

铁纳米粒子的结晶形态与表面氧化膜分析

孙秀魁 陈文绣 徐 坚 范学书 魏文铎

中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金国家重点实验室, 沈阳 110015

王 文 皓

中国科学院金属研究所结构分析室, 沈阳 110015

1991 年 11 月 26 日收到

铁纳米粒子样品系采用气体蒸发法制备, 用透射电子显微镜观察其结晶形态和粒径大小, 采用 X 射线衍射、电子衍射、X 射线光电子能谱和俄歇电子能谱等多种分析手段详细分析了粒子表面氧化膜的组成、结构和厚度及其稳定性, 提出了铁纳米粒子组成和结构模型。结果发现铁纳米粒子本身的晶体结构与普通 $\alpha\text{-Fe}$ 是一致的, 为体心立方结构, 粒子表面存在约 3nm 厚的双层氧化膜, 外面一层为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 厚度约为 1nm, 里面一层为 Fe_3O_4 , 厚度约为 2nm, 这两种氧化物均为尖晶石型立方结构。结果还表明, 用气体蒸发法制备的铁纳米粒子在干燥空气中是相当稳定的, 氧化膜虽薄但很致密, 对粒子本身具有很好的保护作用。

PACC: 6820; 6865; 6150J

一、引 言

铁是一种比较活泼的元素, 一般块状金属铁在空气中便会渐渐氧化生成一层氧化皮, 而新形成的铁纳米粒子表面活性更大, 室温下暴露空气时便会很快氧化而形成一层氧化膜。铁纳米粒子是一种十分重要的新型磁性材料, 它的颗粒尺寸已处于磁性发生剧烈变化的范围, 表面氧化膜的生成及其组成和结构对粒子的磁性能具有直接影响^[1]。

关于铁纳米粒子表面氧化膜的组成和结构, 文献中已有不少报道, 大部分作者^[2-6]认为是 Fe_3O_4 , 而 Haneda 等人^[7]的结果则认为是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 Fe_3O_4 的混合物。本工作采用电子显微镜, X 射线衍射, X 射线光电子能谱和俄歇电子能谱等多种分析手段, 详细研究了用气体蒸发法制备的铁纳米粒子表面氧化膜的组成、结构和厚度及其稳定性。结果表明, 粒子表面的氧化物并不是由 Fe_3O_4 构成的单一氧化膜, 也并非是由 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的简单混合物。

二、实 验 方 法

本工作所用铁纳米粒子样品, 系采用气体蒸发法制备, 具体实验装置和实验方法同以

前报道^[8]。材料选用纯度为 99.99% 的高纯铁棒,用清洁锉刀锉去表面氧化层,取其内部新鲜铁屑备用。热源为电阻加热,铂舟为发热体。蒸发气体为高纯氩或高纯氦,再经高效脱氧剂纯化至 99.9999%,充气压力为 0.1—2.5kPa,蒸发温度为 1873—1973K,蒸发时间为 2—5min。蒸发形成的铁粒子凝结在蒸发源上方的液氮收集盘表面,收集后置于干燥空气中保存。

采用 Philips EM420 型透射电子显微镜 (TEM) 观察铁纳米粒子的形貌和粒径大小;采用 X 射线衍射 (XRD) 和电子衍射 (ED) 分析铁粒子及其表面氧化膜的组成和结构;采用 LAS-3000 表面分析系统的 X 射线光电子能谱 (XPS) 和俄歇电子能谱 (AES) 分析粒子表面的原子价态及组成。

三、实验结果

1. 铁纳米粒子的结晶形态

图 1 为本工作所制备铁纳米粒子的 TEM 照片。图 1(a) 为在 1973K 温度下 0.67 kPa 的 Ar 气中形成的铁纳米粒子,平均粒径为 22nm。图 1(b) 为在 1943K 温度下 0.67 kPa 的 He 气中形成的铁纳米粒子,平均粒径为 6 nm。可见气体种类和温度对粒径大小有明显影响,一般而言,气体原子量越大,压力越高,温度越高,生成粒子的粒径越大^[4,8,9-11]。

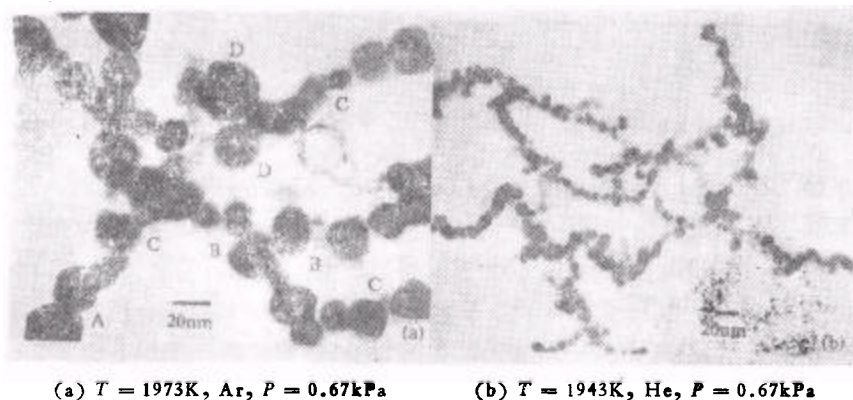


图 1 铁纳米粒子的电子显微镜照片 (TEM)

由图 1 可见,图 1(a) 的粒子表现出明显的结晶形态,在图 1(b) 中由于粒子太小结晶形态已不明显,多为小球形,并由于铁磁性原因而呈链状排列。前人的研究工作^[2,5,10,12]指出,铁粒子是由 12 个 $\{110\}$ 面围成的菱形 12 面体,不同方向的投影显示出不同的平面形态。在图 1(a) 中, A 粒子为正六角形,是粒子在 $\langle 111 \rangle$ 方向的投影; B 粒子接近长六角形,是粒子在 $\langle 110 \rangle$ 方向上的投影; C 粒子接近正方形,这是粒子在 $\langle 100 \rangle$ 方向上的投影。铁粒子的菱形 12 面体往往被 $\{100\}$ 面平截,根据平截程度不同,又显示出不同形态,如图 1(a) 中 D 粒子接近八角形,它们是平截后的铁粒子在 $\langle 110 \rangle$ 或 $\langle 100 \rangle$ 方向上的投影。

根据图 1(a) 中粒子的明暗衬度差别,可以看出绝大部分粒子外部显示出一层与芯部不同的物质,根据经验和文献^[6],可以判断这层物质为铁的氧化物,厚度约为 3nm。本工

作还发现,大部分铁粒子为一单晶体,这已被较大粒子的选区电子衍射斑点所证实。

2. 铁纳米粒子的 X 射线衍射与电子衍射

本工作分别采用 22nm 铁粒子和 6nm 铁粒子进行了 X 射线衍射分析,结果基本一致,见图 2。可以看出,各衍射峰的角度和强度都与标准 α -Fe 的衍射谱完全一致,说明铁纳米粒子的晶体结构与普通 α -Fe 相同,为体心立方结构,根据图 2 计算的点阵常数 $a_0 = 0.2866\text{nm}$ 。由图 2 还可看出,在 $2\theta = 35.5^\circ$ 左右有一小的平缓衍射峰,它所对应的面间距二次分析结果平均为 0.2530nm ,与立方结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4(311)$ 晶面的面间距 0.2532nm 几乎是一致的。这说明粒子表面存在一层氧化物,此氧化物可能主要由 Fe_3O_4 组成,但也不排除存在其他形式的氧化物,因为具有立方结构 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(311)$ 晶面的面间距为 0.2520nm ,这两种氧化物(311)晶面的

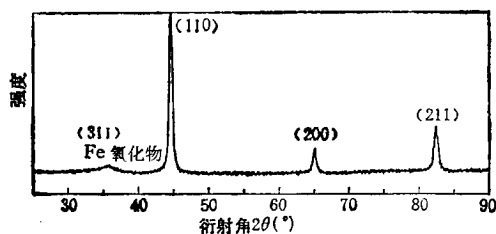


图 2 铁纳米粒子的 X 射线衍射谱

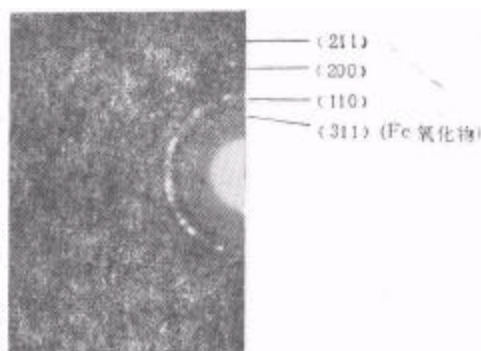


图 3 铁纳米粒子的电子衍射花样

衍射峰几乎叠加在一起。(311)晶面是 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的最强衍射面。除此之外,在图 2 的衍射谱上再无其他铁的氧化物衍射峰出现,这说明本工作所制备的铁纳米粒子表面氧化物很薄,其他晶面的衍射信号已低于仪器灵敏度。

本文还采用 22nm 铁粒子进行了电子衍射分析,结果与 X 射线分析基本一致。电子衍射花样如图 3 所示,最里面为一暗淡的扩散环,是铁的氧化物产生的,它所对应的晶面间距为 0.2529nm ,与立方结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4(311)$ 晶面的面间距十分接近,这也说明铁粒子表面的氧化物可能主要由 Fe_3O_4 组成,同样也不排除 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的存在。

3. 铁纳米粒子的 X 射线光电子能谱

本工作采用 X 射线光电子能谱仪分析了铁纳米粒子表面元素的原子价态,得到了 Fe2P 和 O1S 的 X 射线光电子能谱。在半年时间内进行了三次分析,三个铁纳米粒子样品是同一时期在不同气体压力和温度下制备的,702 和 704 号样品平均粒径为 6nm,707 号样品平均粒径为 12nm,但结果基本一致,图 4 为 702 号样品的 Fe2P 的 X 射线光电子能谱,表 1 给出三次分析所得到的 Fe2P 和 O1S 的 X 射线光电子的结合能以及某些标准值^[43]。由表 1 可以看出,铁纳米粒子表面 Fe2P 和 O1S 的 X 射线光电子的结合能平均值与 Fe_2O_3 的标准值非常接近,而与 Fe_3O_4 或 FeO 的标准值相差较远。另外,在图 4

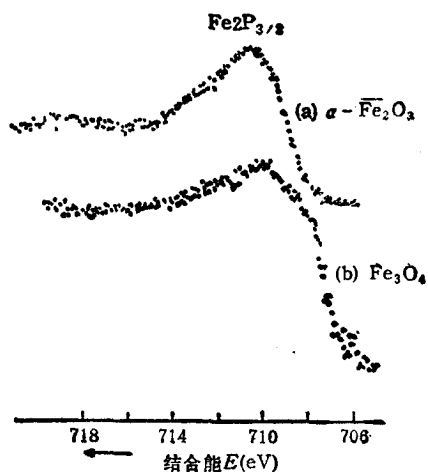
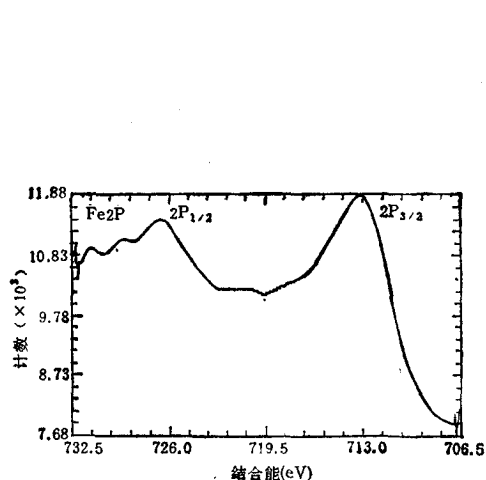


图4 铁纳米粒子的X射线光电子能谱(峰位源移为2.45eV) 图5 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 的X射线光电子能谱^[14]

表1 Fe2P 和 O1S 的X射线光电子的结合能 (eV)

物质状态	$\text{Fe2P}_{3/2}$	O1S
铁纳米粒子 702#	710.65	529.95
铁纳米粒子 704#	710.85	529.90
铁纳米粒子 707#	710.55	529.55
铁纳米粒子 707#	710.82	530.23
平均值	710.72	529.91
Fe_2O_3 (标准值)	710.70	530.0
Fe_3O_4 (标准值)	711.30	
FeO (标准值)	709.30	
Fe (标准值)	706.75	

的X射线光电子能谱中 $\text{Fe2P}_{3/2}$ 峰形与文献[14]中 Fe_2O_3 相应的标准峰形(见图5)也十分接近,而与 Fe_3O_4 的峰形区别较明显。由此可见,X射线光电子能谱的分析结果表明,铁纳米粒子表面的氧化物主要是 Fe_2O_3 。X射线光电子能谱对元素的原子价态是敏感的,而对化合物的结构不敏感,图5虽然给出的是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中 Fe2P 的X射线光电子能谱,预计其他结构的 Fe_2O_3 也会有类似的谱形。

4. 铁纳米粒子的俄歇电子能谱

图6为铁纳米粒子的俄歇电子能谱,可以看出,在510eV处存在一个很强的氧KLL峰,说明粒子表面已经氧化。根据氧的这一KLL峰和铁在651eV处的LMM峰,采用

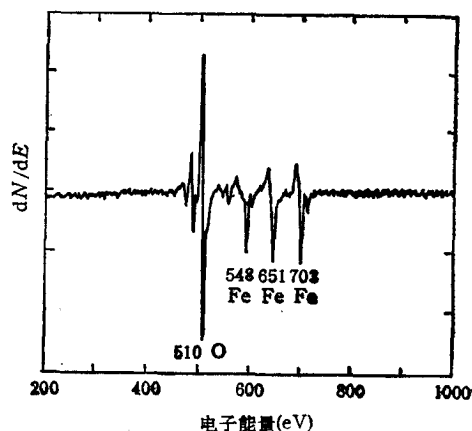


图6 铁纳米粒子的俄歇电子能谱

Mitchell^[12] 的方法,可以计算出铁纳米粒子表面氧化物中铁和氧的原子百分浓度:

$$c_{Fe} = \frac{I_{Fe}}{S_{Fe}} \times 100 / \left(\frac{I_{Fe}}{S_{Fe}} + I_O \right), \quad (1)$$

式中 c_{Fe} 为氧化物中铁的原子百分浓度, I_{Fe} 为上述铁峰的负峰信号值, I_O 为氧峰的全峰信号值, S_{Fe} 为铁相对于氧的灵敏度因子, $S_{Fe} = 0.355$. 计算结果 $c_{Fe} = 41.0\%$, 氧的原子百分浓度 $c_O = 59.0\%$. Fe_2O_3 中氧的原子百分浓度为 60%, 铁为 40%, 而在 Fe_3O_4 中氧为 57.1%, 铁为 42.9%. 这说明在俄歇电子能谱分析的深度范围内 (2nm), 铁粒子表面氧化物并非单一化合物, 可能以 Fe_2O_3 为主, 还含有一定量 Fe_3O_4 . 利用上述数据不难计算出, 在这一“混合”氧化物中 Fe_2O_3 占 65.5%, Fe_3O_4 为 34.5%.

四、分析与讨论

在上节实验结果中, X 射线衍射和电子衍射的分析结果指出, 铁纳米粒子表面的氧化物主要由 Fe_3O_4 组成, 也不排除含有一定量 $\gamma\text{-}Fe_2O_3$, 而 X 射线光电子能谱和俄歇电子能谱的分析结果却显示此氧化物主要是 Fe_2O_3 . 表面看来上述两组结果似乎是矛盾的, 实际上经过仔细分析不难得出正确结论. 众所周知, 一般用于衍射分析的 X 射线和用于电子衍射的高能电子束能量比较大, 完全可以穿透整个纳米粒子, 因此, 它们的上述分析结果代表了铁纳米粒子外面整个氧化物层的组成. 而 X 射线光电子能谱和俄歇电子能谱是专门的表面分析仪器, 它们的分析深度均小于 2nm, 因此, 它们的上述结果只代表粒子最外表面 1—2nm 深度范围内的组成. 这就给人一启示, 似乎铁纳米粒子表面的氧化物由两层组成, 最外面一层为 Fe_2O_3 , 比较薄, 里面一层为 Fe_3O_4 , 比较厚. 另外, 根据俄歇电子能谱的分析结果, 在粒子最外面 1—2nm 深度范围内 Fe_2O_3 占 65.5%, 其余为 Fe_3O_4 , 这就不难估算出 Fe_2O_3 层厚度约为 1nm. 再根据铁纳米粒子的电子显微镜高倍观察 (见图 1(a)), 粒子外面整个氧化物层厚度为 3nm, 可知 Fe_3O_4 层厚度约为 2nm. 至此, 上述两组实验结果便可统一起来, 得到圆满解释.

Fe_3O_4 只有一种构型, 是尖晶石型的立方结构, 点阵常数 $a_0 = 0.8396\text{nm}$. Fe_2O_3 有多种构型, 常见的有 $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ 和 $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ 两种, 前者为菱形六面体, 后者为尖晶石型立方结构, 点阵常数 $a_0 = 0.8350\text{nm}$. 根据 X 射线衍射和电子衍射结果, 可以认为粒子最外层的氧化物为 $\gamma\text{-}Fe_2O_3$. 如果是 $\alpha\text{-}Fe_2O_3$, 它的最强衍射面为 (104), 面间距为 0.269nm, 就应该在 X 射线衍射谱的 $2\theta = 33^\circ$ 左右出现一小的衍射峰, 实际上图 2 中不存在这一衍射峰. 而 $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ 和 Fe_3O_4 的最强衍射面都是 (311) 晶面, 它们的衍射角 2θ 相差只有 0.2° , 两个衍射峰实际是分不开的, 图 2 中 $2\theta = 35.5^\circ$ 附近的那一小的平缓衍射峰实际为这两个氧化物最强衍射峰的叠加, 当然以 Fe_3O_4 的衍射峰为主. 所以, 根据这一衍射峰计算的晶面间距为 0.2530 nm 和点阵常数为 0.8391 nm, 它们都介于 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ 相应的标准数据之间, 而且更接近于 Fe_3O_4 的数据. 根据上述分析, 如果近似地把多面体微粒子看作小球体, 那么铁纳米粒子的组成和结构便可以用图 7 所示的模型来描述.

本工作中还发现, 用气体蒸发法制备的铁纳米粒子在干燥空气中是相当稳定的, 在半年多时间内粒子的 X 射线衍射谱和 X 射线光电子能谱等都基本没有变化, 这说明氧化膜

的组成和厚度是稳定的,一旦此氧化膜形成,便对粒子起到一种保护作用,大大延缓进一步氧化的速度。这可能因为绝大部分铁纳米粒子是单晶体,不存在晶界、微孔洞等缺陷,也不存在内应力,所形成的氧化膜更加致密,尽管很薄却具有更好的保护作用。这也大概是铁纳米粒子的表面氧化行为与普通多晶铁的区别所在。

从上述结果和分析可以看出,准确鉴定铁纳米粒子表面氧化膜中氧化物的种类是相当困难的。如果只用衍射的方法,往往会把两层不同的氧化物误认为只有较厚的 Fe_3O_4 一层氧化物,大部份文献结果就是如此。同样,如果只用 X 射线光电子能谱或俄歇电子能谱等表面分析手段,由于分析深度的限制,又往往误认为只有最外层的 Fe_2O_3 。所以,对铁纳米粒子这类物质表面氧化状态的分析,必须采用多种分析手段,对所取得的结果进行综合分析,方能得出正确结论。

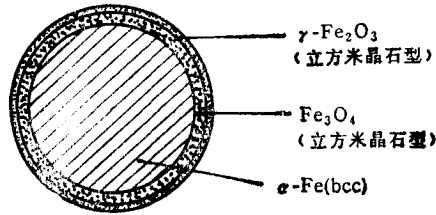


图 7 铁纳米粒子的组成与结构模型

五、结 论

1. 在本实验条件下,铁纳米粒子的平均粒径范围为 6—40nm, 10nm 以下的粒子没有明显结晶形态,多呈小球状, 10nm 以上粒子表现出菱形 12 面体的明显结晶形态,在不同方向上的投影分别显示出正六边形、长六边形、正方形和八角形等。绝大部分粒子为一单晶体。

2. 铁纳米粒子的晶体结构与普通 $\alpha\text{-Fe}$ 相同,为体心立方结构,点阵常数 $a_0 = 0.2866 \text{ nm}$ 。粒子表面存在约 3nm 厚的双层氧化膜,最外层为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,厚度约为 1nm,里面一层为 Fe_3O_4 ,厚度约为 2nm。 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 均为尖晶石型立方结构,点阵常数 a_0 分别为 0.8396nm 和 0.8350nm。

3. 用气体蒸发法制备的铁纳米粒子在干燥空气中是相当稳定的,放置半年后表面氧化膜组成和厚度没明显变化,氧化膜薄而致密,对粒子本身具有很好的保护作用。

本工作电子显微镜和 X 射线衍射分析承蒙周敬、常昕、林树智和张喜章同志大力协助,作者表示深切谢意。

- [1] 李华、龚伟,物理学报,40(1991),1356.
- [2] K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama and R. Uyeda, *Japan. J. Appl. Phys.*, 2(1963), 702.
- [3] K. Kimoto and I. Nishida, *Japan. J. Appl. Phys.*, 6(1967), 1047.
- [4] C. G. Granqvist and R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys.*, 47(1976), 2200.
- [5] T. Yoshida and K. Akasbi, *Trans. Japan. Inst. Met.*, 22(1981), 371.
- [6] 王淑荷、蔡瑜玲、安刚、闻立时、庄育智,金属学报,25(1989),8358.
- [7] K. Haneda and A. H. Morrish, *Surf. Sci.*, 77(1978), 584.
- [8] 徐坚、孙秀魁、陈发绣、范学书、魏文铎,材料科学进展,6(1992),241.
- [9] N. Wada, *Japan. J. Appl. Phys.*, 6(1967), 553.
- [10] N. Wada, *Japan. J. Appl. Phys.*, 7(1968), 1287.

- [11] S. Yatsuya, S. Kasukabe and R. Uyeda, *Japan. J. Appl. Phys.*, 12(1973), 1675.
- [12] T. Hayashi, T. Ohno, S. Yatsuya and R. Uyeda, *Japan. J. Appl. Phys.*, 16(1977), 705.
- [13] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and J. E. Monlder, *Handbook of X-ray Photo-Electron spectroscopy*, Ed. G. E. Muilenburg (Perkin-Elmer Corporation, USA, 1979), Chap. II.
- [14] D. Briggs and M. P. Seah. *Practical Surface Analysis* (John Wiley & Sons Ltd., New York, 1983), p. 412.
- [15] D. F. Mitchell, G. L. Sproule and M. J. Graham, *J. Vac. Sci. Technol.*, 18(1981), 690.

CRYSTAL HABIT AND SURFACE OXIDE FILM ANALYSIS OF Fe NANO-PARTICLES

SUN XIU-KUI CHEN WEN-XIU XU JIAN FAN XUE-SHU WEI WEN-DUO

*State Key Laboratory of Rapidly Solidified Non-equilibrium Alloys, Institute of Metal Research, Academia Sinica,
Shenyang 110015*

WANG WEN-HAO

Laboratory of Structure Analysis, Institute of Metal Research, Academia Sinica, Shenyang 110015

(Received 26 November 1991)

ABSTRACT

The crystal habit and size of the Fe nano-particles prepared by an inert gas evaporation method have been observed with transmission electron microscope. The composition, structure and thickness of the surface oxide film on the Fe nano-particles have been analysed in detail by means of several techniques, such as, X-ray diffraction, electron diffraction, X-ray photo-electron spectrum and Auger electron energy spectrum. A model of the composition and structure for these particles has been given. The results show that the crystalline structure of the Fe nano-particles is consistent with the general α -Fe, i.e. bcc structure. On the surface of these particles, there are double layers of the oxide film with about 3 nm thickness, in which the outside is γ -Fe₂O₃ of about 1nm thickness and the inside is Fe₃O₄ of about 2 nm thickness.

The crystal structure of the two kinds of oxide are of cubic spinel-type. The results also indicate that the Fe nano-particles prepared by the gas evaporation method are very stable in dry air. Though the oxide film is thin, it is quite compact and give good protective effect on the particles.

PACC: 6820; 6865; 6150J