

纳米稀土金属 Gd 的磁性及分形特征^①

邵元智 张介立 司徒祖恩 余伟坚

(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出粒径为 4~15 nm 的稀土金属 Gd 微粉(nm-Gd)。经振动样品磁强计测试,表明 nm-Gd 微粉在某一特征粒径 d_c 时磁化率 χ 取得最小值。利用小角 X 射线散射方法分析了 nm-Gd 微粉的三维生长分形特征,表明 nm-Gd 微粒聚集体系呈质量分形,制备气压越小则分维系数 D_f 越小。微粒生长模型是扩散限制聚集(DLA)与扩散限制团聚聚集(DLCA)模型共存,相应这两个模型阶段的分维系数 D_f 存在一特征粒径 d_f 。根据纳米微粒理论对 nm-Gd 微粉体系的量子尺寸效应的特征尺寸 d_q 进行了估算,并就三种特征粒径 d_c 、 d_f 和 d_q 进行了分析和比较。

关键词 稀土金属 纳米材料 磁性 生长分形

4f 稀土金属 Gd 由于具有室温 293 K 的铁磁-顺磁临界转变温度 T_c , 是研究室温磁致冷工质材料及其它一系列室温临界现象的理想材料。本文报道了作者近期对纳米 Gd 金属粉采用小角 X 射线散射方法的三维生长分形分析结果,并对磁化率与粒径关系曲线中所表现出的特征粒径这一实验结果给予了相应的解释和半定量分析。

1 纳米微粒生长的分形特征及量子尺寸效应

1.1 纳米微粒的分形

在材料科学研究中引入分形概念来进行有关的研究是近年来发展起来的。分形维数能够作为一种对无规则形状进行定量描述的工具,它揭示了无规后面隐含的某种规律^[1]。在材料科学研究中,常用的分形有线、面、体积及质量分形。下面仅就本文后面所用到的表面及质量分形作一简单的分析。

表面分形满足: $S \propto R^{D_s}[2]$

式中 D_s 为表面分形维数; S 和 R 分别为被测物体的表面积和线度大小。对于致密且表面光滑的物体, $D_s = 2$; 对于粗糙表面分形, D_s 则应介于 2~3 之间; 而对质量分形, 则有 $D_s = D$, 且小于 3。质量分形满足分形的质量随标尺变化而变化, 它的维数 D 代表质量分形维数。

不论物体表现出质量分形或是表面分形, 它们都是发生在实际的三维空间里, 而人们在观察时却只能看到一个平面。所以, 直接观察并不能有效地反映三维空间的无序行为。这也是一般分形研究中, 通过观察时拍摄的照片, 采用小岛面积周长法进行的二维分形测定维数难于反映实际的三维信息所存在的问题。然而小角 X 射线散射(SAXS)则可以很好地反映出三维立体信息, 适合于研究纳米微粒及其团聚空间中的分形行为。SAXS 得到的是散射强度 I 与散射角 θ 的关系。在分形研究中, 一般不直接用 θ , 而是用 $I \sim Q$ 关系, 这里 $Q = \frac{2\pi}{l}$, 代表傅立叶频率, 和 θ 有关, l 则是某种特征线度的大小, 本文取 l 为 nm-Gd 微粒的粒径。分形物体产生的 SAXS 散射曲线遵从指数规律^[2]:

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
邵元智, 男, 33 岁, 副教授, 博士

$$I \propto Q^{D_s-2D} \quad \text{或} \quad I \propto Q^{-P}$$

式中 $-P = D_s - 2D$, 为 Porod 斜率。用 SAXS 研究分形实际上就是分析 $I \sim Q$ 曲线的指数。 $P = 4$ 时, $D = 3$, $D_s = 2$, 代表致密光滑的物体; $P = 3 \sim 4$ 时, $D = 3$, $D_s = 2 \sim 3$, 代表致密体, 但表面粗糙, 也即呈表面分形; 当 $P < 3$ 时, $D = D_s$, 代表疏松体, 呈质量分形。

1.2 nm-Gd 量子尺寸效应的特征尺寸估算

当纳米粒子尺寸下降到某一值时, 金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级, 即能隙 δ 变宽, 这一现象被称为量子尺寸效应^[3], 它将导致纳米微粒的磁、光、声、热及电等物理特性与常规材料的宏观特性显著不同。与本文有关的是 nm-Gd 微粒的磁化率 χ 的变化, 因此有必要对纳米 Gd 金属微粉呈现量子尺寸效应的临界尺寸作一估算。

根据文献[3], 能隙 δ 与纳米颗粒直径 d 及体积 V 满足如下关系:

$$\delta = \frac{4}{3} \frac{E_f}{N} \propto \frac{1}{V} \propto \frac{1}{d^3} \quad (1)$$

式中 N 为一个纳米超微粒子的总导电子数; E_f 为费米能级, 可由下式表示:

$$E_f = \frac{h^2}{2m} (3\pi^2 n_1)^{2/3} \quad (2)$$

式中 $h = \frac{h}{2\pi}$ 为普朗克常数; m 为电子质量; n_1 为单位体积电子密度。由(1)式可见, 随微粒粒径的减小, 能级间隙 δ 将增大。根据 Kubo 理论, 当 $\delta > K_B T$ 时, 将产生能级分裂而导致量子尺寸效应。这里 K_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度。一个微粒中的总导电子数 N 为:

$$N = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 n_1 \quad (3)$$

将(2)、(3)式代入(1)式, 整理得:

$$\delta = \left[\frac{3^2}{\pi^2 n_1} \right]^{1/3} \cdot \frac{h^2}{\pi m} \cdot \frac{1}{d^3} \quad (4)$$

当 $\delta > K_B T$ 时, 将产生能级分裂而出现量子尺寸效应, 所以:

$$d < \left[\frac{3^2 h^6}{\pi^5 K_B^3 m^3} \right]^{1/9} \cdot \left[\frac{1}{n_1 T^3} \right]^{1/9} \quad (5)$$

可见, 临界特征尺寸 d_q 与 n_1 和 T 有关。

$$d_q = 2.21 \times 10^{-5} \left[\frac{1}{n_1 T^3} \right]^{1/9} \quad (6)$$

对于室温 $T = 293 \text{ K}$ 时的金属 Gd, 有 $n_1 = 3.024 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ ^[4], 则由(6)式直接可以得 $d_q = 2.3 \text{ nm}$ 。

2 实验结果及讨论

本文所选用的 nm-Gd 微粉的制备过程及其有关材料参数请参见“纳米稀土金属 Gd 的制备及其粒径评估”一文。图 1 给出经不同 Ar 气压制备的 nm-Gd 微粉的小角 X 射线散射强度 I 与傅立叶频率 Q 之间的关系。可见, I 与 Q 遵从分形特征的指数关系, 且表现出二阶段的线性分维系数 D_f 关系, 相关系数 R 均在 0.95 以上, 说明 nm-Gd 微粉的每个簇群中各簇的确是自相似的, 具有分形特征。分维系数也即指数满足 $P = D_f = D_s < 3$, 呈质量分形, 代表疏松体, 这与实验中所采用的经充分高能超声分散的 SAXS 试样相吻合。由图可见: 气压越小, 分维系数越小; nm-Gd 微粒粒径越小, 分维系数也越小, 这与文献[2]给出的结论一致。

对于典型的微粒生长聚集的 DLA 和 DLCA 模型, 三维空间计算机模拟分维系数 D 分别为 2.5 和 1.8^[2]。DLA 模型认为, 在蒸发凝聚过程中, 某处已先有一个“种子”存在(如本文所指的早期蒸发的 Gd 原子), 然后远处一此种热蒸发原子(后蒸发的 Gd 原子)以无规则的热运动向“种子”原子扩散过来, 二者一旦相遇就构成生长。如此一个个原子扩散过来, 使得团粒得以长大。由于输运依靠的是原子扩散, 单体原子难以穿入团粒内部, 往往在团粒尖端就被俘获, 所以得到的团聚体是较为疏松的絮状。而 DLCA 模型则是先形成小簇, 再以小簇的无规则 DLA 扩散过程联接起来, 得到的将是比单纯 DLA 过程更为疏松开放的结构。DLA 和 DLCA 过程分别对应于小粉体和大粉体的生长过程。图 1 显示: 小粉体阶段的分维系数 D_f 均在 2.5 左右(266.64 Pa 除外), 因此, 可以断定

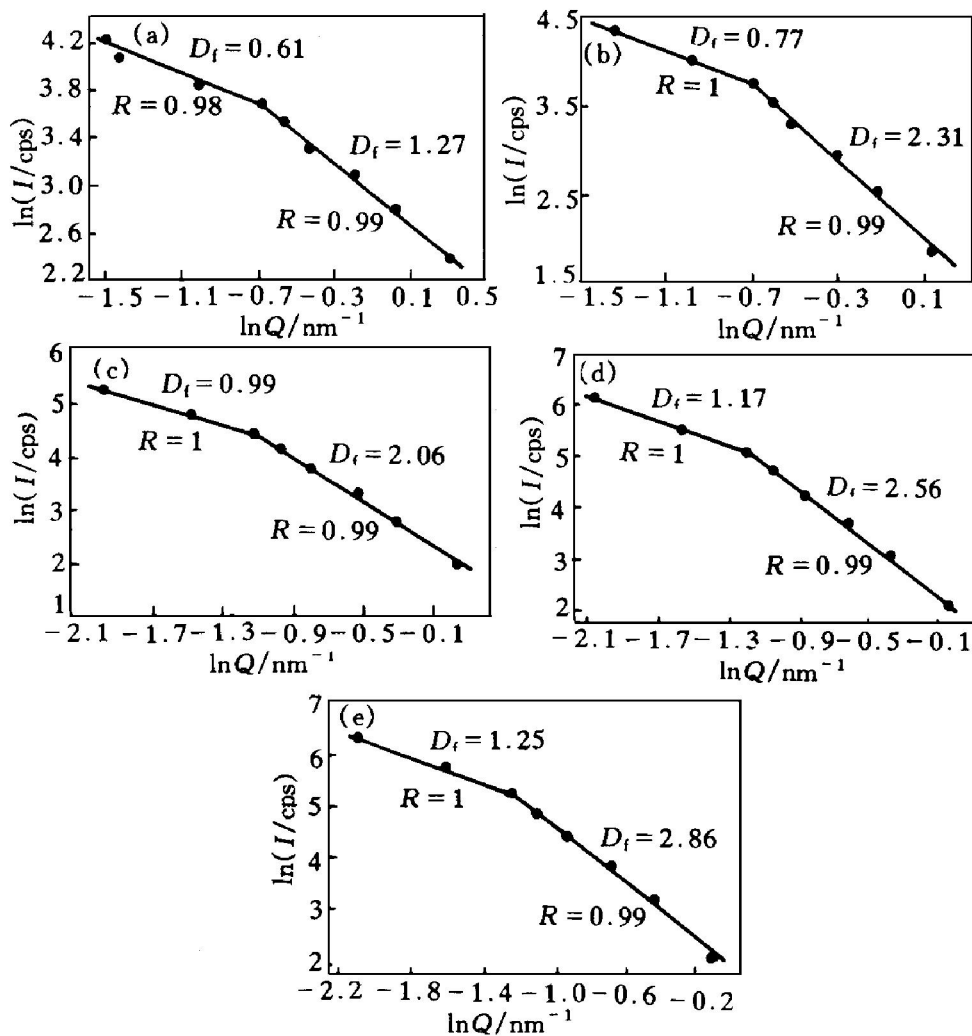


图1 经不同 Ar 气压制备的 nm-Gd 微粉的小角 X 射线散射强度 I 与傅立叶频率 Q 的关系

(a) $-p = 267$ Pa; (b) $-p = 1.33 \times 10^3$ Pa; (c) $-p = 2.67 \times 10^3$ Pa; (d) $-p = 6.67 \times 10^3$ Pa; (e) $-p = 10.67 \times 10^3$ Pa

该阶段的 nm-Gd 小粉体团聚的形成和生长符合 DLA 过程; 而大粉体阶段的 D_f 在 0.61~1.25 之间, 在迄今已知的粉体生长模型中, 与 DLCA 过程的 $D_f = 1.8$ 最为接近, 但从数值上来看仍存在较大的差异。出现这一现象的原因可能与制备 SAXS 试样过程中的分散有关。高能超声分散将部分非常疏松的大粉体拆散而形成分散的单体, 这与分形理论中的康托 (Cantor) 点集相似。康托点集的分维系数在 0~1 之间, 因此使得实测的 DLCA 过程中的 D_f 较标准值 1.8 偏小, 当然, 并非全部大粉体均被拆散, 故实测值介于 0~1.8 之间。由此也可以看到, 用 SAXS 方法对纳米粉体三维空间进行分形分析的过程中存在着一对矛盾。SAXS 测试方法为了减小粉体之间的干涉, 要求尽量使粉

体分散, 而这一分散过程又在一定程度上破坏了原始粉粒生长的分形特征。在分形分析中应该怎样来减少这种破坏和进行补偿是值得注意和进一步研究的问题。

图 1 还表明, nm-Gd 微粉制备时, 惰性气体压力越大则分维系数 D_f 也越大。Helgesen 提出, 团聚体的分维系数 D 随粒子间的相互作用能增加而减小^[5]。在用惰性气体凝聚法制备 nm-Gd 微粉的过程中, 气压越大, 即惰性气体分子数越多, 蒸发的 Gd 原子与其碰撞而损失的能量就越多, 这样, 粒子 (Gd 原子) 间相互碰撞的作用能将减小, 分维系数将增大。由图可见, 对应于大小粉体的生长, 即 DLCA 和 DLA 这两个生长过程之间存在一个临界特征尺度 d_f , 由 Q 转换计算约 12 nm 左右。在 d_f

两端的质量分形维数 D_f 的大小完全不同。显然,大、小粒径粒子分别对应着不同的生长机制(由分维系数 D_f 反映出),因而所生长的微粒具有不同的表面粗糙度和不同的疏松空隙度。

图2是采用振动样品磁强计测得的不同nm-Gd微粉的室温磁化率 χ 随颗粒粒径和晶粒尺寸大小而变化的关系曲线。无论以微粉晶粒大小还是以颗粒粒径大小来表示,它们与磁化率 χ 之间的关系曲线都呈V字型。这表明,对于磁化率 χ 同样存在一特征临界尺度 d_c (9~12 nm),在其两端的nm-Gd微粉的磁化率 χ 随粒径变化呈现出相反的变化趋势。以粒径增加为例,当粒径小于和大于 d_c 时, χ 分别下降和增加。目前还难于对这一实验结果作出确切的理论解释。从 d_c 与 d_f 相近来考虑,nm-Gd微粉磁化率的这一变化趋势可能与大小粉体按不同的生长机制得到的不同表面粗糙度和疏松空隙度有关。显然,这些因素会影响磁化率 χ 大小的变化。至于量子尺寸效应的影响,由于 $d_c \gg$

d_q ,其可能性很小,至少也是次要的。

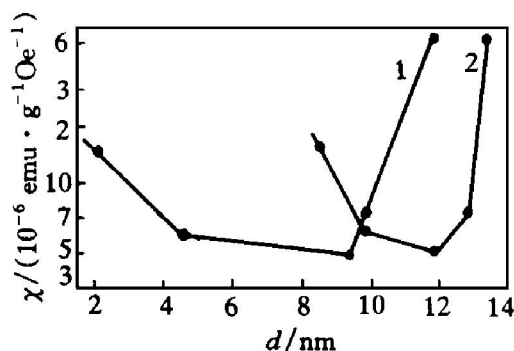


图2 不同粒径下 nm-Gd 微粉的磁化率

1—晶粒度; 2—颗粒度

参考文献

- 1 董连科. 分形理论及应用. 沈阳: 辽宁科学出版社, 1991.
- 2 李恒德. 材料科学进展, 1990, 4(2): 121.
- 3 张立德, 牟纪美. 纳米材料学. 沈阳: 辽宁科学出版社, 1994.
- 4 中山大学金属系编. 稀土物理化学常数. 北京: 冶金工业出版社, 1978: 1—5.
- 5 Helgesen G. Phys Rev Lett, 1988, 60: 1735.

MAGNETIC SUSCEPTIBILITY AND GROWTH FRACTAL CHARACTERISTICS OF NANOMETER GADOLINIUM POWDER

Shao Yuanzhi, Zhang Jieli, Situ Zuen, Yu Weijian

Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275

ABSTRACT Nanometer gadolinium powders (nm-Gd) sized 4~15 nm have been prepared by means of condensation of evaporating Gd atoms in the atmosphere of inert gas argon. The magnetic susceptibility of nm-Gd powders, measured by vibrating samples magnetometer, demonstrates a minimum when the size of nm-Gd powder approaches a special value d_c . The analysis, based on the measurement of small angle X-rays scattering, shows that the as-prepared nm-Gd powders have a characteristic of mass fractal growth, and that a lower pressure of inert gas results in a small fractal dimension D_f . There are two stages corresponding to DLA (Diffusion Limited Aggregation) and DLCA (Diffusion Limited Cluster Aggregation) models in the growing process of nm-Gd powders. There exists a special size d_f of nm-Gd powder about fractal dimension between the two stages mentioned above also. According to the theory of nanometer materials, a calculation evaluating the critical size d_q of quantum-size effect of metal Gd has been carried out in order to clarify the influence of three special sizes d_f , d_q and d_c on the magnetic susceptibility of nm-Gd powders.

Key words rare-earth metal nanometer materials magnetic property growth fractal

(编辑 李 军)