第11卷 第4期 高 压 物 理 学 报 Vol. 11, No. 4
1997年12月 CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS Dec., 1997

高压对复合氧化物纳米固体内部缺陷结构的影响*

隋 郁[a,b] 郑凡磊[a] 许大鹏[a] 苏文辉[a,c]
郭应焕[d] 杨 桦[d] 王蕴玉[d]

(a. 吉林大学固体物理教研室,长春 130023)
(b. 中国科学院金属研究所,沈阳 110015)
(c. 中国科学院国际材料物理中心,沈阳 110015;中国高等科学技术中心(世界实验室),凝聚态和辐射物理分中心,北京8730信箱 100080)
(d. 中国科学院高能物理研究所核技术应用开发部,北京 100080)

摘要 详细研究了不同压力下压制的$NiFe_2O_4$纳米固体材料的正电子寿命谱,分析了材料内部界面上缺陷结构随压制压力的变化,并与$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$纳米固体的缺陷结构随压力的变化进行了比较。实验结果表明,随着压制压力的增加,$NiFe_2O_4$纳米固体内部界面上自由体积缺陷和微孔隙缺陷的体积均被明显地压缩了,但自由体积缺陷的压缩幅度要高得多,反映出$NiFe_2O_4$纳米固体界面上原子排列的有序程度在高压下逐渐增强的规律。对具有不同微结构变化特征的复合氧化物纳米固体材料,其内部的缺陷结构在高压下具有不同的变化规律,进而引起其宏观物性的不同变化。

关键词 高压 纳米固体 正电子湮灭 缺陷
中图法分类号 O521.2 O483

1 引 言

众所周知,纳米晶材料(Nanocrystalline material)是指由各种物理和化学方法得到的晶粒尺寸处于100nm以下的纳米粒子构成的固体材料。对于由纳米粒子经高压压制而成的块状纳米晶固体材料(以下简称为纳米固体材料),其内部必然存在大量的各种类型的缺陷,如孔隙、晶界、空位等。由于晶粒尺寸非常小,纳米固体材料内部的缺陷数目远高于常规固体材料,已成为纳米固体的主要结构成分。因此,纳米固体的结构和性质将在很大程度上依赖于其内部的缺陷的结构和状态。另一方面,由纳米粒子压制成块状固体的过程是纳米颗粒在压力作用下颗粒间逐渐接触,使颗粒表面逐渐演变成界面的过程,在高压的作用下,通过颗粒间的挤压和滑动,纳米固体内部的缺陷的尺寸和状态也将不断变化,从而影响纳米固体的结构和性质。所以,了解这一过程中固体内部各类缺陷的形成和变化规律对研究纳米固体的结构和性能具有重要意义。

* NSFC和国家教委博士点基金资助。
1997-05-20收到原稿,1997-09-08收到修改稿。

由于正电子对原子尺度的缺陷，如空位、空位团、位错、微孔洞和各种色心等，都十分敏感，用正电子湮灭技术来研究纳米固体这种内部富含大量缺陷的材料是十分合适的。目前，已有许多关于这方面的报道[1~5]。大量的研究表明，在纳米固体内部界面上主要存在三种类型的缺陷，即单空位尺寸的自由体积缺陷，几个空位尺寸的微孔隙缺陷和十几个或几十个空位尺寸的大孔洞缺陷。这些缺陷的尺寸和状态均随纳米固体的处理温度、晶粒尺寸和压制压力而变化，并引起材料的性能，尤其是力学性能的明显变化[5]。

我们利用正电子湮灭技术详细研究了 $NiFe_2O_4$ 纳米固体内部的缺陷结构随压制压力的变化规律，并与 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 纳米固体进行比较。讨论了高压对具有不同微结构特点的复合氧化物纳米固体材料的影响。

2 实验过程

实验所用的 $NiFe_2O_4$ 纳米微粉是通过反滴共沉淀法制备的，详见文献[6]。将 $NiFe_2O_4$ 纳米微粉经低压预成型后放入大型环带式两面顶压机中，在 1.0～4.5GPa 的压力下压制成纳米固体。压制方法和压力的测量与标定见文献[7]。

$NiFe_2O_4$ 纳米固体的室温正电子湮灭谱是使用快时间分析系统正电子寿命谱仪测试得到的，测量时采用镍箔密封的夹心式结构的 ^{22}Na 源，用两片样品将源夹住放在探测器中间进行测量。每个样品测六次，每次谱的总计数都高于 1.2×10^6，系统的时间分辨率(FWHM)为 280ps，寿命谱用 PATFIT 标准程序拟合。所有样品的实验谱均用三寿命成分拟合，拟合得到的各个成分的寿命值和相应的相对强度六次平均以后得到的值 τ_1,τ_2,τ_3 和 I_1,I_2,I_3 均列于表 1 中，τ_1 和 τ_2 随压力的变化列于图 1 中。

表 1 不同压力下 $NiFe_2O_4$ 纳米固体的正电子寿命谱参数

Table 1 The positron annihilation lifetime spectroscopic parameters of $NiFe_2O_4$ nanosolids compacted under different pressures

p/(GPa)	0.2	1.0	2.0	3.0	3.8	4.5
$\tau_1(\pm5)$/(ps)	182	175	166	161	157	154
$\tau_2(\pm2)$/(ps)	360	354	349	346	344	343
$\tau_3(\pm200)$/(ps)	2889	3016	2985	2859	2815	2787
$I_1(\pm1.5\%)$	31.8	25.5	25.3	22.3	22.8	23.2
$I_2(\pm1.2\%)$	67.8	74.3	74.4	77.4	76.9	76.5
$I_3(\pm0.01\%)$	0.36	0.15	0.28	0.29	0.25	0.28

3 实验结果和讨论

根据 $NiFe_2O_4$ 纳米固体的透射电子显微镜观察和 X 射线衍射的结果[6]，$NiFe_2O_4$ 纳米粒子的平均尺寸为 8nm 的球形粒子，其结构为单一的立方尖晶石结构，经高压压制后颗粒的尺寸和形貌及晶体结构都未发生变化，说明高压只是将纳米微粒紧密地压结在一起，并没有使其长大或碎化，由于样品的平均晶粒尺寸远低于正电子在完整晶体中的平均扩散长度(100nm)，故热化后的正电子可快速扩散到晶粒间界面处并发生捕获湮灭。所

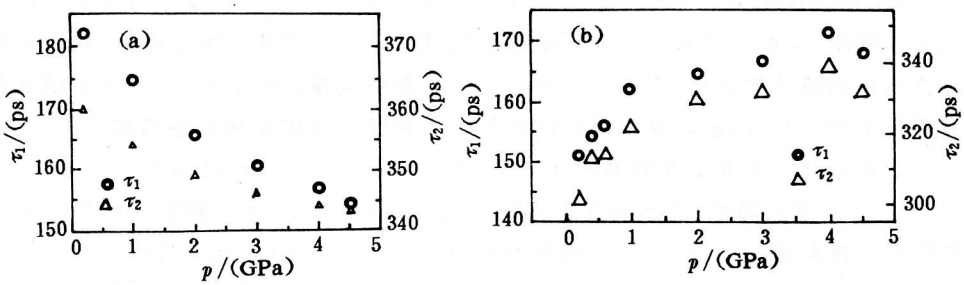

图 1　$NiFe_2O_4$ 纳米固体(a)和 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 纳米固体(b)
的正电子湮没寿命 τ_1 和 τ_2 随压制压力的变化

Fig. 1　The dependence of the positron annihilation lifetime τ_1 and τ_2 of $NiFe_2O_4$ nanosolids (a) and $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ nanosolids (b) with the compact pressure

以，实验所测得的数据反映的是正电子在晶粒间界面上缺陷的湮灭。根据过去关于纳米固体的正电子湮灭研究结果[1~5]，表 1 中的短寿命成分 τ_1、中间寿命成分 τ_2 和长寿命成分 τ_3 所对应的缺陷尺寸分别接近单原子空位尺寸、几个空位尺寸和几十个空位尺寸。因此，根据纳米固体材料的缺陷结构模型[1]，τ_1 对应于正电子在界面上自由体积缺陷的湮灭，τ_2 对应于正电子在几个晶粒相交而形成的微孔隙缺陷，主要是三叉晶界缺陷中的湮灭。在 0.2GPa 压力下，τ_3 仍占有一定的比例。此时 τ_3 主要对应于正电子在由多个颗粒堆积而成的颗粒间大孔洞缺陷中的湮灭。在 1.0GPa 压力以上，I_3 已经很小，一般认为此时 τ_3 来源于在放射源和样品表面之间所形成的正电子素 O-PS 成分[2]，样品内部已经基本上没有大孔洞了。表 1 中的数据显示，在 1.0GPa 压力以上 I_1 和 I_2 的变化很小，说明在此压力以上纳米固体内部界面上不存在自由体积缺陷和微孔隙缺陷间的互相转化。这是因为在高压下纳米颗粒既没有碎化也没有长大，但在 1.0GPa 压力下，I_2 有一个明显的增加而 I_1 有一个相应的下降。这是由于此时原来样品内部存在的一些大孔洞坍塌并转化成三叉晶界等微孔隙，从而造成了 I_2 的增加。

由表 1 中的数据和图 1 中的变化可以看出，随着压制压力的增加，τ_1 和 τ_2 均明显降低，尤其是 τ_1 的变化更明显，反映出高压使自由体积缺陷和微孔隙缺陷的尺寸减小，即它们的体积被压缩了。这说明 $NiFe_2O_4$ 纳米固体内部的界面缺陷存在明显的压致压缩现象，这与 R. Würschum 等人在 Pd 纳米固体材料中观察到的现象类似[8,9]。但表 1 中的数据显示，在 $NiFe_2O_4$ 纳米固体内部不同缺陷的压缩幅度是不同的。在 4.5GPa 压力下，τ_1 减小了约 15.4% 而 τ_2 只减小约 4.7%，这说明在界面上自由体积缺陷具有更高的体积压缩性，而微孔隙缺陷，特别是三叉晶界的体积则不易被压缩。

根据纳米固体的结构特点，我们认为界面上自由体积缺陷是由纳米粒子表面原子的不饱和配位所造成的。由于纳米粒子尺寸很小，在其表面存在大量的配位不完全的表面原子，形成大量的表面悬键。当纳米粒子的表面在高压的作用下互相接触而转变成界面后，表面悬键相互耦合成键。但由于压力不是足够高，界面原子配位数较低，这些界面原子缺位就会形成自由体积缺陷。由于纳米固体内部界面上原子密度比较低，原子间距大而且分

布广，所以在高压作用下这些原子就可以通过调整其相对位置而增加它们的配位数并降低界面原子间距，从而使界面自由体积缺陷的尺寸减小以获得更大的压缩性，对于主要由三叉晶界构成的微孔隙缺陷，因为它是由几个纳米颗粒支撑而形成的，而高压下纳米粒子既没有碎化也没有长大，所以这种缺陷的体积由于颗粒的支撑作用而很难被压缩，导致 τ_2 随压力的变化很小。尤其是在较高的压力下（在 3.0GPa 以上），τ_2 已基本上不变了，但此时 τ_1 仍有一定程度的降低，表明高压下界面自由体积缺陷仍可通过颗粒间的挤压和滑动而使界面原子排列更加有序，从而获得更高程度的压缩，$NiFe_2O_4$ 纳米固体内部缺陷结构随压力的这种变化规律与其电子自旋共振谱[6]和穆斯堡尔谱[10]随压力的变化所反映的物理本质是一致的，即纳米固体内部界面原子排列的有序程度随压力的增加而逐渐增加。

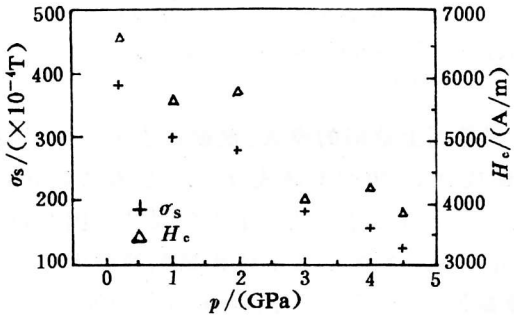

图 2 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 纳米固体的饱和磁化强度 σ_S 和矫顽力 H_C 随压制压力的变化

Fig. 2 The dependence of saturated magnetization σ_S and coercive H_C of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ nanosolids with the compact pressure

与 $NiFe_2O_4$ 纳米固体内部的缺陷在高压下所表现出来的压致压缩特征不同，$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 纳米固体内部的缺陷结构在高压下表现出完全相反的变化规律[11]，即其内部的缺陷尺寸随着压力的增加而逐渐增加。从图 1(b)可以看出，在 4.0GPa 压力下 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 纳米固体的 τ_1 和 τ_2 分别增加了 13.2%和 12.6%，只有到 4.5GPa 压力以后才开始降低，$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 纳米固体的这种奇异变化是因为在高压下其内部纳米颗粒存在明显的压致晶粒碎化现象，在 4.5GPa 压力下其平均晶粒尺寸减小了 42%[12]。在压致晶粒碎化过程中，必然会形成大量尺寸不等的新缺陷对原来的缺陷进行补充，从而使这些缺陷的平均尺寸增加。纳米固体的缺陷结构在高压下的不同变化规律必将引起材料性质的不同变化。$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 纳米固体的比饱和磁化强度 σ_S 和矫顽力 H_C 均随压力的增加而下降，如图 2 所示，表现出明显的压力依赖关系，这种变化既来源于压致碎化导致的纳米颗粒尺寸的降低对材料磁性的影响，也包括压致碎化导致的大量原子间键的断开和界面原子和界面缺陷的产生对材料磁性的影响。而 $NiFe_2O_4$ 纳米固体的 σ_S 和 H_C 则无明显的压力依赖关系，这说明，尽管高压对其内部的微观磁相互作用有明显的影响[6,10]，但由于我们所使用的压力不是足够高，高压尚不足以对其宏观磁性产生明显的影响。

4 结 论

上述实验结果表明，高压对纳米固体内部的缺陷结构有明显的影响。但对具有不同微结构变化特征的材料，其内部的缺陷结构在高压下具有不同的变化规律，进而引起其宏观物性的不同变化。因此，研究不同类型纳米固体内部缺陷随压力的变化关系对材料的应用有重要的实用意义。

参　考　文　献

1 Schaefer H E, Würschum R, Birringer R, et al. Phys Rev B, 1988, 38(14):9545
2 Sui M L, Lu K, Deng W. Phys Rev B, 1991, 44(12):6466
3 Würschum R, Soyez G, Schaefer H E. Nanostr Mater, 1993, 3:225
4 Kristiakova K, Kristiak J, Sausa O, et al. Key Eng Mat, 1993,81～83:215
5 刘学东,等．科学通报,1994,39(5):411
6 Sui Y, Xu D P, Zheng F L, et al. J Appl Phys, 1996, 80(2):719
7 Su W H, Wu D M, Li X Y, et al. Physica B, 1986, 139～140:658
8 Würschum R, Greiner W, Schaefer H E. Mat Sci Forum, 1992, 105～110:1337
9 Würschum R, Greiner W, Schaefer H E. Nanostr Mater, 1993, 2(1):55
10 隋郁,苏文辉,郑凡磊,等．物理学报,1997,46(12),(待发表)
11 郑凡磊,隋郁,许大鹏,等．高压物理学报,1997,11(3):209～214
12 Zheng F L, Sui Y, Xu D P, et al. (to be published elsewhere)

THE EFFECT OF HIGH PRESSURE ON THE DEFECT STRUCTURE IN THE NANOCOMPOSITE OXIDE MATERIALS

Sui Yu[a,b], Zheng Fanlei[a], Xu Dapeng[a], Su Wenhui[a,c]
Guo Yinghuan[d], Yang Hua[d], Wang Yunyu[d]

(a. *Research Group of Rare Earth Solid State Physics and Department of Physics, Jilin University, Changchun* 130023)

(b. *Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang* 110015)

(c. *International Center for Materials Physics, Academia Sinica, Shenyang* 110015; *Center for Condensed Matter and Radiation Physics, CCAST (World Lab.), P. O. Box* 8730, *Beijing* 100080)

(d. *Institute of High Energy Physics, Beijing* 100080)

ABSTRACT In this paper, the positron annihilation lifetime spectra of $NiFe_2O_4$ nanocrystalline materials compacted under different pressures (0 ～ 4.5GPa) were measured. The variations of the defect structure of $NiFe_2O_4$ nanocrystalline with compacting pressure were analyzed and compared with those of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ nanosolids with different microstructural characteristics. The size of the interface free volume and the microvoid in $NiFe_2O_4$ nanocrystalline were all compressed measurably under high pressure, but the former has higher compressibility. These changes mean that the arrangement degree of order of the interface atoms of $NiFe_2O_4$ nanocrystalline is enhanced gradually with the increasing of compacting pressure.

KEY WORDS high pressure, nanosolid, positron annihilation, defect structure.