

慢正电子束研究薄膜、界面和近表面微观结构*

翁惠民 周先意 叶邦角 杜江峰 韩荣典

(中国科学技术大学近代物理系 合肥 230026)

摘要 慢正电子束技术是近十几年来发展起来的探测材料近表面微结构的新手段.文章介绍了其在薄膜、界面和近表面测量的基本方法和部分应用结果.

关键词 慢正电子束, S 参数, 界面, 缺陷

**FILMS, INTERFACES AND NEAR SURFACE STUDIES USING
VARIABLE ENERGY POSITRON BEAM**

WENG Hui-Min ZHOU Xian-Yi YE Bang-Jiao DU Jiang-Feng HAN Rong-Dian

(Modern Physics Department, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The use of a variable energy positron beam is a new technique for probing the near surface structure of solids. The basic method and some results for certain films, interfaces and near surfaces are described.

Key words variable energy positron beam, S parameter, defects interface

1 引言

在凝聚态物理和材料科学中,表面和近表面的物质结构状况,往往决定着许多物理和化学性质.通常采用离子束、电子束、激光束或其他方法对表面进行处理,改变表面的组分与结构或人为地引进缺陷,以达到某种应用的目的.各种异质结构膜在制备过程中会产生一些缺陷,或引进一些不希望的杂质,或在界面上发生复杂的物理化学过程.探测表面微观信息的手段已有不少,如卢瑟福背散射、二次离子谱、深能级瞬发谱、各种电镜等.虽然它们各自给出许多有价值的结果,但这些方法基本上不能给出原子尺度局域缺陷及微观相变的信息,且有一些是破坏性测量或造成较大的辐照损伤.慢正电子束技术弥补了这些手段的不足.慢正电子束是由正电子放射核素或加速器等产生的高能正电子经慢化后形成单能的及能量连续可调的正电子束流,通常流强约为 $10^4 \sim 10^{10} e^+ / s$, 可调能量约为 $0 \sim 50 keV$. 能量连续可调的慢正电子束,通过改变其注入能量可注入到固体的不同深度.正电子在固体中的湮没特性,与其湮没时周围的环境关系密切.正电子湮没技术

(PAT) 被证明是用作测量固体中缺陷类型及浓度、相变等微观结构十分有效的工具^[1]. 这样,通过测量不同深度正电子湮没的 γ 光子能谱或寿命,就可以得到不同深度的微观结构的特征及分布.这对于分析固体近表面、离子注入区、各种应变层、薄膜和界面等非均匀系统的微观结构十分有利.此外,正电子的质量轻,因此注入样品时几乎不会产生缺陷,是一种无损探测.

2 慢正电子束技术

正电子是电子的反粒子,1930年,Dirac^[2]从理论上预言了正电子的存在,两年后为Anderson从实验上证实.1949年,De Benedetti等人在研究正电子在固体中的行为时发现,正负电子湮没时产生的 2γ 光子并不完全共线,这一发现标志着正电子湮没技术的诞生.此外,正负电子还能形成束缚态——电子偶素,它的形成对正电子环境的依赖性,也使之成为研究物质结构的重要内容.正电子物理学开始成长并迅速发展起来,因为人们注意到正电子能提供凝

* 1999-11-05 收到初稿,2000-01-07 修回

聚态物质物理学许多问题的独一无二的信息.但通常作为探针使用的正电子都是来自 β^+ 放射源,具有连续的能量分布,这在相当程度上限制了正电子的应用范围.为获得低能单色的正电子束,人们曾作过种种尝试.基于正电子在固体中扩散行为的研究,产生了用慢化原理产生慢正电子的设想,并于 1958 年由 Cherry 第一次成功地产生了慢正电子,转换率(慢化产生的慢正电子与入射正电子源强度之比)约为 3×10^{-8} . Mills 等人^[3]在超高真空(UHV)中用 Cu(111) + S 做慢化体,整个制备过程都是在超高真空中进行,转换率大大提高到 1×10^{-3} .后来, Vehanen 等人又用单晶钨 W(110) 做慢化体,转换率达 3×10^{-3} .在高真空条件下,最高产额的慢化体是退火多晶钨片,转换率可达 7×10^{-4} 左右.慢化体产生慢正电子的基本过程是这样的:放射源产生的快正电子入射到固体,在固体内,正电子经非弹性散射在很短的时间($\sim 10^{-12}$ s)内损失能量成为热化正电子,热化正电子以较长寿命($\sim 10^{-10}$ s)在固体中扩散,最后和电子湮没.正电子在扩散中有一定几率扩散到固体表面.对某些金属,正电子在这些金属中具有负的功函数^[4],扩散到表面的正电子会以比其热化动能大得多的能量(~ 1 eV)从表面发射出来,得到慢正电子.其本征能散 δE 在室温下通常为 0.5 — 2 eV.用负电压栅极吸引慢化体表面发射的慢正电子,用磁场或电场将其输运到靶区,并用电压可调的加速电极加速它们,就形成了能量单色性好、能量大小可调节的慢正电子束,将它们注入到样品的不同深度,作为探针获得固体沿深度分布的各种信息.目前主要的慢正电子束装置分两大类:一类是基于放射性同位素的,如 ^{22}Na , 其束流强度通常很难超过 $10^6 \text{e}^+/\text{s}$; 另一类是基于加速器和反应堆的,通常流强可达 $10^7 - 10^{10} \text{e}^+/\text{s}$, 即所谓的强流慢正电子束.

3 实验原理和方法

具有一定能量的正电子在注入样品并迅速热化后,处于热平衡态的正电子就会做扩散迁移运动,最终与周围介质中的一个电子湮没.当样品中存在原子缺位或原子密度局部减小这类缺陷时,正电子与离子实之间的排斥力减弱,而电子的再分布会在这类缺陷处造成一个负的静电势.因此,对于正电子来说,类似于空位、空洞和位错这样的缺陷是晶体强大的吸引中心.换言之,正电子容易被缺陷捕获并在该区域湮没.缺陷的浓度可以从被捕获的正电子与自

由的正电子之比推导出来.同时,被捕获的正电子的湮没特性反映了缺陷的局部性质,给出关于缺陷内部电子结构的独特信息,在一定程度上反映缺陷结构上的不同.正电子的湮没特性,在慢正电子束技术里常用两种方法进行测量:一是湮没能谱的多普勒展宽测量,另一是脉冲正电子束寿命谱测量.

3.1 正电子湮没的多普勒技术(DBAR)

注入样品热化后的正电子能量很低,而样品中无论是价电子还是核心电子都有一定的能量.当正电子与电子发生湮没时,湮没对具有一定的动量,由电子提供.正电子湮没绝大部分(272/273)是形成能量为 511 keV 的 2ν .在质心系中,两个 ν 光子是严格成 180° 背向发射;在实验室系中, $\text{e}^+ - \text{e}^-$ 对的质心动量不为零,相当于光源有一定速度,因此可以测得湮没光子能量的多普勒移动为

$$\Delta E = \frac{v_{\parallel}}{c} E = \frac{cp_{\parallel}}{2}, v_{\parallel} = \frac{p_{\parallel}}{2m_0}, \quad (1)$$

其中 v_{\parallel} 和 p_{\parallel} 分别为湮没对质心的纵向速度和动量, c 是光速.

可以定义各种线形参数来表示实测谱形的形状特征^[3],其变化反映物质中的电子动量分布,根据这些参数的变化,可研究样品的缺陷和相变等问题.最常用的是 S 参数,其定义为

$$S = \frac{\int_{-a}^a C(E) dE}{\int_{-\infty}^{\infty} C(E) dE}, \quad (2)$$

式中 $C(E)$ 是去除本底的实验谱. $(-a, a)$ 是以 511 keV 为中心的能量区间. S 参数的变化主要受能谱中心区相对计数的影响,因而主要反映正电子与低动量电子湮没的情况.对不同的物相和微观结构,电子动量分布不同,特别是在有缺陷的地方,电子密度减少,其中高动量核心电子减少更多,因而在缺陷区的湮没能谱中,低动量电子贡献比重增大,即此时 S 参数变大.可见 S 参数的变化与固体中物相和微观结构有密切关系.考虑到统计精度,要求每谱峰区计数 $> 10^5$.实验测量正电子不同注入能量 E 所对应的 S 参数,即 $S - E$ 曲线.

正电子入射到样品中后,在极短的时间内(~ 1 ps)热化,能量为热化能,此时正电子的深度分布称为正电子注入轮廓. Nieminen 和 Valealahti 得到正电子注入轮廓 $P(Z)$ 的表示式^[6,7]:

$$P(Z) = \frac{m}{Z_0} \left| \frac{Z}{Z_0} \right|^{m-1} \exp \left[- \left| \frac{Z}{Z_0} \right|^m \right], \quad (3)$$

其中 $Z_0 = 1.13 \bar{Z}$, $\bar{Z} = \frac{\alpha}{\rho} E^n$, \bar{Z} 是平均注入深度, 单位为 nm, ρ 为材料密度 (g/cm^3), E 为正电子注入能量, 单位为 keV, α, n, m 为常数, $\alpha = 40 \text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{keV}^n$, $n = 1.6$, $m = 2$. 热化正电子在物质中的行为可用扩散方程加以描述^[6,7]:

$$D_+ n''(Z) - \frac{1}{\tau_{\text{eff}}} n(Z) + P(Z) = 0, \quad (4)$$

其中 $n(Z)$ 是与时间无关的正电子密度分布, D_+ 是正电子扩散系数, τ_{eff} 为正电子自由扩散的有效寿命. 对于不同类型的样品, 实验测量的 S 参数由不同的 S 参数的线性组合构成:

$$S = F_s S_s + F_b S_b + \sum_i F_i S_i, \quad (5)$$

$$F_s + F_b + F_i = 1.$$

S_s, S_b 和 F_s, F_b 分别表示材料表面和体内的 S 参数及它们在能谱中所占的权重, S_i, F_i 分别表示有缺陷样品的缺陷或异质结构薄膜样品的薄膜层、界面层的 S 参数及它们在能谱中所占的权重. 取边界条件 $n(0) = 0, n(\infty) = 0$. 通过解扩散方程, 通过对 $S-E$ 曲线的拟合, 可求出 S_s, S_b, S_i 和 $L_{\text{eff}}, L_{\text{eff}}$ 是热化后的正电子的平均有效扩散长度, 与扩散系数有如下关系:

$$L_{\text{eff}} = \left[\frac{D_+}{\lambda + \kappa} \right]^{1/2}, \quad (6)$$

其中 λ 是正电子在晶格中的湮没率, κ 是空位型缺陷的捕获率, 与缺陷的浓度成正比关系, $\kappa = \mu C$, μ 是比例系数, C 是空位型缺陷浓度. 由均匀分布样品的 S_s, S_b 和 L_{eff} 既可以得到其本身微结构的信息, 又是进一步分析复杂系统的基础. 例如, 我们研究了由 Xe^+ 离子束注入增强沉积的纳米 TiN 膜^[8], 发现存在两种缺陷: 一种来自 TiN 薄膜界面; 另一种则是纳米空位, 它们的浓度与尺寸强烈地依赖于注入 Xe^+ 离子的能量和剂量.

由各种沉积方法或外延方法制备的薄膜样品有类似的分层结构, 即由薄膜层、界面层和衬底构成. 我们用慢正电子束测量了不同膜厚、不同退火条件下 Al/GaAs 的 S 参数, 拟合结果表明, Al/GaAs 界面系统与线型全吸收型界面模型符合得很好^[9]. 根据 Al 薄膜和界面的 S 参数及其与膜厚和退火温度的关系分析可知, Al 薄膜结构随沉积厚度增加而变得较为致密, 而界面中的缺陷, 则在不同膜厚和退火温度时随 Al 膜自身结构的重整及 Ga 原子迁移和对 Al 中缺陷的复合, 使界面的微结构变化呈现不同的趋势(见图 1). 由此在一定程度上揭示了界面微结

构及其动力学特征. 低温分子束外延生长的 Si 薄膜可以解决 Si 的掺杂问题. 但存在一个外延生长厚度 h_{epi} , 超过这个厚度, 则晶体生长变成非结晶生长, 这可用快速的热退火 (RTA) 消除^[10]. 用通常的电子显微镜和离子散射技术检测 450 °C、600 °C 退火下生长的 Si 膜与控制 Si 膜, 发现无法区分; 而用慢正电子束方法可以清楚地看到, $T_{\text{RTA}} = 450 \text{ °C}$ 完全不同于 $T_{\text{RTA}} = 600 \text{ °C}$ 与控制 Si 膜(见图 2), 在 450 °C 时缺陷密度达到 $10^{18}/\text{cm}^3$. 这方面的研究成果还有许多^[11], 都说明慢正电子束是一个理想的研究各种膜和界面微结构的技术.

为了达到某种应用的目的, 常用离子束、电子

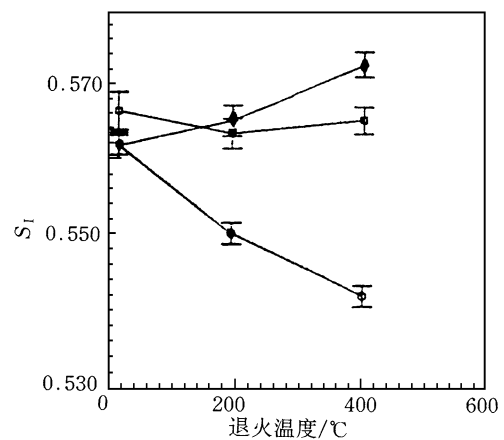


图 1 Al/GaAs 界面 S 参数 S_i 与退火温度的关系^[9]
(○ 为 300 °C Al/GaAs, □ 为 1000 °C Al/GaAs, ◇ 为 1500 °C Al/GaAs)

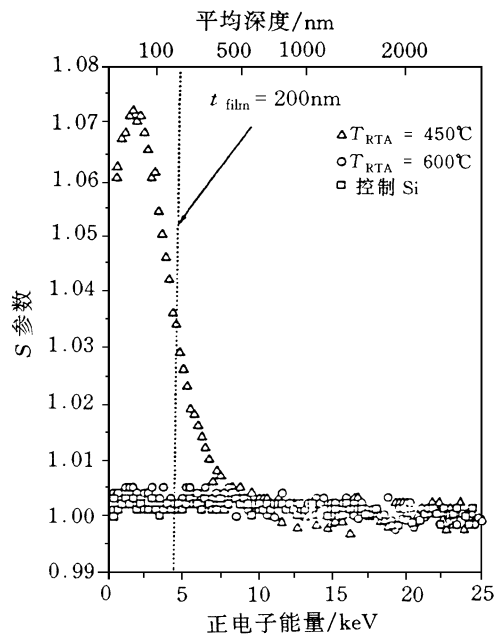


图 2 慢正电子束技术得到的低温分子束外延生长的 Si 膜
($T_{\text{RTA}} = 450 \text{ °C}$ 完全不同于 $T_{\text{RTA}} = 600 \text{ °C}$ 与控制 Si 膜^[10])

束、激光束或其他方法对表面进行处理,改变表面的组分与结构或人为引进缺陷.我们测量了 P^+ 和 P_2^+ 注入 Si 后形成的缺陷^[12].以方势阱分布缺陷模型拟合得到反映缺陷浓度的捕获系数 K 随退火温度变化的曲线(见图 3,其中 λ_b 为体湮没率,是正电子体寿命的倒数).当退火温度为 450 °C 时, K 值减小的事实表明空穴陷阱 $H_0(0.56)$ 消退.而当退火温度达到或超过 475 °C 时, P^+ 注入样品的 K 值单调下降,说明退火温度越高,恢复的缺陷总量越多;而 P_2^+ 注入时两个磷离子同时沉积能量,构成级联损伤区,区内产生大小不等的空位团,退火温度达 475 °C,空位团消融,释放出的点缺陷数超过恢复的数目,缺陷浓度增加,表现为 K 值增加.温度达 500 °C 和 525 °C 时,退火后的 K 值与 P^+ 注入样品的同温度退火后的 K 值相近,空穴缺陷得以恢复.不少小组用此技术研究了不同离子注入不同半导体材料产生的缺陷问题^[13-15],得到许多有用的结果.

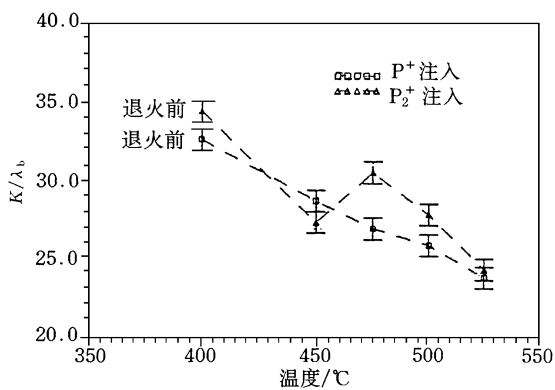


图 3 P^+ 和 P_2^+ 注入样品缺陷捕获系数随退火温度的变化^[12]

3.2 脉冲正电子束寿命谱 (PPLTS)

与多普勒技术不同的是,本方法要求一个脉冲宽度在 200—300 ps (FWHM) 的脉冲正电子束,一般从连续束采用斩波和压缩技术得到^[16].不同能量的单能脉冲正电子注入样品,以压缩脉冲做起始信号,湮没的 511 keV γ 光子做终止信号,测量相应的正电子寿命谱.根据狄拉克导出的 2 γ 湮没截面的非相对论性极限^[2],可以得到单位时间的湮没率为

$$\lambda = \pi r_0^2 c n_e \quad (7)$$

它与正电子速度无关.式中 r_0 是经典电子的半径, c 是光速, n_e 是正电子所在处的电子密度.湮没率的倒数是平均寿命.样品中不同状态(缺陷,不同物相等)的微结构区域的电子密度是不同的,正电子从不同的态湮没,其相应的寿命是不同的,则测量结果是一个多指数的寿命谱.用计算机分析解谱可以求出

各个不同成分相对应的寿命值和相对强度.以此作为微结构分析的依据,得到微结构沿深度变化的图像.可以直接使用平均寿命随 E 变化曲线,例如我们与德国合作,系统地测量了脉冲激光沉淀法、磁控溅射法和多源共蒸法制备的高温超导体外延膜 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 的低能正电子寿命谱^[17](图 4 给出了脉冲激光沉积法制备膜的 low energy positronium lifetime spectrum.制备条件:衬底温度 $T_s = 740$ °C,空气分压为 70 Pa^[17]).结果表明,除块材中普遍存在的正电子浅捕获中心外,还含有大量块材中缺乏的正电子深捕获中心,并且其尺寸随温度降低而增大.这是用其他探测手段没有观察到的.用本方法所做的许多其他测量分析^[18,19]也表明,可以得到比多普勒技术更多的信息.也可以从含时的正电子扩散方程出发,加上不同类型缺陷对正电子的捕获率等物理参量,去解方程,得到有关缺陷分布的表达式及寿命,经拟合得到定量的结果,即得到不同寿命成分和强度随 E 变化曲线,再进行分析. Kogel^[18]在这方面做了许多工作,但因问题的复杂性,尚没有编制出适用的拟合程序.

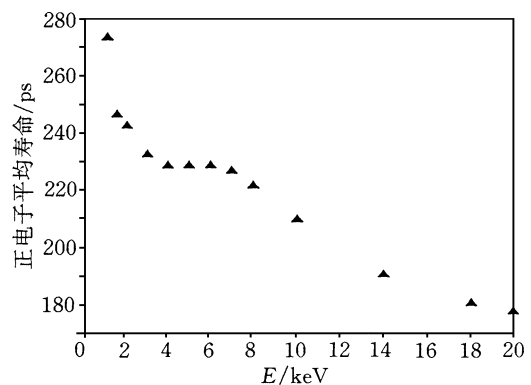


图 4 脉冲激光沉积法制备的 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 外延膜的 τ_m 与 E 的关系

4 结束语

慢正电子束技术具有能量单色性及连续可调等优点,同时具有正电子湮没谱对缺陷及原子尺度微结构变化的灵敏性,因此可以分层探测固体内部局域电子密度和动量分布,从而得到近表面、薄膜和界面微结构和相变的许多信息,所以,它已成为这方面测量研究的重要手段之一.同时,由于正电子质量小,能量低,这是一种无损探测方法,可用于基础研究和生产过程的在线观测.

参 考 文 献

[1] Hautajarvi P. Positrons in Solids. Berlin: Springer-Verlag, 1979

- [2] Dirac P A M. Proc. Camb. Phil. Soc. Math. Phys. Sci, 1930, 26:361
- [3] Mills A P. J Appl. Phys. Lett., 1979, 35:427
- [4] Tong B Y. Phys. Rev. B, 1972, 5:1436
- [5] Camobell J L. Appl. Phys., 1977, 13:365
- [6] Nieminen R M, Oliva J. Phys. Rev. B, 1980, 22:2226
- [7] Valkealahti S, Nieminen R M. Appl. Phys. A, 1984, 35:51
- [8] Weng H M, Wang D Z *et al.* Mater. Sci. Engin. B, 1994, 26:163
- [9] 翁惠民, 周先意等. 高能物理与核物理, 1993, 17:775
[WANG Hui Min, ZHOU Xian Yi *et al.* High Energy Phys. and Nucl. Phys., 1993, 17:775(in Chinese)]
- [10] Kumar P A, Gossmann H J, Unterwald F C *et al.* Phys. Rev. B, 1993, 48:5345
- [11] Coleman P G. Mater. Sci. Forum, 1995, 175-178:15
- [12] 韩荣典, 周先意, 翁惠民等. 核技术, 1994, 17:321 [HAN Rong-Dian, ZHOU Xian Yi, WENG Hui Min *et al.* Nucl. Tech., 1994, 17:321(in Chinese)]
- [13] Hiroyama Y *et al.* Nucl. Instrum. Methods B, 1993, 74:87
- [14] Simpson P J *et al.* Mater. Sci. Forum. 1992, 105-110:1439
- [15] Smith D L *et al.* Mater. Sci. Forum. 1992, 105-110:1447
- [16] Suzuki R *et al.* Jap. J. Appl. Phys., 1991, 32:352
- [17] Zhou X Y, Stormer J *et al.* Phys. Rev B, 1996, 54:1398;
Zhou X Y, Bauer - Kugelmann W *et al.* Phys. Lett. A, 1997, 225:143
- [18] Kogel G. Mater. Sci. Forum. 1995, 175-178:107
- [19] Stormer J *et al.* Mater. Sci. Forum. 1995, 175-178:213

纳秒脉冲电晕放电成像技术*

葛自良 马宁生 章昌奕 谢嘉祥

(同济大学物理系 上海 200092)

摘要 阐述了脉冲电晕放电成像的物理过程. 根据气体放电的流光理论, 采用纳秒脉冲放电技术, 获得清晰的电晕放电的硬币成像图像, 并展望其应用前景.

关键词 电晕放电, 纳秒脉冲, 成像

IMAGING BY TRANSIENT CORONA DISCHARGE

GE Zi-Liang MA Ning-Sheng ZHANG Chang-Yi XIE Jia-Xiang

(Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract The physics of transient corona discharge imaging is discussed. Based on the streamer theory in gas discharges, nanosecond pulse discharge technology has been used to obtain good resolution images of coins. Further potential applications are also presented.

Key words corona discharge, nanosecond pulse, image

1 引言

当在电极两端加上较高但未达到全路击穿的电压时, 若电极表面附近的电场很强, 则电极附近的气体介质会被局部击穿而产生电晕放电现象. 物体表面呈凹凸不平状态时, 其凸处曲率半径很小, 该处局部场强特别高, 很容易发生电晕放电. 在非均匀场中, 由于电晕放电发光的细丝存在着径向场分量, 在放电间隙中会从起晕电极沿径向发展, 形成流光. 电晕放电成像, 就是在脉冲电压作用下, 因物体表面微结构而产生的放电光辐射的感光记录过程. 电晕放

电成像, 既适用于金属, 也适用于诸如动植物样品的非金属, 可记录被成像物体的表面凹凸状态.

近年来, 国外对电晕放电成像技术进行研究, 获得硬币、树叶及指纹等成像图像^[1, 2], 但由于采用毫秒或微秒级脉冲放电, 成像的图像并不清晰, 这或许是电晕放电成像技术目前尚未获得应用的原因之一. 本文分析正电晕放电成像的物理过程, 根据气体放电的流光理论, 采用纳秒脉冲放电技术, 获得了清晰的电晕放电的硬币成像图像.

* 1999 - 09 - 27 收到初稿, 1999 - 11 - 22 修回