

重离子在束穆斯堡尔谱学

夏元复 熊宏齐

侯明东

(南京大学物理系) (中国科学院近代物理研究所)

摘要: 八十年代后期在西德 UNILAC 和 VICKSI 重离子加速器上相继建立了在束穆斯堡尔装置, 进行库仑激发反冲注入穆斯堡尔谱学研究。本文评述这一新领域和在应用方面所取得的引人注目的成果。

一、引言

离子注入首先是在 1960 年前后作为半导体材料的掺杂技术发展起来的, 七十年代发展成为材料改性的重要手段。在离子注入材料的微观结构研究方法中, 穆斯堡尔谱学是很重要的, 它的特殊价值在于穆斯堡尔核是一个特别灵敏的微探针。通常, 它可以揭示各种不同的杂质位置; 可以区分各种不同的缺陷簇(defect clusters), 可以由无反冲分数得到缺陷簇的性质; 可以由内转换电子获得不同表层的信息; 可以通过源实验得到很低剂量($\sim 10^{12}/\text{cm}^2$)注入时的微结构变化。

随着重离子加速器技术的提高, 已经能够提供足够强的重离子束流, 人们能够有效地实现库仑激发核反冲注入的在束穆斯堡尔谱学。已经建成的两个装置, 一个建在柏林 HMI(Hahn-Meitner Institut)的 VICKSI 加速器上, 另一个建在德国达姆斯达特 GSI(Gesellschaft für Schwerionenforschung)的 UNILAC 加速器上。由于这些加速器都比串列加速器能提供更高原子序数的束流和更强的束流强度, 所得穆斯堡尔源强也更高。另一个特点是, 由于束流的脉冲化, 在束穆斯堡尔谱学实验都是以时间微分的方式实现的。但是目前, 都还仅限于 Fe-57 穆斯堡尔谱学。

在束穆斯堡尔谱学的主要长处是可以研究注入后的动力学效应。通过穆斯堡尔谱参数, 原则上可以观察到原子受激状态下的电荷弛豫、自旋弛豫、磁弛豫、缺陷复合和扩散等等, 只要这些过程的特征时间常数可以与穆斯堡尔激发态寿命(对 ^{57}Fe , 为 140ns)相比。通过穆斯堡尔参数随温度的变化及随时间的变化可以探索这些弛豫效应的性质。在束穆斯堡尔谱学有几个显著的特点: 一是可以以极低的浓度($< 1 \text{ at.ppm}$)进行铁原子的深度注入($\sim 10\mu\text{m}$); 二是在可溶度上没有限制; 三是在注入后, 可以在约 10^{-7}s 的时间窗里观察穆斯堡尔效应。这意味着离子注入后原子快速扩散的最初几步物理过程均可以被注意到。

二、实验装置

在 UNILAC 加速器上的穆斯堡尔装置见图 1⁽¹⁾, 而在 VICKSI 加速器上的装置见图 2⁽²⁾。

在 UNILAC 加速器上, 他们曾用 ^{57}Fe 重离子束(3.6MeV/u, 束流宽度 1-2ns, 脉冲间隔 333ns, 束流强度 $2 \times 10^{11}/\text{s}$) 在 Ta 箔(厚度 $5\text{mg}/\text{cm}^2$) 上散射, 受激原子核被注入样品, 样品离开束流轴线并与其成 30° 角。散射离子动能约为 100MeV, 射程约几个微米。选择束流能量接近于库仑能量, 因为能量太

高，来自核反应的本底会大大增加，从而显著降低信噪比。用真空室外的平行板雪崩计数器(PPAC)探测 14.4keV 的 γ 量子，这个计数器装在穆斯堡尔振动装置上。PPAC 的一个电极用不锈钢制成(62 at%Fe, 其中 95%增

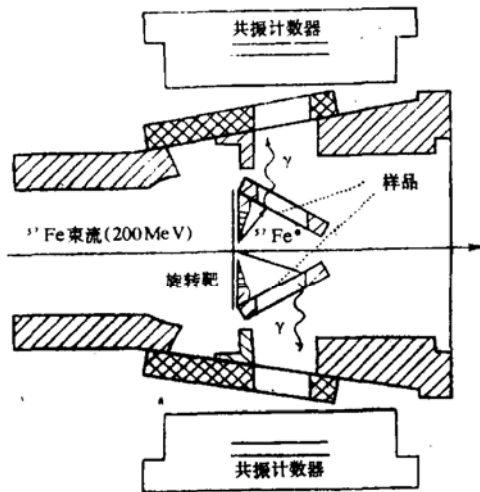


图1 在 UNILAC 加速器上的
在束穆斯堡尔装置

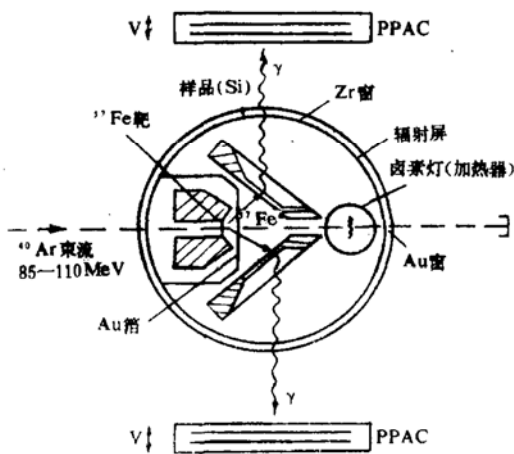


图2 在 VICKSI 加速器上的
在束穆斯堡尔装置

丰 ^{57}Fe)。吸收 γ 量子后在退激过程中产生内转换电子，效率约为 90%，这些内转换电子从阴极表面发出后即被这个共振探测器探测到。

由于难以通过库仑激发直接达到 ^{57}Fe 的 14.4keV 穆斯堡尔激发态，所以通常是激发到 136keV、366keV 和 706keV 的激发态，然后通过 E2 跃迁约有 90% 几率衰变到这个穆斯堡

尔激发态。

由于 ^{57}Fe 离子源的价格太高(以每天 2 克计，每天约 10 万元人民币)，因而，以后的实验是用 ^{132}Xe 束，采用 ^{57}Fe 靶并在一侧涂银。总之，束流或靶两者之一含穆斯堡尔核素即可。

在 VICKSI 加速器上的实验用的是 ^{40}Ar 束轰击 $^{57}\text{Fe}/\text{Ag}$ 靶。 ^{40}Ar 脉冲能量 130MeV，脉冲宽度约 1ns，重复频率约 10MHz， $^{57}\text{Fe}/\text{Ag}$ 靶厚 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ ，用 90% 增丰 ^{57}Fe 。靶中打出的受激的 ^{57}Fe 核的 90% 以上处于与束流方向成 15° 至 75° 的锥体内。因而样品制成约 $10\mu\text{m}$ 厚的箔(称为 Catcher foil)复盖在束流轴线两侧此角度范围内，并用液氮冷却。用两个含不锈钢箔吸收体(53% 增丰 ^{57}Fe)的 PPAC 探测器来探测穆斯堡尔 γ 辐射。

这两个装置所用重离子束束斑直径均在 1—2mm，注入离子的能量都在 10^8eV 量级，因而注入深度在 $10\mu\text{m}$ 量级。它们都采用紧凑的结构，以确保在收集受激原子核方面以及在收集离开样品的 γ 射线方面均有足够大的立体角。样品支架在结构上尽可能避免离子注入到支架上。在收集离开样品的 γ 辐射时注意准直，以压低其他来源的本底。减少本底的另一措施是，在探测器上加屏蔽以去掉直接来自靶的辐射。样品的典型尺寸为数平方厘米，在采用 $^{57}\text{Fe}/\text{Ag}$ 靶的情形下，能够收集到(50—70)% 的离开靶的受激原子核。

当进行时间积分测量时，每个谱的数据获取典型时间为几个小时。而当进行时间微分测量时，为了达到足够好的统计，可以长达 10~20h。

表 1 给出这两台装置的束流和靶参数。

最后介绍一下时间上的配合。共振计数器记录到的每个事件将被馈送到一个时间-数字转换线路(TDC)中作为起始信号，而 TDC 线路又是由周期性的束流脉冲来终止。通过这种起始-终止关系，使得系统的死时间最小。可以得到 5ns 的时间分辨率。连通一个 16K 缓冲单元的(或自行产生的)TDC 的四个

最高位的存储单元,并由穆斯堡尔电磁驱动装置中的函数发生器以多定标方式驱动。因此,可以得到由16个时间窗乘以1024个速

度道组成的 16×1024 矩阵。同理,也可以得到诸如 32×512 这样的组合。这个缓冲器是微机的一个外存储器,用作测量监控器。

表1 束流参数和靶参数

束			流		靶	
加速器	束流种类	束流脉冲间隔 ΔT (ns)	束流能量 E (MeV/u)	束流脉冲频率 (10^{11} p/s)	材料	厚度 (mg/cm^2)
UNILAC	^{57}Fe	333	3.6	1.5	Ta	5
UNILAC	^{132}Xe	333	3.2	1.5	$^{57}\text{Fe}/\text{Ag}$	2-4/0.3
VICKSI	^{40}Ar	360-400	2.1-2.75	2	$^{57}\text{Fe}/\text{Ag}$	3/0.4

三、时间微分穆斯堡尔谱

γ 量子穿过以速度 v 运动着的介电常数为 $\epsilon(\omega)$ 的吸收体时的传播,可以用衰减的电磁波 $a_i(\omega, v, x)$ 来描述^[3],其中, x 是在吸收体介质中的深度。

$$a_i(\omega, v, x) \propto \frac{1}{\omega_0 - \omega + i\frac{\Gamma}{2}} \exp \left[-\frac{ix}{(\omega_1 - \omega) + v + i\frac{\Gamma}{2}} \right] \quad (1)$$

Γ 是衰变常数, ω_0 和 ω_1 分别是在源和吸收体中的共振频率。

它的散射振幅正比于在深度 x 处的吸收振幅,即:

$$a_s(\omega, v, x) \propto \frac{d}{dx} a_i(\omega, v, x) \quad (2)$$

经 $a_s(\omega, v, x)$ 的反傅里叶变换,得到在时间域中的振幅 $a_s(t, v, x)$,而在深度 x 处产生内转换电子的强度正比于 $|a_s(t, v, x)|^2$ 。由此可以确定在散射几何布置下的穆斯堡尔谱与时间的关系^[2, 4, 5]。

文献[2]的作者只考虑吸收体中的短射程(射程在 10^3nm 量级以内)的内转换电子,从而得到较为简单的关系便于拟合数据,以能用来分析时间微分穆斯堡尔谱。这意味着,只考虑在吸收体近表面附近的共振吸收及相关的内转换电子输运过程。因此,只要平均电子射程远小于 γ 量子的吸收长度,吸收振幅 $a_s(\omega, v, x)$ 就可以

按深度 x 展开。事实上,在深度 x 处产生的内转换电子数随 x 的增加呈指数下降。远离表面处产生的内转换电子仅有很小的几率能达到表面,随后被探测。共振探测器中探测到的电子强度 $I(t, v)$ 就可以通过计算不同的内转换电子和俄歇电子在深度 x 处的贡献的总和并考虑透射函数 $T_i(x)$ 而得^[2]:

$$I(t, v) \propto e^{-t} \left[\alpha^{-2} (1 - \cos \alpha t) (1 - \langle x \rangle t) + \alpha^{-4} \langle x^2 \rangle (1 - \cos \alpha t + \frac{\alpha}{2} t^2 - \alpha t \sin \alpha t) \right] \quad (3)$$

式中 $\alpha = \delta - v$, δ 是同质异能移, v 是速度,三者均以自然宽度为单位。时间 t 以寿命为单位。深度 x 以 $[4 / (\sigma_0 N f \Gamma)]$ 为单位。 σ_0 为共振截面, N 为单位体积中 ^{57}Fe 原子核的数目。 f 为吸收体的无反冲分数。而,

$$\langle x^n \rangle = \frac{\sum P_i \int x^n T_i(x) dx}{\sum P_i \int T_i(x) dx} \quad (4)$$

P_i 是通过共振跃迁而产生一个第 i 种内转换电子(例如,一个K, L, M...内转换电子)的几率。而透射系数 $T_i(x)$ 表示在深度 x 处产生的这个电子能达到吸收体表面的几率。

为了反映在实验测量时确定的时间窗, $I(t, v)$ 必须对时间积分,从而得到时间积分谱 $I(v)$ 。

在共振时($\alpha = 0$),作为(3)式的一个特例,可以得到:

$$I(t, \alpha = 0) \propto e^{-t} \left[t^2 - \langle x \rangle t^3 + \frac{1}{4} \langle x^2 \rangle t^4 \right] \quad (5)$$

对于薄吸收体, $\langle x \rangle = 0$, $\langle x^2 \rangle = 0$,从而

得到上式结果为 $t^2 e^{-t}$ 。在薄吸收体近似下，当 $\alpha t = 2\pi, 4\pi, \dots$ ， $I(t, \nu)$ 将达到最小，这就是所谓“时间过滤”(time filtering) 实验⁽⁴⁾。

四、一个应用实例——在原子尺度上观察硅中铁的扩散

由于 3d 过渡金属在硅中的溶解度特别低，例如当温度高达 1200K，溶解度尚仅 $10^{14} / \text{cm}^2$ ，因此，对硅中铁的行为的研究就难以进行。但是，这个问题无论是在实验上还是在理论上都是重要的。铁杂质在硅单晶中总是存在着的，即使是刚生长成的单晶硅中也存在，但是这种存在将极显著地影响材料的性能，例如微量 ($\sim 10^{15} / \text{cm}^3$) 的铁污染就能使太阳能电池的效率减小 50%。已有的工作已经表明，铁主要间隙地溶于硅中。虽然已有大量工作集中在这个老课题上，但是，在原子尺度上观察到硅中间隙铁的扩散尚属首次，这种观察是借助于在束穆斯堡尔谱学实验实现的⁽⁶⁾。

在实验中，将经库仑激发的 ^{57}Fe 原子核注入高纯 n 型硅，在 300K 至 850K 温度范围内测得连续变化的穆斯堡尔谱(见图 3)。在 300K 以下直至 20K 也得到了谱线，

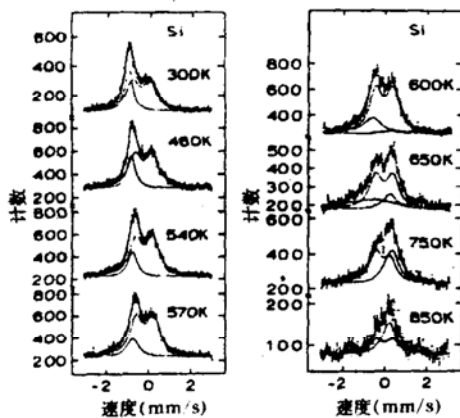


图 3 低浓度 ($10^{15} / \text{cm}^3$) 铁注入 Si 后在 300K 至 850K 范围内所得穆斯堡尔谱

但谱形状变化较小。

300K 以上的高温谱线随温度的变化是显著的。直到 570K 谱线都可以拟合成一条单线 SL(I) 和一组对称的双线 DL。在 300K 时的穆斯堡尔参数为：

$$\begin{aligned} SL(I): \quad & \delta = 0.84 \pm 0.01 \text{ mm/s}, \\ & \Gamma = 0.48 \pm 0.01 \text{ mm/s}, \\ DL: \quad & \Delta E_Q = 0.83 \pm 0.01 \text{ mm/s}, \\ & \delta = 0.23 \pm 0.01 \text{ mm/s}, \\ & \Gamma = 0.74 \pm 0.02 \text{ mm/s}. \end{aligned}$$

其中化学位移 δ 均相对于 $\alpha\text{-Fe}$ 而言。

温度上升，SL(I) 单线的宽度增加。当 650K 时，整个谱图的不对称情况颠倒了过来，第二条单线 SL(II) 所占百分比开始显得重要。当 750K 时 SL(I) 消失，而在 850K 时 SL(II) 成为主要成分。其中化学位移随温度的变化均可认定为来自二次多普勒能移，而双线 DL 的四极分裂和线宽均不随温度变化。鉴于上述，最重要的是 SL(I) 单线的线宽随温度的变化表明来自扩散过程。根据穆斯堡尔效应理论，穆斯堡尔谱线的增宽 $\Delta\Gamma$ 是与扩散系数相对应的。假设扩散是由于热激发引起的连续迁移，从一个间隙位置到另一个间隙位置，而且后一次迁移与前一次迁移互不相关，是一种随机游动，那么多晶样品的谱线加宽 $\Delta\Gamma$ 为：

$$\Delta\Gamma = \frac{12\hbar D}{\langle l^2 \rangle} \quad (6)$$

式中 $\langle l^2 \rangle$ 是一次扩散引起的迁移路程的均方值， D 为扩散系数，它与热激发能量 E_a 的关系为：

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{E_a}{k_B T} \right] \quad (7)$$

因而由单线 SL(I) 的线宽的变化可以得出 Fe 的扩散系数 D 随温度的变化(见图 4)。在计算中使用 $l = 2.35 \text{ \AA}$ ，它是硅晶格中两个四面体间隙位置的间距。所得扩散系数很好符合(7)式这样的 Arrhenius 关系。

由实验事实，我们还可以得出如下结

论:

(1) 单线 SL(I) 代表着在间隙位置上的铁原子, 没有观察到四极分裂但谱线线宽比自然线宽大 50%, 以上结果与一般认为铁布居于四面体间隙位置的看法是符合的。而由谱线可见, SL(I) 占总共振面积的约 30%。如果忽略无反冲分数上的不大差别, 可以认为约 30% 的铁原子是注入在间隙位置上的。

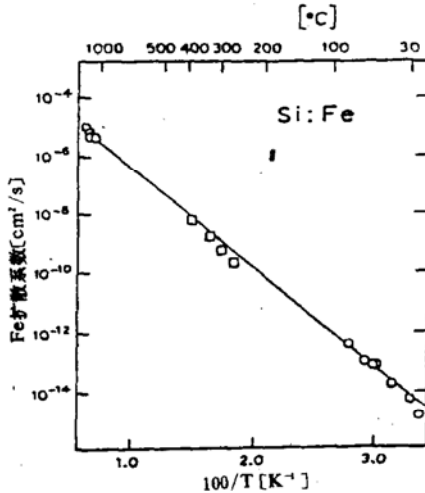


图 4 由单线 SL(I) 的线宽得到铁在硅单晶中的扩散系数。数据□来自文献[6], 数据○来自[7]

(2) 在 600K 以下, 双线 DL 占总共振面积的约 70%, 而单线 SL(II) 不明显可见。而在 600K 至 650K 时, DL+SL(II) 共占约 70%。

随温度升高, SL(II) 所占面积越来越大。如果假定 DL 代表亚稳态, 它衰变到基态 SL(II), 那么在这弛豫过程中激态寿命的倒数 τ^{-1} 满足指数规律 $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-E_a / k_B T)$ 。这个模型与实验结果符合得相当好, 并得到 $E_a = 0.47 \pm 0.07 \text{ eV}$, 而 $\tau_0 = F \begin{pmatrix} +9 \\ -4 \end{pmatrix} \times 10^{-11} \text{ s}$ 。

五、结 论

虽然六十年代末已经提出了利用串列

加速器的库仑激发反冲注入穆斯堡尔效应法, 但通过重离子在散射中的动量转移, 仅能把散射的原子核注入到所研究的样品中。利用脉冲化的束流, 可以利用时间微分的穆斯堡尔谱学实验来研究注入“瞬间”发生的动力学效应。这些思想随着重离子加速器技术的提高才能得以实现。在 VICKSI 和 UNILAC 重离子加速器上已经实现的重离子在束穆斯堡尔实验装置, 有希望不久也能在我国 HIRFL 重离子加速器上得以建立。

这个新方法对于研究离子注入过程有着重要的意义^[8]。目前可以用这种方法研究在各种基质中注入间隙铁原子, 并在注入过程后立即观察间隙原子的动力学情况, 得到其它方法所不能得到的信息。

参考文献

- [1] M. Menningen, et al., Europhys. Lett. 3, 927 (1987)
- [2] S. Laubach, et al., Z. Physik(B), 75, 173(1989)
- [3] F.J. Lynch, et al., Phys. Rev. 120, 513(1960)
- [4] E. I. Vapirew, et al., Nucl. Instr. Meth. 219, 376 (1984)
- [5] D.L. Batabanski, et al., Nucl. Instr. Meth.(B)16, 100(1986)
- [6] P. Schwalbach, et al., Phys. Rev. Lett. 64, 1274 (1990)
- [7] E.R. Weber, Appl. Phys.(A)30, 1(1983)
- [8] S. Laubach, et al., Hyperfine Interactions 53, 75(1990)