

# 氟化锂团簇基纳米相薄膜的 慢正电子研究\*

巨新 彭良强

(中国科学院高能物理所 北京 100039)

邓斌 翁惠民 韩荣典

(中国科技大学近代物理系 合肥 230026)

1996-08-13收稿

## 摘 要

用慢正电子束流装置研究了氟化锂团簇沉积在单晶硅衬底上构成的纳米相薄膜,获得了正电子湮没 $S$ 参数和有效扩散长度 $L_{\text{eff}}$ . 讨论了制备条件(如衬底温度、蒸发速率、惰性气体分压等)对薄膜微观结构的影响.

**关键词** 氟化锂团簇, 纳米相薄膜, 正电子湮没.

## 1 引 言

对于具有纳米尺度的团簇(大约1—10nm)来说,位于表面的原子占很大比例,表面能高,活性大.因而,以团簇为基构成的纳米结构物质(如薄膜、团簇阵列等)具有很高的表面和界面浓度,其性质不同于相应的块体材料,这样,对这种材料的研究具有重要的物理意义<sup>[1,2]</sup>.在不同制备条件下,构成团簇基纳米相薄膜的团簇形状、尺寸及与衬底的结合力有所差异,这些差异对团簇膜的结构、性能影响较大.众所周知:氟化锂晶体呈立方结构,是一种得到广泛应用的光学材料.但是,对以氟化锂团簇为基的纳米材料研究尚不多见.近年来,我们采用自制的惰性气体蒸发冷凝装置,获得了一些团簇基纳米相材料.其中,对氟化锂团簇基纳米相薄膜进行了一系列研究,如刘峰奇等人<sup>[3]</sup>观察到氟化锂团簇膜的多级拉曼散射和表面声子模的存在;巨新等人<sup>[4]</sup>用广延X射线吸收精细结构(EXAFS)研究了氟化锂/铜团簇多层膜的局域结构.正电子湮没对原子尺度的缺陷十分敏感,而慢正电子束具有单能和能量可调的特点,将其注入到固体近表面不同深度,可得到固体微观结构的信息.本文报道了对氟化锂团簇基纳米相薄膜的

\* 国家自然科学基金资助(No. 19404015).

研究结果.

## 2 实 验

氟化锂团簇用惰性气体蒸发冷凝法产生<sup>[5]</sup>. 采用 99.99% 的高纯氟化锂粉末作为蒸发材料, 置于钼舟中, 蒸发温度约为 1000℃, 氟化锂团簇沉积在单晶衬底上, 衬底与钼舟距离为 10cm, 样品室本底气压为  $7 \times 10^{-4}$  Pa. 通过调节蒸发温度和氩气分压强控制团簇尺寸(约 10nm), 图 1 为氟化锂样品的透射电镜照片(H-800型, Hitachi, 加速电压 100kV), 可以看出氟化锂团簇呈多面体结构. 此外, 还发现在电子束的轰击下, 团簇表面易于形变, 相邻团簇易于粘连、融合. 样品的制备条件见表 1, 其中样品 4 是氟化锂与铜分层蒸发获得的结构.

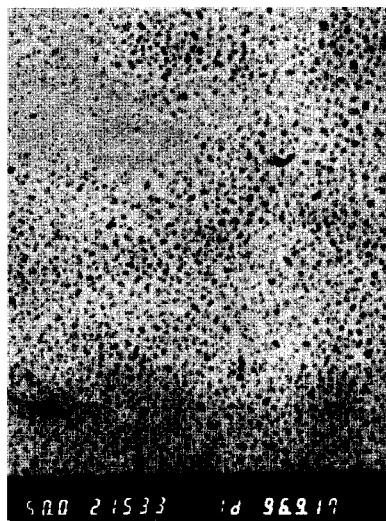


图 1 样品的透射电镜照片

实验在中国科技大学的慢正电子束流装置<sup>[6]</sup>上进行. 慢正电子束能散小于 2eV, 能量调节范围为 0—20keV, 靶室真空度保持在  $1 \times 10^{-4}$  Pa. 采用正电子湮没多普勒谱仪(高纯锗探头, ORTEC, GEM-10175 型)对上述团簇膜在室温下进行测量, 对<sup>85</sup>Sr 的 514keV $\gamma$ 射线谱仪能量分辨(FWHM)为 1.12keV, 用多普勒参数解谱程序求出  $S$  参数, 其定义为

$$S = \frac{\int_{-a}^a C(E) \cdot dE}{\int_{-\infty}^{\infty} C(E) \cdot dE}, \quad (1)$$

其中  $C(E)$  为扣除本底后的实验谱,  $(-a, a)$  是以 511keV 为坐标原点的能量区间, 这里  $a = 1$ keV; 在每一能量点下, 511keV $\gamma$ 能峰面积总计数为  $1 \times 10^5$ , 由此获得正电子湮没  $S$  参数随正电子入射能量  $E$  变化的深度分布曲线(图 2).

表 1 样品的制备条件

样品号	衬底温度(K)	氩气分压(Pa)	蒸发时间(s)	加热电流(A)
1	77	22	60	4.8
2	300	0	17	5.0
3	300	115	40	5.0
4	77	22	150	8.0

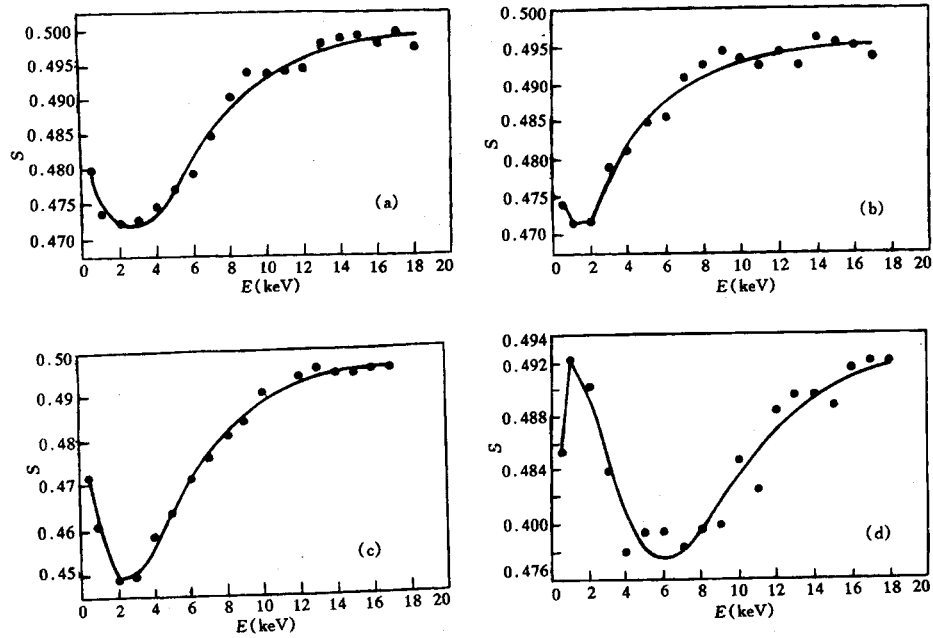


图 2 随入射正电子能量  $E$  变化的  $S$  参数深度分布曲线

(a) 样品 1; (b) 样品 2; (c) 样品 3; (d) 样品 4.

• 实验点; — 拟合曲线.

### 3 数据分析与结果

由于正电子注入固体后,热化时间( $\sim 10^{-12}$ s)远小于它们在固体中的寿命( $\sim 10^{-10}$ s),因此,单能正电子束流注入样品并热化后的深度分布函数为<sup>[7]</sup>:

$$P(Z, E) = -\frac{d}{dZ} \exp \left[ -\left( \frac{Z}{Z_0} \right)^m \right], \quad (2)$$

其中

$$Z_0 = \frac{\langle Z \rangle}{\Gamma \left( 1 + \frac{1}{m} \right)}, \quad (3)$$

$$\langle Z \rangle = (D_+ \cdot \tau_b)^{1/2} \left( \frac{E}{E_0} \right)^n, \quad (4)$$

这里,  $\langle Z \rangle$  表示能量为  $E$  的平均注入深度;  $n$  为注入轮廓参数;  $E_0$  为注入正电子有一半扩散回表面时的注入能量;  $m$  一般取 2;  $D_+$  为扩散系数;  $1/\tau_b$  为体湮没率. 热化后的正电子在样品中扩散, 与电子缺陷相互作用, 可由下述方程描述:

$$D_+ \cdot n''(Z) - \frac{1}{\tau_{\text{eff}}} \cdot n(Z) + P(Z) = 0, \quad (5)$$

式中,  $n(Z)$  为距表面  $Z$  处的密度;  $1/\tau_{\text{eff}}$  为总捕获率,

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_b} + K(Z) = \frac{1}{\tau_b} + \mu \cdot C_d(Z), \quad (6)$$

其中,  $K(Z)$  为缺陷对正电子的捕获系数, 正比于缺陷浓度  $C_d(Z)$ ,  $\mu$  为比例系数.  $\tau_{\text{eff}}$  与正电子有效扩散长度  $L_{\text{eff}}$  的关系为:

$$L_{\text{eff}} = (D_+ \cdot \tau_{\text{eff}})^{1/2}. \quad (7)$$

在薄膜界面体系中, 实验测得的正电子  $S$  参数由正电子在不同区域湮没的  $S$  参数加权平均获得<sup>[8]</sup>,

$$S = F_s \cdot S_s + F_f \cdot S_f + F_i \cdot S_i + F_b \cdot S_b, \quad (8)$$

下标  $s, f, i, b$  分别代表表面、薄膜、界面和衬底,  $F$  代表权重因子, 且满足

$$F_s + F_f + F_i + F_b = 1. \quad (9)$$

由上述注入轮廓公式(2)、一维扩散方程(5)和平均注入公式(8), 用 VEPFIT 程序<sup>[9]</sup>对图 2 的实验数据进行拟合, 拟合曲线见图 2, 并得到各层  $S$  参数、有效扩散长度  $L_{\text{eff}}$  和层厚  $d$ (表 2、3). 从表中可以看到所有样品的单晶硅衬底  $S$  参数十分接近, 且与单晶硅标准样品的  $S_b = 0.497(0.003)$ ,  $L_{\text{eff}} = 200\text{nm}$  在误差范围吻合, 因此, 可以认为拟合结果是可靠的.

表2 样品1, 2, 3的拟合结果

样品号	参数	LiF层	界面层	Si层
1	$S$	0.445(0.001)	0.430(0.005)	0.499(0.001)
	$L_{\text{eff}}$ (nm)	12.48 (0.73)	3.37 (0.21)	200
	$d$ (nm)	84.20 (0.02)	0.48	
2	$S$	0.462(0.003)	0.479(0.001)	0.496(0.001)
	$L_{\text{eff}}$ (nm)	15.10 (0.43)	3.97 (0.09)	200
	$d$ (nm)	46.20 (0.03)	1.62	
3	$S$	0.473(0.001)	0.453(0.002)	0.500(0.001)
	$L_{\text{eff}}$ (nm)	12.24 (0.21)	3.53 (0.32)	200
	$d$ (nm)	79.30 (0.02)	1.20	

在图 2 的样品 1—3 中, 当  $E \approx 1\text{keV}$  时, 由于表面缺陷浓度比薄膜内大(即  $S_s > S_f$ ), 正电子主要在样品表面湮没(即  $F_s$  大), 因此, 总的  $S$  参数较大; 当能量增大时, 正电子穿透深度增大, 在薄膜内湮没的几率增大(即  $F_f$  增大), 总的  $S$  参数减小; 当能量进一步增大时, 正电子在硅中的湮没几率增大( $F_b$  增大), 由于  $S_b > S_f$ , 总  $S$  参数逐步增大, 直至接近  $S_b$ . 此外, 由于样品 2 的厚度最小, 同样能量下, 正电子在硅中的湮没几率最大, 因此, 整个曲线左移. 样品 4 中,  $E \approx 1\text{keV}$  时, 正电子主要在铜层中湮没, 铜的  $S$  参数与硅相近, 因而总的  $S$  参数与能量最大时持平; 当能量增大时, 正电子在氟化锂中的湮没几率增大, 总  $S$  参数减小; 当能量进一步增大时, 在硅中的湮没几率增大, 总  $S$  参数增大. 由图 2 可知, 拟合曲线

与实验点符合较好.

表3 样品4的拟合结果

样品号	参数	Cu层	LiF层	Si层
4	$S$	0.495(0.001)	0.463(0.001)	0.495(0.003)
	$L_{\text{eff}}$ (nm)	3.52 (0.27)	14.82 (0.53)	200

## 4 讨 论

众所周知,正电子在纳米材料中扩散到表面、界面等缺陷处,全部以捕获态湮没<sup>[10]</sup>. Nieminen 等人<sup>[11]</sup>对正电子在碱卤化合物中的扩散系数做过理论计算,得到  $D_+ = 0.35\text{cm}^2 / \text{s}$ . 正电子在完整氟化锂晶体中的平均寿命  $\tau_0 = 11 \times 10^{-10}\text{s}$ ,由公式(7)得到完整氟化锂晶体中的正电子扩散长度  $L_0 = 196.2\text{nm}$ ,远大于团簇的尺寸,由此证明正电子绝大部分在团簇表面和界面湮没.

正电子在缺陷中的湮没导致正电子湮没  $S$  参数增大,缺陷浓度越高, $S$  参数越大.样品 1 的  $S$  参数最小,样品 4 的  $S$  参数也比较小,表明低温衬底下形成的薄膜缺陷浓度低,并且在表 1 所述实验条件范围内,衬底温度对薄膜结构的致密性起着最重要的作用. 同样,从薄膜厚度也可以看出这一点,样品 1 与样品 2 的加热电流相近,但其衬底温度低,因而团簇在表面的粘附系数大,虽然蒸发时间是样品 2 的 3.5 倍,但薄膜厚度只有样品 2 的 1.83 倍,显然,其结构比后者致密,与  $S$  参数得到的结论一致. 氟化锂团簇的分形生长实验表明<sup>[12]</sup>: 氟化锂团簇与液氮冷却的衬底及附近的氩原子碰撞,迅速失去能量,导致沉积颗粒尺寸较小,团簇多呈球形多面体;而氟化锂团簇沉积在室温衬底上时,则具有较高的热激发能,可在衬底表面自由徙动,彼此之间容易粘连形成稳定的二聚体,甚至导致团簇的融合,团簇多呈立方体形状. 由于团簇尺寸越小,表面能越大,熔点越低,而氟化锂块状固体的熔点(1118K)较低,因此,当液氮衬底上的氟化锂团簇膜从液氮温度升至室温时,可能发生表面原子重排,导致表面和界面上的空洞、三叉晶界等坍塌,结构致密化,缺陷浓度降低(参见正电子湮没寿命谱研究纳米材料的退火行为,例如文献[13]),正电子湮没  $S$  参数减小. 而室温形成的团簇膜,由于不存在退火过程,其结构不变,缺陷浓度不变.

以往实验表明<sup>[14]</sup>: 蒸发源温度越高,团簇粒径越大;同样,惰性气体压力越大,粒径越大. 样品 4 与样品 1 相比,衬底温度和气压相同,但加热电流较高,蒸发源温度也相应增大,最终导致粒径增大,可能的升温退火效应小,缺陷浓度大,导致相应的  $S$  参数比后者大.

样品 2 的制备实际上是真空镀膜方法,氟化锂分子在原子尺度光滑的单晶硅表面上粘连、徙动、团聚构成微晶薄膜,其主要缺陷为晶界,不存在三叉晶界、空位团等大尺寸缺陷,正电子在晶界上湮没,因而有适度的  $S$  参数. 为此,我们曾将氟化锂的真空镀膜样品与团簇膜样品(石英衬底)置于紫外-可见分光光度计(DU-600型, BECKMAN)中观察,团簇膜样品存在明显的胶体样光散射,而真空镀膜样品为透明,因而,可以定性证明上述分析. 样品 3 具有高的衬底温度和惰性气体分压强,则团簇粒径大,缺陷浓度大,与  $S$  参数

最大的结论一致. 由此可见, 团簇的粒径对薄膜的致密性有相当影响.

正电子有效扩散长度  $L_{\text{eff}}$  反映正电子在材料中的扩散本领, 由公式(6)、(7)决定, 捕获系数越大,  $L_{\text{eff}}$  越小. 纳米材料中的缺陷是正电子的强捕获中心, 捕获率的大小反应了材料中缺陷种类和浓度. 实验中获得  $L_{\text{eff}}$  均为十几个纳米, 远小于其块状固体的  $L_0$ , 符合纳米相薄膜中存在大量缺陷这一现象. 根据表 2、3 和公式(6)、(7), 样品 1—3 中的正电子捕获率分别为  $K_1 = 246/\tau_b$ ,  $K_2 = 168/\tau_b$ ,  $K_3 = 256/\tau_b$ , 样品 1、3 的正电子捕获率与其  $S$  参数趋势一致, 值得注意的是样品 2 的捕获率最小, 与其只存在界面缺陷有关, 与正电子在界面有较大的穿透几率及表面势阱深于界面势阱的事实达成一致; 样品 4 中,  $K_4 = 174/\tau_b$ , 可能与分层蒸发有关, 具体机制尚不清楚. 综上所述, 材料中缺陷的种类和数量对正电子湮没  $S$  参数和  $L_{\text{eff}}$  的影响并不相同, 显然, 对  $S$  参数和  $L_{\text{eff}}$  的测量有助于了解材料中的缺陷种类和浓度分布.

作者对刘峰奇博士、魏龙博士和王文华硕士的帮助深表谢意!

### 参 考 文 献

- [1] M. L. Cohen, W. D. Knight, *Phys. Today*, **43**(1992)42.
- [2] 王广厚, 物理, **24**(1995)13.
- [3] F. Q. Liu, M. Han, J. J. Zhao *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995)523.
- [4] X. Ju, Y. H. Dong, T. D. Hu *et al.*, The International Symposium on Synchrotron Radiation Applications, Hefei, Oct. 13—15, 1994.
- [5] G. H. Wang, H. Q. Zhang, M. Han *et al.*, *Phys. Lett.*, **A189**(1994)218.
- [6] 韩荣典、郭学哲、翁惠民等, 物理学报, **37**(1988)1517; H.M.Weng, X. Z. Guo, R. D. Han *et al.*, *Nucl. Instr. Meth.*, **A307**(1991)577.
- [7] P. J. Schultz, K. G. Lynn, *Rev. Mod. Phys.*, **60**(1988)701.
- [8] 韩荣典、翁惠民、郭学哲等, 全国第五届正电子湮没谱学会议论文集, 1993 年, 甘肃酒泉, 第 18 页.
- [9] A. van Veen, H. Schut, J. de Vries *et al.*, proceedings 4th International Workshop of SPBSS, 1990, July, Canada.
- [10] M. L. Sui, K. Lu, W. Deng *et al.*, *Phys. Lett.*, **B44** (1991)6466.
- [11] R. Nieminen, *J. Phys.*, **C8**(1975)2077.
- [12] 王广厚, 物理学进展, **14**(1994)152.
- [13] L. Y. Xiong, W. Deng, J. Zhu *et al.*, *Materials Science Forum*, **175—178**(1995)577.
- [14] H. Gleiter, *Progress in Materials Sciences*, **33**(1989)223.

## Study on Lithium Fluoride Cluster-Based Nanophase Films by Low Energy Positron Beam

Ju Xin Peng Liangqiang

*(Institute of High Energy Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)*

Deng Bin Weng Huimin Han Rongdian

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

Received 13 August 1996

### Abstract

Lithium fluoride (LiF) cluster-based films deposited on monocrystalline silicon with vaporization / condensation method have been studied by low energy positron beam and the  $S$  parameters and the effective lengths of diffusion ( $L_{eff}$ ) in positron annihilation were measured. The influences on the microstructure of LiF cluster-based films by the conditions of preparation, such as the temperature of the substrate, the rate of the vaporization and the partial pressure of Ar, are discussed.

**Key words** lithium fluoride cluster, nanophase film, positron annihilation.