文章编号:1673-0062(2017)01-0096-05

纳米 α-Fe₂O₃ 的制备及其正电子湮没谱学研究

夏艳芳,刘 敏*

(南华大学 核科学技术学院,湖南 衡阳 421001)

摘要:对氧化铁颗粒进行了X射线衍射谱(XRD)测量和正电子湮没寿命谱
(PALS)测量,分别运用Jade和Lifetime软件拟合数据,研究了纳米氧化铁颗粒的结构、缺陷以及自由电子密度.XRD测量结果表明了氧化铁是简单六方晶系,空间群是R-3c(167),其相应的点阵常数分别是三个基矢的长度a=b=0.53042 nm,c=1.37460 nm.PALS测量结果表明了正电子在氧化铁材料中的寿命成分有三种,值分别约是τ₁=150.7 ps,τ₂=333.0 ps,τ₃=725.0 ps,主要寿命成分是短寿命τ₁和中等寿命τ₂两种,分别对应的缺陷种类是近似单空位大小的自由体积缺陷和微孔洞缺陷,且其对应的强度比I₁/I₂值为1.52,表明实验试样的界面缺陷以单空位为主,验证了正电子的寿命越短,湮没率越大,则自由电子密度越大.
关键词:氧化铁;X射线衍射谱;正电子湮没寿命谱
中图分类号:0483

The Preparation and Positron Annihilation Spectroscopy Study of Nanometerα-Fe₂O₃

XIA Yan-fang, LIU Min*

(School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: In this paper, the X-ray diffraction (XRD) and positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) measurements of iron oxide particles are performed, the structure, defects and free electron density of nanometer iron oxide particles were studied by using Jade and Lifetime software to fit the date respectively.XRD measurement results show that the iron oxide is Primitive Hexagonal, the space group is R-3c (167), and the corresponding lattice constants are the length of three basis vectors: a = b = 0.530 42 nm, c = c

收稿日期:2016-12-04

基金项目:国家自然科学基金(11447231);湖南省教育厅项目(14B151;14C0963);核探测与核电子学国家重点实验 室开放课题;南华大学博士科研启动基金资助项目(2013XQD05)

作者简介:夏艳芳(1983-),女,讲师,硕士,主要从事核技术应用方向的研究.E-mail:565372170@qq.com.*通信作者:刘 敏,E-mail:liuhart@126.com

1.374 60 nm.The results of PALS measurement showed that the lifetime of the positron in the iron oxide material has three kinds, which are about 150.7 $ps(\tau_1)$, 333.0 $ps(\tau_2)$, and 725.0 $ps(\tau_3)$.The main life components are two kinds of short life τ_1 and medium life τ_2 , respectively, corresponding to the defect types are the free volume defects of the single vacancy size and micro cavity defects, and the corresponding intensity ratio is 1.52, which indicates that the interface defects of the experimental samples are dominated by single vacancies.The PALS experiment proved that the shorter the lifetime of the positron, the greater the annihilation rate, the greater the free electron density.

key words: iron oxide; X-ray diffraction spectroscopy (XRD); positron annihilation lifetime spectroscopy

Fe₂O₃是发现的最早的天然磁石之一,是一种 磁性物质.当颗粒的尺寸大小降低到纳米量级的 时候,由于纳米材料具有的体积效应、表面效应以 及宏观量子隧道效应等效应,使其在力学、光学、 电学以及生物学等多个方面具有传统材料无法媲 美的特性^[14].最近,磁性纳米 Fe₂O₃粒子已在许多 领域得到广泛的应用.如在磁记录材料方面,磁性 纳米粒子可望取代传统的微米级磁粉,用于高密 度磁记录材料的制备^[3].在生物技术领域,用磁性 纳米粒子制成的磁性液体可用于磁性疫细胞分 离,另外磁性纳米级粒子可用于核磁共振的造影 成像,以及药物释放控制等^[2-5].

获得正电子的方式有两种:一种是利用高能电 子加速器的高能电子轰击靶物质发生韧致辐射而产 生光子,通过电子对效应产生正负电子对;另一种是 利用缺中子放射性同位素的 β⁺衰变(²²Na,⁵⁸Co,⁶⁴Cu 等),该方法是目前实验室普遍采用的方法^[6-10].放射 源发射出的高能正电子进入物质后,将与电子、原子 实发生相互作用并将动能迅速散失在晶格中,直至 降至热能(室温下的热能约为0.025 MeV),这一过程 称之为正电子的热化过程.在达到热化以后,正电子 和周围环境达到热平衡,此时正电子仅与声子发生 准弹性碰撞,不改变动量分布,行为表现为在材料中 无规则各向同性的随机扩散,在扩散过程中,正电子 遇上电子发生自由湮没,也可能被材料中的缺陷捕 获而发生捕获湮没,在物质结构比较松散的材料中 也可能会和材料中的一个电子形成电子偶素,从而 发生各种 Ps 湮没现象.正电子湮没后,转化为携带材 料结构信息的γ光子发射出来,实验上正是通过探 测这些 Y 光子的时间信息和能量信息来研究材料结 构及缺陷.热化所需的时间大致为几个皮秒,正电子 在物质中的寿命是指正电子进入物质之后到与物质 发生湮没成为 Y 光子的这段生存时间,而热化所需 要的时间与正电子在物质中高于百皮秒以上的寿命 相比,可以忽略不计[11-16].

正电子湮没技术(PAT)对材料内部的缺陷变 化、动量分布、电子结构和相变等非常灵敏.由于 正电湮没谱仪是材料科学领域新兴的一种微观分 析技术,对物质原子尺度的缺陷和微观结构非常 敏感,并且正电子湮没寿命谱(PALS)可以提供正 电子湮没前所在处的缺陷类型及其相对含量等信 息.目前,正电子湮没技术在基础研究中发挥着非 常大的作用,应用于半导体材料、金属材料和凝聚 态材料等领域.在材料科学众多研究方法中,作为 核固体物理谱学之一的正电子湮没技术具有无可 比拟的独特的优点:一是对试样材料的种类没有 限制;二是对测量的环境无限制;三是对原子尺度 的缺陷很灵敏.伴随着正电子湮没技术和材料科 学的迅猛发展,正电子湮没技术将在纳米材料、量 子点、超导材料等新型的复杂结构材料方面发挥 着不可替代的作用^[12-16],例如 Shpotyuk 等人运用 正电子湮没寿命技术和 X 射线衍射(XRD)等方 法详细地研究了金属粉末的微观结构的变化^[9].

本文采用分步法制备纳米 Fe₂O₃材料,第一步, 采用的是溶液共沉淀法制备得到纳米粉末试样 Fe₃[Fe(CN)₆]₂·XH₂O,第二步,在高温炉中空气气 氛下加热到 800 ℃分解 Fe₃[Fe(CN)₆]₂·XH₂O,得 到纳米 Fe₂O₃材料.测量了制备的纳米 Fe₂O₃试样的 X 射线衍射(XRD) 谱,运用 Jade 软件拟合数据分析 了试样物相和粒径.测量了制备的纳米 Fe₂O₃试样的 正电子寿命谱,运用 Lifetime 软件拟合数据,分析了 对试样缺陷类型、缺陷数量及电子结构的影响^[1-5].

2 实验

采用分步法制备纳米 Fe₂O₃材料,分两步进 行.第一步,采用的是溶液共沉淀法制备得到 Fe₃[Fe(CN)₆]₂·XH₂O沉淀试样,制备沉淀先驱
$$\begin{split} & \operatorname{FeSO}_4 + \operatorname{K}_3\operatorname{Fe}\left(\operatorname{CN}\right)_6 \ \to \operatorname{Fe}_3\left[\operatorname{Fe}\left(\operatorname{CN}\right)_6\right]_2 \, \cdot \\ & \operatorname{XH}_2\operatorname{O} \downarrow \ + \operatorname{KSO}_4 \end{split}$$

第二步,在高温炉中空气气氛下加热到 800 ℃分解 Fe₃ [Fe(CN)₆]₂ · XH₂O,得到纳米 Fe₅O₃材料,加热分解的化学反应式为:

 $\begin{array}{cccc} & \operatorname{Fe}_3\left[\ \operatorname{Fe} \left(\ \operatorname{CN} \right)_6 \right]_2 \ \bullet \ \operatorname{XH}_2 \operatorname{O} + \operatorname{O}_2 \ \ \to \ \operatorname{Fe}_2 \operatorname{O}_3 + \\ & \operatorname{CO}_2 \ \uparrow + \operatorname{NO}_2 \ \uparrow + \\ & \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \ \uparrow \end{array} \end{array}$

具体操作如下:

使用分析天平称取 FeSO₄ • 7H₂O (8.3 mmol), 放至烧杯中配置 100 mL 溶液;使用分析天平称取铁 氰化钾晶体 K₃Fe(CN)₆(4.15 mmol),放至烧杯中配 置 100 mL 溶液;将配置完成的 FeSO₄ • 7H₂O (8.3 mmol)溶液放置于磁力搅拌器上,并将搅拌磁 子放入该溶液中,开始搅拌.将铁氰化钾至于分液漏 斗中以控制滴入速度,使之缓慢的滴入混合溶液中, 沉淀缓慢且均匀生成,使用蒸馏水反复清洗试样.在 高温炉中加热到 800 °C,分解 Fe₃ [Fe(CN)₆]₂ • XH₂O,加热 8 h,得到纳米 Fe₂O₃材料.

晶体结构测定在 X 射线衍射仪(粉末衍射 仪)上进行,使用经单色的 Cu-K_a的 X 射线波长 $\lambda = 0.154$ 18 nm,管电压 5×10^4 V,从 5° 到 90°角度 2 θ 扫描,步长 0.15°,计数时间为 1 步/s,用 jade 5.0 软件进行拟合.

采用 ORTEC 公司生产的快一快符合寿命谱 仪进行寿命谱测量,采用²² Na 正电子源,使用压 片机把试样压成小圆片,试样紧贴着源构成"试 样—源—试样"夹心式结构,在线数据处理系统 完成,试样和源的中心处在探测器和光电倍增管 的中心轴线上,测量得到的数据使用 Lifetime 程 序分析处理,进而分析试样内部的缺陷等信息.

2 结果与讨论

纳米 α - Fe₂O₃的粉末 X 射线衍射图谱如图 1 所示.用 Jade 5.0 软件对试样的 XRD 图进行拟合 分析 计 算 结 果 表 明 点 阵 常 数 为 a = b =0.530 42 nm, c = 1.374 60 nm; 晶胞三个基矢夹角 为 $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ 及 $\gamma = 120^{\circ}$.从该图中还可以看出,氧 化铁 晶体的 晶 系 是简单六方 晶 系 (Hexagonal (Primitive)),空间群是 R-3c(167).从图 1 可以看 出衍射峰出现相对明显的宽化,初步推测粉体可 能处 于 纳 米 量 级. 根 据 谢 乐 公 式 计 算: D = $k\lambda/(\beta \cdot \cos \theta)(\lambda$ 为 X 射线波长, β 指衍射线实 测宽化, β 1 指仪器宽化, θ 为衍射角,k 为谢乐常 数.),计算得到平均粒径大约为 36 nm.



nanometer α -Fe₂O₃





实验得到的氧化铁的正电子湮没寿命图谱用 Lifetime 9.0 程序进行三寿命拟合,该程序是按照卷 积函数拟合正电子湮没寿命的,利用非线性的最小 二乘法估计参数.通过拟合得到了正电子的三组分 的寿命(τ_1, τ_2, τ_3)以及三组分寿命相应的强度(I_1 , I_2, I_3),如表1所示的正电子寿命谱的特征参数.

> 表 1 试样的正电子寿命谱的特征参数 Table 1 positron lifetime characteristic parameters of samples

		-	
正电子的寿命		相对应的强度	
$ au_1/\mathrm{ps}$	150.7±2.4	$I_{1}/\%$	57.05±0.93
$ au_2/\mathrm{ps}$	333.0 ± 10.0	$I_2 / \%$	37.58 ± 0.79
$ au_{ m _3/ps}$	725.0 ± 38.0	$I_{3}/\%$	5.37 ± 0.89

在纳米材料的界面处存在大量的缺陷,通常 分为三种类型:第一种是短寿命成分 τ_1 ,主要是 界面的自由体积缺陷,其尺寸与单空位的大小接 近;第二种是中等寿命成分 τ_2 ,主要是微孔洞缺 陷,其尺寸有十几个单空位大小;第三种是长寿命 成分 τ_3 ,主要是源—试样表面湮没的贡献.

通常认为寿命 τ 是各种组分寿命的加权.根据表 1 中的正电子寿命谱的特征参数可以了解到,正电子在纳米氧化铁试样中湮没有三种寿命成分,并且这三种寿命成分都比在晶体铁中的自由湮没寿命 $\tau_f(107 \text{ ps})$ 大,因此可以认为入射到氧化铁试样中的正电子都被缺陷捕获湮没.对于短寿命成分的 τ_1 而言,其值为 150.7 ps 左右,但是比晶体铁在单空位情况下的正电子湮没寿命(175 ps)更小,这就表明有些许的正电子在界面

的自由体积中湮没,并且该自由体积和单空位的 大小差不多.因此, τ_1 对应着纳米氧化铁粒子界面 上单空位尺寸大小的自由体积缺陷捕获正电子后 的情况.而中等寿命的 τ_2 值约为 333.0 ps,对应于 正电子被十几个单空位大小的微孔洞捕获后湮没 的情况. τ_1 和 τ_2 分别对应的强度之比 I_1/I_2 值为 1.52,表明在实验试样的界面缺陷中单空位的比 重要比微孔洞大,即界面缺陷中以单空位为主.

在三种寿命成分中,长寿命的 τ_3 的值为 725.0 ps,是正电子在正电子源和试样的表面被捕 获后湮没形成的结果,其对应的强度 I_3 相对前两 种寿命对应的强度很小,值为 5.37%,此种情况不 给予讨论.扣除表面效应的影响后,对第一组和第 二组的寿命成分及强度重新进行归一化处理,得 到了如表 2 所示的正电子寿命的特征参数.

表 2	归一化的试样正电子寿命的特征参数	

$ au_{ m l}/ m ps$	I ₁ /%	$ au_2/\mathrm{ps}$	$I_2 / \%$	I_2/I_1
150.7±2.4	60.29 ± 0.98	333.0±10.0	39.71±0.83	0.657

在表2中,只是列出了两种主要成分的正电 子寿命.另外,正电子的平均寿命能够更好地反映 试样物质中的整体缺陷情况,有公式

 $\overline{\tau} = I_1 \times \tau_1 + I_2 \times \tau_2$ (1) 由公式(1)和表 1 中的数据可以计算得到正电子 的平均寿命为

$\bar{\tau} = 223.09 \text{ ps}$

在上文中有提到,经常采用二态捕获模型来 分析在有缺陷的材料中正电子湮没的情况.依据 此模型可以计算得到正电子在纳米材料基体中的 湮没率 λ_m 和相应的湮没寿命 τ_m

$$\lambda_m = I_1 / \tau_1 + I_2 / \tau_2 \tag{2}$$

$$\tau_m = 1/\lambda_m \tag{3}$$

正电子在氧化铁缺陷态中的湮没率为

$$\lambda_d = 1/\tau_2 \tag{4}$$

 $n = (\lambda - 2)/134$ (5) 可以计算出氧化铁基体和缺陷状态的自由电

子密度 n_m 和 n_d , n 的单位是原子单位,即 a.u,且 1a.u=6.755×10³⁰ m⁻³.将上述的正电子的湮没率、 基体中的寿命以及自由电子密度计算并整理得到 表 3.

Table 3 The positron lifetime parameters and the free electron density of samples

平均寿命 7/ps	$\lambda_m/\mathrm{ns}^{-1}$	λ_{d} / ns ⁻¹	${m au}_{_m}/{ m ps}$	$n_m/a.u$	n_d /a.u
223.09	5.193	3.003	192.57	0.023 8	0.007 49

根据表 2 的数据,可以很直观地看到正电子 的湮没率越大,则相应的寿命越小,而自由电子密 度也越大,这与在上文第二部分介绍正电子湮没 基本原理时正电子的寿命与电子密度成反比的结 论一致.

3 结 论

XRD 分析得到了实验制备纳米的氧化铁试样的结构是简单六方晶系,其空间群是 R-3c(167), 以及其相应的点阵常数为三个基矢的长度 a=b= 0.530 42 nm,c=1.374 60 nm,三个基矢夹角 $\alpha=\beta=$ 90°, γ =120°;PALS 分析得到了实验试样物质中有 三种寿命成分,值分别约是 τ_1 =150.7 ps, τ_2 = 333.0 ps, τ_3 =725.0 ps,并且对应有三种缺陷类型, 但是以前两种寿命成分为主,分别对应界面的自由 体积缺陷和微孔洞缺陷,长寿命 τ_3 则对应源—试 样表面湮没的贡献; τ_1 和 τ_2 对应的强度比 I_1/I_2 值 为 1.52,表明实验试样的界面缺陷以单空位为主; 验证了正电子的寿命越短,湮没率越大,则自由电 子密度越大.

参考文献:

- [1] 许红霞,郝颖萍,韩荣典,等.纳米 Fe₃O₄颗粒的正电子 湮没谱学研究[J].物理学报,2011,60(6):067803.
- [2] 赵红丽, 琚行松, 芮玉兰, 等. 纳米氧化铁的结构性质 及用途[J]. 唐山师范学院学报, 2005, 27(5):1-3.
- [3] 熊涛,高传波,陈祥磊,等.Fe₃O₄-C 核壳型纳米纤维的 正电子研究[J].物理学报,2009,58(10):6946-6950.
- [4] 李东翔,李瑞琴,甘松,等.正电子湮没技术在稀磁半 导体中的应用[J].安顺学院学报,2014,16(4): 132-134.
- [5] 黄昆.固体物理学[M].重排本.北京:北京大学出版 社,2014.
- [6] ZOU B, CHEN Z Q, LIU C H, et al. Microstructure evolution of heavily deformed AA5083 Al-Mg alloy studied by positron annihilation spectroscopy [J]. Applied Surface Science, 2014, 296:154-157.

- [7] 马敏阳,秦秀波,王宝义,等.Co离子掺杂金红石 TiO₂ 晶体的正电子湮没[J].核技术,2013,36(11):110202.
- [8] LEI M, WANG Y J, LIANG C, et al. Positron annihilation lifetime study of Nafion/titanium dioxide nano-composite membranes[J].Journal of Power Sources, 2014, 246(3): 762-766.
- [9] SHPOTYUK O, INGRAM A, BUREAU B, et al. Positron annihilation probing of crystallization effects in TAS-235 glass affected by Ga additions [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2014, 75(9):1049-1053.
- [10] 张星,郝艳玲.La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{1-x}Fe_xO₃体系的正电子湮 没研究[J].河南师范大学学报,2010,38(4):80-84.
- [11] 郝颖萍,陈祥磊,成斌,等.SmFeAsO 材料的正电子寿 命研究[J].物理学报,2010,59(4):2789-2794.
- [12] 杨树军.理想正电子湮灭寿命谱解析程序 DPS I [J].计算物理,2003,20(6):561-564.
- [13] 林元华,南策文,张中太,等.热释发光一正电子湮灭 法研究 SrAl₂O₄基磷光体长余辉发光机制[J].无机 材料学报,2004,19(1):201-205.
- [14] SUN X L, CAI W B, CHEN X Y. Positron emission tomography imaging using radiolabeled inorganic nanomaterials [J].Acc.Chem.Res., 2015, 48(2):286-294.
- [15] 李强.正电子湮没技术研究稀磁半导体中的磁性起 始及耦合机制[D].合肥:中国科学技术大学,2014.
- [16] 张兰芝, 王宝义, 王丹妮, 等. 正电子湮没技术研究 Nb 在 TiAl 合金中的掺杂效应[J].金属学报, 2007, 42(3):270-273.