \Delta q_2, \cdots \Delta q_M)^T$ 由 χ_m^2 取极小值的条件确定，经线性化处理可得到矩阵形式的迭代方程:

$$(\boldsymbol{A}^{[l]} + g \cdot \boldsymbol{D} + \lambda^{[l]} \cdot \boldsymbol{C}^{[l]})\Delta \boldsymbol{q}^{[l]} = \boldsymbol{B}^{[l]}, \tag{5}$$

式中的光滑矩阵

$$\boldsymbol{D} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{D}_{\mathrm{I\,I}} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{D}_{\mathrm{I\,I}} = \begin{pmatrix} 1 & -2 & 1 & & & & \\ -2 & 5 & -4 & 1 & & & \\ 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & 1 & -4 & 6 & -4 & 1 \\ & & & 1 & -4 & 5 & -2 \\ & & & & 1 & -2 & 1 \end{pmatrix}, \tag{6}$$

其他各矩其阵的矩阵元为

$$A_{ij}^{[l]} = \sum_{n=1}^{N}\left[\frac{\partial Y_t(n)}{\partial q_i}\right]^{[l]} \cdot \left[\frac{\partial Y_t(n)}{\partial q_j}\right]^{[l]} \Big/ Y_e(n), \tag{7}$$

$$C_{ij}^{[l]} = \begin{cases} 0 & (i \neq j), \\ A_{ij}^{[l]} & (i = j), \end{cases} \tag{8}$$

$$B_i^{[l]} = \sum_{n=1}^{N}[Y_e(n) - Y_i^{[l]}(n)] \cdot \left[\frac{\partial Y_t(n)}{\partial q_i}\right]^{[l]} \Big/ Y_e(n), \tag{9}$$

式中的 $i, j = 1, 2, \cdots M$.

2. 线性参数的确定 在迭代开始时，即 $l = 0$ 时，令 $\lambda^{[o]} = 0$，令 $\boldsymbol{q}^{[o]} = 0$，仅给 $\boldsymbol{q}_{\mathrm{II}}^{[o]}$ 赋予适当的初值. 在上述条件下，理论谱对所有非线性参数的导数均为零. 因此，方程 (5) 简化为

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{A}_{\mathrm{I}}^{[o]} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \Delta \boldsymbol{q}_{\mathrm{I}}^{[o]} \\ \Delta \boldsymbol{q}_{\mathrm{II}}^{[o]} \end{pmatrix} + g\begin{pmatrix} \boldsymbol{D}_{\mathrm{I\,I}} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \Delta \boldsymbol{q}_{\mathrm{I}}^{[o]} \\ \Delta \boldsymbol{q}_{\mathrm{II}}^{[o]} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{B}_{\mathrm{I}}^{[o]} \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{10}$$

由此可得第 0 次迭代时参数修正量的合理值为

$$\begin{cases} \Delta \boldsymbol{q}_{\mathrm{I}}^{[o]} = (\boldsymbol{A}_{\mathrm{I}}^{[o]} + g\boldsymbol{D}_{\mathrm{I}}^{[o]})^{-1}\boldsymbol{B}_{\mathrm{I}}^{[o]}, \\ \Delta \boldsymbol{q}_{\mathrm{II}}^{[o]} = 0. \end{cases} \tag{11}$$

各参数值

$$\begin{cases} \boldsymbol{q}_{\mathrm{I}}^{[1]} = \boldsymbol{q}_{\mathrm{I}}^{[o]} + \Delta \boldsymbol{q}_{\mathrm{I}}^{[o]} = (\boldsymbol{A}_{\mathrm{I}}^{[o]} + g \cdot \boldsymbol{D}_{\mathrm{II}})^{-1}\boldsymbol{B}_{\mathrm{I}}^{[o]}, \\ \boldsymbol{q}_{\mathrm{II}}^{[1]} = \boldsymbol{q}_{\mathrm{II}}^{[o]} + \Delta \boldsymbol{q}_{\mathrm{II}}^{[o]} = \boldsymbol{q}_{\mathrm{II}}^{[o]}. \end{cases} \tag{12}$$

将式 (12) 与 Hesse 法的结果[1] 对比可知，对于解非晶合金谱来说，除了权重的考虑和基线参数 E、F、G 可直接由式(12)解出这两个特点外，两种解谱方法在本质上完全相同. 因此，在第

0 次迭代时上述方法是一种改进的 Hesse 法.

3. 参数的迭代修正 $l=1$ 时，开始对全部参数进行迭代修正. 为了改善迭代修正的收敛性，可以赋给阻尼因子 $\lambda^{[l]}$ 适当的正值. 将 $q^{[1]}$ 做为新的参数初值，则可由方程 (5) 求得全部参数的修正值 $\Delta q^{[1]}$. 因此，新的参数值 $q^{[2]}=q^{[1]}+\Delta q^{[1]}$. 重复这个过程，$q^{[l+1]}=q^{[l]}+\Delta q^{[l]}$，直到拟合谱的 χ^2 值满意为止. 因此，在 $l\neq 0$，上述迭代修正方法实质上是阻尼最小二乘法的拟谱方法.

4. 改进的拟合方法的讨论 由上述分析可知，本方法实质上是改进的 Hesse 法与一般的非线性阻尼最小二乘法的有机结合. 本方法有以下几个特点:

1) 不需要输入线性参数的初估值，因而拟合复杂的重迭严重的谱时使用比较方便.

2) 对于解非晶合金谱，具有修正参数的功能，从而可以提高谱的拟合质量.

3) 适用范围广，既能解非晶合金谱，又能解晶相组分和非晶组分迭加的混合谱或纯晶态谱，是一个通用的解谱方法.

4) 对于由已知物相和未知物相谱构成的混合谱，具有剥谱和拟合的混合运算功能[7].

三、改进的拟合方法应用举例

用上述方法拟合 $Fe_{78}Si_{10}B_{12}$ 急冷非晶合金在回火前后的室温穆斯堡尔谱均得到比较满意的拟谱质量，拟合的谱参数列于表 2. 拟合结果表明，谱线非对称性参数 a 和 b 随回火温度上升逐渐变小，反映了谱线非对称性不仅与合金的成分有关，而且与热处理状态有关. 对 Co-Fe-B-Si 非晶合金谱的拟合也得到良好的结果[8].

表 2 $Fe_{78}Si_{10}B_{12}$ 急冷非晶合金谱的参数

样　品	a_2/a_3	$a\times10^3$	$b\times10^3$	c (mm/s)	d (mm/s)	$\bar{H}_{hf}$ (KOe)	$\bar{\delta}$(mm/s)	$\Delta\bar{E}Q$ (mm/s)
急冷制备态	2.47	−1.06	0.48	0.26	−0.01	251.5	0.11	−0.01
385℃ 回火	2.44	−1.16	0.40	0.30	0.02	255.5	0.12	0.01
440℃ 回火	2.02	−1.30	0.26	0.32	0.05	257.8	0.12	−0.01

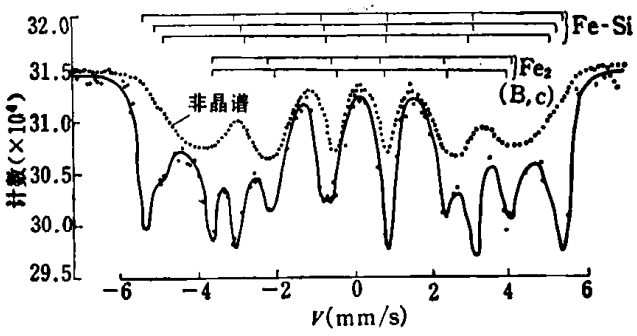

图 2 部分晶化的 $Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$ 非晶合金谱

对部分晶化的 $Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$ 非晶合金 (450℃ × 1h 回火) 室温穆斯堡尔谱 (图 2) 的拟合结果表明，该样品的晶态组分为 Fe-4 at% Si 和 $Fe_2(B,C)$，非晶组分占50% 左右. 图 3 是对完全晶化的 $Fe_{80}P_{17.6}Si_{1.6}C_{0.8}$ 非晶合金室温穆斯堡尔谱的拟合结果.

综上所述，在考虑到三个超精细参数 H_{hf}、ΔEQ 和 δ 之间共存的相关性的基础上，用本

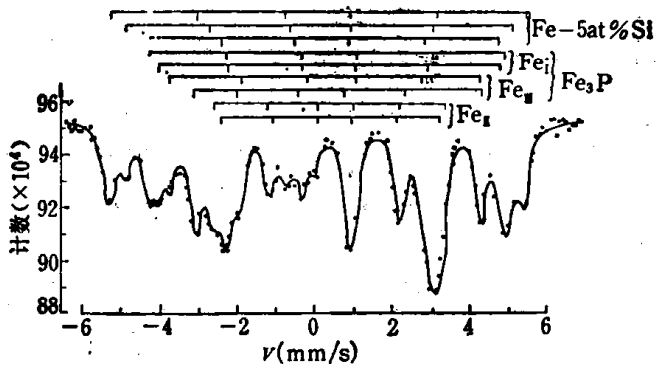

图 3 完全晶化的 $Fe_{80}P_{17.6}Si_{1.6}C_{0.8}$ 非晶合金谱

文提出的拟合方法可以有效地提高非晶合金谱的拟合质量．改进的拟合方法具有拟谱功能多，适用范围广和使用方便的优点．

参 考 文 献

[1] Hesse, J. and Rubartsch, A., *J. Phys.*, **E7**(1974), 526.
[2] Window, B., *J. Phys.*, **E4**(1971), 401.
[3] Chien, C. L. and Chen, H. S., *J. de Phys. Colloq.*, 1979, C2-118.
[4] Logan, J. and Sun, E., *J. Non-cryst. Solids*, **20**(1976), 285.
[5] Price, D. C. et al., *J. de Phys. Colloq.*, 1980, C1-263.
[6] Caer, G. Le and Dubois, J. M., *Phys. Stat. Sol.* (A), **64**(1981), 275.
[7] 李士等，科学通报，**27**(1982),6: 335.
[8] 李国栋、李士等，科学通报，**28**(1983), 20: 1227.