

测定纳米晶粒尺寸分布的新方法及其应用

古堂生 石舜森 林光明

(中山大学物理系, 广州 510275)

(1998 年 5 月 25 日收到; 1998 年 8 月 27 日收到修改稿)

介绍了一种测定纳米晶粒尺寸分布的新方法——X 射线衍射谱峰形拟合法, 阐述了其理论模型和基本假设, 应用它对化学法制备的纳米 SnO_2 的晶粒分布进行了分析, 得出较理想的结果, 并对此法进行了技术评估。

PACC: 6110; 6146

1 引 言

对于纳米粉体和纳米材料, 颗粒度和颗粒尺寸分布在它们的各种物化性能中扮演着极其重要的角色, 因而, 对颗粒度和颗粒尺寸分布的测量几乎成了研究纳米材料必需的表征和研究手段, 特别是对颗粒尺寸分布的测量具有十分重要的意义, 最直接的应用就是研究晶粒生长动力学. 不过, 对于纳米微粒的颗粒和颗粒度, 存在概念上和尺寸定义上的差异问题^[1], 如从概念上分有晶粒、团聚体、一次颗粒和二次颗粒等, 从定义上分有等当直径、投影面积直径等. 目前, 已有几种流行通用的纳米微粒尺寸评估方法, 如透射电镜 (TEM) 观察法、比表面积法、拉曼散射法、X 射线衍射线线宽 (谢乐公式) 法、X 射线小角散射法 (SAXS)、X 射线 Fourier 解析法等^[1-3], 它们测出的尺寸结果都对应于一定的颗粒概念和尺寸定义方法, 且各有各的优越性和局限性, 适合于特定的制样条件和测量方法. 在这些方法中, 最广泛采用的是 TEM 观察法和 X 射线线宽法.

我们这种测量纳米晶粒尺寸分布的新方法采用的是 X 射线衍射谱技术, 使用常规角度的 X 射线衍射峰强度数据作为原始数据, 以 X 射线线宽法理论为基础, 利用计算机对 X 射线衍射峰强度数据进行非线性拟合, 得出试样的晶粒尺寸分布数据和平均晶粒尺寸. 本文介绍了这种方法的理论模型和假设, 应用它对 SnO_2 试样进行了分析, 并对它的优越性和局限性进行评价.

2 理论基础、模型和方法

对于常规材料, X 射线衍射谱谱线非常尖锐, 除了谱线的峰位能提供一些结构信息外, 谱线本身的峰形并无区别, 无法给出更多的信息. 当颗粒尺寸小于 100 nm 以后, 谱线宽化明显, 而且颗粒越小, 峰形越宽. 任何试样中总会存在一个晶粒尺寸分布, 不同尺寸大小的颗粒会有不同宽化程度的衍射峰, 这些不同尺寸大小的颗粒混在一起时, 就会使得不

同颗粒尺寸分布的试样的宽化谱线峰形“个性化”. 我们的方法就是从宽化的谱线峰形中解出晶粒尺寸分布这个信息.

2.1 理论模型

单一尺寸成分晶粒的衍射线强度分布是唯一的, 且服从高斯分布; 试样的衍射线强度分布由各个尺寸成分晶粒的衍射线强度分布叠加而成, 晶粒尺寸 D 与高斯峰形参数的关系满足谢乐公式, 另假设在衍射峰附近背底与角度无关. 经简单推导, 得出

$$I(\theta) = I_0 + \sum_D \frac{2A_D}{w_D \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{2(\theta-\theta_0)^2}{w_D^2}}, \quad (1)$$

式中 $I(\theta)$ 为试样的衍射线强度的总分布, I_0 为仪器背底, A_D 为尺寸为 D 的所有晶粒产生的衍射峰的峰面积, 总的峰面积归一化后就是尺寸为 D 的晶粒的百分含量. 在实际分析过程中, 我们发现 D 值对衍射峰位几乎无影响, 可以假设各个 D 值对应的衍射峰位相等, 用 θ_0 表示. w_D 是尺寸为 D 的所有晶粒产生的衍射峰的高斯分布参数, 与半高宽 B 的关系是 $B^2 = w^2 \ln 4$, 而 B 与 D 又满足谢乐公式

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_0}, \quad (2)$$

式中 λ 为 X 射线波长, $k=0.94$ 为形状因子.

2.2 计算方法

考虑到谱线的仪器展宽 w_0 , 计算过程中还要对 w_D 进行修正

$$w_D = \frac{a_0}{D} + b_0, \quad a_0 = \frac{k\lambda}{\sqrt{\ln 4 \cos \theta_0}}, \quad b_0 = \frac{w_0}{\sqrt{\ln 4}}, \quad (3)$$

式中 a_0, b_0 为常数.

在实际计算过程中先根据峰形估计尺寸范围, 选定一定数量的等距 D 值, 用(3)式计算出 w_D , 代入(1)式后在一些常用数学工具软件上进行非线性拟合, 得出一组 A_D . 这种方法得出的 A_D 值数据虽然不多(10—30 个不等, 视所用工具软件而定), 但简单快捷, 不用编程, 可广泛推广, 适用性强. 用求得的 A_D 值代入下式, 即可求得比线宽法包含更多物理内涵的平均晶粒尺寸

$$\bar{D} = \frac{\sum A_D D}{\sum A_D}. \quad (4)$$

我们将此法命名为 X 射线衍射谱峰形拟合法.

3 应用举例

3.1 试样制备与 X 射线衍射测量

采用溶胶-凝胶技术制备出纳米 SnO_2 微粉, 在 500°C 和 800°C 各退火 4 h 和 57 h, 得到

4个试样,编号为 T5H04, T5H57, T8H04 和 T8H57.另选用商品纯 SnO_2 作为校正仪器展宽的标准样品.

使用日本理学 D/max-3A 衍射仪(Cu 靶,石墨单色器)对四个试样进行了步进扫描测量.步进宽度为 0.02° , $\text{DS}=1^\circ$, $\text{RS}=1^\circ$,对 $\text{SnO}_2(110)$ 衍射峰进行测量.

3.2 拟合结果与分析

图 1 为试样 T8H04 的实测数据与拟合数据的对比,由图可见,拟合结果与测量数据吻合得很好.其他试样的拟合结果同样都很好.图 2 为 4 个试样的晶粒尺寸分布图,根据拟合结果与(4)式算得的平均晶粒尺寸与用线宽法算得的平均晶粒尺寸结果列在表 1.

表 1 线宽法与拟合法算得的平均晶粒尺寸

试样编号	平均晶粒尺寸 \bar{D}/nm	
	线宽法	拟合法
T5H04	4.69	4.57
T5H57	5.10	5.04
T8H04	9.58	9.43
T8H57	12.73	12.33

从表 1 可以看出,线宽法算出的 \bar{D} 比拟合法稍大一些,这是由于线宽法忽略了基部展宽造成的.虽然两种方法算得的 \bar{D} 出入不大,但线宽法无法给出更多的信息,特别是对于平均晶粒尺寸变化不大的试样.由图 2(a)

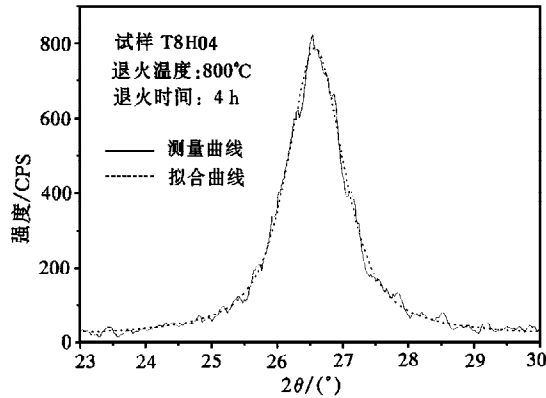


图 1 试样 T8H04 的 X 光实测数据(实线)与拟合数据(点线)的对比

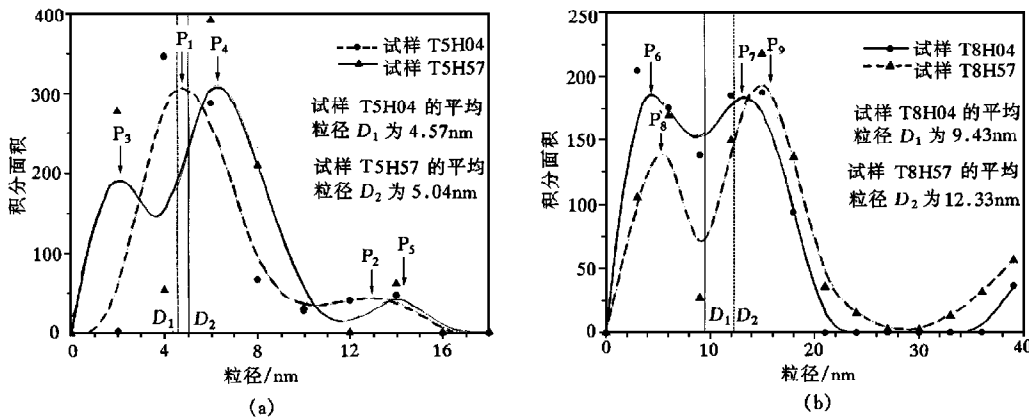


图 2 四个试样的晶粒尺寸分布 图中箭头所指为分布峰所在,4 条垂直虚线为各个试样的平均晶粒尺寸所在

可看到,同样是 500°C 退火的试样,虽然 \bar{D} 变化不大,但由于退火时间不同,晶粒尺寸分布特征发生了较大的变化.除了 P_1, P_2 峰漂移到 P_4, P_5 峰位置外,试样 T5H57 还出现了

P_3 峰,即产生了为数不少的小尺寸($<3\text{ nm}$)晶粒. P_3 峰的产生是由于纳米材料中的亚稳原子团簇(一般小于 2 nm)经过弛豫和结构调整转变为晶相, P_1, P_2 峰的漂移为纳米界面(表面)相的原子经过弛豫后为晶相所吞噬(兼并),晶粒的长大是单体的个体长大,并没有发生晶界的移动.

图 2(b)反映出在 800°C 退火不同时间之后,试样的晶粒尺寸分布特征也发生了本质的变化.试样经过 800°C 退火后还存在着一定数量的小晶粒,但小晶粒的含量随着时间的延长而减少,说明发生了晶界的移动,并且是向小晶粒方向移动的,也就是说,本实验制备出的 SnO_2 其界面原子激活温度低于 800°C .图 2(b)中 P_6, P_7 峰向 P_8, P_9 峰移动,且 P_6 峰强度减弱为 P_8 峰, P_7 峰增强为 P_9 峰.如果能改进拟合方法,得出更多的数据点,可以考虑通过峰移的大小来计算晶粒生长速率,这一观点是可以接受的.

4 讨论与评估

4.1 需要说明的几个问题

(1) 由于本方法假设晶粒尺寸与拟合单峰的半高宽满足谢乐公式,因而算出的尺寸分布为纳米晶相成分的尺寸分布,不是颗粒尺寸分布.

(2) 化学法制备的纳米体系存在着大量界面(表面)相和亚稳原子团簇,它们对试样的 X 射线衍射谱的贡献集中表现在峰形的基部.考虑到尺寸小于 1 nm 的晶粒成分不可能表现出晶相特征,只可能是亚稳原子团簇,我们在拟合过程中没有引入晶粒尺寸 $\leq 1\text{ nm}$ 的晶粒成分,而是把它与界面成分一起归入到 I_0 中去.这就出现了图 2(a)的情形:试样在 500°C 长时间退火之后,出现了小晶粒成分.在应用(9)式计算 \bar{D} 时还加上了 I_0 成分,因为试样 T5H57 出现的小晶粒成分对 \bar{D} 的贡献可能导致算出的 \bar{D} 值比试样 T5H04 还小,这在物理上是不可以接受的.

(3) 我们的拟合过程没有把应力加宽效应考虑进去,虽然这会引入一定的误差,但文献[3,4]证明了应力加宽效应的贡献是很弱的,至少小两个数量级以上,因而我们忽略应力加宽效应是可以接受的.

(4) 在拟合过程中, D 采取等距取值,这样得到的结果画出的曲线图才有分布的物理意义. D 也可采取不等距取值,但拟合结果不能画成曲线图,只能画成柱形图,表示在某些点上平均尺寸为该值的概率大小.

(5) 我们采用的高斯函数是对称函数,这隐藏了一个前提条件,即假设试样是各向同性的,晶粒的取向是完全随机的.

(6) 本方法还隐藏了一个前提假设:各种尺寸晶粒的衍射能力是相等的,即叠加因子等于 1.这涉及到尺寸效应对晶粒内部电子云分布的影响最终导致影响原子散射因子的问题,在当前对纳米材料结构研究未很清楚的情况下,作此假设是必须的.

4.2 技术评估

本方法具有以下几大特征:

(1) 统计性 由于采用 X 射线技术,得出的原始数据具有较大的统计性。

(2) 简单性 样品的 X 射线测量对制样无特殊要求,扫描范围为常规范围.没有涉及太繁琐复杂的数学,模型简单清晰,只要保持物理概念上的清楚,用一般的 PC 机和稍强的数学工具软件(如 Origin, SigmaPlot, Axum 等)就可实现,无须编制复杂程序。

(3) 通用性 适用于所有纳米材料,无须了解样品的具体结构,无须对特定的材料作特定的假设。

(4) 普适性和可改进性 只要修改单晶粒尺寸成分的强度分布函数(在本例中采用高斯函数),就可直接应用别的峰形函数进行拟合.还可通过对谢乐公式和叠加因子的修正来达到改进的目的,无须对拟合过程作太大改变。

(5) 可应用性 本方法从 X 射线衍射谱中解出晶粒尺寸分布后,可对晶粒尺寸分布和晶粒生长进行跟踪,具有极高的可应用性。

(6) 可移植性 本方法也可移植到别的因尺寸效应引起的宽化谱峰分析。

(7) 本方法经过应用分析后可发现,对在 3—50 nm 范围内的纳米晶粒可得到较精确的数据.当 \bar{D} 小于 4 nm 时,容易因 I_0 的确定引起误差;当 \bar{D} 大小 50 nm 时,峰形过窄,数据点太少,拟合结果误差较大。

5 结 论

X 射线衍射谱峰形拟合法的核心理论假设是一定尺寸的晶粒对应一定展宽的 X 射线衍射峰.通过对 SnO₂ 试样的应用分析,证明我们的思路是正确的,适用于纳米体系的晶粒尺寸分布的测定,具有简单、通用、普适、统计性较高、可移植等特点,有较强的应用性和较广阔的应用前景.其最佳适用范围为平均晶粒尺寸在 4—50 nm 之间的材料。

- [1] Zhang Li-de and Mou Ji-mei, *Nanocrystalline Material Science*(Sci. and Tech. Press, Liaoning, 1994), chp. 6 (in Chinese).
- [2] Li Shu-shang, *Basic Crystal X-ray Diffractometry*(Metallurgical Industry Press, Beijing, 1990), p. 175(in Chinese).
- [3] Hu Rui-sheng *et al. Journal of Chinese Use of the Rigaku X-ray Diffractometer*, 2(1988), 127(in Chinese).
- [4] T. R. Malow and C. C. Koch, *Acta Mater.*, 45(1997), 2177.

A NEW METHOD TO DETERMINE THE SIZE DISTRIBUTION OF NANOCRYSTALLINE GRAINS AND ITS APPLICATION

GU TANG-SHENG SHI SHUN-SEN LIN GUANG-MING

(*Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

(Received 25 May 1998; revised manuscript received 27 August 1998)

ABSTRACT

A new method, Profile-fitting of X-ray diffraction spectroscopy (PFXDS) method, which was adopted to determine the size distribution of nanocrystalline grains, was introduced in this paper. Its theoretical model and basic hypothesis were clearly interpreted and its advantages and disadvantages were discussed in details. The PFXDS method was applied to the size distribution calculation of nano-SnO₂ powder produced by sol-gel technology and the relatively ideal results were obtained.

PACC: 6110; 6146