

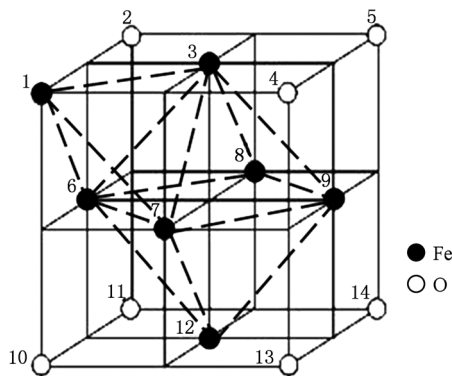
Fe_3O_4 颗粒分别在 6, 10 MPa 下压制成直径约为 10 mm, 厚度为 1 mm 的圆片, 并分别标记为 1#, 2#. 将在 10 MPa 下压制成的 4 对完全相同的圆片分别经过未退火、350 °C 氮气氛下 3 h 退火、500 °C 氮气氛下 3 h 退火和 800 °C 氮气氛下 3 h 退火处理, 并分别标记为 2#, 3#, 4#, 5#. 表 1 所列是制备所得纳米 Fe_3O_4 样品的相关信息.

表 1 样品的信息

样品编号	压强 /MPa	退火温度/°C	退火气氛	直径 /mm	厚度 /mm	粒径 /nm
1#	6	无	无	10	1	28
2#	10	无	无	10	1	28
3#	10	350	氮	10	1	30
4#	10	500	氮	10	1	30
5#	10	800	氮	10	1	46

2.2. Fe_3O_4 的结构及其 XRD 测量

如图 1 所示, Fe_3O_4 是由 Fe^{3+} , Fe^{2+} , O^{2-} 通过离子键组成的反尖晶石结构, O^{2-} 的重复排列方式为面心立方结构(fcc). Fe_3O_4 的一个 Fe^{3+} 填充在由位于 1, 3, 6, 7 的 O^{2-} 围成的正四面体空隙中, Fe^{2+} 和另一个 Fe^{3+} 填充在由位于 3, 6, 7, 8, 9, 12 的 O^{2-} 围成的正八面体空隙中. Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 在八面体位置上基本上是无序排列的, 电子可以在铁的两种氧化态之间转移, 所以 Fe_3O_4 具有优良的导电性. Fe_3O_4 的磁性则主要与 Fe 的 3d 电子有关.

图 1 Fe_3O_4 的晶体结构

XRD 谱采用中国科学技术大学结构测试中心从日本进口的样品水平型大功率 X 射线粉末衍射仪(仪器型号为 TTR-III)测试, 仪器工作管压为 40 kV, 管流为 200 mA, 测角精度达 0.0001°, $\text{CuK}\alpha$ X 射线的波长为 1.542 Å, 扫描角度范围为 10°—70°、

扫描速度为 8.0000°/min、扫描步阶为 0.0100°.

2.3. 纳米材料的缺陷类型及 PALS 测量

纳米颗粒界面处存在大量缺陷, 一般分为以下 3 种类型: 接近单空位尺寸的界面自由体积缺陷, 对应于短寿命成分 τ_1 ; 10—15 个空位大小的微孔洞, 对应于中等寿命成分 τ_2 ; 更大的微孔洞, 在其表面可形成 o-Ps, 对应于长寿命成分 τ_3 .

以 ^{22}Na 正电子源发射正电子时伴随的 1.28 MeV 的 γ 光子为初始信号, 以正电子在样品中湮没产生的 511 keV 的 γ 光子为终止信号, 测量这 2 个信号间的时间间隔即为正电子寿命. 本文中的正电子寿命测量均在室温下(22 °C)进行. 实验采用以 kapton 膜为衬底的 ^{22}Na 正电子源, 2 片完全相同的样品紧贴着源构成“样品-源-样品”夹心式结构, 源和样品的中心处在探测器和光电倍增管的中心轴线上, 寿命谱测量采用 ORTEC 公司生产的快-快符合寿命谱仪和在线数据处理系统完成, 谱仪时间分辨为 230 ps, 每条谱测量总计数为 1.6×10^6 , 测量的数据用 PATFIT 拟合程序处理.

2.4. 双探头 CDBS 测量

从 ^{22}Na 正电子源发射的正电子进入样品后很快被热化, 热化后的正电子与样品中的电子湮没, 主要产生两个能量为 511 keV 的 γ 光子. 但是由于湮没前的正负电子对具有纵向动量 P_L , 湮没光子会对 511 keV 产生多普勒能移($\Delta E = P_L c/2$, 其中 c 为光速). 由于正电子湮没前通过热化将能量降低至热能(0.025 eV), 这对于能量为几个电子伏特的电子来说可忽略不计, 因此 DBS 测量主要反映的是电子的动量分布. CDBS 的分析一般采用参数法, 常用的有 S 参数和 W 参数. 其中 S 参数反映了低动量电子(价电子或传导电子)的动量信息, W 参数反映了高动量电子(芯电子)的动量信息. 当正电子被缺陷态俘获时, 因其与高动量芯电子湮没率减小导致 W 参数降低, S 参数增加. 通过测量 S 参数或 W 参数的变化可得到样品电子动量分布的相关信息.

CDBS 采用核固体物理实验室的数字化 CDBS 谱仪测量, 该谱仪是由 ORTEC 公司生产的 2 个相对放置的高纯锗探头组成, 每个探头与源相距约为 30 cm, 能量分辨率约 0.27%, 每个 CDBS 均在室温下(22 °C)测量, 总计数为 8.0×10^6 , 峰本比高于 10^5 .

3. 实验测量结果和讨论

3.1. XRD 分析物相和粒径大小

通过 XRD 测量可得到样品的物相和平均粒径等信息. 图 2 是 1#—5#样品的 XRD 测试结果.

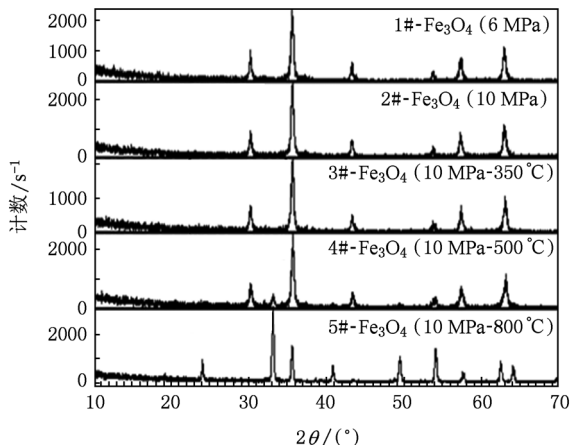


图 2 1#—5#样品的 XRD 测量结果

由谢乐公式^[12,13]可以估算出纳米颗粒的平均尺寸

$$\bar{D} = \kappa\lambda / (\beta \cos\theta). \quad (1)$$

这里 \bar{D} 是颗粒的平均粒径; κ 是常数, 当峰宽用半高宽(FWHM)表示时 κ 值为 0.9; λ 为入射 X 射线的波长, 此实验中 $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$; β 为真正的峰宽, 当用柯西(Cauchy)函数描述峰形时 $\beta = B - b$, 其中 B 为实测的衍射峰宽, b 为仪器的加宽; θ 为衍射角.

1#, 2#样品分别在 6, 10 MPa 下压制成形, 由图 2 可见随着压强的升高, 2 个样品都有 6 个非常尖锐的衍射峰, 且衍射峰的位置未发生变化. 将所测 XRD 图和标准卡片(JCPDS No. 85-1436)比较发现此相为反尖晶石结构的 Fe_3O_4 . 由谢乐公式估算纳米颗粒平均粒径均为 28 nm, 说明增大压强并没有改变纳米 Fe_3O_4 颗粒的物相和粒径大小.

2#, 3#, 4#, 5#这 4 个样品分别经过未退火、350 °C 退火、500 °C 退火、800 °C 退火处理. 由 XRD 测试结果分析可知: 未退火、经过 350 °C 和 500 °C 退火处理的样品中都存在纳米 Fe_3O_4 的 6 个衍射峰, 而经过 800 °C 退火的样品中未发现 Fe_3O_4 相的衍射峰; 随着退火温度的升高衍射峰的位置和相对强度发生了显著变化, 经过 500 °C 退火后的样品中出现了新的衍射峰, 通过和粉末衍射标准联合会标准卡

片(JCPDS No. 86-0550)比较发现新相是六方结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 说明 4#样品是 Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米颗粒. 将退火温度提高到 800 °C 时发现样品中只有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相的特征衍射峰, 说明升高退火温度改变了纳米 Fe_3O_4 样品的物相. 分析使 Fe_3O_4 物相改变的原因可能是样品在大气环境中压制成形, 压片过程中携带了部分空气使 Fe_3O_4 达到一定温度后被氧化. 用谢乐公式估算出 1#—5#纳米颗粒的尺寸如表 1 所列, 由此可知, 纳米 Fe_3O_4 样品的平均粒径随着退火温度的升高发生了变化, 并且物相开始发生改变的溫度在 350—500 °C 之间, 这和曹锡章等^[14]提到的转变温度为 400 °C 相符合.

3.2. PALS 测量及分析

本文采用三寿命拟合 PALS, 扣除源成分和本底后得到正电子湮没特征参数. 由于第三寿命成分 τ_3 是在源和样品表面的贡献, 强度 $I_3 < 2\%$, 这里不予考虑. 将第一寿命和第二寿命成分的强度(即 I_1 和 I_2)重新归一化后得到的特征参数如表 2 所列. 表中平均寿命 $\bar{\tau}$ 的计算公式为

$$\bar{\tau} = \tau_1 I_1 + \tau_2 I_2. \quad (2)$$

表 2 1#—5#样品正电子寿命谱的特征参数

样品编号	τ_1/ps	$I_1/\%$	τ_2/ps	$I_2/\%$	$\bar{\tau}/\text{ps}$	I_2/I_1
1#	234.0 ± 3.0	48.4 ± 2.5	386.0 ± 5.4	51.6 ± 2.6	312.4	1.07
2#	260.5 ± 1.7	68.7 ± 2.6	435.0 ± 9.6	31.3 ± 1.2	315.1	0.46
3#	242.8 ± 1.8	58.7 ± 1.5	458.0 ± 6.8	41.2 ± 1.1	331.2	0.70
4#	245.8 ± 1.7	61.6 ± 1.6	461.0 ± 6.9	38.4 ± 1.0	328.4	0.62
5#	214.0 ± 2.5	44.4 ± 2.0	363.0 ± 4.7	55.6 ± 2.5	296.8	1.25

由表 2 中的特征参数可见正电子在纳米 Fe_3O_4 样品中湮没主要有两种寿命成分, τ_1 对应正电子被纳米颗粒界面单空位尺寸大小的自由体积缺陷俘获后湮没的结果, τ_2 对应正电子被 10—15 个纳米颗粒界面围成的微孔洞俘获后湮没的结果, 说明纳米 Fe_3O_4 样品中的缺陷主要是单空位尺寸大小的界面自由体积缺陷和微孔洞缺陷.

随着压力的增大, 正电子在微观缺陷态中的第一寿命值、第二寿命值和平均寿命值都在增加, 并且 τ_1 的相对强度 I_1 迅速增加导致 I_2/I_1 减小. 原因可能是增大压力导致纳米 Fe_3O_4 颗粒的体密度迅速增加, 单位体积中的界面数量增加, 因此界面自由体积缺陷的浓度增加, 但界面缺陷类型和微观结构并未随着压力的改变而变化.

随着退火温度的升高, 正电子在样品中湮没的

寿命值和相对强度发生了明显变化,大致分为3个阶段. 第一阶段0—350 °C,随退火温度的升高, τ_1 和 I_1 减小,说明退火使纳米 Fe_3O_4 单空位尺寸大小的界面自由体积缺陷的尺寸和数目均减小, τ_2 和 I_2 增大,表明退火使界面微孔洞的尺寸和数目增加,可能是由于单空位尺寸大小的缺陷发生团聚并形成大的团簇或微孔洞所致, τ 的增加是由于第二寿命成分的变化引起的;第二阶段350—500 °C,样品的寿命特征参数略有变化;第三阶段500—800 °C, τ_1, τ_2 和 τ 随退火温度的升高大幅减小,但 I_2/I_1 增大,可能是由样品的物相和晶粒大小的急剧改变造成的. 由XRD分析可知,500 °C退火样品为 Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米颗粒,800 °C退火后样品为纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒,退火过程中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒长大并

使单空位尺寸大小的界面自由体积缺陷尺寸和相对含量减少,而微孔洞缺陷尺寸减小的同时其相对含量增加. 由正电子寿命谱特征参数的变化趋势也说明样品在350—500 °C温度范围内开始发生相变,至800 °C相变结束.

3.3. 正电子湮没 CDBS 测量及分析

为区分不同样品(1#—5#)动量展宽谱间的差别我们构造了商谱:以充分退火单晶 Si 的 CDBS 的每道计数为参考,将纯度为99.99%的金属 Fe,1#—5#样品的 CDBS 与 Si 谱相比得到的商谱如图3(a)和(b)所示. 商谱的横坐标为正负电子对湮没前的纵向动量 P_L (单位为 $10^{-3}m_0c$),纵坐标为样品和 Si 差谱上对应每道计数的比值 r .

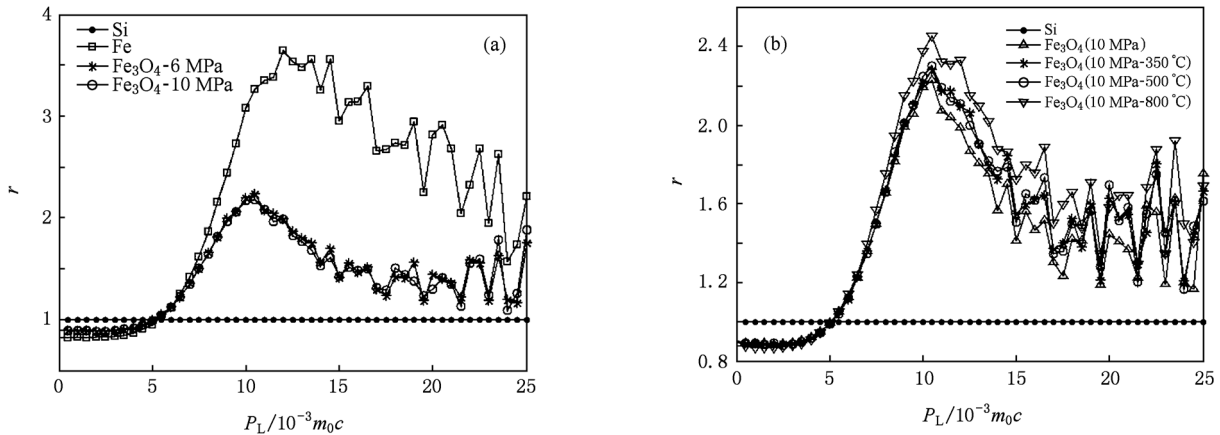


图3 商谱 (a)金属 Fe,1#,2#样品对单晶 Si 的商谱,(b) 2#—5#样品对单晶 Si 的商谱

由图3(a)和(b)发现:1#—5#样品的商谱峰形相似仅在峰高上稍有区别,但和金属 Fe(纯度为99.99%)的商谱相比差别很大,尤其在 $P_L > 12.5 \times 10^{-3}m_0c$ 的区域;纯金属 Fe 的商谱在 P_L 大约为 $12.5 \times 10^{-3}m_0c$ 附近出现一个很高的峰,此峰主要由正电子和 Fe 的 3d 电子湮没贡献^[15,16];纳米 Fe_3O_4 样品的商谱在 P_L 大约为 $11 \times 10^{-3}m_0c$ 附近出现一个很高的峰但其高度远低于 Fe 的谱峰高度. 有两种机理共同导致峰高和峰形的变化. 其一是 Fe 原子和 O 原子的电子构型分别为 $(\text{Kr}) 3d^64s^2$ 和 $(\text{Kr}) 2p^4$,由于 O 不含 d 电子,当两种元素形成氧化物时正电子与 Fe 的 3d 电子湮没率比 Fe 少,导致 Fe_3O_4 的商谱峰高较 Fe 的商谱峰高要低. 其二是纯度为99.99%的 Fe 存在少量空位型缺陷,正电子与 Fe 的高动量电子湮没率很大,而纳米 Fe_3O_4 样品存在大量界面缺陷,正电子主要在低动量的界面缺陷

处湮没,与高动量的电子湮没率降低,使其商谱在 $P_L > 12.5 \times 10^{-3}m_0c$ 的动量区域比 Fe 低.

由图3(a)可见,1#和2#样品的商谱基本重合,说明改变压力并未改变正电子在样品内的湮没环

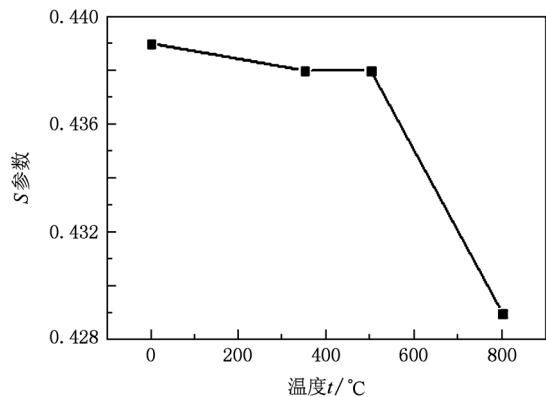


图4 2#—5#样品 S 参数随温度的变化

境. 由图 3(b) 可见, 2#—5# 样品的商谱峰形相似仅峰高略有差别. 2#, 3# 和 4# 3 个样品的商谱峰高基本相同, 而 5# 样品的商谱峰高明显高于 2#—4# 样品, 结合 XRD 测试可知, 2# 和 3# 样品为纯 Fe_3O_4 且晶粒大小相近, 4# 样品中出现了新相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 但含量很少, 随着退火温度的升高 5# 样品为纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 并且 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒迅速长大导致晶界数和缺陷减少, 正电子与低动量的界面缺陷湮没比例减少, 而与高动量电子湮没的概率增大致使 5# 商谱高动量部分的谱峰升高. 图 4 所示 2#—5# 样品中 S 参数的变化也说明了这点.

4. 结 论

本文测量了不同压力和退火温度处理的纳米 Fe_3O_4 样品的 XRD, PALS 和 CDBS. 由实验结果分析得到以下结论: 1) PALS 分析得到纳米 Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料中主要存在 2 种类型的缺陷: 单空位大小的界面自由体积缺陷和微孔洞缺陷, 而且缺陷大小和相对含量随压力和退火温度的变化而变化.

2) 改变压力并未改变纳米 Fe_3O_4 的物相和粒径, 但由 PALS 分析可知, 样品界面缺陷浓度随着压力的增加而增大, 导致样品的寿命特征参数发生明显变化. 3) 将相同压力下压制成的纳米 Fe_3O_4 样品在氮气氛下进行不同温度 (350, 500, 800 $^\circ\text{C}$) 等时 (3 h) 退火, 发现当改变退火温度时纳米 Fe_3O_4 样品的物相和粒径均发生变化. XRD 物相分析可知未经退火和经过 350 $^\circ\text{C}$ 退火的样品均为纯 Fe_3O_4 相, 经过 500 $^\circ\text{C}$ 退火后的样品为 Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的混合相, 经过 800 $^\circ\text{C}$ 退火后的样品为纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相, 相变温度发生在 350—500 $^\circ\text{C}$ 之间. 导致物相改变的原因可能是样品在大气环境中压制而成, 在压片过程中会引入空气, 而 Fe_3O_4 在高温下是不稳定的氧化物, 很容易被氧化成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 4) 由 PALS 和 CDBS 可知: 随着退火温度的升高, 大气环境中压成的纳米 Fe_3O_4 样品发生了相变, 并且颗粒的长大导致界面缺陷数目减少, 正电子和低动量的界面缺陷湮没比例减小对应 S 参数减小, 而正电子与高动量电子湮没比例的增加使商谱高动量区的谱峰的高度升高.

- [1] Schultz P J, Lynn K G 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 701
- [2] Siegel R W 1980 *Ann. Rev. Mater. Sci.* **10** 393
- [3] Puska M J, Nieminen R M 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 841
- [4] Lynn K G, Goland A N 1976 *Solid State Commun.* **18** 1549
- [5] Poddar P, Telem-Shafir T, Fried T, Markovich G 2002 *Phys. Rev. B* **66** 060403
- [6] Kang Y S, Risbud S, Rabolt J F, Stroeve P 1996 *Chem. Mater.* **8** 209
- [7] Xie J, Chen K, Huang J, Lee S, Wang J H, Gao J H, Li X G, Chen X Y 2010 *Biomaterials* **31** 3016
- [8] Zhang D H, Liu Z Q, Han S, Li C, Lei B, Stewart M P, Tour J M, Zhou C W 2004 *Nano Lett.* **4** 2151
- [9] Schaefer H E, Würschum R 1987 *Phys. Lett. A* **119** 370
- [10] Schaefer H E, Würschum R, Birringer R, Gleiter H 1988 *Phys. Rev. B* **38** 9545
- [11] Xu J, Mills A P Jr, Ueda A, Henderson D O, Suzuki R, Ishibashi S 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4586
- [12] Patterson A L 1939 *Phys. Rev.* **56** 978
- [13] Deng J G, Ding X B, Zhang W C, Peng Y X, Wang J H, Long X P, Li P, Chan Albert S C 2002 *Polymers* **43** 2182
- [14] Cao X Z, Song T Y, Wang X Q 1994 *Inorganic Chemistry* 3rd Ed. (Beijing: Higher Education Press) p1019 (in Chinese) [曹锡章、宋天佑、王杏乔 1994 无机化学 (第 3 版) (北京: 高等教育出版社) 第 1019 页]
- [15] Xi C Y 2005 *Ph. D. Dissertation* (Hefei: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [郗传英 2005 博士学位论文 (合肥: 中国科学技术大学)]
- [16] Ghosh V J, Alatalo M, Asoka-Kumar P, Nielsen B, Lynn K G, Kruseman A C, Mijnen P E 2000 *Phys. Rev. B* **61** 10095

Positron annihilation spectroscopy study on the Fe_3O_4 nanoparticle^{*}

Xu Hong-Xia Hao Ying-Ping Han Rong-Dian Weng Hui-Min Du Huai-Jiang Ye Bang-Jiao[†]

(Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 28 July 2010; revised manuscript received 13 September 2010)

Abstract

The positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS), coincidence doppler broadening spectroscopy (CDBS) and x-ray diffraction (XRD) are measured in the Fe_3O_4 . The aim is to ascertain how pressure and annealing temperature influence the properties of Fe_3O_4 nanoparticles, such as the change of phase, electronic structure, defect and distribution of electronic momenta. The results indicate that the defect concentration of Fe_3O_4 nanoparticles increases with the increase of pressure, but the phase and defect type do not change. The phase type, and the quantity and type of defect change significantly as the annealing temperature varies. The phase transition of the Fe_3O_4 wafer pressed in atmosphere occurs when the annealing temperature is between 350 °C and 500 °C. The grain size of Fe_3O_4 increases with the increase of the annealing temperature, which leads to the decrease in boundary defect and parameter S but it is contrary to the ratio curve.

Keywords: positron, Fe_3O_4 , lifetime spectroscopy, Doppler broadening spectrum

PACS: 78.70.Bj, 61.72.-y, 75.50.Gg, 81.07.-b

^{*} Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10835006), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10975133), the Foundation of "211 Program" of Ministry of Education, China, and the Main Diverction Program of the Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences.

[†] Corresponding author. E-mail:bjye@ustc.edu.cn