

[14] J. W. Goodman, *Optical Acta*, **32**(1985),1489.

[15] 刘重庆, 并行处理机与应用, 上海交通大学出版社 (1990),181.

[16] A. A. Sawchuk et al., *Computer*, No. 6(1987),50.

[17] A. A. Sawchuk et al., *SPIE*, **625**,(1986),143.

[18] M. Fraces et al., *SPIE*, **963**(1988),223.

纳米材料结构研究与正电子寿命谱学

彭郁卿

(中国科学院上海原子核研究所;中国科学院核分析技术开放研究实验室,上海 201800)

从纳米材料的结构特点、重要性和所使用的现代实验手段出发,简要地介绍了已被广泛采用的正电子寿命谱学的基本原理、实验方法和数据分析,给出了微结构分析、温度稳定性、压力效应和动态观察等方面的研究工作,指出了研究纳米材料的微结构对基础学科和技术应用都非常重要,正电子寿命谱学是研究纳米材料的有用工具.

一、纳米材料结构的特点和研究意义

一般认为,颗粒直径在1—100nm范围内的粉体称为超细粉(ultrafine powder),由这种超细粉构成的材料称为纳米材料(nanocrystalline material).由于这类材料的结构独特,性能奇异,在基础物理学方面有重要意义,而且有着诱人的应用前景,因此受到世界各国科学家的重视,形成了极高的研究热潮.

纳米材料的主要特点之一是界面占有可与颗粒相比的体积百分数,亦即界面所占的体积分数特别大.当材料中的颗粒平均直径为5nm时,界面所占的体积分数高达50%左右!而且界面数特别多,界面的取向又是随机的,它们的结构也相当复杂,已经发现,许多纳米材料的界面基本上包含三类缺陷:大小接近单空位尺寸的自由体积,多空位大小的微空洞,多个界面围成的空洞.这些结构特点影响着甚至决定了纳米材料的许多物理和化学性能.例如,CaF₂晶体在室温下可以弯曲100%;室温下的纳米TiO₂陶瓷表现出很高的韧性^[1].因此,研究这类材料的结构就显得十分重要.

目前,已经用了许多现代实验方法和技术(如扫描隧道显微镜、电子显微镜、各种谱学、X射线衍射与中子衍射等)表征纳米材料的结构

以及其他许多性能,其中用正电子寿命谱学已经获得了许多有用结果,例如关于界面缺陷的鉴别及浓度比较,各类缺陷的尺寸和数量随环境条件的变化等,并且认为,纳米材料中的缺陷是其重要结构元素.正电子寿命谱方法自身又具有许多独特的优点,其中之一就是它对结构缺陷及其变化十分敏感,而且对样品的状态、组分、几何形状等没有严格的限制,这就使它可以广泛应用于各种研究对象,因此它不失为研究纳米材料的有用工具.

二、正电子寿命谱学简介^[2]

1. 物理基础

正电子(e⁺)与负电子(e⁻)类似,它们互为反粒子,两者有相同的质量、自旋和电荷量,但所带电荷的符号相反,因而磁矩同值异号.正电子的最大特点是它在介质中不能独立存在,一旦遇到电子便会与之结合而产生湮没,并发射 γ 射线,而且有发射单 γ 、双 γ 和三 γ 的多种可能(参看图1),但发射双 γ 的几率最大,在材料科学研究中主要利用这一湮没方式.

正电子在材料中的寿命(τ)与湮没位置的电子密度(n_e)直接相关,其关系式为

$$\tau = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\pi r_0^2 n_e c}, \quad (1)$$

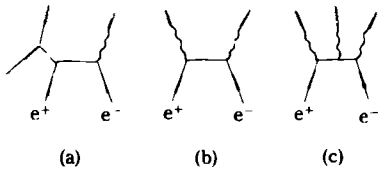


图1 正电子湮没费曼图

式中 λ 是正电子的湮没率,与寿命 τ 互为倒数, r_0 是经典电子半径, c 是光速.由上式可见,正电子寿命与湮没位置的电子密度成反比,即电子密度愈大,正电子寿命愈短,反之亦然.任何物理、化学乃至机械作用等各种过程引起材料内部某处的电子密度发生变化,入射到其中的正电子的寿命即随之改变.例如,当晶体中出现空位时,则导致该格点位置的电子密度降低,正电子在此处的寿命将比完整晶格中的更长.因此,通过测量正电子的寿命,就可获得材料的微观结构、物理和化学状态以及它们与宏观性能之间的联系的有关信息.

正电子在材料中的湮没服从指数衰减规律,一个理想的正电子寿命谱可以写成几个指数衰减成分的叠加,寿命谱 $S(t)$ 可表示为

$$S(t) = \sum_j I_j \exp(-\lambda_j t) \quad (2)$$

将谱归一化后,则有

$$I_j = I_j \lambda_j \quad (3)$$

上两式中, I_j, λ_j 分别是第 j 个指数成分的强度与湮没率, t 为时间.寿命谱中的每个成分对应一种湮没态,每个成分的强度(即在总谱中所占的百分数)代表某一湮没态所占的比例.一个寿命谱也有可能只包含单一成分,不过那只是(2)式的特例.例如,在无缺陷的完整单晶材料中的正电子寿命谱便是单一成分.最近,在 C_{60} 材料中也只发现一个寿命成分^[31],很有趣.

2. 实验方法

一般,人们利用放射性同位素 ^{22}Na (化学形态为 $^{22}\text{NaCl}$)与合适的源衬底(如Ni箔、Al箔、密勒膜等)制成夹心式结构的正电子源.由几乎与 e^+ 同时发射的、能量为1.27MeV的 γ_1 与正电子湮没辐射的0.511MeV的 γ_2 分别标志正电子的产生与湮没(参看图2,3),测出发射这两条 γ 射线的时间差,就测得了正电子的寿命.

物理

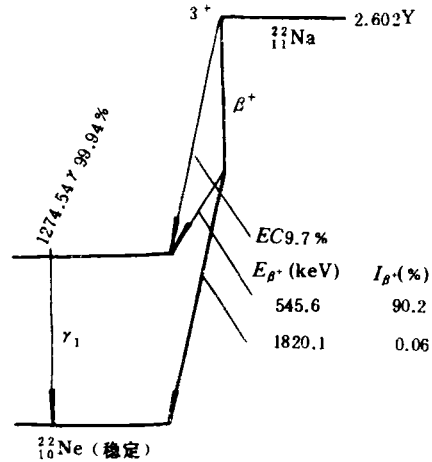


图2 ^{22}Na 的衰变纲图

在电子学仪器方面,目前,国际上普遍使用的新型正电子寿命谱仪是快-快符合型时间测量系统(图3),它的主要性能参数——时间分辨率(FWHM)为220ps($1\text{ps}=1 \times 10^{-12}\text{s}$)左右,若采用无机晶体 BaF_2 作探测元件,分辨率可达180ps,甚至更好.将寿命谱仪配以微机多道分析器,则可组成在线数据测量与处理系统,可以高效率而又方便地获取数据.

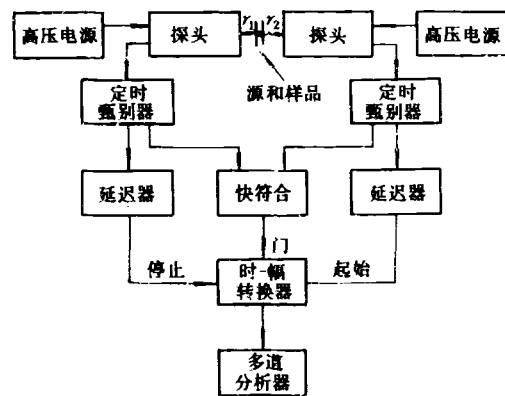


图3 快-快符合型正电子寿命谱仪方框图

3. 谱的分析

由于寿命谱仪只具有一定的响应能力,即使是两个无时间差的信号送进去分析,也会得到一条分布曲线——谱仪的分辨率曲线.这就意味着,实验测得的原始寿命谱 $Y(t)$ 是本征正电子寿命谱 $S(t)$ 与分辨率函数 $R(t)$ 的卷积,可表示为

$$Y(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} R(t-t')S(t')dt', \quad (4)$$

$$R(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{t-T_0}{\sigma}\right)^2\right], \quad (5)$$

$$\sigma = L/\sqrt{4 \cdot \ln 2}, \quad (6)$$

式中 L 是分辨率曲线的半高宽, T_0 是时间零点, 即分辨率曲线的峰位置.

由(2), (4)两式可以看出, 必须对实测谱进行去卷积分析才能获得各寿命成分与相应强度的值. 目前, 多数研究者采用 Positronfit-extended 计算机程序^[4]解谱, 以得到最后结果.

三、几个方面的研究工作

在纳米材料研究中, 正电子寿命谱学能够提供哪些信息呢? 总的说来, 可以提供界面结构、热稳定性、压力效应等多方面的实验证据, 并且可以实现原位(in situ)测量, 方便地进行动态研究.

1. 界面结构研究

在纳米材料的结构研究中, 目前主要是分析界面结构. 根据已获得的纳米材料的正电子寿命数据, 人们认为, 这类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自由体积, 对应于 τ_1 成分; 一种是约10—15个空位大小的微空洞, 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 O—Ps

(它是正、负电子自旋平行时构成的一种正电子素), 对应于长寿命成分 τ_3 或 $(\tau_3 + \tau_4)$. 这些缺陷都是纳米材料的重要结构特征. 不过, 长寿命成分既决定于空洞本身的性质, 也与空洞表面的“污染”情况有关. 当超细颗粒的尺寸小于正电子的平均自由扩散长度时, 入射到纳米材料中的正电子全部在界面缺陷中湮没. 对于不同的纳米材料和不同的制备方法, 正电子寿命的测量结果并不完全相同, 如表1所示. 由表1可见, 几种材料的界面结构是有差别的.

纳米材料的微观结构与宏观性能间的关系报道较少, 有待努力开展研究.

2. 热稳定性研究

为了了解纳米材料在远离热平衡状态时的物理性能以及这类材料潜在的技术应用, 研究它们的热稳定性是非常重要的. 正电子寿命谱学正好适合研究微观自由体积的热行为, 从而也就能研究界面内原子排列的演化. n(纳米)-Fe, n-Pd 和 n-Fe₂O₃ 的退火实验均揭示了在不同温度退火后的样品的正电子寿命和对应的强度随退火温度变化的规律, 它们反映了界面缺陷的尺寸与数量的变化. n-Pd 的平均正电子寿命 $\bar{\tau}$ 随退火温度的变化展现了全过程(见图4)^[7], 退火曲线分成四个阶段: (1) 由于微空洞的增加导致曲线上升; (2) 部分微空洞退火, 致使曲线下降; (3) 在此阶段中, 自由体积和微空洞的尺寸均未变化, 相应的寿命成分 τ_1, τ_2 不

表1 几种纳米材料各正电子寿命成分的来源与界面结构特征

纳米材料	制备方法	各寿命成分的来源				界面结构特征	参考文献
		τ_1	τ_2	τ_3	τ_4		
Fe	真空蒸发 真空压制	单空位大小的自由体积	10—15个空位大小的微空洞	较大微空洞	较大微空洞	微空洞是主要缺陷, 有较大微空洞	[5]
Ni-P	非晶合金晶化	同上	微空洞	样品表面	未发现	小于单空位尺寸的自由体积占缺陷的多数	[6]
Fe ₂ O ₃	化学制备 大气压制	同上	同上	源和表面	未发现	微空洞是主要缺陷, 未发现较大的微空洞	

变,所以曲线呈坪区;(4)最后,随着温度继续升高,颗粒明显长大,直至平均直径等于或大于正电子的平均扩散自由程($\sim 100\text{nm}$),正电子湮没发生质的变化,此时,正电子不仅在界面缺陷中产生捕获态湮没,也在晶粒内部发生自由湮没,短寿命成分大大变小,强度明显增加,其他成分的强度则下降,致使 $\bar{\tau}$ 迅速减小.实验结果还表明,纳米材料的结构很稳定,经过 $1280^\circ\text{C} \times 30\text{min}$ 退火的 n-Pd 材料还有纳米粒子存在.

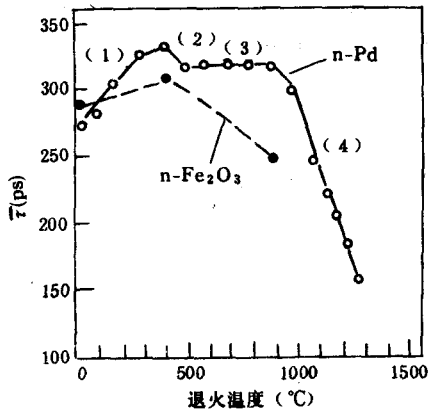


图4 n-Pd, n-Fe₂O₃的平均正电子寿命随退火温度的变化

本作者完成的 n-Fe₂O₃的退火实验也明确地揭示了上述类似的过程.图5是两个 n-Fe₂O₃样品的原始正电子寿命谱,两个样品均用 7.5MPa 的压力成形,但分别在 400°C 与 800°C 退火四小时,由图可见,两个谱的指数衰减部分的斜率差别很大,退火温度高的,τ₁成分明显变短,强度 I₁增加,这是因为此样品的平均颗粒直径已达 91.7nm,接近正电子的平均扩散长度,已有一部分正电子在晶粒内部自由湮没.一个未退火样品和两个退火样品的平均正电子寿命如图4所示.可以看出,τ̄ 随退火温度的变化与 n-Pd 的规律相同,只是由于实验点稀一些,细节未全反映出来.

3. 压力效应

众所周知,许多超细粉要能投入广泛、实际的应用,必须经过成形的加工过程,例如,将粉末压制成材.但是,制备材料的压力不同,材料内部的微观结构会发生何种变化呢?图6示出了 n-Fe 与 n-Fe₂O₃的短寿命成分 τ₁与中等寿命成物理

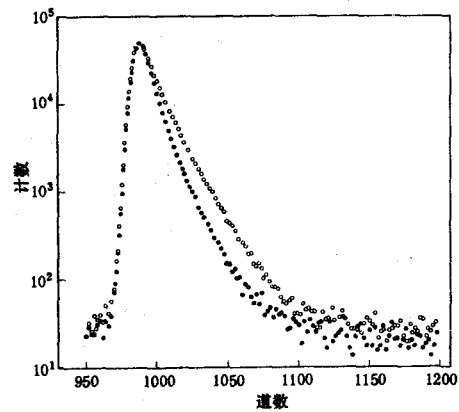


图5 n-Fe₂O₃的原始正电子寿命谱
○为7.5MPa 时400°C下退火4小时;
●为7.5MPa 时800°C下退火4小时

分 τ₂以及两者相应的强度比随压力的变化.由图6可以看出,在50MPa 以下,τ₂基本不变,τ₁有所增加, I₁/I₂增加.这是由于随着压力增加,材料密度增加,同时似乎这种缺陷的尺寸也有所变大.对 n-Fe 来说,当压力很大时,除 τ₂明显减小外,其他两个量恢复到10MPa 左右时的值.作者认为,这有可能是超大压力导致微空洞分解所致.

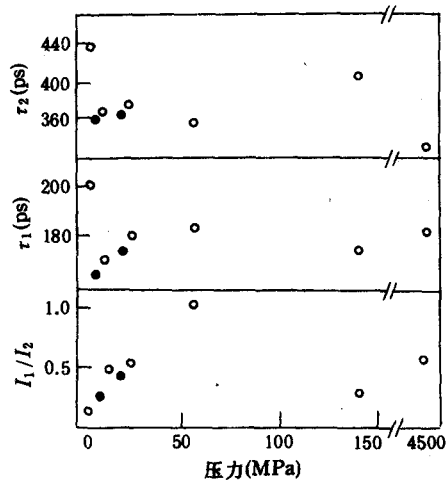


图6 不同压力制备的 n-Fe(○)与 n-Fe₂O₃ (●)的正电子寿命数据

4. 原位测量的动态研究

一般情况下,材料的温度效应实验都是将样品热处理之后回到室温再进行某些物理量的测量,但在正电子湮没实验中,可以将寿命谱仪与真空变温系统配合,在由低温到高温的宽温

度范围内,使样品保持在某一温度条件下原位进行测量,研究某方面的动态变化过程.曾经有作者在不同温度点对非晶态合金进行原位正电子湮没测量,观察晶化过程,也就是研究原子重排过程.与此相类似,对于纳米材料,通过改变样品所处的温度再进行正电子湮没测量,研究“当时”样品内部的微结构状况,至少可以获得两方面的信息:一是界面各类缺陷的运动与浓度变化;二是晶粒长大的动态过程.除了改变温度外,也可以改变样品所处的气氛、压力、电场、磁场等各种条件进行动态正电子湮没研究.目前,纳米材料这方面的实验结果报道少.

总之,研究纳米材料的微结构对于基础学科和技术应用都是非常重要的.正电子寿命谱对微结构变化的灵敏性与研究对象的广泛性,

使人们在纳米材料研究中能够利用这一现代实验手段获得许多有价值的结果,为纳米材料的研究作出了贡献!

- [1] J. Karch et al., *Nature*, **330**(1987),536.
- [2] 夏元复、仇新伯、彭郁卿,实验核物理应用方法,科学出版社,(1989),189.
- [3] Y. C. Jean et al., *Phys. Rev. B*, **45**(1992),12126.
- [4] P. Kirkegaard and M. Eldrup, *Computer Phys. Commun.*, **3**(1972),240;**7**(1974),40.
- [5] H.-E. Schaefer et al., *Phys. Rev. B*, **38**(1988),9545.
- [6] M. L. Sui et al., *Materials Science Forum*, **105-110**(1992),1249.
- [7] H.-E. Schaefer et al., *Positron Annihilation*, Ed. by L. Dorikens-Vanpraet et al., World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, (1988),79.