

纳米稀土金属 Gd 的制备及其粒径评估^①

邵元智 张介立 余伟坚 司徒祖恩

(中山大学物理系, 广州 510275)

摘 要 采用惰性气体保护蒸发凝聚技术, 制备了粒径为4~15 nm 的稀土金属 Gd 微粉。利用小角 X 射线散射(SAXS)、X 射线衍射曲线宽化(XRD)、喇曼散射光谱(RSS)及电子显微镜(TEM)对所制备的纳米 Gd 微粉(nm-Gd)进行了较广泛和深入的微观分析, 探讨了 nm-Gd 微粉的粒径分布及其结构特征。nm-Gd 体系的平均粒径 d 与制备气压 P 符合如下线性关系: $d = a + b \ln P$ 。粒径分布函数符合 Rayleigh 统计分布, 这不同于一般文献中采用 TEM 方法分析得出的对数正态分布。此外还对 nm-Gd 体系的比表面积、表面原子百分比及界面体积分数等结构参数进行了评估, 以揭示它们与平均粒径 d 的关系。实验结果与理论计算曲线能较好吻合。

关键词 稀土元素 纳米材料 微观分析

纳米微晶材料体系由于粒子具有粒径小、比表面积大的突出特点, 其小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应十分明显, 使其在物理和化学特性等方面都具有不同于常规晶态材料的新特性, 近年来受到国内外材料科学研究者的高度重视^[1-3]。4f 稀土元素 Gd 具有室温的铁磁-顺磁转变温度(居里点)和室温区域最高的磁热熵变, 迄今仍是最佳的室温磁致冷工质材料。最近, 纳米磁性材料研究方面的一个令人鼓舞的突破就是基于纳米超顺磁理论分析, 证实了纳米磁性体系具有较常规顺磁体系增强的磁热熵效应^[4, 5], 并为随后 Shull R D 在改性的纳米 GGIG(GdGaFeO)晶体中所证实^[6], 这也是目前唯一公开报道的实验工作。由于纳米微粒粒径及其分布对材料性能影响极大, 因此准确地评估纳米微粒粒径及其分布是十分重要和有意义的。本文报道我们采用小角 X 射线散射(SAXS)、X 射线衍射曲线宽化(XRD)、喇曼散射光谱(RSS)和电子显微镜(TEM)对所制备的 nm-Gd 微粉所测试的粒径分布结果及结构参数分析结果, 并就上述各种方法的优缺点进行了评述。

1 纳米微粒的粒径评估

1.1 透射电镜(TEM)观察法

该方法是通常采用的直接观察纳米微粒的方法, 具有很强的直观性和一定的可靠性。通过直接度量所拍摄照片中微粒的大小而求得微粒的平均粒度及其分布。但这种方法因受视场和微粒数量的限制, 统计性较差, 而且由于纳米微粒的比表面积大, 表面活性强而难于分散成一次纳米微粒(含有低气孔率的一种独立粒子), 因此由这种方法得到的纳米微粒的平均粒径偏大。

1.2 X 射线衍射曲线宽化法(XRD)

一般的颗粒测定方法测得的是微粒的颗粒度而不是晶粒度。XRD 方法则是测定微晶粒大小的最好方法。当晶粒度小于100 nm 时, 晶粒的细小可引起衍射曲线明显宽化。晶粒尺度 D 与衍射曲线的半高宽 B 符合如下的谢乐关系^[7]:

$$B = 0.9\lambda / (D \cdot \cos\theta)$$

式中 B 是扣除仪器宽后的宽化值, λ 为 X 射

① 广东省科委基金及中山大学科学基金资助项目 收稿日期: 1995-08-03, 修回日期: 1995-11-21

线波长, θ 为衍射角。

1.3 小角 X 射线散射(SAXS)

基于不同粒径和形状的纳米微粒对入射 X 射线在0~ 2°内小角区域的散射强度变化, 可给出纳米微粒粒径大小及其分布、界面原子所占百分比和微粒的比表面积等微观信息^[7, 8]。对于纳米微粒粒径大小存在一定分布的多分散体系, 散射强度 I 与散射角 2θ 之间的 $\lg I(2\theta) \sim (2\theta)^2$ 关系曲线为一向上凹的单调降曲线。采用 Jellinek M H 等人^[9] 给出的逐级切线法, 可求得 $\lg I(2\theta) \sim (2\theta)^2$ 实验曲线上不同阶段切线的斜率和截距, 由此求得微粒粒径大小及其分布。利用 SAXS 方法的 Porod 定律^[7, 8], 还可以方便求得纳米微粒界面原子层厚度及其所占的百分比值。该方法的关键在于测试试样制备时的分散, 以减小微粒之间的干涉效应, 得到单调降的 $\lg I(2\theta) \sim (2\theta)^2$ 实验曲线。目前该方法用于纳米微粒粒径分析尚不多见。

1.4 喇曼散射光谱(RSS)

由于界面(包括晶界)原子的无序和存在大量的不饱和悬键以及晶内原子的有序, 它们对同一频率的入射光束产生的非弹性散射不同。根据 RSS 的特征晶峰和非晶峰各自的积分强度 I_c 及 I_a , 可以估算出晶内原子与晶界原子所占的百分比值。此外根据特征晶峰的喇曼位移 $\Delta\omega$ 可由下式^[3, 10] 给出纳米晶粒的平均大小:

$$d = 2\pi(B/\Delta\omega)^{1/2}$$

式中 d 为平均晶粒大小, B 为常数。

2 结果与讨论

选用高纯稀土金属 Gd(纯度> 99.99%), 采用惰性气体 Ar 蒸发法(蒸发电流20 A, 蒸发时间30~ 50 min, 气压266~ 10 664 Pa), 成功地制备出粒径4~ 15 nm 的 nm-Gd 微粒。将制备的 nm-Gd 粉末收集装入充满 Ar 气的密闭容器中保存, 以防止氧化。选取制备的 nm-Gd 微粉进行小角 X 射线散射、X 射线曲线宽化、喇曼散射光谱及电镜观察。应当注意的是 SAXS 及电镜试样制备中的分散问题。在本实验中, 我们选用油酸与乙醇的混合液作为分散剂。将少量的制备态的 nm-Gd 微粉与分散剂混合后用高能超声分散。经多次反复摸索得到较理想的分散方案。此外喇曼散射试验中选取常规大块状晶态 Gd 金属作为测试基样。表1为测试总结果。

由表1可见, 随气压 P 的增大, SAXS 测得的 nm-Gd 微粉一次颗粒平均粒径 D 从8 nm 增至14 nm。 D 与 $\ln P$ 之间呈很好的线性关系(图1), 这与一般文献指出的 $D-\ln P$ 为线性关系的结论符合得很好。由 XRD 和 RSS 方法测得的一次颗粒内的平均晶粒大小 d_s 和 d_r 也从4 nm 增至12 nm, 一次颗粒内所含晶粒数 a 从2.2下降至1.1, 这表明较高的制备气压 P 下, 一次颗粒内的晶粒长大趋势较明显。应当指出, 由 XRD 方法测量 $P = 266$ Pa 时 nm-Gd 粉

表1 nm-Gd 微粉的制备及实验结果

试验条件			试验结果								
I/A	t/min	$P/133.3Pa$	D/nm	d_s/nm	d_r/nm	$S_s/m^2\cdot g^{-1}$	σ/nm	$S_a/\%$	$S_r/\%$	a	$X/[10^{-6}\cdot emu(g\cdot Oe)^{-1}]$
20	40	2	8.6	非晶	4.3	99.6	0.52	32	23		15.1
20	45	10	9.9	4.4	4.5	83.6	0.50	27	15	2.2	5.7
20	30	20	11.9	9.4	4.6	71.9	0.53	24	8	1.3	4.4
20	45	50	12.9	9.8	6.0	66.3	0.37	16	11	1.3	7.1
20	50	80	13.4	11.9	10.6	64.0	0.28	12	2	1.1	54.0
试验方法			SAXS	XRD	Raman	SAXS	Porod定律	Porod定律	Raman		VSM

注: I —蒸发电流; t —蒸发时间; D —平均粒径; d_s, d_r —分别由 XRD 和 RSS 法测得的晶粒粒径; S_s —比表面积; σ —表面厚度; S_a —表面原子百分数; S_r —界面体积百分数; a —一次颗粒所含晶粒数; X —磁化率。

图1 制备气压与 nm-Gd 微粉的粒径关系曲线

末,衍射曲线已完全宽化成典型的非晶“馒头”峰,而未能测量出 d_s 的大小,这与 RSS 方法测得的 $d_r = 4.3 \text{ nm}$ 有很大区别。笔者认为,这可能是两种方法基于不同的测试原理所造成的。X 射线散射是由于电子对光子的弹性散射引起的;而喇曼散射是声子对光子的非弹性散射所引起的。二种方法对缺陷(界面原子)的感应存在差异,但 d_s 与 d_r 在变化趋势和数量级上仍能较好地保持一致。关于惰性气体气压较低时蒸发得到非晶相这一现象, Gleiter 指出气压 P 的控制不仅影响纳米粒子的尺寸,也影响制成材料的相态^[2]。他在用 He 气蒸发金属 Ti 时也曾发现当 P 小于一定值后生成 Ti 的非晶相。考虑到 XRD 方法是一种较广泛应用而且较成熟的方法,我们以 XRD 方法测得的 d_s 数据为准,但 RSS 方法仍是一种有参考价值的方法。表1的数据还表明,随气压 P 的增大也即粉末粒径的增大,粉末的比表面积 S_s 也出现显著下降,界面无序原子层厚度 σ 及其占全部原子数的百分比值 S_a 和 S_r 也下降。这里 S_a 是根据 SAXS 数据由 Porod 定律计算得出的,而 S_r 则是根据 RSS 中界面无序峰与非界面的有序峰的积分强度求得,二者在数值上仍有一定差异,但表现出相同的变化趋势。众所周知,纳米微粒尺寸小,比表面积大,位于表面(包括内界面)的原子占相当大的比例。图2为文献[1]给出的表面原子数占全部原子数的百分比值与平均粒径之间的理论关系曲线。图3为我们的实测结果与理论曲线的比较。由图3可见 S_a 较理论值略为偏大而 S_r 则偏小。对于这种差异,可能有2个方面的原因:

(1) S_a 和 S_r 分别为两种完全不同的测试

图2 表面原子占全部原子百分比与纳米粉末粒径关系曲线^[1]

图3 由小角 X 射线散射和喇曼散射光谱实测的表面原子百分比值与图2理论曲线的比较

方法得到的结果,正如前面分析中指出的那样,存在着一定的差异。

(2) RSS 解谱过程中,从散射总谱中精确地分离出非晶界面峰还存在较大的困难,故求得的非晶界面峰的积分强度还存在一定误差。

图4是 nm-Gd 粉末典型的粒径分布百分

图4 nm-Gd 粉末的粒径分布

比值。限于篇幅,这里仅给出 $P = 6665 \text{ Pa}$ 时的粒径分布图。其它气压下的分布图形与图4相似,仅分布最大值相应的平均不同。图4中的散点为 SAXS 实测分布值,曲线 Ln-D 和 RL-D 是根据实测粒子粒径尺寸统计数据,分别由对数分布函数^[1]和 Rayleigh 分布函数^[11]求得的统计分布函数曲线。

对数分布函数:

$$f_{\ln(x)} = \frac{2}{(2\pi)^{1/2} \ln \sigma} \cdot \exp\left(-\frac{(\ln x_i - \overline{\ln x_i})^2}{2 \ln^2 \sigma}\right) \quad (1)$$

Rayleigh 分布函数:

$$R(x) = \frac{x_i - \bar{D}/2}{u^2 \exp\left[\frac{(x_i - \bar{D}/2)^2}{2u^2}\right]} \quad (2)$$

上述式中

$$\ln x_i = \sum n_i \ln x_i (\sum n_i)^{-1} \quad (3)$$

$$\ln \sigma = \left[\sum_i (\ln x_i - \overline{\ln x_i})^2 (\sum_i n_i)^{-1} \right]^{1/2} \quad (4)$$

$$\bar{D} = \sqrt{\pi/2} u \quad (5)$$

式中 x_i 为粒子粒径, n_i 为对应某一 x_i 的相对粒子数, $\bar{D}$ 为粒子平均粒径, u 为 Rayleigh 特征值, 由(5)式求得。

通过比较, 发现本实验中所制备的 nm-Gd 粉末与 Rayleigh 分布函数符合得很好, 而与一般文献中报道的采用 TEM 照片分析纳米晶的对数正态分布相差甚远。采用 TEM 照片分析纳米微粒粒径分布存在着两方面较突出的问题: (1) 观察测量的粒子数较少, 统计性较差。(2) 纳米微粒分散性较差, 通常观察到的是一次粒子的团聚, 这使得分析得出的平均粒径偏大而且分布较广, 粉末的均匀性差。纳米微粉的 SAXS 测试分析则很好地解决了上述问题。粒子粒径服从 Rayleigh 分布, 表明小粒径粒子所占比例很大, 粒子均匀性好, 这与 TEM 观察得到的 nm-Gd 微粒具有均匀分布是一致的(图5)。

3 结论

(1) 采用惰性气体 Ar 保护热蒸发方法可方便地制备出粒径在 4~15 nm、粒径分布均匀的稀土金属 Gd 微粉。微粉平均粒径 $\bar{D}$ 随 Ar 气压 P 减小而减小, 二者满足如下线性关系: $\bar{D} = a + b \ln P$ (a, b 为常数)。当气压 P 小于

图5 nm-Gd 微粉的 TEM 形貌, $\times 30\,000$

($P = 6\,665 \text{ Pa}$)

266 Pa 时, 可得到纳米非晶 Gd 微粉。

(2) 利用小角 X 射线散射方法对 nm-Gd 微粉粒径及其分布等纳米结构参数的评估能到令人满意的结果, 并能与 X 射线衍射曲线宽化、喇曼散射光谱及电镜分析结果相互支持补充。对于不同方法测试结果存在的差异还有待进一步更为精确的分析补充。

(3) nm-Gd 微粉的粒径尺寸分布为 Rayleigh 分布。

参考文献

- 1 张立德, 牟季美. 纳米材料学. 沈阳: 辽宁科学出版社, 1994: 21, 68.
- 2 Gleiter H 著, 葛庭燧译. 纳米材料. 北京: 原子能出版社, 1993: 9.
- 3 何宇亮等. 中国科学(A), 1992, 9(9): 995.
- 4 Bennett L H *et al.* J Mag Mag Mater, 1992, 104-107: 1094.
- 5 McMichael R D *et al.* J Mag Mag Mater, 1992, 111: 29.
- 6 Shull R D *et al.* Nanostructured Materials, 1993, 2: 205.
- 7 裴光文等. 单晶多晶和非晶物质的 X 射线衍射. 济南: 山东大学出版社, 1989: 374, 433.
- 8 Guinier A *et al.* Small Angle Scattering of X-Rays. New York: John Wiley & Sons, 1995: 80.
- 9 Jellinek M H. Ind Eng Chem Anal Ed, 1946, 18: 172.
- 10 Cardona M *et al.* Light Scattering in Solids. Berlin: Springer-Verlag, 1982: 80.
- 11 《物理学实用手册》编写组. 物理学实用手册. 福州: 福建人民出版社, 1991: 875, 878.

PREPARATION AND SIZE EVALUATION OF NANOMETER GADOLINIUM POWDERS

Shao Yuanzhi, Zhang Jieli, Yu Weijian, Shitu Zuen

Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275

ABSTRACT Nanometer-size gadolinium powders (nm-Gd) have been prepared by means of condensation of e-vaporating Gd atoms within inert gas atmosphere. The microscope analysis, based on both measurements of small angle X-ray scattering (SAXS), X-ray diffraction (XRD), Raman scattering spectrum (RSS) and observation of transmission electron microscope (TEM), have been carried out in order to evaluate the size and its distribution of as-prepared nm-Gd powders. It turns out that the size distribution of nm-Gd powders meets very well with the distribution function of Rayleigh instead of logarithm. The mean size of nm-Gd powders shows a linear relationship with inert-gas pressure as follows: $D = a + b \ln P$. A discussion concerning the influence of particle size of nm-Gd powders on nanometer material parameters such as size distribution, specific surface area and percentage of surface atoms have been given in detail.

Key words rare earth nanometer materials microscope analysis

(编辑 彭超群)

(上接81页)

COLD-ROLL BONDING PROCESS OF THE SANDWICH ALUMINUM FOIL FOR AUTOMOBILE HEAT EXCHANGER

Gan Weiping, Pang Xin, Luo Chunhui, Peng Zhihui

*Institute of the Nonferrous Metal Materials for Automobile,
Central South University of Technology, Changsha 410083*

ABSTRACT The cold-roll bonding process of Al-Si/Al-Mn sandwich brazing foil was investigated, and the effect of the initial clad rate and the cold-roll deformation degree on the clad rate was analysed, on the basis of which the empirical equation of clad rate was established. Also, the effect of the temperature and time of the per-cold-roll annealing on the mechanical properties of the finished products was discussed.

Key words automobile heat exchanger aluminum alloy brazing foil cold-roll bonding

(编辑 朱忠国)