

Fe₃O₄-C 核壳型纳米纤维的正电子研究^{*}

熊 涛^{1)†} 高传波¹⁾ 陈祥磊¹⁾ 周先意¹⁾ 翁惠民¹⁾
曹方宇²⁾ 叶邦角¹⁾ 韩荣典¹⁾ 杜淮江¹⁾

1) 中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026)

2) 中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

(2008 年 1 月 23 日收到, 2008 年 11 月 18 日收到修改稿)

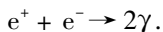
利用正电子手段研究新型多功能材料 Fe₃O₄-C 纳米管核壳结构纳米纤维的内部电子结构, 通过测量和分析正电子湮没寿命谱和符合双多普勒展宽谱, 发现在这种材料中部分正电子在 Fe₃O₄ 内部的单空位中发生湮灭, 部分正电子在 Fe₃O₄ 的微空洞中发生湮灭, 部分正电子在壳层碳纳米管中湮灭, 并估算了各个部分的湮灭比例, 在一定程度上揭示了 Fe₃O₄-C 核壳型纳米纤维内部的微观电子结构.

关键词: 正电子, 纳米纤维, 寿命, 符合多普勒

PACC: 3485, 6180F

1. 引言

正电子 e^+ 是电子的反粒子, 是通过原子核的 β 衰变释放出的, e^+ 和物质中的 e^- 相遇时会发生湮没现象. 正电子湮没技术由于其对固体材料内部的结构缺陷、电子结构以及相变的敏感性, 在固体材料研究中发挥着越来越重要的作用, 引起众多材料科学家和物理学家的兴趣, 成为凝聚态和材料物理领域的重要研究方向^[1]. 当正电子入射到物质中, 它很快和材料中电子发生湮没, 大多数情况下放出两个能量为 0.511 MeV 的 γ 光子,



发生湮没的电子-正电子对的运动会造成湮没辐射的多普勒展宽. 晶格中的空位、位错等缺陷往往带有等效负电荷. 由于库仑力, 正电子容易被这些缺陷捕获. 因此, 可以通过分析正电子湮没多普勒展宽能谱在低动量端或者高动量端曲线的不同来获得正电子与价电子(低动量端)或者正电子与内层电子(高动量端)湮灭的情况. 正电子与不同元素或者同一元素不同化学环境中的原子外层的电子发生湮灭, 得到的多普勒展宽谱形状是不一样的. 通过分析和对比谱形, 我们就可以得到正电子在样品内部的

湮灭信息, 从而为我们分析物质内部的结构及其电学性质提供参考.

最近, 磁性纳米 Fe₃O₄ 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^[2]. 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免疫细胞分离^[3], 另外磁性纳米级粒子可用于核磁共振的造影成像^[4], 以及药物释放控制^[5]等. 本文所研究的核壳型材料由于碳的阻隔作用可使 Fe₃O₄ 纳米粒子的团聚大大改善, 同时由于纳米 Fe₃O₄ 纤维被碳纳米管所包覆, 它的抗腐蚀性能得到极大改进, 提高了在空气中的稳定性. 因此, Fe₃O₄-C 纳米管的核壳结构是未来纳米材料一个重要的发展趋势.

2. 实 验

2.1. 材料的制备

把 2.0 g (98%) 二茂铁和 8.0 g 干冰(99.9%)放入容量为 20.0 mL 的高压釜中, 在 400 °C 高温下煅烧 800 min, 然后冷却到室温并放出多余的 CO₂, 就得到深棕色的绒状产物. 依次再用甲苯和乙醇洗涤,

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10675115, 10675114)资助的课题.

[†] E-mail: xiongtao312@ustc.edu

然后在 110°C 下烘干就得到样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ 核壳结构纳米纤维 (CML1). 其中部分 CML1 样品用热的稀盐酸和冰乙酸在高压釜中洗掉 Fe_3O_4 , 重复多次, 得到纯的碳纳米管 (CML2). 由图 1 可以看出, CML1 的内径约为 40 nm , 外径约为 100 nm , 并且内芯 Fe_3O_4 是

连续的; 而 CML2 不含 Fe_3O_4 成分. Fe_3O_4 纳米颗粒 (98%, CML3) 购买自 Alfa 公司, 平均粒径为 40 nm . 三种样品分别用液压机进行压片处理, 压片直径为 $\Phi 15\text{ mm}$, 压强均为 396 MPa , 详见表 1.

表 1 样品信息

编号	样品	压片直径/mm	压强/MPa	厚度/mm	备注
CML1	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}$ 纳米纤维	15	396	1.0	未用 HCl 洗涤
CML2	碳纳米管	15	396	1.0	已用 HCl 洗涤
CML3	纯 Fe_3O_4 纳米颗粒	15	396	1.0	购自 Alfa 公司

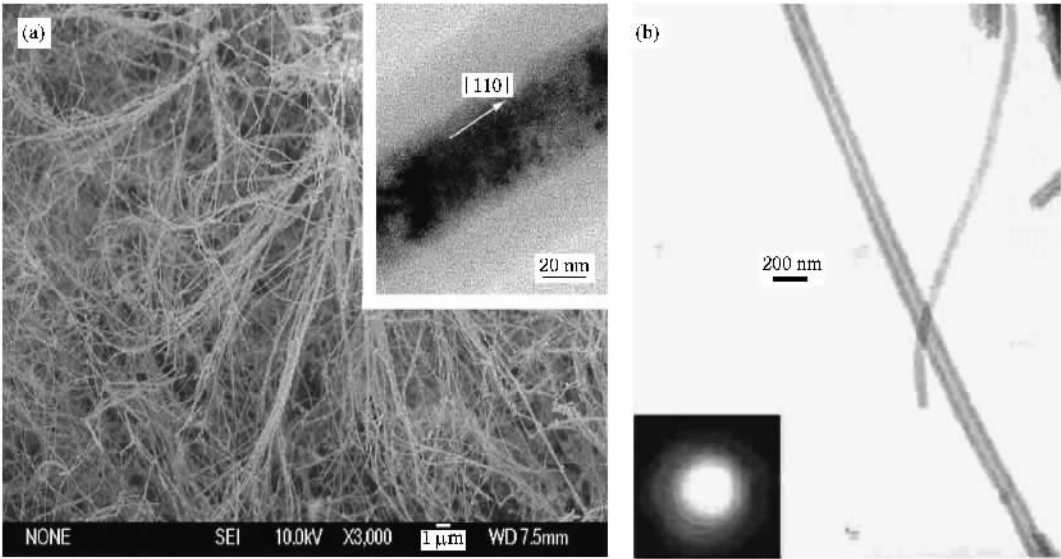


图 1 透射电子显微图像 (a) CML1 的场发射扫描和高分辨透射电子显微图像 (b) CML2 的透射电子显微图像^[6]

2.2. 实验方法

本实验采用的是²²Na 正电子源, 测量时把²²Na 源夹在两个相同的样品圆片之间, 即“样品-源-样品”的三明治式夹馅结构. 用美国 ORTEC 公司的正电子湮没寿命谱 (PALS) 仪在室温进行 PALS 测量, 它的分辨率 (FWHM) 为 210 ps , 道宽为 24.7 ps , 采用快-快符合系统, 监测²²Na 衰变中伴随正电子产生的 1.28 MeV 的 γ 光子作为起始信号, 监测正电子在样品中湮灭所产生的 0.511 MeV 的 γ 光子作为结束信号. 每个谱测量 7200 s , 全谱总计数达到 10^6 以上, 然后用 PATFIT 程序包对正电子寿命谱进行多寿命成分数据处理^[7].

符合双多普勒展宽谱 (CDBS) 的测量采用我们实验室组建的用两个相距 30 cm 相对 180° 的高纯锗探头组成的数字化 CDBS 谱仪, 详见参考文献 [8].

每个 CDBS 在室温下测量 24 h , 重建的去除本底的湮灭谱线的计数为 2×10^7 左右.

3. 结果与讨论

纳米材料的界面存在大量缺陷, 一般分属三种类型: 一种是接近单空位尺寸的缺陷, 对应于 τ_1 成分; 一种是由多个纳米颗粒界面围成的微空洞^[9], 对应于 τ_2 成分; 最后一种是较大的微空洞, 在它的表面可以形成正电子偶素, 对应于长寿命成分 τ_3 ^[10].

从表 2 中可以看出 CML3 样品的正电子寿命值有两成分, 短寿命成分 τ_1 (189 ps) 对应的应该是正电子在纳米 Fe_3O_4 颗粒的单空位中湮灭的寿命, 长寿命成分 τ_2 (364 ps) 对应的应该是正电子在纳米颗粒表面湮灭的寿命. 碳纳米管材料中一般没有对应

表 2 正电子湮没寿命

样品	第一寿命 τ_1/ps	第二寿命 τ_2/ps	平均寿命 τ_0/ps	相对强度 $I_1/\%$	相对强度 $I_2/\%$
CML1	185 ± 16	363.9 ± 4	328.48	19.8 ± 1.7	80.2 ± 1.7
CML2	369 ± 5	—	—	100	—
CML3	189 ± 12	364.2 ± 5	313.22	29.1 ± 2.1	70.9 ± 2.1

于皮秒形成的长寿命成分^[11],所以在表 2 中找不到一般纳米材料中寿命值达到微秒量级的第三寿命成分.洗净管子内部 Fe_3O_4 纳米颗粒的多壁 CML2 只有一个 369 ps 的寿命成分,与文献中测得的纯多壁碳纳米管的正电子寿命值 350—400 ps 一致^[12–14].当多壁碳管管内充满 Fe_3O_4 颗粒时,CML1 样品的正电子寿命值有两个成分,分别是 185 和 364 ps.从 CML2,CML3 的分析,我们得到短寿命成分(185 ps)对应的应该是正电子在 Fe_3O_4 纳米颗粒单空位中的寿命,也就是说正电子可以进入到多壁碳纳米管的管内并在热扩散中被管内 Fe_3O_4 纳米颗粒内部的单空位捕获而发生湮没;长寿命成分中有与单空位湮没同时存在的纳米颗粒表面的湮没,也可能有正电子在多壁碳纳米管中与碳原子的电子发生的湮没,或者两者兼有.为进一步解决这个问题,我们测量了三个样品的 CDBS,并对测量数据做商谱处理,结果见图 2.

从 3 个样品(CML1,CML2,CML3)的双多普勒谱中我们可以看到,图 2(a)中 CML1 与 CML3 的多普勒曲线形状相似,而 CML3 是纯 Fe_3O_4 纳米颗粒,说明在这两种材料中与正电子发生湮没的电子都处在相似的环境中,也就是说两种材料有着相似的化学组分,所以得到结论,两种材料中的 Fe_3O_4 成分参与了正电子的湮没,并占主导地位.但两个样品的曲线又有着明显的不同,说明在 CML1 样品中的碳纳米管成分也显著参与了正电子的湮没.图 2(b)中 CML2 样品与纯碳纳米管的 CML1 样品的多普勒数据商谱的巨大起伏也显示,在 CML1 样品中正电子不仅与碳纳米管成分湮没,很大一部分正电子也与 Fe_3O_4 成分发生了湮没.

从以上分析中可以看出在管内部含有 Fe_3O_4 的碳纳米管中,正电子会发生 3 种情况的湮没,一部分正电子被 Fe_3O_4 中的单空位捕获并发生湮没,一部分正电子在 Fe_3O_4 成分纳米表面发生湮没,还有一部分正电子与多壁碳纳米管中的碳原子的电子发生湮没.根据文献[15]中的讨论,这部分正电子与多壁

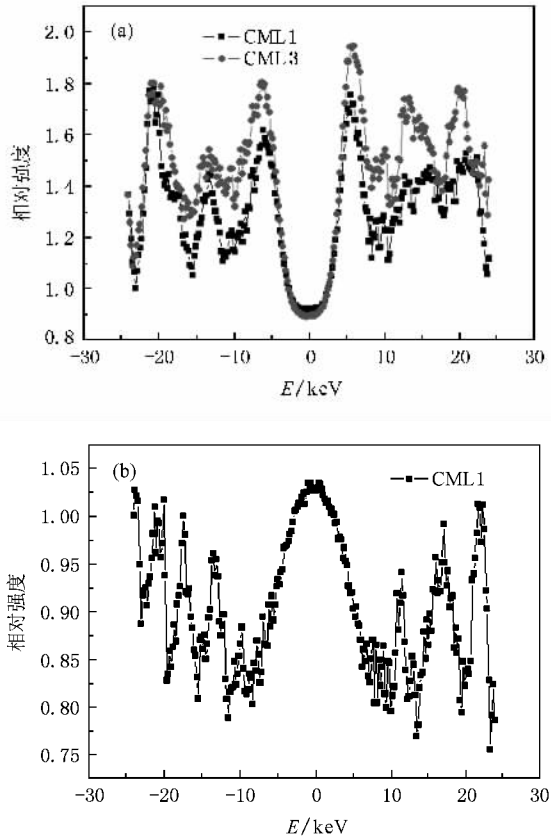


图 2 符合双多普勒展宽谱(CDBS) (a)CML1 和 CML3 对单晶硅样品做的商谱 (b)CML2 对 CML1 做的商谱

碳纳米管的管外面的电子湮没.我们假定多壁纳米管内部的 Fe_3O_4 成分与纯的 Fe_3O_4 纳米颗粒的内部缺陷类型及体表比接近,而且多壁碳纳米管内管壁与 Fe_3O_4 纳米颗粒的外表面足够远,也就是说多壁碳纳米管的内表面的电子与原子排布不影响 Fe_3O_4 成分纳米表面附近的电子和势能分布,则在 CML1 中多壁碳纳米管内部的 Fe_3O_4 成分纳米表面湮没的强度与在纳米颗粒内部单空位处湮没的强度之比应该和 CML3(纯的 Fe_3O_4 纳米颗粒)表面处湮没强度与内部单空位处的湮没强度之比相等,于是根据表 2 我们得到正电子在多壁碳纳米管内部的 Fe_3O_4 纳米颗粒表面湮没的强度为

$$I_{\text{surf}} = [I_2(\text{CML3}) / I_1(\text{CML3})] I_1(\text{CML1})$$
$$= (70.9 / 29.1) \times 19.8\% = 48.24\% .$$
那么 CML1 样品中第二寿命成分中与多壁碳纳米管的碳原子的电子湮没的强度为

$$I_2(\text{CML1}) - I_{\text{surf}} = 80.2\% - 48.24\% = 31.96\% .$$

4. 结 论

通过测量和分析新型多功能材料 Fe₃O₄-C 纳米管核壳结构纳米纤维的正电子湮没寿命谱(PALS)和符合双多普勒展宽谱(CDBS),发现在这种材料中

一部分正电子在 Fe₃O₄ 内部的单空位中发生湮灭 ,对应的正电子寿命值为 185 ps 左右 ;一部分正电子在 Fe₃O₄ 的微空洞中发生湮灭 ;还有一部分正电子在壳层碳纳米管中湮灭 .后两部分正电子寿命值接近 ,都为 360 ps 左右 ,使得测量得到的最终寿命值有两个成分 .在此基础上 ,估算了在不同类型区域发生湮灭的正电子的比例 ,在一定程度上揭示了 Fe₃O₄-C 核壳型纳米纤维内部的微观电子结构 .

感谢中国科学技术大学功能纳米材料实验室陈乾旺教授对这一工作的支持 .

[1] Chen Z P , Zhang J C , Cheng G S , Li X G , Zhang X S 2001 *Acta Phys . Sin .* **50** 550 (in Chinese) [陈镇平、张金仓、程国生、李喜贵、章讯生 2001 物理学报 **50** 550]

[2] Gunther L 1990 *Phys . World* **3** 28

[3] Kato K , Radbruch A 1993 *Cytometry* **14** 384

[4] Papisov M I , Bogdanov Jr A , Schaffer B , Nossiff N , Shen T , Weissleder R , Brady T J 1993 *J . Magn . Magn . Mater .* **122** 383

[5] Ruuge E K , Rusetski A N 1993 *J . Magn . Magn . Mater .* **122** 335

[6] Cao F Y , Chen C L , Wang Q , Chen Q W 2007 *Carbon* **45** 727

[7] Kirkegaard P , Eldrup M , Mogensen O E , Pedersen N J 1981 *Comput . Phys . Commun .* **23** 307

[8] Kong W , Xi C Y , Ye B J , Weng H M , Zhou X Y , Han R D 2004 *Nucl . Instr . Meth . Phys . Res . B* **225** 623

[9] Jean Y C , Venkateswaren K , Parasai E , Cheng K L 1984 *Appl . Phys . A* **35** 169

[10] Peng Y Q 1994 *Nucl . Tech .* **17** 760 (in Chinese) [彭郁卿 1994 核技术 **17** 760]

[11] Ito Y , Suzuki T 1999 *Phys . Rev . B* **60** 15636

[12] Alatalo M , Barbiellini B 1996 *Phys . Rev . B* **54** 2397

[13] Ohdaira T , Suzuki R , Kobayashi Y , Akahane T , Dai L 2002 *Appl . Surf . Sci .* **194** 291

[14] Murakami H , Sano M , Ichimura K 2003 *Radiat . Phys . Chem .* **68** 545

[15] Chakrabarti K , Nambissan P M G , Mukherjee C D , Bardhan K K , Kim C , Yang K S 2006 *Carbon* **44** 948

Positron study of carbon-Fe₃O₄ coaxial nanofibers^{*}

Xiong Tao^{1)†} Gao Chuan-Bo¹⁾ Chen Xiang-Lei¹⁾ Zhou Xian-Yi¹⁾ Weng Hui-Min¹⁾

Cao Fang-Yu²⁾ Ye Bang-Jiao¹⁾ Han Rong-Dian¹⁾ Du Huai-Jiang¹⁾

¹ *Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*

² *Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*

(Received 23 January 2008; revised manuscript received 18 November 2008)

Abstract

This paper presents the positron study on carbon-Fe₃O₄ coaxial nanofibers, which is one kind of new promising functional materials. According to the positron annihilation lifetime spectra and the coincidence Doppler broadening spectra, we find in this material that positrons annihilate partly in monovacancies of Fe₃O₄, partly in microcavities of Fe₃O₄ and partly in shelled carbon nanotubes. We also estimate the annihilation proportion in each part, which reveals the nanofibers' microstructure to a certain extent.

Keywords: positron, nanofiber, lifetime, coincidence Doppler broadening spectra (CDBS)

PACC: 3485, 6180F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10675115, 10675114).

[†] E-mail: xiongtao312@ustc.edu