



正电子谱学技术在功能材料微结构表征中的应用

张礼红, 成斌, 张杰, 张丽娟, 郭卫锋, 刘建党, 张礼楠, 叶邦角*

中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026

*联系人, E-mail: bjye@ustc.edu.cn

收稿日期: 2012-07-18; 接受日期: 2012-09-28; 网络出版日期: 2012-10-25

国家自然科学基金资助项目(批准号: 11175171, 11105139, 10835006)

摘要 特殊功能材料是一些具有优良电学、磁学、光学、热学、声学、力学、化学、生物医学功能, 在各类高科技领域得到广泛的应用. 正电子湮没技术是一种对材料微结构特别有效的探测技术, 特别是对各种缺陷、空位和微孔尤为灵敏, 通过正电子湮没寿命谱、多普勒展宽谱和慢正电子束技术, 通过分析正电子湮没参数可以获得材料从表面到内部的缺陷分布信息和随外部物理和化学条件变化的、引起的微结构变化. 本文选取几种特殊材料的正电子湮没实验结果来分析材料内部微结构, 表明正电子湮没谱学是一种独特的研究微观结构的方法.

关键词 正电子谱学, 微结构, 功能材料, 缺陷

PACS: 78.70.Bj, 82.45.Cc, 81.07.De, 75.50.Dd, 77.84.Dy

doi: 10.1360/132012-640

自从 1932 年 Anderson 发现正电子后, 人们就开始将正电子用于固体物理和材料科学方面的研究, 这种把核物理和核技术应用于固体物理和材料科学研究的技术称正电子湮没技术(Position Annihilation Technique, PAT)或正电子湮没谱学(Positron Annihilation Spectroscopy, PAS). 正电子湮没技术主要是通过正电子探针在材料中与电子发生湮没, 通过探测器探测到湮没所产生 γ 光子的不同信息, 从而得到材料中的电子体系的信息, 继而达到研究材料微观结构的目的.

正电子技术在研究物质微结构时与其他方法相比具有自己鲜明的特色: 正电子研究的是物质电子体系, 对样品无特殊要求; 正电子探针是一种无损验

测, 支持原位检测和实验条件的改变; 对低原子密度区域和缺陷区域具有选择性, 对缺陷浓度的灵敏度可达 10^{-6} ; 反映的是纳米尺寸的局域信息, 对纳米尺度结构与缺陷极其灵敏, 是探测微观缺陷、界面和自由体积的灵敏探针. 功能材料具有特殊的“功能性”, 为了得到性能不同的功能材料, 实现材料设计, 必须进行深入的基础研究, 了解物质结构与性能的关系, 建立正确的物理模型, 可以指导开发更先进的功能材料. 正电子探针通过对功能材料中的点阵缺陷, 间隙原子、空位、空位团、自由体积、纳米孔洞结构、官能团、骨架组成与结构、表面、界面等进行研究表征材料的微结构信息, 通过微结构与材料特性的关系, 可以对材料的各种物理特性进行研究.

引用格式: 张礼红, 成斌, 张杰, 等. 正电子谱学技术在功能材料微结构表征中的应用. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2012, 42: 1217–1225

Zhang L H, Cheng B, Zhang J, et al. Microstructure of functional materials probed by positron annihilation spectroscopy (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2012, 42: 1217–1225, doi: 10.1360/132012-640

最基本的正电子湮没技术主要有 3 种: 正电子湮没寿命谱仪 (Positron Annihilation Lifetime Spectra, PALS), 多普勒展宽谱仪 (Doppler Broadening Spectroscopy, DBS) 和正电子湮没辐射角关联谱仪 (Angular Correlation Annihilation Radiation, ACAR). 符合多普勒谱 (Coincidence Doppler Broadening Spectra, CDBS) 和慢正电子束技术等正电子湮没技术都是以上 3 种基本技术的发展和延伸.

在正电子湮没测量中, 实验室通常使用的是放射性同位素作为正电子源. 其中最常用的是 ^{22}Na , 当 ^{22}Na 发生 β^+ 衰变时发出最大动能为 545 keV 的正电子, 同时 ^{22}Na 跃迁到 ^{22}Ne 的激发态, 激发态通过发射 1.28 MeV γ 光子退激到 ^{22}Ne 的基态. 当正电子进入材料时, 正负电子对湮没产生一对光子, 每一个光子的能量都为 511 keV. PALS 就是通过测量正电子自“产生”(即测量 1.28 MeV γ 光子)直到“湮没”形成 511 keV γ 光子的这一时间长度得到了正电子湮没的时间分布. PALS 目前主要有传统快-快符合正电子寿命谱仪和数字化寿命谱仪. 根据正电子在材料中寿命值种类和寿命值大小及强度的变化, 可以了解材料中缺陷类型和相对浓度的变化信息.

通常正电子进入物质后, 会在极短的时间内和物质中的原子核和电子发生相互作用迅速地损失能量, 这个过程称为热化. 热化以后, 正电子和周围环境达到热平衡, 热化的正电子的能量为 kT 量级, 在室温下的能量为 0.025 eV. 若湮没时正负电子对静止, 双光子湮没的情况下, 是以 180° 夹角的方向发射 2 个光子, 但是若材料中电子具有一定的动量, 湮没后每一个光子的能量就会偏离 511 keV, 这样的能移称为多普勒展宽. DBS 就是用来记录每个光子偏离 511 keV 能量分布. 根据多普勒展宽原理, 湮没光子的多普勒能移与电子-正电子对湮没前总动量的纵向分量 P_L 存在关系 $\Delta E = cP_L/2$ (c 为光速), 探测器正对着 P_L 的方向发生蓝移现象, 背对着 P_L 的方向发生红移现象. 一般多普勒测量中使用线形参数来表征谱形, 使用的比较多的主要有 S 参数和 W 参数. 假设谱的总面积为 A , 关于峰位对称中心区域的面积为 C , 关于峰位对称取两翼部分面积为 B , 则线形参数 $S = C/A$, 线形参数 $W = B/A$. S 参数反映正电子与价电子等低动量电子湮灭情况, 而 W 参数主要反映正电子与核芯高动量电子湮灭情况, S - W 参数的变化趋势可用来表征缺陷类型的变化.

常规的多普勒展宽测量, 只用一个高纯锗探头, 具有很高的本底, 往往多普勒展宽谱的细微变化会被过高的本底所掩盖, 高动量区域的芯电子部分本来计数就低, 此时很难研究芯电子的动量分布. 而研究芯电子的动量分布是鉴别元素种类和研究缺陷旁边化学环境的有效方法. CDBS 采用双探头 180° 放置来测量湮没产生的 2 个光子并进行符合, 可以使峰谷比与常规单探头多普勒谱相比提高约 10^{3-4} 量级, 系统能量分辨也提高到原来的 $\sqrt{2}$ 倍. 符合多普勒展宽谱分析的比较多的主要有和谱、差谱和商谱等. 和谱主要用于分析谱仪的能量分辨, 差谱反映了电子-正电子对的纵向动量分布, 商谱是指以某种样品的差谱为参考谱, 测量谱与参考谱逐点做除所得到的谱, 这里测量谱和参考谱都是面积归一化的. 商谱的优点是高动量区的差别反映比较明显, 受探测器分辨的影响较小. 目前 CDBS 测量大都采用数字化的探测技术.

除此之外, 为了研究材料的表面、界面和薄膜等材料微结构及缺陷信息, 利用正电子慢化体技术, 把从加速器或者放射源中产生的高能、能量连续的正电子转化为低能, 单色的正电子束. 再通过磁场传输到样品室, 通过调节加速电压值大小, 可以改变正电子在材料表层的注入深度分布, 从而测得正电子在材料表面不同深度湮没时的多普勒展宽, 根据多普勒展宽谱线形参数随能量变化的曲线研究材料的表面微结构和性质, 这就是慢正电子束谱仪.

正电子湮没辐射角关联谱仪 (ACAR) 用来统计测量光子发射角度与正对面 180° 的偏离分布. 偏离角度 θ 与电子-正电子对湮没前总动量的横向分量 P_T 存在关系 $\theta = P_T/m_0c$ (m_0 为电子静止质量, c 为光速), 一般角度分辨率小于 1 mrad. 故角关联谱仪一般具有比多普勒展宽谱更高的能量分辨率, 但是其计数率较低, 测量时间长, 需要强源, 对样品的辐射损失较大, 占用空间大, 需要的装置比较复杂, 因此在实际应用中受到诸多限制.

中国科学技术大学核固体物理实验室自主发展了一系列的新型正电子湮没谱学技术, 如数字化的正电子湮没寿命谱仪, 数字化的符合多普勒展宽谱仪, 数字化的正电子湮没寿命-动量关联谱仪和慢正电子束谱仪. 本文基于正电子湮灭技术应用于几种新型功能结构材料, 来阐明正电子湮没技术是一种独特的研究材料微观结构的方法.

1 多孔阳极氧化铝模板微结构表征

铝金属化学性质活泼, 在空气中易形成几个纳米厚的天然氧化膜, 阻止其进一步氧化. 可通过电化学方法铝阳极氧化制得较厚的氧化膜层, 其结构一般被认为是由多孔表面层和致密的阻挡层组成. 自从 Masuda 等人^[1]采用二次阳极氧化法合成高度有序的纳米氧化铝薄膜及 Martin^[2]提出了“模板合成”的概念以来, 因为其制备工艺简单、孔径尺寸均一可调, 适用范围广等优点, 可采用不同的方法制备金属、非金属、半导体、导电高分子等纳米管和纳米线等纳米材料^[3-6], 成为纳米材料科学中的一大热点. 这些纳米材料在光、磁、电和催化等方面不仅具有重要的理论研究价值而且具有潜在的应用前景. 对多孔阳极氧化铝模板微结构进行正确客观的表征是制备和分析模板及其合成各种性质的材料基础. 结果表明高度有序阳极氧化铝模板形成机理^[7-9]是溶解模型和机械应力模型共同作用的结果; 在 440 nm 附近的强蓝色发光带^[10]的形成与制备过程中阻挡层下面缺陷层的机械应力及缺氧的环境密切相关, 更进一步证明 440 nm 附近的强蓝色发光带与氧空位的关系.

实验中, 我们将高纯铝片分别在不同条件下(阳极氧化时间、扩孔时间、电解液种类等)进行阳极氧化, 得到三组不同结构的阳极氧化铝模板. 第一组样品的电解液种类相同, 阳极氧化时间分别为 10, 20, 30 和 40 min, 2 和 9 h, 未进行扩孔处理过程, 孔径及孔分布密度基本相同, 孔深度随阳极氧化时间增长而增加; 第二组样品的阳极氧化时间和电解液种类相同, 得到的阳极氧化铝模板孔间距及孔密度均是相同的, 再经过扩孔处理过程, 孔径大小随扩孔时间增加而增大; 第三组样品为在空气中自然放置的高纯铝膜, 表面会形成一层几纳米厚的氧化膜保护层.

实验使用中国科学技术大学慢正电子束装置对薄膜不同深度处正电子湮没辐射特性进行测量, 正电子注入能量从 0–20 keV 可调. 通过分析不同注入能量得到的多普勒展宽谱线形参数 S 参数和 W 参数随正电子注入能量 E 的变化曲线和 S - W 关系曲线走势可以对薄膜的微结构进行分析. 数据处理采用 VEPFIT 程序对自然氧化高纯铝膜及氧化时间为 10 min 的阳极氧化铝模板的 S - E 曲线分别用三层模型(氧化膜层、缺陷层和基底)和四层模型(表面多孔氧化膜层、阻挡层、缺陷层和基底)进行拟合, 见图 1 所示.

结果表明正电子在氧化铝薄膜中湮灭的 $S_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 线形参数比较小, 在铝基底中湮灭的 S_{Al} 线形参数较大, 而在铝基底与表面氧化铝的界面处存在一个 S_{D} 线形参数最大的缺陷层. 缺陷层厚度约纳米量级, $S_{\text{D}}/S_{\text{Al}}$ 的值约 1.2, 由此可判断在界面处 S 参数最大是因为界面处存在一个含有微空洞的缺陷层, 且微空洞应该分布在靠近界面处的铝基底内. 可用反证法来证明, 假如缺陷层位置在靠近氧化膜的那一面, 湮没 S 参数应该比较小, 由此可判断这些微空洞型缺陷在界面靠铝基底的位置, 主要是因为阳极氧化过程中铝基底中氧不足引起的. 铝离子通过势垒在电解液界面处与氢氧根或氧离子结合, 在表面氧化的同时在基底的界面处则生成大量的微空洞型缺陷. 在自然氧化时间较短的铝膜中 S - W 趋势可清晰分辨正电子在表面, 缺陷层及铝基底中湮没的径迹. 从而可根据曲线走势估算表面氧化铝薄膜的厚度变化趋势. 而在阳极氧化时间较长时, 表面氧化膜层比较厚的情况下, 因为正电子射程及分布的原因, 正电子主要在氧化层和铝基底中发生湮灭, 在界面附近缺陷层中湮没的比例会降低, 因而 S 参数在缺陷层增值不明显, 如图 1 右图中圆点和正立三角形的曲线所示.

同样采用慢正电子束平行孔道方向注入第二组氧化铝模板, 结果显示正电子注入能量超过 2 keV 后, S - E 曲线保持为一个水平线, S 参数的大小与孔道半径和空隙率相关, 当半径比较大时 S 参数较大. 由此可判断在阳极多孔氧化铝薄膜中, 正电子湮没主要在氧化铝骨架、骨架内空位型缺陷、氧化铝多晶晶界和多孔氧化铝模板孔道内表面处湮没. S 参数保持不变表明不同深度处孔道的微结构和组成相同, 孔道直径也保持不变, 与电镜平行孔道截面看到的相一致.

同时我们采用正电子湮没寿命谱仪和符合多普勒测量谱仪对第一组样品进行了测量. 寿命谱解谱结果如表 1 所示. 第一寿命与文献中报道的纯金属铝中的自由正电子湮灭寿命相符, 为正电子在纯铝中的湮灭寿命, 随着阳极氧化时间增长, 氧化膜的厚度随着增长, 在多孔氧化膜层中的湮灭正电子份额增多, 在基底铝中湮灭份额会减少. 根据慢正电子束实验结果知第二和三寿命为在氧化铝骨架、骨架内空位型缺陷、氧化铝多晶晶界和多孔氧化铝模板孔道内表面处湮没. 第二和第三寿命的平均值约 400 ps 只与阳极氧化膜的结构有关. 因此可根据第一寿命比

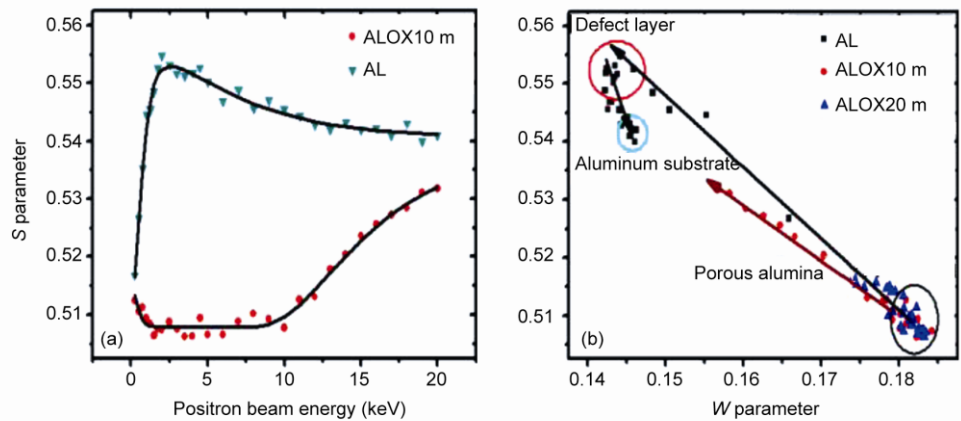


图 1 (a) 空气中自然氧化的高纯铝膜及阳极氧化 10 min 氧化铝模板的 $S-E$ 曲线; (b) 空气中自然氧化的高纯铝膜及阳极氧化 10 min 及 20 min 氧化铝模板在不同正电子入射能量的 $S-W$ 曲线

Figure 1 (a) $S-E$ profiles of high purity Aluminum foil naturally oxidized in atmosphere and anodic oxidation for 10 min; (b) $S-W$ plot for high purity Aluminum foil naturally oxidized in atmosphere of different incident positron energy. Also shown are $S-W$ data of AAM oxidized last for 10 and 20 min.

表 1 在硫酸中阳极氧化时间不同的氧化铝模板正电子寿命谱解谱结果

Table 1 Positron annihilation lifetime parameters of AAM for different anodic oxidation time

Samples	τ_1 (ns)	I_1 (%)	τ_2 (ns)	I_2 (%)	τ_3 (ns)	I_3 (%)	τ_{average}
ALOX20M	0.16927	96.52	0.433	3.47	—	—	0.1784
	0.00063	0.41	0.026	0.41	—	—	
ALOX30M	0.1716	92.35	0.410	7.65	—	—	0.1898
	0.001	0.66	0.016	0.66	—	—	
ALOX40M	0.16891	91.82	0.4315	8.18	—	—	0.1904
	0.00034	0.21	0.006	0.21	—	—	
ALOX2H	0.1663	81.5	0.3	13.5	0.635	5.0	0.2078
	0.0076	7.0	0.12	6.9	0.092	2.9	
ALOX9H	0.1706	61.4	0.343	29.9	0.730	8.7	0.2708
	0.0053	2.8	0.031	2.6	0.038	1.7	

判断在铝膜中正电子湮没的比和根据二三寿命比例的和来判断在多孔氧化膜中湮没的比。阳极氧化时间超过 2 h 时, 存在第三个寿命值(0.635–0.73 ns), 这与阳极氧化形成的有序排列孔洞的加深有关, 空洞越深, 表面氧化层厚度越厚, 有利于大量的正电子在孔道内表面处湮灭。

正电子符合多普勒技术能分辨正电子发生湮灭的环境和鉴别元素。不同氧化时间的氧化铝模板对铝的符合多普勒商谱如图 2 所示, 由图可知, 在高动量区, 正电子主要与氧原子的核外电子发生湮灭, 在 $10 \times 10^{-3} m_0 c$ 处存在主要与氧原子 2p 电子湮灭的特征峰。在纯氧化铝样品中, 对铝的符合多普勒商谱峰的高度实验测值为 1.9, 对峰位高度进行简单拟合即可得到正电子在氧化铝及纯铝中的湮灭份额。拟合结果如表 2 所示, 符合多普勒实验结果与正电子寿命谱解谱结果符合很好。

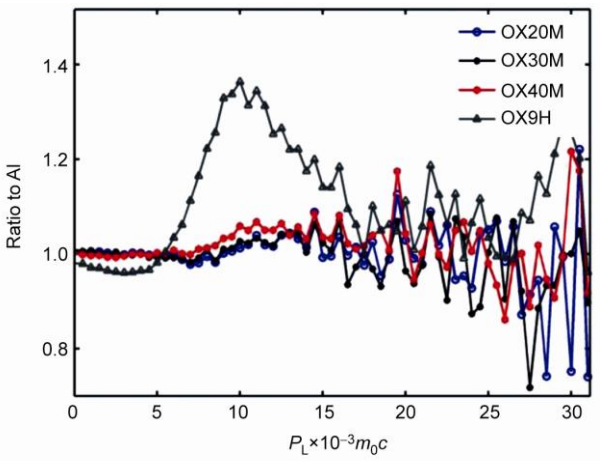


图 2 阳极氧化时间分别为 20, 30, 40 min 及 9 h 样品的符合多普勒展宽谱与高纯铝样品符合多普勒展宽谱的商谱
Figure 2 Ratio curves of AAM oxidized for different time to high purity Aluminum foil.

表 2 用氧峰高度拟合正电子在氧化 40 min 和 9 h 的样品中铝基底及多孔氧化膜中正电子湮没比例

Table 2 Positron annihilation proportion in Al substrate and oxidation film calculated by matching Oxygen characteristic peak in AAM oxidized for 40 min and 9 h

Samples	Al ₂ O ₃	Al	OX40M	OX9H
Intensity of Oxygen peak	1.9	1.0	1.08	1.37
Annihilation in Al substrate (%)	0	100	91.1	58.9
Annihilation in oxidation film (%)	100	0	8.9	41.1

2 碳纳米管的微结构表征

理想的碳纳米管是由碳原子形成的六角网格状的石墨烯片层弯曲卷绕而成的无缝、中空管子, 其完美的几何结构以及所表现出的优异的物理性能使它具有广泛的应用前景. 碳纳米管的电学性质十分奇特, 随着碳管直径和螺旋手性的不同能够表现出金属性或是半导体性, 而这种宏观物理性质变化都与它们的微观结构中的电子密度分布、电子动量分布等状态密切相关.

碳纳米管一般可以分为单壁碳纳米管(SWNT)和多壁碳纳米管(MWNT), 虽然对其进行的正电子湮没寿命测量和理论分析已有多次报道^[11-17], 但是关于碳纳米管究竟存在几个寿命值以及对寿命值的分配, 即正电子的湮没位置还没有定论. 例如, Ma 等人^[11]用正电子湮没寿命谱仪对 MWNT 样品测量结果表明正电子在碳纳米管中湮没存在多个寿命值, 而 Ito 等人^[12]利用正电子湮没方法对碳纳米管进行分析表征, 解谱结果表明只有一个 387 ps 的寿命值. 同样, Murakami 等人^[13]测量了原生 MWNT 样品及掺杂了不同碱金属 K, Rb, Cs 的 MWNT 样品的正电子寿命, 也给出了在 280 K 温度下仅有一个寿命成分的实验结果.

我们进行了单壁碳纳米管的寿命谱测量, 样品中单壁碳纳米管的纯度大于 90%, 单壁碳纳米管的直径在 1–2 nm 之间, 我们把用 Kapton 膜密封的 ²²Na 放射源放在 SWNT 粉末样品里, 紧密包裹后用传统的快快符合寿命谱仪测量, 寿命谱仪的时间分辨为 210 ps, 为了保证统计误差, 计数达到 2×10^6 . 测量完毕后, 采用 Lifetime 解谱程序对 SWNT 样品进行一个寿命、两个寿命、三个寿命的解谱工作. 结果发现 SWNT 中正电子湮没仅存在单一的寿命成分, 其寿命值为 366 ps. 正电子在碳纳米管中的湮没存在从非

局域的布洛赫态变成局域捕获态的过程. 从碳管的结构上分析, 其应有两个候选位置容易成为正电子的捕获中心: (i)碳纳米管封闭的内部空间; (ii)碳纳米管的表面或是碳管之间的开放空间. 如果正电子在碳纳米管表面或是碳管间开放空间湮没, 那么通过改变影响表面的实验条件, 应该可以观察到正电子湮没参数的变化. 我们通过对 SWNT 在不同静压力下的压制, 并用快快符合寿命谱仪进行系统的测量分析表征, 同样发现, 不同条件下的碳纳米管的正电子湮没仍只有一个寿命值.

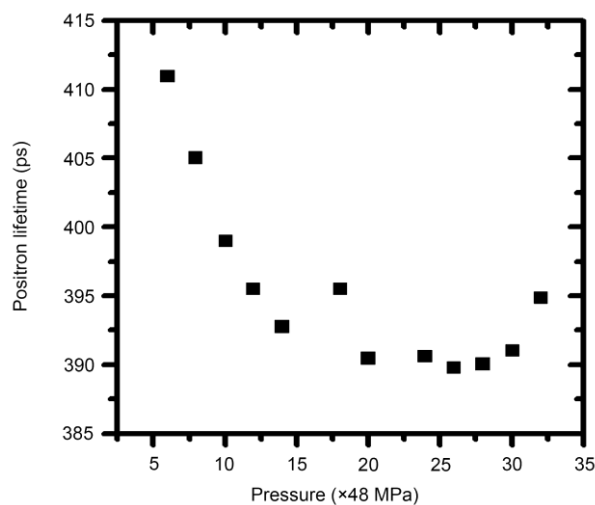


图 3 正电子寿命随外加静压力的变化曲线

Figure 3 Positron annihilation lifetime varies along with additional static pressure.

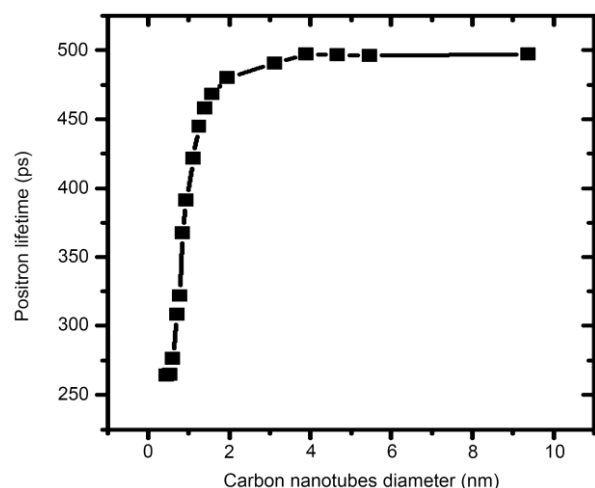


图 4 正电子寿命随碳管直径的变化曲线

Figure 4 Positron lifetime varies along with carbon nanotubes diameter.

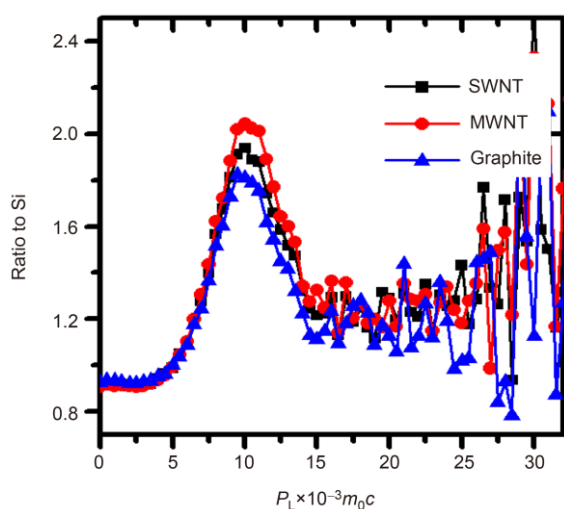


图5 (网络版彩图)温度为280 K时各种碳管和石墨对硅的商谱

Figure 5 (Color online) Ratio curves of nanotubes and graphite to Silicon at 280 K.

可以发现,随着静压力的增加,正电子的寿命有明显可观的变化.实验和理论报导,碳纳米管的杨氏模量非常高(1~1.8 TPa),因此在我们所采用的静压力区域,不会对碳纳米管本身造成损害,而碳管之间的开放空间区域受到影响却最为显著.静压力施加的越大,开放空间体积被压缩的越小,但是当压力到达一定程度时,开放空间体积将不能再缩小,从正电子湮没寿命角度观察就是湮没寿命一开始随着压力减小,而达到一定压力值时将趋于定值.

我们采用中性原子叠加模型和有限差分法(SNA-FD)计算了正电子在不同管径的SWNT中的正电子分布和寿命,结果表明:对小直径(0.47~1.95 nm)的碳纳米管,正电子主要分布在间隙位置,正电子寿命随着碳纳米管直径的增加而迅速增大;当碳纳米管的直径增大时,正电子主要分布在碳纳米管的内部空间区域,正电子寿命的增加也变得缓慢,并趋向于一定值.这种正电子的湮没参数即寿命值的迅速变化特别灵敏,在这一灵敏区域内,我们可以通过测量正电子的寿命而来估算SWNT的直径.

多普勒展宽的能移正比于湮没电子的纵向动量,通过测量多普勒展宽的能谱,可以获得参与湮没的电子动量密度分布和各轨道电子的相对贡献.在我们的实验中,石墨对硅的商谱曲线峰位和不同结构的碳纳米管样品的商谱曲线峰位是一样的,都在 $P_L = 10 \times 10^{-3} m_0 c$,只是碳纳米管样品的峰高和石墨样品

的峰高是不同的.对比我们采用Doppler程序包理论计算的结果,易知商谱曲线峰位产生的原因是正电子和它们的价电子湮没的结果,这反映出了它们之间的共性.而正电子在和2s电子和2p电子湮没时是有选择性的,正电子更倾向和2p电子湮没,也就是说正电子和2s电子以及2p电子的湮没率是不同的,和2p电子的湮没率要远大于2s电子.通过进一步系统的分析,我们可以确定所有碳管样品在 $P_L = 10 \times 10^{-3} m_0 c$ 处出现的突出峰可被归结为正电子和碳管的2p电子湮没的结果.

3 离子注入氧化镁单晶引起铁磁性慢束研究

氧化镁作为一种典型的抗磁性材料,在纳米或薄膜状态下表现出室温铁磁性^[18-20].将70 keV氧离子和碳离子注入单晶氧化镁,磁测结果表明 10^{16} 离子注入时均未观察到明显的铁磁性,而 10^{17} 离子注入时观察到了明显的铁磁信号,并且C离子注入的饱和磁矩大约是同剂量O离子注入时的4倍,矫顽力也明显大于同剂量O离子注入的值.为了确定杂质离子C在磁性起源中的作用,我们对C和O离子 10^{17} 注入的样品做了慢正电子束测量,测量结果如图6所示.实验结果表明:离子注入后的样品S参数明显变大,O离子注入样品的S参数增大归因于镁空位或者相关的空位团,这是由于O离子注入引入的损伤主要是与镁空位相关的缺陷,反映了室温铁磁性必然来源于镁空位周围电子的性质,我们归因于氧的未

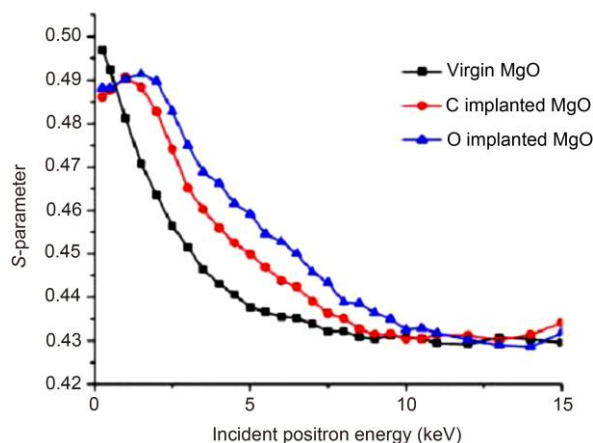


图6 (网络版彩图)氧化镁单晶S参数随正电子入射深度变化

Figure 6 (Color online) S-energy profiles of MgO crystal implanted with different types of ions.

配对的 2p 电子. 此外杂质 C 离子周围也存在镁空位使其处于与阴离子相毗邻的状态, 相应阴离子之间未配对电子自旋极化并发生局域电子交换作用, 形成磁矩.

4 新型自然极性复合陶瓷的微结构变化和宏观压电性

非铁电压电陶瓷材料由于不存在居里温度, 因此在高温应用中得到了广泛的关注^[21,22]. ST-BT ($\text{SrTiO}_3\text{-Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) 复合陶瓷是一种采用普通烧结工艺制备的新的非铁电压电陶瓷, 其缺陷特性、电子结构、晶粒尺寸等都是影响陶瓷性能的主要因素. 图 7^[23] 为 ST-BT 复合陶瓷样品在不同烧结温度 (860–980 °C) 下的正电子湮没第二寿命及强度, 烧结温度在 860–940 °C 之间变化时, 存在极多的单空位型缺陷, 晶格失配情况严重. 烧结温度提高到 940 °C, 大量的负电缺陷与阳离子或正电缺陷发生缔合反应, 形成复合缺陷. 烧结温度超过 960 °C 时, 空位缺陷发生团聚并形成大的空位团或微孔洞, 从而具有较长的湮没寿命.

图 8 给出了不同烧结温度下 ST-BT 复合陶瓷的压电系数 d_{33} 及第二寿命强度随烧结温度的变化. 可以看到正电子湮没第二寿命强度值与压电常数随烧结温度的变化趋势符合的很好. 当样品中单空位缺陷占主要地位且缺陷浓度较大时, 它对应的压电性能较强, 而单空位缔合成为双空位之后, 缺陷浓度降

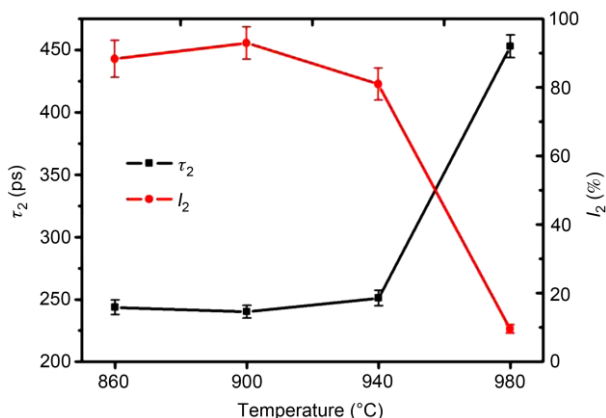


图 7 (网络版彩图)ST-BT 复合陶瓷第二寿命及强度随烧结温度的变化

Figure 7 (Color online) Curves of positron annihilation lifetime parameters of ST-BT vary along with sintering temperatures.

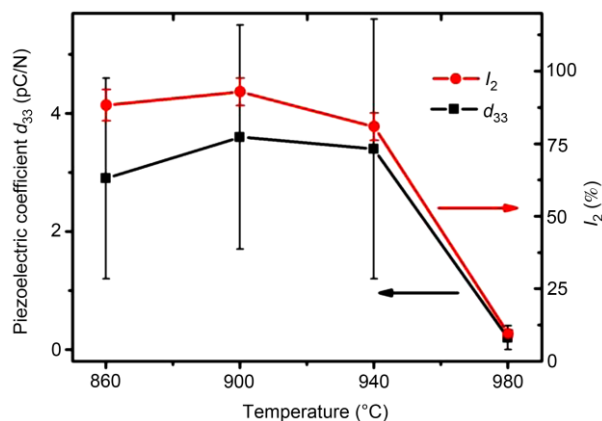


图 8 (网络版彩图)ST-BT 复合陶瓷压电系数及第二寿命强度随烧结温度的变化

Figure 8 (Color online) Curves of piezoelectric coefficients and the second positron lifetime of ST-BT vary along with sintering temperatures.

低, 压电性能变差. 最后随温度升至 980 °C, 单空位型缺陷复合聚集成微孔洞等大尺寸缺陷使得样品的压电性逐渐消失. 实验分析表明, 具有高浓度单空位型缺陷的 ST-BT 陶瓷样品中包含大量的晶格失配, 这是导致材料压电效应增强的主要原因.

5 结论

本文主要以正电子湮灭谱学技术对几种不同类型的功能材料进行了微结构表征表明:

(1) 多孔有序阳极氧化铝模板的形成机理是溶解模型和机械应力模型共同作用的结果, 制备过程中阻挡层下面存在一个负氧的缺陷层和环境, 使氧化铝模板中存在大量的氧空位型缺陷, 表明氧化铝模板在 440 nm 附近的强发光带与氧空位相关;

(2) 在具有超高强力学功能的碳纳米管中, 正电子具有单一寿命值, 当碳纳米管直径较小时, 主要在间隙位置发生湮灭, 寿命值随直径增加迅速增加, 直径较大时, 主要在碳纳米管内部空间湮灭, 寿命值随直径增加缓慢, 与 2s 电子相比, 正电子更倾向与 2p 电子发生湮灭;

(3) 离子注入氧化镁单晶的铁磁性源于离子注入引起的缺陷种类和电子结构的性质, 氧离子注入铁磁性主要来源于氧未配对的 2p 电子, 碳离子注入铁磁性主要来源于电子自旋极化和局域电子交换作用;

(4) ST-BT 陶瓷中包含大量的晶格失配是导致

材料压电性增强的主要原因。本文从研究材料的微结构出发,研究了几种功能材料的光学、力学、铁磁性和压电性能与材料微结构的关系,表明正电子谱学技术在材料微结构表征上具有自己独有的特点和优越性,在指导材料的制备过程、揭示化学形成原理、研究特殊物性与微结构关联等方面具有独到之处,

是其他研究手段不可取代的,是研究物质微观结构的有力工具。

正因为正电子湮没技术的发展及本身的特性,使得正电子湮没技术研究越来越深入和广泛。近年来,正电子湮没技术正向多平台、多领域、数字化的方向发展。

参考文献

- Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of anodic alumina. *Science*, 1995, 268(5216): 1466–1468
- Martin C R. Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach. *Science*, 1994, 263(23): 1961–1966
- Liu C H, Zapfen A J, Yao Y. High-density ordered ultraviolet light-emitting ZnO nanowire arrays. *Adv Mater*, 2002, 14(1): 44–47
- Jin C G, Zhang G Q, Qian T, et al. Large-area SbTe nanowire arrays. *J Phys Chem B*, 2005, 109(4): 1430–1432
- Fei G T, Wang X W, Xu X J, et al. Structural control and magnetic properties of electrodeposited Co nanowires. *J Cryst Growth*, 2007, 300(2): 421–425
- Wang X W, Fei G T, Zheng K, et al. Size-dependent melting behavior of Zn nanowire arrays. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(17): 173114
- O'Sullivan J P, Wood G C. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminum. *Proc R Soc London Ser A Math Phys Sci*, 1970, 317: 511–543
- Xu Y, Thompson G E, Wood G C. Mechanism of anodic film growth on aluminum. *Trans Inst Metal Finishing*, 1985, 63: 98–103
- Jessensky O, Müller F, Goesele. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(10): 1173–1175
- Huang G S, Wu X L, Mei Y F. Strong blue emission from anodic alumina membrane with ordered nanopore array. *J Appl Phys*, 2003, 93(1): 582–585
- Ma X K, Chen H, He Y J. Positron annihilation in carbon nanotube powders. *Acta Phys Sin*, 1999, 8(10): 783–786
- Ito Y, Suzuki T. Positron annihilation in C₆₀ and C₇₀ fullerenes and other carbon phases. *Phys Rev B*, 1999, 60(23): 15636–15638
- Murakami H, Sano M. Positron annihilation in alkali metal-doped multiwall carbon nanotubes. *J Phys Soc Jpn*, 2002, 71(1): 125–126
- Luu A T, Kajcsos Z, Thanh N D, et al. Multi-wall carbon nanotubes investigated by positron annihilation techniques and microscopies for further production handling. *Phys Status Solid C*, 2009, 6(11): 2578–2581
- Guo W F, Chen X L, Du H J, et al. Positron annihilation in carbon nanotubes. *Mater Sci Forum*, 2009, 607: 198–200
- Chen X L, Xi C Y, Ye B J, et al. Analysis of positron annihilation lifetime in single-walled carbon nanotube bundles. *Acta Phys Sin*, 2007, 56(11): 6695–6700
- Chen X L, Kong W, Weng H M, et al. Analysis of positron annihilation in carbon allotropes. *Acta Phys Sin*, 2008, 57(5): 3271–3275
- Araujo C M, Kapilashrami M, Jun X, et al. Room temperature ferromagnetism in pristine MgO thin films. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 232505
- Kumar N, Sanyal D, Sundaresan A. Defect induced ferromagnetism in MgO nanoparticles studied by optical and positron annihilation spectroscopy. *Chem Phys Lett*, 2009, 477: 360–364
- Gao F, Hu J F, Yang C L, et al. First-principles study of magnetism driven by intrinsic defects in MgO. *Solid State Commun*, 2009, 149: 855–858
- Zhao M L, Wang L H, Wang C L, et al. Interface-induced piezoelectricity in an unpoled Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-based composite ceramic. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 022904
- Tararam R, Bdikin L K, Panwar N, et al. Nanoscale electromechanical properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *J Appl Phys*, 2011, 110: 052019
- Zhang L J, Wang T, Wang L H, et al. Structural defects and non-ferroelectric piezoelectricity in an unpoled SrTiO₃-Bi₁₂TiO₂₀ (ST-BT) composite ceramics. *Scripta Mater*, 2012, 67: 61–64

Microstructure of functional materials probed by positron annihilation spectroscopy

ZHANG LiHong, CHENG Bin, ZhANG Jie, ZHANG LiJuan, GUO WeiFeng,
LIU JianDang, ZHANG LiNan & YE BangJiao*

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

Functional materials which have excellent performances in electrics, magnetics, optics, calorifics, acoustics, mechanics, chemistry and biomedicine are widely used in the various high-tech field. Positron annihilation spectroscopy, including positron annihilation lifetime spectroscopy, Doppler broadening spectroscopy and slow positron beam technique, which is especially sensitive to detect various defects, vacancies and microvoids, is a very effectual method to probe the microstructure of materials. Defects distribution information from the surface to the inner and microstructure variation due to external physical and chemical condition gradual change can be obtained by refined analysis of positron annihilation parameters. Microstructure of Several types of functional materials was studied by positron annihilation spectroscopy. It's proved that positron annihilation spectroscopy is a unique technique to study the microstructure of materials.

positron annihilation spectroscopy, functional material, microstructure, defect

PACS: 78.70.Bj, 82.45.Cc, 81.07.De, 75.50.Dd, 77.84.Dy

doi: 10.1360/132012-640