

- [1] R. F. Egerton, *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum Press, New York and London, (1986).
- [2] 吴自勤, *物理*, 8,(1979),440.
- [3] D. J. H. Cockayne, *Acta Cryst.*, **A44**(1988), 870.
- [4] D. J. H. Cockayne and D.R. Mckenzie, *Electron Microscopy I*, 5th Asia-Pacific Electron Microscopy Conference, Aug., Beijing, (1992), 166—169.
- [5] D. B. Williams, *Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science*, Verlag Chemie International, (1984).
- [6] H. Raether, *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1980).
- [7] Y.R. WANG, Q. ZOU, D.W. LU et al, *Electron Microscopy I*, 5th Asia-Pacific Electron Microscopy Conference, Aug., 1992, Beijing, 284—285.
- [8] J. Yuan, L. W. Brown and W. Y. Liang, *J Phys-C*, **21**(1988), 517—526.
- [9] 王永瑞等, *电子显微学报*, **12-3** 期(1993), 262-267.
- [10] 邹骥、王永瑞, *电子显微学报*, **12-2**(1993), 134.
- [11] WANG Yong Rui, et al., *Chinese Physics Letters*, oct., suppl., (1991), 120—122.
- [12] 朱静、叶恒强;王仁卉等, *高空分辨分析电子显微学*, 科学出版社, (1987).

慢正电子束技术在固体表面与界面研究中的应用

胡 勇 何元金

(清华大学现代应用物理系, 北京 100084)

综述了慢正电子束技术的发展以及从放射源 β 衰变发射出的慢正电子的慢化原理, 概述了利用慢正电子束技术研究固体薄膜表面和界面的基本原理和方法, 并讨论了慢正电子束技术在固体薄膜表面和界面研究中的应用。

一、慢正电子束技术的产生及其发展

正电子是电子的反粒子, 它的许多基本属性和电子对称. 正电子具有和电子相同的质量、相同的电荷数, 带有和电子相反的电荷. 1930年, 获拉克在理论上预言了正电子的存在. 两年后, Anderson 通过观察宇宙射线在云室中的径迹, 首次在实验上证实了正电子的存在^[1]. 1949年, DeBenedetti 等发现一个热的正电子与一个固体中的电子湮没所产生的两个 γ 光子并不完全在同一条直线上^[2], 这是由于电子动量的影响. 正是这一发现, 标志着用正电子研究固体的开始. 这一领域发展很快, 形成了今日广泛使用的正电子湮没技术, 主要用于固体物理、材料科学、化学反应等过程的研究.

正电子湮没研究采用的正电子源常用 ^{60}Co 和 ^{22}Na , 放射源通过 β 衰变发射出的正电子具有从 0 到约 0.5 MeV 的连续能量, 在固体中的

射程约为几十到几百微米. 这样, 正电子湮没技术局限于研究大块材料. 1950年, Madanski 和 Rasetti 首次利用正电子和固体材料相互作用实现快正电子的慢化^[3]. 快正电子入射固体材料中, 在很短的时间内 ($\sim 10^{-12}\text{s}$) 热化, 穿透深度较小的正电子可能扩散回固体表面再发射. 然而当时在实验上还没有发现热的正电子发射, 直到 1958年 Cherry 在其博士论文工作中才第一次发现了低能正电子的产生. 他用来自 ^{64}Cu 源的快正电子轰击固体 Cr 表面, 将产生的低能正电子加速并聚焦在靶上, 研究二次电子发射, 发现其慢正电子转化效率只有 10^{-8} , 即从 ^{64}Cu 源发出的每 10^8 个正电子才能在 Cr 表面产生 1 个几电子伏能量的慢正电子. 遗憾的是这一工作没有发表, 直到十年后才出现了第一篇关于聚乙烯慢正电子发射的文章^[4], 从而开始了对慢正电子的产生和应用的研究. 目前, 慢正电子束技术已广泛用于薄膜表面和界面的研究^[5,6].

采用慢正电子束装置研究的课题包括金属辐照缺陷、金属的空位形成能、离子注入损伤、半导体辐照缺陷、MBE 生长薄膜、半导体界面缺陷等^[1]。最近十年来,美国、原联邦德国、日本、韩国、中国、芬兰,都相继建立了慢正电子束装置^[7-12]。中国有两台^[11,12],其中清华大学的慢正电子束装置为用于半导体分子束外延的在线分析系统,为世界上仅有的一台。国际上与此类似地将样品制备与慢正电子束分析联成一体,只有 1990 年芬兰建立的一套在位测量金属异质外延结构中缺陷的慢正电子束装置。

随着慢正电子束测量技术的发展,德国^[13]、美国^[14,15]建立了慢正电子寿命测量装置,能更进一步地测量缺陷的种类和大小。而且,正电子显微镜已在美国建成,为材料的研究提供了一种直观的手段。

二、正电子慢化器原理

产生慢正电子的关键在于正电子慢化器的选择。慢正电子束技术在 50 年代初期至 60 年代末期近 20 年的时间内没有较大的发展,就是因为没有找到合适的正电子慢化器。在 1981 年 Mills 总结出单能正电子产生的原理之前^[16],正电子的慢化主要还是靠经验去了解。

正电子进入慢化器之后在很短的时间 ($\sim 10^{-12}$ s) 内热化,开始扩散。其中一部分扩散回入射表面,正电子扩散回入射表面的几率与入射能量有关:

$$P \propto [1 + (E/E_0)^n]^{-1}$$

其中, P 为正电子返回表面的几率, E 为入射正电子能量, E_0 是与慢化器材料的成分和完整性相关的系数, n 是一个经验系数,介于 1 和 2 之间。

可以看出, E_0 为 1/2 的入射正电子返回入射表面时的入射正电子能量,因而 E_0 又被称为“半能”。要获得较多的慢正电子,需要 E_0 的值较高。 E_0 的大小反映了慢化器材料对正电子的阻挡本领和热化正电子的扩散系数。因为正电子是通过与电子碰撞而缓冲的,所以理想的正

电子慢化器应该是象 W 一样的重金属,有较高的电子密度和较大的 E_0 值。 E_0 也反映了热化正电子到达表面前在缺陷处被捕捉和湮没的几率,因此,慢化器通常要进行退火,以去除慢化器材料内的空位型缺陷。

在正电子到达表面并热化后,热化正电子作为自由粒子发射,这反映了慢化器材料的负功函数特性。我们借助电子在金属中的功函数来理解负功函数。在金属中,将一个处于费米能的电子移到真空中所需的最低能量,即为电子的功函数。在金属中用正电子代替电子,由于任意时刻样品中最多只有一个正电子,故热化正电子处于正电子导带底部。在某些金属中,该能量小于正电子在真空中的能量,当正电子扩散到金属表面时,它将自发发射,因此认为它的功函数是负的。这里做一个假设,如果忽略正电子和电子的相关能量,则正电子在所有金属中的功函数都是负的,因为对一个电子,原子核的吸引力和其他电子的斥力相互作用的结果是负势能。如果把电子换成正电子,情况会相反,而实际上正电子和电子的相关能量是很重要的,某些材料内传导电子和价电子的分布会使

表 1 部分金属的 e^+ 和 e^- 功函数

金属表面	电子功函数 (实验)(eV)	e^+ 功函数 (理论)(eV)	e^+ 功函数 (实验)(eV)
Ag(100)	4.64	+2.4	+
(111)	4.74	+2.4	
Al(100)	4.41	-0.5	-0.19
(110)	4.28	-0.3	-0.05
(111)	4.24	+0.1	-0.04
Au(111)	5.2	+1.1	+
Be(001)	5.10	-0.5	+
Cr(100)	4.5	-2.2	-2.6
Cu(100)	4.59	+0.8	+
(110)	4.48	+0.8	-0.03
(111)	4.85	+0.8	-0.40
Ge(111)	4.8		+
Ni(100)	5.22	-0.4	-1.1
(111)	5.35	-0.4	
Si(100)	4.91		
(111)	4.74		-1.0
Sn(100)	4.4	+2.7	+
W(111)	4.47	-2.1	-2.54

正电子限制在晶格内不能自发射,即正电子在一些材料内的功函数是正的。表1列出了一些材料的正电子功函数。

E_0 是利用慢正电子束进行体缺陷 (bulk defect) 研究的一个重要参数,这是与传统的快正电子研究体缺陷 (bulk defect) 在方法上的根本区别之处。而空位形成能就是利用测量 E_0 作为样品温度函数和模拟扩散正电子的有效寿命公式

$$\tau_{eff}^{-1} = \lambda_b + \frac{\lambda_v K_{bv}}{\lambda_v + K_{bv}} \quad (\tau_{eff} \text{ 为有效寿命})$$

得到的。

三、慢正电子束的实验方法

慢正电子束最基本的实验方法是用普通的 Ge-Li 或高纯 γ 能谱仪测量 e^+-e 对湮没时产生的 γ 光子的能谱,通过研究 511 KeV 能峰的形状来研究电子动量分布和物质的微观结构。最常用的处理方法是多普勒展宽测量和 Ps 份额测定。

1. 多普勒展宽测量

正电子与电子发生 2γ 湮没时,以约 180° 相反方向辐射出两个能量为 511KeV 的 γ 光子。由于湮没对的总动量等于正电子的动量加上湮没电子的动量,只有当湮没对总动量为 0 时,两个 γ 光子才完全在一条直线上。通常认为湮没前正电子已充分热化,其能量为 $K_B T$ 能级 ($\sim 0.025\text{eV}$), 动量近似看作为 0,但固体中电子的能量一般有数 eV, 则相应的动量不可忽略,这就必然引起湮没 γ 光子相对于 180° 角和 511KeV 能量发生变化。图 1 表示出电子动量

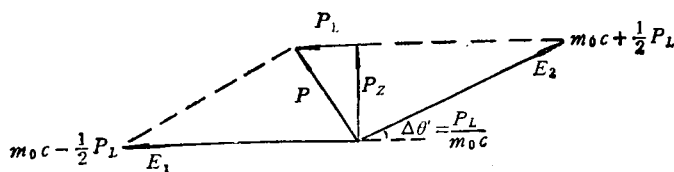


图 1 电子动量 p 与湮没动量和出射方向的关系

$$(E_1 = m_0 c^2 - \frac{1}{2} p_L c; E_2 = m_0 c^2 + \frac{1}{2} p_L c)$$

p 对湮没能量和出射方向的影响。

当样品中存在缺陷时,正电子可能被缺陷捕获,这时正电子周围的电子平均密度减小,由于正电子是和固体中动量较小的外围电子和动量较大的核心电子湮没的,湮没 511KeV 能峰曲线是两者湮没的叠加。正电子被缺陷捕获时,与核心电子湮没的几率减小了,即与正电子湮没的电子平均动量降低,这就造成多普勒展宽曲线变窄。如图 2 定义线性参数 S ,

$$S = \frac{A}{B+C}, \quad (1)$$

则当缺陷增多时,多普勒展宽曲线变窄, S 参数增大,所以实验时通过测量 S 参数的值可表征缺陷状况。

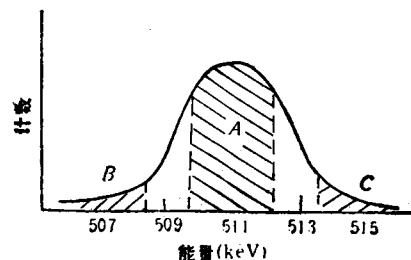


图 2 Doppler 展宽曲线中线性参数 S 的定义

2. Ps 份额测定^[17]

正电子除能和电子湮没外,还能够束缚一个电子而形成短寿命的原子-正电子素 Ps (positronium)。测定正电子离开样品表面时形成正电子素 Ps 的份额是研究表面及界面缺陷的一种很重要的方法。当慢正电子入射样品中,如果表层内缺陷较少,以及没有界面缺陷的捕获与阻挡,将有相当大的份额扩散返回表面,简称 Ps 份额 F 。在入射正电子能量一定的情况下, F 参数是样品温度和样品缺陷状态的函数。实验的任务就是要测定不同样品状态下的 F 值,从而获得有关表面及界面缺陷状况的信息。

当 Ps 在真空中形成时,将有 3/4 形成 o-Ps, 1/4 形成 p-Ps。

p-Ps 以 2 γ 方式湮没, 每个光子能量约为 511KeV; o-Ps 通常以 3 γ 方式湮没, 每个光子的能量为从 0 到 511KeV 的连续谱。另外, 正电子如果是自由湮没或被缺陷捕获湮没都是从 2 γ 方式, 每个光子的能量也为~511KeV。因此, 在湮没 γ 射线的全能谱中, 能量比 511KeV 低的部分谱区中的计数(谷区计数)与 511KeV 峰部分谱区的计数(峰区计数)之比在一定程度上与 Ps 的份额 F 参数有关。当 F 为某一确定值时, 谷区计数 V_f 与峰区计数 P_f 可用下式表示:

$$V_f = N_s(1 - F)h_s + N_o F h_o + N_p F h_p, \quad (2)$$

$$P_f = N_s(1 - F)g_s + N_o F g_o + N_p F g_p,$$

其中 N_s, N_p, N_o 分别为正电子直接湮没、p-Ps 湮没和 o-Ps 湮没的每秒数目。 g_o, h_o 分别表示 o-Ps 湮没的 γ 光子在峰区和谷区被计数的平均几率, g_p, h_p 分别表示 p-Ps 湮没的 γ 光子在峰区和谷区被计数的平均几率。

定义谷峰比 $R_f = V_f/P_f$, 则由(2)式可解出

$$F = \left[1 + \frac{p_1}{p_0} \cdot \frac{(R_1 - R_f)}{(R_f - R_0)} \right]^{-1},$$

这里的下标 0 和 1 分别表示 0% 和 100% Ps 形成时的值, 这些值可用一些特殊实验条件下的测量用外推的办法来定标。低样品温度、高 e^+ 入射能量的极限对应于 0% Ps 形成; 高样品温度、低 e^+ 入射能量的极限对应于 100% Ps 形成。

四、慢正电子束研究固体表面和界面^[17]

分子束外延薄膜表面质量的好坏, 可以通过测量 S 参数的大小和 Ps 份额即 F 参数的大小来决定。在对表面的进一步研究中, 还可以利用表面捕获模型, 测量表面 Ps 发射的激活能。

我们建立如下的物理模型: 对于低能入射 ($E = 0$), 全部正电子均可以扩散回表面, 从而不考虑正电子在体内湮没和体内捕获。 e^+ 扩

散回表面后主要有两种行为:

- (1) 以自由 e^+ 或 Ps 逃逸表面进入真空;
- (2) 被表面所捕获。捕获后可能因热激活而发射 e^+ , 并以自由 e^+ 或形成 Ps 进入真空, 也可以在表面捕获中湮没。

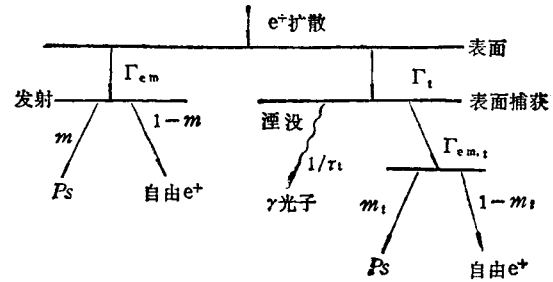


图3 表面捕获态物理模型

用图 3 表示出该物理模型, 其中的参数 Γ_{em} 为 e^+ 从体内进入真空的发射率; m 为发射的 e^+ 中形成 Ps 的份额; Γ_t 为表面对 e^+ 的捕获率; $\Gamma_{em,t}$ 为热激活的正电子发射率; m_t 为热激活发射的 e^+ 中形成 Ps 的份额; τ_t^{-1} 为表面捕获的 e^+ 的湮没率。则 Ps 份额 F_0 为

$$F_0 = \frac{m \cdot \Gamma_{em}}{\Gamma_{em} + \Gamma_t} + \frac{\Gamma_t}{\Gamma_{em} + \Gamma_t} \left(\frac{\Gamma_{em,t} \cdot m_t}{\Gamma_{em,t} + \Gamma_t^{-1}} \right).$$

假设只有热激活过程与温度有关

$\Gamma_{em,t} = \gamma_{exp}(-\Delta E/KT)$ (ΔE 为激活能), 则

$$F_0 = \frac{C_1 [1 + C_2 \exp(-\Delta E/KT)]}{1 + C_3 \exp(-\Delta E/KT)}, \quad (3)$$

其中

$$\begin{aligned} C_1 &= m\Gamma_{em}/(\Gamma_{em} + \Gamma_t), \\ C_2 &= \gamma\Gamma_t(1 + m_t\Gamma_t/m\Gamma_{em}), \\ C_3 &= \gamma\Gamma_t, \end{aligned}$$

显然,

$$0 < \frac{C_1 C_2}{C_3} = \frac{\Gamma_{em} + m_t\Gamma_t}{\Gamma_{em} + \Gamma_t} < 1.$$

在不同的温度下测量低能时样品表面的 Ps 份额 F , 并用(3)式作拟合, 即可求出激活能 ΔE 。

由于 e^+ 和 e 结合形成 Ps 的束缚能为 6.8eV, 电子功函数为 Φ_s , 正电子束缚能为 E_b

(即从表面捕获态移动正电子到无穷远所需能量),则在远离表面处形成 Ps 所需能量为

$$E_b + \Phi_c - 6.8\text{eV}$$

$$\Delta E \geq E_{sT} + \Phi_c - 6.8\text{eV}$$

$$E_b \leq \Delta E + 6.8\text{eV} - \Phi_c$$

在不同的材料体系中,由于其电子密度不同,其本征的 S 参数值是不同的. 通过改变慢正电子的入射能量,使 e^+ 入射到薄膜和其衬底中,由于不同的入射能量时 e^+ 的穿透深度不同,在一定入射能量时, e^+ 刚好穿透界面,从而可以研究界面缺陷的状况.

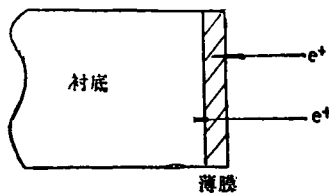


图4 e^+ 入射薄膜和衬底示意图

Baker 等研究了 SiO_2 -Si 界面的缺陷^[14]. 从图5可以看出, e^+ 在 SiO_2 和 Si 材料中的 S 参数不同,在其界面处, S 参数变化比较平缓且是单调的,这说明界面缺陷较少.

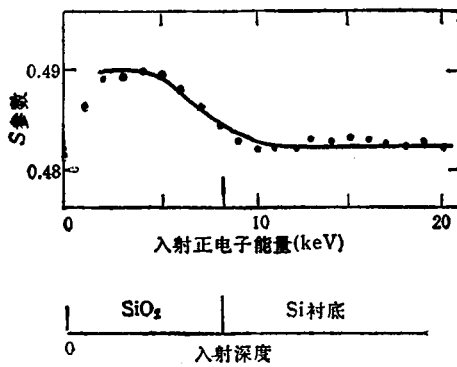


图5 不同能量的 e^+ 入射 SiO_2 -Si 样品时的 S 参数曲线

当界面缺陷较多时,界面对 e^+ 的捕获将会使 S 参数值增大. 图6为 Schaffer 等^[19]测量的 Si/SiO₂ 的 S 参数与入射能量 E 的关系曲线. 由于界面缺陷较多,对 e^+ 的捕获较大,使得正电子在界面处湮灭贡献出较大的 S 参数,它大于正电子在界面任意一边材料中湮灭所对应的 S 值,从而使得在界面处 S 参数的值不再单调变

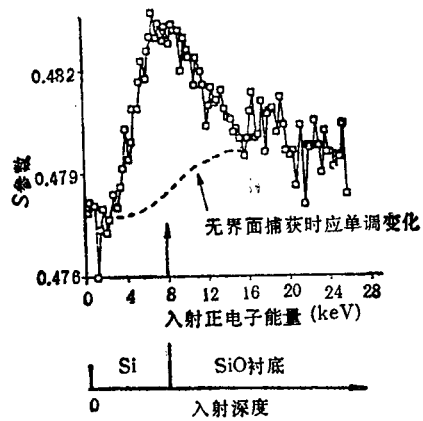


图6 不同能量的 e^+ 入射 Si/SiO₂ 样品时的 S 参数曲线变化.

为了研究半导体外延生长薄膜表面和界面特性,清华大学何元金等人建立了一套用于分子束外延的慢正电子束在线分析系统^[20],在线地检测分子束外延薄膜在不同生长条件下表面和界面缺陷状况,用该系统研究了以 GaAs 为衬底的外延 GaAs 单晶薄膜,测量了不同外延温度的 GaAs 样品表面 Ps 份额. 图7中的 ●, + 和 ▲ 分别对应 1#, 2#, 3# 样品,分别为不同生长条件下外延的 p-GaAs/GaAs(100), n-GaAs(100) 和 GaAs/GaAs(100) 薄膜,其表面正电子素产额 F 随样品测量温度的变化曲线如图7所示,其中 1# 和 3# 样品的外延温度为 590°C, 2# 样品的外延温度为 550°C,外延生长时其他生长条件保持一致. 从图7中可以看出,样品测量温度在室温至 550°C 范围内, 1# 和 2# 样品的正电子素产额 F 均大于 3# 样品的 F 值,

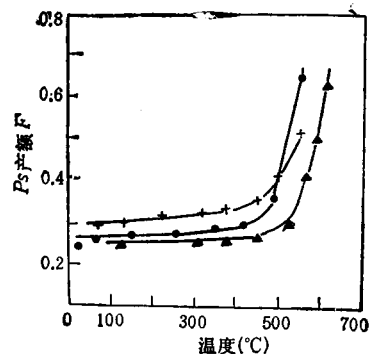


图7 不同样品温度时 Ps 产额变化曲线

说明 1[#] 和 2[#] 外延薄膜表面缺陷比 3[#] 样品少。图 7 中的曲线用(3)式拟合, 得到 1[#], 2[#] 和 3[#] 样品表面 Ps 发射的激活能 ΔE 分别为 $(0.72 \pm 0.04)\text{eV}$, $(0.66 \pm 0.04)\text{eV}$ 和 $(0.75 \pm 0.04)\text{eV}$ 。结果表明, 测量不同条件下外延样品的 Ps 发射份额, 可以得到样品表面缺陷状况的重要信息, 这对外延生长工艺提供有价值的参考^[20]。

利用慢正电子束技术, 我们可以对不同生长条件的外延膜的界面缺陷进行研究, 寻找最佳的生长条件, 这对指导 MBE 外延薄膜的生长具有重要意义。

[1] C. D. Anderson, *Phys. Rev.*, **43** (1933), 491.
 [2] DeBenedetti, S. C. E. Coman and W. R. Koneker, *Phys. Rev.*, **76** (1949), 440.
 [3] L. Madanski, and F. Rasett, *Phys. Rev.*, **79**(1950), 397.
 [4] J. M. J. Madey, *Phys. Rev. Lett.*, **22** (1969), 784.
 [5] P. J. Schultz, and K. G. Lynn, *Rev. Mod. Phys.*, **60**(1988), 701.
 [6] J. M. Dale et al., *Appl. Spect. Rev.*, **19** (1983), 105.

[7] K. F. Canter, *Phys. Rev. Lett.*, **33**(1974), 7.
 [8] K. G. Lynn and H. Lutz, *Rev. Sci. Instrum. Methods.*, **51** (1980), 977.
 [9] D. T. Britton et al., *Nucl. Instrum. Methods.*, **B12** (1985), 426.
 [10] Jong-Lam Lee, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 1302.
 [11] 韩荣典等, 物理学报, **37**(1988), 1517.
 [12] 何元金、胡勇、戴伦, 物理学报, **41**(1992), 517.
 [13] D. Schodlbauer et al., *Nucl. Instrum. Methods.*, **B34** (1988), 258.
 [14] K. G. Lynn et al., *Phys. Rev. Lett.*, **52** (1984), 1137.
 [15] W. S. Crane et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **56**(1985), 1723.
 [16] A. P. Mills, Jr., in "Proc. of the 3rd Sess. of the Inter. School of Phys "Enrico Fermi", W. Brandt and Dupasquier, eds, July 14-17, Varenna Italy, (1981).
 [17] K. G. Lynn and D. O. Welch, *Phys. Rev. B*, **22** (1980), 99.
 [18] J.A. Baker and P. G. Coleman, *J. Phys. Condens. Matter* **1** (1989), SB39.
 [19] J. P. Schaffer et al., *Journal of Electronic Materials*, **18**(1989), 737.
 [20] He Yuan-Jin, Hu Yong and Deng Wei-Min, in "Proc. of the 21th International Conference of Semiconductor Physics", Beijing, (1992).



(上接第 366 页)

过适当磁场处理后的水具有一些特殊的性能, 例如, 可以减轻锅炉内结水垢, 促进一些作物种子的萌芽。这种磁场处理水效应目前虽已在许多方面得到应用, 但其作用机制仍未解决。在实验和理论研究中曾经提出过几种理论模型, 例如, 洛伦兹力作用模型, 磁致氢键畸变模型, 磁致水合变化模型, 磁流波模型, 磁溶解动力学模型, 磁水热力学模型, 磁能量转换模型等, 但都还不能较全面地解释各种磁场(致)水效应现象。

从以上关于生物磁学的最近发展和作用机制研究的现状都可以看出, 要进一步发展这门内容丰富、应用广泛的边缘学科, 是需要物理学、生物学和医学等方面的工作者密切联系和

广泛合作的。

[1] 李国栋, 中华物理医学杂志, **13-4**(1991), 250; **14-2**(1992), 115; **15**(1993).
 [2] 李国栋, 生物磁学及其应用, 科学出版社 (1983).
 [3] *Bioelectromagnetics*, **11**(1990); **12**(1991); **13**(1992); **14**(1993).
 [4] S. J. Williamson, et al., (Eds.), *Biomagnetism*, (1983).
 [5] Kirshvink, J. L., et al., (Eds.), *Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organism—A New Biomagnetism*, (1985).
 [6] F. I. Fukushima, (Ed.), *NMR in Biomedicine—The Physical Basis*. (1989).
 [7] J. Valk, et al., *Basic Principles of Nuclear Magnetic Resonance Imaging*. (1985).
 [8] L. J. Beliner, et al., *Biological Magnetic Resonance*, Vol. **7**. (1987).
 [9] E. M. Bradbury, et al., (Eds.), *NMR in the Life Science*, (1986).
 [10] 高桥不二雄, 磁気と生物. (1984).