物理学报 Acta Physica Sinica



铝纳米晶的正电子湮没研究

李裕 罗江山 王柱 杨蒙生 邢丕峰 易勇 雷海乐

Nanocrystalline aluminum studied by positron annihilation lifetime spectroscopy

Li Yu Luo Jiang-Shan Wang Zhu Yang Meng-Sheng Xing Pi-Feng Yi Yong Lei Hai-Le

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 63, 247803 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.247803 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.247803 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2014/V63/I24

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

完美晶体中正电子体寿命计算的几种方法的分析与比较

Anylasis and comparison of several methods for calculation of positron bulk lifetime in perfect crystals 物理学报.2014, 63(21): 217804 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217804

数据插值对正电子发射断层成像设备的图像重建影响的研究

Influence of data interpolation on positron emission tomography image tomography reconstruction 物理学报.2013, 62(14): 147802 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.147802

非铁电压电复合陶瓷 SrTiO₃-Bi₁₂TiO₂₀ (ST-BT) 的正电子湮没谱学研究

Positron annihilation spectrum study in non-ferroelectric piezoelectricity $SrTiO_3$ - $Bi_{12}TiO_{20}$ (ST-BT) composite ceramics

物理学报.2012, 61(23): 237805 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.237805

聚合物纳米复合电解质 (PEO)8-ZnO-LiClO4 微结构及电导率研究

Investigations of microstructure and ionic conductivity for $(PEO)_8$ -ZnO-LiClO₄ polymer nanocomposite electrolytes

物理学报.2011, 60(12): 127803 http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.127803

Co掺杂纳米ZnO微结构的正电子湮没研究

Positron annihilation study of the microstructure of Co doped ZnO nanocrystals 物理学报.2011, 60(10): 107805 http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.107805

铝纳米晶的正电子湮没研究

李裕¹⁾²⁾ 罗江山¹⁾ 王柱³⁾ 杨蒙生¹⁾ 邢丕峰¹⁾ 易勇²⁾ 雷海乐^{1)†}

(中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)
 2)(西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621010)
 3)(武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430070)

(2014年6月26日收到; 2014年8月16日收到修改稿)

采用自悬浮定向流-真空热压法,在不同压强下制得铝纳米晶材料,并利用X射线衍射(XRD)和正电子 湮没寿命谱(PALS)分析手段对铝纳米晶的结构和微观缺陷进行表征.XRD分析表明:所制备的铝纳米晶 的晶粒度为48 nm. PALS分析表明:铝纳米晶的微观缺陷主要为类空位以及空位团,而微孔洞很少;短寿 命 τ_1 ,中间寿命 τ_2 以及其对应的强度 I_1 , I_2 随压强变化而呈现阶段性变化;压制压强(P)低于0.39 GPa时制 得的纳米晶空位团随压强的增加而逐渐转变为类空位;0.39 GPa $\leq P \leq 0.72$ GPa 时,各类缺陷发生消除; $P \geq 0.72$ GPa 时,各类缺陷进一步发生消除.随压强的提高,铝纳米晶的密度增加,其显微硬度也明显增高.

关键词: 自悬浮定向流技术, 真空热压法, 铝纳米晶, 正电子湮没寿命谱 PACS: 78.70.Bj, 61.72.-y, 61.46.Hk DOI: 10.7498/aps.63.247803

1引言

纳米晶材料具有明显不同于粗晶材料的物理 和化学性能,如高自扩散率、高延展性、声子比热容 增强、磁性改变^[1].这些优异性能与其本身具有的 体积比相当大的界面微观结构有关.纳米晶的界面 处通常存在大量缺陷,如空位、空位团、微孔洞等, 而缺陷的大小和浓度与制备纳米晶的工艺等因素 有关^[2-4].

正电子湮没寿命谱已广泛应用于研究纳米晶 材料晶界的微观缺陷^[5-13],提供缺陷的类型和浓 度等信息.已有的文献报道主要集中于纳米晶Fe, Cu, Pd, Ag等微结构以及热稳定性的研究.目前仅 有曾小川^[4]利用正电子湮没技术研究了不同制备 工艺对制备的铝纳米粉体缺陷的影响,尚缺乏相关 制备工艺对铝纳米晶的缺陷影响的研究.

本文拟采用自悬浮定向流-真空热压法制备铝 纳米晶,并运用正电子湮没寿命谱分析技术研究铝 纳米晶在压制过程中缺陷变化情况,着重分析压力 变化对材料缺陷状态的影响.在通过压制纳米粉体 制备纳米晶过程中,不同的压力势必影响样品中缺 陷的类型及其浓度.这些微观结构的改变将影响材 料最终的物理化学性能.因此,微观结构的研究对 于材料的生产和应用有重要的指导意义.

2 实 验

2.1 样品制备

以纯度为99.99%的铝丝为原料,采用电磁感应加热-自悬浮定向流法制备出铝纳米粉末颗粒,并将所制备的铝纳米粉末移至真空手套箱中.在惰性气体(高纯氩气)保护下,称取一定量的铝纳米粉,装入直径为15mm的硬质合金模具中,密封后取出,移入真空热压块体制备设备中,待真空至真空度优于2.0×10⁻³Pa后升温,在相应的温度(300°C)和压强(0—1 GPa)下保压1h,制备出5个不同密度的铝纳米晶体(按照密度从低至高分

[†]通讯作者. E-mail: hailelei@caep.ac.cn

^{© 2014} 中国物理学会 Chinese Physical Society

别为1—5号样品),其密度与压强的关系见图1.



图 1 铝纳米晶的密度与压制压强的关系 (压制温度为 300 °C)

2.2 性能表征

本实验采用阿基米德原理(以无水乙醇为介 质)测定铝纳米晶体的密度(测试温度为15.6°C); 采用D/max-IIIA型X射线衍射仪(XRD)进行测 试, 以CuK α ($\lambda = 1.5406$ Å) 为X射线源, 扫描范围 $2\theta = 30^{\circ} - 90^{\circ}$;正电子寿命谱是在常温下利用快-快符合正电子寿命谱仪测量,采用²²NaCl正电子 源,测量寿命谱时用两片相同的样品夹住正电子源 成三明治结构. 每个样品测量8次, 每一个寿命谱 的总计数都在10⁶以上,并且都采用PATFITP软 件进行3个寿命分量拟合. 另外也将纯铝进行退 火后进行正电子湮没寿命谱测试. 硬度测试采用 MVD-1000A1显微维氏硬度计,直接读数.硬度测 试前,试样表面采用砂纸进行抛光处理,减少加工 硬化对样品表面硬度的影响.测试中,测量直线上 等间距的8个点,间隔1mm,实验结果采用8次的 平均值. 压头为136°的正四棱锥体金刚石, 采用 500 g进行加载,保压时间设为10 s,根据压痕两条 对角线的长度计算硬度值.

3 结果与讨论

3.1 XRD分析

利用X射线衍射,测量了铝纳米晶体的XRD 谱图(见图2).由布拉格公式,可以推出XRD谱 出现的5个铝的特征峰,从左到右分别对应面心立 方(FCC)结构Al的晶面指数(111),(200),(220), (311),(222).假定衍射线的宽化仅由晶粒尺寸造 成,扣除仪器因素引起的几何宽化,通过Scherrer 公式计算得出5个铝纳米晶体样品的平均晶粒尺 寸约为48 nm,晶粒尺寸没有明显变化.可见在 300°C温度下,不同压制压强对制备的样品的晶粒 尺寸基本没有影响.



图 2 不同压力 (0-1 GPa) 下压制的铝纳米晶 XRD 谱

3.2 正电子湮没寿命分析

3.2.1 正电子寿命谱的三寿命分量

实验制备的5个铝纳米晶的正电子湮没寿 命谱由三分量构成: 短寿命 τ_1 为177—214 ps, 其对应强度 I_1 为31.8%—46.7%; 中间寿命 τ_2 为352—390 ps, I_2 为53%—67%; 长寿命 τ_3 为 1113—2366 ps, I_3 为0.13%—0.58%. 寿命和对应 强度的具体值与压制压强有关. 下面以5号铝纳米 晶样品为例说明其正电子寿命谱三分量.



图 3 为0.89 GPa 压强下制备的铝纳米晶(5 号样品)和纯铝的正电子寿命谱图,可从图 3 中发现 铝纳米晶和纯铝的寿命谱明显不同,铝纳米晶的 长寿命组分的强度高于纯铝.表1为铝纳米晶(5 号样品, *P* = 0.89 GPa,相对密度= 94.59%)和纯 铝的正电子寿命参数.纯铝的正电子寿命主要为 $\tau_1 = 161.9 \text{ ps}$,这与文献值 166 $\text{ps}^{[14]}$ 一致;而铝纳 米晶的三个寿命分量均大于正电子在铝的自由态 湮没寿命 ($\tau_f = 166 \text{ ps}$).这表明进入样品中的正电 子在湮没前大都处于局域态.另外铝纳米晶的晶粒 尺寸为48 nm,远远小于正电子在铝中的扩散长度 ($L_+ = 150 \text{ nm}$)^[15],正电子容易在铝纳米晶界面间 扩散.同时已有研究表明金属纳米晶存在大量如空 位、空位团和微孔洞等界面缺陷,而晶粒内缺陷较 少^[16].故可推断正电子可扩散到铝纳米晶的晶粒 界面缺陷处,并被俘获而发生湮没.

铝纳米晶中正电子的短寿命 $\tau_1 = 194.5 \text{ ps}$,大 于纯铝的正电子寿命($\tau = 168 \text{ ps}$),也小于铝单空 位的俘获寿命($\tau_{1v} = 253 \text{ ps}$)^[17]. 短寿命 τ_1 一般主 要来源于晶粒处的自由湮没和界面缺陷处的湮没. 因为铝纳米晶的平均晶粒尺寸为48 nm,小于正电 子在铝的扩散长度,湮没主要发生在界面称为类空 位的缺陷处^[18].中间寿命 $\tau_2 = 356.8$ ps,来源于正 电子被俘获于三叉晶界处构成的微孔隙中的湮没. 根据文献[18] 推断这类孔隙是由7个空位凝聚而成 的空位团.长寿命 $\tau_3 = 1762.8$ ps,来源于铝纳米晶 中微孔洞的内表面形成的正电子素 o-ps,而其强度 $I_3 = 0.22\%$,这可能表明在高压强下纳米颗粒之间 接触紧密,成型的铝纳米晶含有很少量的微孔洞. 表1表明,由于存在大量的晶界,铝纳米晶中含有 相当多的类空位和空位团等缺陷.

表1 铝纳米晶和纯铝的正电子寿命参数

样品类型	寿命/ps				强度/%		
	$ au_1$	$ au_2$	$ au_3$	I_1	I_2	I_3	
铝纳米晶	194.5	356.8	1762.8	36.25	63.54	0.21	
纯铝	161.9	361.4	2580.0	99.60	0.09	0.31	

3.2.2 压制压强对正电子寿命谱的影响

图 4 表明铝纳米晶的平均正电子寿命与压强 有关: 随压强增加, 平均正电子寿命 $\tau_{\rm m}$ ($\tau_{\rm m} = \tau_1 I_1 + \tau_2 I_2 + \tau_3 I_3$)大体趋势是降低的, 即由 311 ps 降至 301 ps. 由于平均正电子寿命 $\tau_{\rm m}$ 与三种类型 缺陷 (类空位、空位团和微孔洞)的总体积尺寸相关, 图 4 表明缺陷的总体积随压强的增大而减小. 这 与图 1 所示的相对密度与压强变化的关系相一致: 制备过程中压强从 0.22 GPa 增加至 0.89 GPa, 铝 纳米晶的相对密度从 72% 增大至 95%.



图 4 铝纳米晶平均正电子寿命与压制压强的关系

图 5 和图 6 分别为铝纳米晶正电子寿命三分量 (*τ*₁, *τ*₂, *τ*₃)及其对应的强度(*I*₁, *I*₂, *I*₃)与压强的关 系.由于所有样品中 τ_3 对应的强度 I_3 都小于0.6%, 其所占比例非常小,故主要考虑类空位以及空位团 缺陷随压强的变化规律.当压强从0.22 GPa增加 至0.39 GPa时,由图5(a)和(b)可知 τ_1 从190.8 ps 增大到214.3 ps, τ_2 从371.0 ps增大到389.9 ps;同 时由图6(a)和(b)知 I_1 从37.5%增至46.7%,而 I_2 从61.9%降至53.1%.这一现象表明:在较低压强 作用下,伴随着原子扩散,部分空位团收缩转变为 类空位,类空位增多,同时形成新的界面^[19].而寿 命大小与缺陷的尺寸成正比, τ_2 增大可能源于较小 尺寸的空位团更容易转变为类空位,剩余的较大尺 寸空位团所占比例提高.

根据正电子的俘获模型^[5]

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\kappa_1 C_1}{\kappa_2 C_2},\tag{1}$$

 κ_1, κ_2 分别为正电子在类空位、空位团处的俘获率; C_1, C_2 则分别为类空位、空位团的浓度. 假定正电 子在类空位、空位团处的俘获率相等,则 I_1/I_2 反映 了类空位与空位团含量比. 因此,由图 5 (d)知压强 低于 0.39 GPa时, I_1/I_2 随压强增加而增大,也说明 界面区域的增加^[18,19].由于纳米晶密度的增加,与 之相伴随的是界面数量的增加,因而单位体积中界 面类空位比例也较快地增加,与之相联系的 τ_1 成分 的强度 I_1 增大,导致 I_1/I_2 增大.

当压强处于从 0.39 GPa 升至 0.72 GPa 这一阶 段, τ_1 从 214.3 ps 减小到 177.4 ps, τ_2 从 389.9 ps 减 小到 351.9 ps;同时知 I_1 从 46.7%降至 31.8%,而 I_2 从 53.1%增至 67.7%.因此,可以推断:在较高压 强作用下,类空位、空位团和微孔洞的空间体积 收缩,而且微孔洞分解转变为空位团,空位团发 生收缩以及部分类空位消除,另外还可能发生类 空位汇聚成空位团.而当压强从 0.72 GPa 增加至 0.89 GPa 阶段,可以发现这一阶段的变化与低压强 阶段 (0.22 GPa 增加至 0.39 GPa)相似.在高压强 作用下,空位团进一步转变为类空位,缺陷逐渐消 除,纳米晶的致密度进一步提高.



图 5 正电子三寿命分量寿命与压强的关系 (a) τ₁; (b) τ₂; (c) τ₃

3.2.3 缺陷的俘获率与浓度

3.2.2节的 *τ*_m 定性反映了铝纳米晶中缺陷的总体浓度大小,而该部分主要通过三态俘获模型分析空位团缺陷的俘获率和浓度.

根据文献 [20], 可知缺陷的俘获率为

$$\kappa_2 = [\lambda_{\rm B} - \lambda_2(1 - I_3) - I_3\lambda_3](I_2/I_1), \quad (2)$$

$$\kappa_3 = [\lambda_{\rm B} - \lambda_2(1 - I_2) - I_2\lambda_2](I_3/I_1), \quad (3)$$

其中, $\lambda_i = 1/\tau_i$, $\sum_i I_i = 1$, 体寿命 τ_B 为

$$\tau_{\rm B} = (I_1/\tau_1 + I_2/\tau_2 + I_3/\tau_3)^{-1}.$$
 (4)

由于微孔洞所占比例极少,主要考虑空位团所

对应的俘获率 κ_2 ,由(2)式可得到不同压强条件下 纳米晶第二寿命 τ_2 所对应缺陷的俘获率 κ_2 ,计算 结果见图7.



图 6 正电子寿命三寿命分量强度与压强的关系 (a) I_1 ; (b) I_2 ; (c) I_3 ; (d) I_1/I_2



正电子的俘获率 κ 与缺陷浓度 C_D 成正比, 其 具体关系为

$$\kappa = \mu C_{\rm D} / C_{\rm at},\tag{5}$$

 μ 为正电子俘获系数, C_{at} 为原子数密度, C_D/C_{at} 为缺陷的相对浓度. 铝中单空位的俘获率 $\mu_{1V} = 2.5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1[21]}$, 而已有研究^[21]认为对于金属中 少数空位(10个以下)组成的空位团, 其正电子的俘 获机制主要为跃迁受限, 对应的俘获系数 μ 与空位 的数目 N 成正比, 即

$$\mu_{NV} \approx N \mu_{1V} (N \leqslant 10), \tag{6}$$

在理论计算的基础上^[18],可由实验数据推断不同 压强下制备的铝纳米晶中的空位团分别由8,10, 9,6,7个空位组成.根据(6)式可得俘获系数 μ ,在 10^{14} — 10^{15} s⁻¹之间,与实验估计的相符.由(5)式 可计算得到铝纳米晶的空位团缺陷浓度(见图8). 由图8可见,空位团的缺陷浓度随其组成的空位数 目减少而增大,与 I_2 随压制压强的变化规律一致.



图9 铝纳米晶的显微硬度与压制压强的变化关系

3.3 显微硬度

纳米金属块体材料的显微硬度属于结构敏感 量,不仅与材料本身的微观状况(晶粒大小,制备过 程和制备方法)有关,而且还与缺陷及其大小有关. 表面气孔等缺陷的存在会显著降低显微硬度.增大 压力可提高样品密度以及减小缺陷尺寸和数量,从 而可望提高样品硬度.图9为铝纳米晶的显微硬度 与压制压强的关系,可见随着压强的提高,铝纳米 晶的密度增加,从而使其显微硬度提高.

4 结 论

正电子湮没寿命测试表明自悬浮定向流-真空 热压法制备的铝纳米晶的微观缺陷明显不同于粗 晶纯铝,其缺陷主要为类空位以及空位团,而微孔 洞的含量很少. 铝纳米晶微观缺陷结构与压强的变 化规律为: 压制压强(*P*)低于 0.39 GPa 时制得的纳 米晶, 空位团随压强的增加而逐渐转变为类空位; 在 0.39 GPa $\leq P \leq 0.72$ GPa 时, 各类缺陷发生消 除; $P \geq 0.72$ GPa 时, 各类缺陷进一步发生消除. 随着压强的提高, 铝纳米晶的密度增加, 缺陷的尺 寸和数量相应地减少, 从而增加其显微硬度.

参考文献

- [1] Gleiter H 1989 Prog. Mater. Sci. 33 223
- [2] Schaefer H E, Würschum R 1987 Phys. Lett. A 119 370
- [3] Qin X Y, Zhu J S, Zhou X Y, Wu X J 1994 Phys. Lett. A 193 335
- [4] Zeng X C 2012 M. S. Thesis (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology) (in Chinese) [曾小川 2012 硕士学位论文 (武汉: 华中科技大学)]
- [5] Schaefer H E, Würschum R, Birringer R, Gleiter H 1988 *Phys. Rev. B* 38 9545
- [6] Qin X Y, Zhu J S, Zhang L D, Zhou X Y 1998 J. Phys. Cond. Matter 10 3075
- [7] Chu G, Luo J S, Liu W, Tang Y J, Lei H L, Yang S Y 2006 High Power Laser and Particle Beams 18 160 (in Chinese) [楚广, 罗江山, 刘伟, 唐永建, 雷海乐, 杨世源 2006 强激光与粒子束 18 160]
- [8] Zhang T, Qiu C, Zhang H J, Dai Y Q, Chen Z Q, Zhang H L, Lei H L 2010 J. Wuhan Univ. (Natural Science Edition) 6 3 (in Chinese) [章婷, 邱诚, 张宏俊, 戴益群, 陈 志权, 张洪亮, 雷海乐 2010 武汉大学学报 (理学版) 6 3]
- [9] Zhou K, Li H, Pang J B, Wang Z 2012 *Physica B* 407 1219
- [10] Würschum R, Scheytt M, Schaefer H E 1987 Phys. Stat. Solid. A 102 119
- [11] Qi N, Wang Y W, Wang D, Wang D D, Chen Z Q 2011
 Acta Phys. Sin. 60 107805 (in Chinese) [祁宁, 王元为, 王栋, 王丹丹, 陈志权 2011 物理学报 60 107805]
- [12] Zhou K, Li H, Wang Z 2013 Chin. Phys. Lett. 30 057804
- [13] Chen Z Y, Chen Z Q, Pan R K, Wang S J 2013 Chin. Phys. Lett. **30** 027804
- [14] Fluss M J, Smedskjaer L C, Chason M K, Legnini D G, Siegel R W 1978 Phys. Rev. B 17 3444
- [15] Soininen E, Huomo H, Huttunen P A, Mäkinen J, Vehanen A, Hautojärvi P 1990 Phys. Rev. B 41 6227
- [16] Puska M J, Nieminen R M 1983 J. Phys. F 13 333
- [17] Li D X, Ping D H, Ye H Q, Qin X Y, Wu X J 1993 Mater. Lett. 18 29
- [18] Čížek J, Procházka I, Cieslar M, Kužel R, Kuriplach J, Chmelík F, Islamgaliev R K 2002 *Phys. Rev. B* 65 094106
- [19] Mascher P, Dannefaer S, Kerr D 1989 Phys. Rev. B 40 11764
- [20] Dupasquier A, Mills Jr A P 1995 Positron Spectroscopy of Solids (Amsterdam: IOS Press) pp505–522
- [21] Niemine R M, Laakkonen J 1979 Appl. Phys. 20 181

Nanocrystalline aluminum studied by positron annihilation lifetime spectroscopy

Li Yu¹⁾²⁾ Luo Jiang-Shan¹⁾ Wang Zhu³⁾ Yang Meng-Sheng¹⁾ Xing Pi-Feng¹⁾ Yi Yong²⁾ Lei Hai-Le^{1)†}

1) (Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

2) (Institute of Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

3) (College of Physics Science and Technology, Wuhan University, Wuhan 430070, China)

(Received 26 June 2014; revised manuscript received 16 August 2014)

Abstract

Aluminum nanoparticles with an average diameter of about 48 nm are compressed in a cemented-carbide mold under different pressures to produce nanocrystalline aluminum by the hot-pressing technology in a high vacuum condition. The X-ray diffraction and the positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) are used to characterize the microscopic structures of nanocrystalline aluminum. The PALS experimental results indicate that there are three types of defects in nanocrystalline aluminum, i.e., vacancy-like defects, vacancy clusters, and microvoids, which are corresponding to three lifetime components of positrons. The pressure for compaction has a great influence on the positron annihilating behavior. The vacancy clusters transform into the vacancy-like defects with increasing the pressure when it is below 0.39 GPa. The three types of defects tend to be rapidly eliminated in a pressure range from 0.39 GPa to 0.72 GPa. When pressure is above 0.72 GPa, the defects are further eliminated in nanocrystalline aluminum. The density and microhardness of nanocrystalline aluminum increase significantly with increasing the pressure for compaction.

Keywords: the flow-levitation method, the hot-pressing technology, aluminum nanocrystalline, positron lifetime spectroscopy

PACS: 78.70.Bj, 61.72.-y, 61.46.Hk

DOI: 10.7498/aps.63.247803

[†] Corresponding author. E-mail: hailelei@caep.ac.cn