

## 非晶合金正电子湮没寿命谱 参数微小变化的精确测定

熊良钺

(中国科学院金属研究所)

### 摘 要

本文以测定非晶态材料退火后正电子寿命的变化为例,描述精确测定正电子湮没寿命谱参数微小变化的方法。通过模拟计算所得理想差分分布与测量的差分分布相比较,肯定金属玻璃  $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{Si}_4\text{B}_{11}$  在  $200^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$  和  $375^\circ\text{C}$  退火两小时,正电子平均寿命相对于原始态分别降低了  $0\text{ps}$ 、 $4.0\text{ps}$  和  $4.3\text{ps}$ 。

### 一、引 言

在正电子湮没技术最常用的实验方法中,寿命测量直接联系到正电子湮没处的电子密度,能够提供较多的有关材料的微观缺陷的信息,已成为实验固体物理学的一种重要方法<sup>[1,2]</sup>。

通常认为凝聚态物质中的正电子寿命谱是由几个指数衰减的分量之和组成。一般是在测量得到实验的寿命谱后,参照用一个  $\text{Co}^{60}$  源测得的瞬时峰作为仪器分辨函数,将实验数据去卷积从而分解出谱的分量。现在有许多计算机程序<sup>[3,4]</sup>基于这种方法。但在这种方法中,由于分辨函数不能完全确定和由于正电子在样品外湮没(包括正电子在源,薄膜材料和源与样品界面等处的湮没)引进附加的分量会造成较大的系统误差。当研究湮没寿命变化很小的样品体系时,这种系统误差产生很大的干扰。因此 Aldi 等<sup>[5]</sup>发展了一种“差分方法”即将一个样品的寿命谱假定为标准谱,将另一个有微小变化的谱作为微扰谱,直接比较这两个谱得到一个差分分布。这种相对比较方式消除了一部分系统误差,用更高的精度来估计正电子平均寿命之差。但是,按这种方法确定差分分布的过零点  $Z$  时也往往出现较大的误差,影响判定变化了的湮没特征。

本文介绍作者在测定非晶态样品正电子寿命的微小变化时所采用的方法。为了确定变化了的湮没特征,这里作了在相同条件下的模拟计算。比较计算得的差分分布与实验测量得的差分分布,从而直接证实了金属玻璃  $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{Si}_4\text{B}_{11}$  在  $T \geq 300^\circ\text{C}$  退火时寿命稍有降低。

## 二、实验与结果

非晶态样品是由意大利杜林大学提供的,成分为  $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{Si}_1\text{B}_{14}$ ,将  $\text{Na}^{22}$  源直接滴在样品表面,共制备了四个源——样品夹心面包结构的试样:试样  $A$  为原始非晶态;试样  $B$  经在  $200^\circ\text{C}$  下真空退火二小时;试样  $C$  经在  $300^\circ\text{C}$  下真空退火二小时;试样  $D$  经在  $375^\circ\text{C}$  下真空退火二小时。

试验分为下列几步进行:

### 1. 测 $B$ 、 $C$ 、 $D$ 谱对 $A$ 谱的矩心位移 $\delta$

以测  $B$  谱对  $A$  谱的矩心位移为例,其方法是对试样  $A$  和试样  $B$  每  $10^3$  秒交替测量一次寿命谱,其符合计数率近似为 10 个/秒。将测量结果记录在计算机纸带中,以  $AB$ ;  $BA$ ;  $AB$ ;  $\dots$  的次序重复测量  $N$  次。对每一次循环计算出它们矩心之差,即  $B$  谱对  $A$  谱的矩心位移  $\delta_{BA}$ 。

$$\delta_{BA} = \langle t \rangle_B - \langle t \rangle_A \quad (1)$$

这里  $\langle t \rangle_A$  和  $\langle t \rangle_B$  分别是  $A$  谱和  $B$  谱的矩心。按照 Bay 的理论<sup>[6]</sup>,正电子的平均寿命  $\tau$  可用下列关系得到:

$$\tau = \langle t \rangle - T_0 \quad (2)$$

这里  $T_0$  是零时间,即瞬时峰曲线的矩心。所以试样  $B$  与试样  $A$  的正电子平均寿命之差

$$(\Delta\tau)_{BA} = \delta_{BA} - \Delta T_0 \quad (3)$$

这里  $\Delta T_0$  是瞬时峰矩心的晃动。一般通过增加循环测量次数,可以容易地把  $\Delta T_0$  的平均值  $\overline{(\Delta T_0)}$  降低到 1ps 以下,从而忽略掉,于是(3)变成:

$$\overline{(\Delta\tau)_{BA}} \approx \delta_{BA} \quad (3')$$

这里  $\delta_{BA}$  是(3)式中  $\delta_{BA}$  多次循环测量的平均值,且  $\overline{(\Delta\tau)_{BA}}$  即是我们希望的  $(\Delta\tau)_{BA}$ ,故  $(\Delta\tau)_{BA} = \delta_{BA}$ 。实验测得的各  $\delta$  列在表一中。

### 2. 由测量的部分谱得到总谱

为了排除由仪器漂移所造成的影响,对试样  $A$  连续作  $N$  次测量(这里我们测量了约 130 个谱,即  $N = 130$ ,其中的每个谱,我们叫做  $A$  的一个部分谱),每次  $10^3$  秒。对试样  $A$  的这  $N$  个部分谱都用数值内插法程序沿时间轴移动,使得所有的  $A$  的部分谱的矩心都移到它们的平均矩心  $\langle t \rangle_A$  上。然后对所有的  $A$  的部分谱一道接一道地求和,得到一个  $A$  的总谱  $f_A(t)$ 。为了降低统计误差,这个总谱的面积应大于  $10^6$  个计数。

同样将所有  $B$  的部分谱移到  $B$  谱的平均矩心  $\langle t \rangle_B$  上,求和得到  $B$  的总谱  $f_B(t)$ 。对  $C$ 、 $D$  亦作同样测量与求和,分别也得到它们的总谱  $f_C(t)$ ,  $f_D(t)$ 。

### 3. 用计算机程序拟合分析总谱

用通常的正电子寿命谱拟合程序<sup>[3]</sup>分析所得到的总谱。对  $\text{Co}^{60}$  所测得的瞬时峰,我们

只当作分子函数取值范围的一个参考,这里采用与文献[7]类似的方法选择分子函数的半高宽 (FWHM), 采用二组分程序拟合, 结果存在着强度为约 1% 的长寿命尾巴 (寿命在 300—400ps 之间), 可以认为这个分量是由于正电子在样品外的空间湮没造成。这样与其它文献一样, 非晶态只有一个单一的寿命。曾将这种总谱的拟合结果与普通测量的拟合结果相比较, 发现所得寿命、强度均相近。但这种由部分谱组合成的总谱的方差  $x^2/n$  较普通谱的好 (更接近 1)。寿命拟合结果列于表 1。

表 1 正电子寿命测量结果

试样	样品条件	$\bar{\delta}$ (ps) (a)	正电子寿命 $\tau$ (ps) (b)	$x^2/n$ (b)	$\Delta\tau$ (ps) (b)	$\delta'$ (ps) (c)
A	原始状态	—	144±0.5	0.98	—	—
B	200°C退火 2 小时	1±1.6	144±0.6	0.71	0±0.8	—
C	300°C退火 2 小时	6±2.1	140±0.5	1.08	4±0.7	4.0
D	375°C退火 2 小时	4±1.6	140±0.5	0.99	4±0.7	4.3

(a) 由直接测量得到的相对于试样 A 的矩心差值的平均值;

(b) 由计算机拟合分析得到的结果;

(c) 模拟计算所采用的寿命差值。

#### 4. 模拟计算与确定差分分布

一般, 一个具有  $i$  个分量的正电子湮没的时间谱为<sup>[8]</sup>

$$S(t) = \sum_i I_i \lambda_i e^{-\lambda_i t} \quad (4)$$

我们所用寿命谱仪的分子函数可用一个单高斯分布来表示。假设这个高斯分布的标准误差为  $\sigma$  ( $\sigma = [2\sqrt{2\ln 2}]^{-1} \text{FWHM}$ )。则试验的寿命谱可表示为:

$$\begin{aligned} F(t) &= 10^6 \cdot \int_0^\infty S(\xi) \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t-\xi}{\sigma}\right)^2\right] d\xi \\ &= 10^6 \cdot \sum_i I_i g(t, \lambda_i) \end{aligned} \quad (5)$$

这里:

$10^6$  表示谱的总面积为  $10^6$  个计数;

$$\begin{aligned} g(t, \lambda_i) &= \frac{\lambda_i}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \exp\left[-\lambda_i \xi - \frac{(t-\xi)^2}{2\sigma^2}\right] d\xi \\ &= \lambda_i \exp\left(\frac{\lambda_i^2 \sigma^2}{2} - \lambda_i t\right) \cdot T\left(\frac{t}{\sigma} - \lambda_i \sigma\right) \end{aligned} \quad (6)$$

且:

$$T(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) d\xi$$

由(5)与(6); 只要给定  $I_i$ ,  $\tau_i$  与分辨函数的 FWHM 即可用计算机计算出一条理想的寿

命谱曲线  $F(t)$ , 这种计算出的曲线与实验测量得到的曲线之间总是有一点差别。一般这种差别反映了引言中所述附加分量及测量仪器等的影响。如果直接比较两个用同一仪器在几乎相同的条件下测量得的实验寿命谱, 则这种影响几乎消去, 因此, 计算的差分布与实验的差分布将会符合得更好。

在本文中, 把差分布定义为

$$H(t) = F_B(t) - F_A(t) \quad (7)$$

这里  $F_{A(B)}(t)$  表示试样  $A$  (或试样  $B$ ) 的寿命分布。当作模拟计算时它可由 (5) 式和 (6) 式得到; 当作测量数据处理时它可由总谱  $f_A(t)$  及  $f_B(t)$  经扣除本底后再面积归一到  $10^6$  得到。但在由方程 (7) 计算差分布  $H(t)$  时,  $F_A(t)$  与  $F_B(t)$  的矩心差  $\delta_{BA}$  最好选在直接测量所得的矩心差 (1 中所述) 的范围内。例如对试样  $B$  和  $A$  由于矩心差  $\delta_{BA}$  在测量误差范围内, 可认为具有相同的寿命值; 试样  $C$  相对于试样  $A$  的矩心差  $\delta_{CA} = -6.0 \pm$

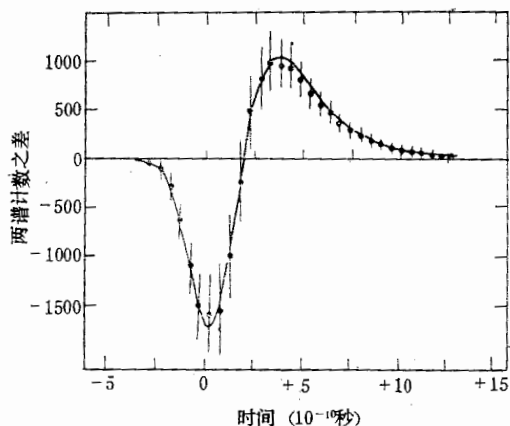


图1  $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$  非晶合金在  $300^\circ C$  退火后正电子寿命的差分布, 其中曲线是由模拟计算得到的。 ( $\Delta\tau = 4.0ps$ )

$2.1ps$  (见表 1), 因此可在  $-3.9ps$  到  $-8.1ps$  内取值。对不同的取值可计算得不同的差分布。但取值不合适时, 实验差分布偏离同样条件下模拟计算得到的差分布。在试样  $C$ 、 $A$  的情况下, 取  $\delta_{CA} = -4.0ps$ , 得到实验差分布与同样条件下模拟计算得到的  $H(t)$  曲线符合得最好, 如图 1 中带误差棒的点所示, 图中曲线为模拟计算得到的  $H(t)$ , 这个矩心差也正是计算机拟合所得的寿命差 (见表 1)。同样对试样  $D$ 、 $A$ , 取  $\delta_{DA} = -4.3ps$ , 如图 2 所示。

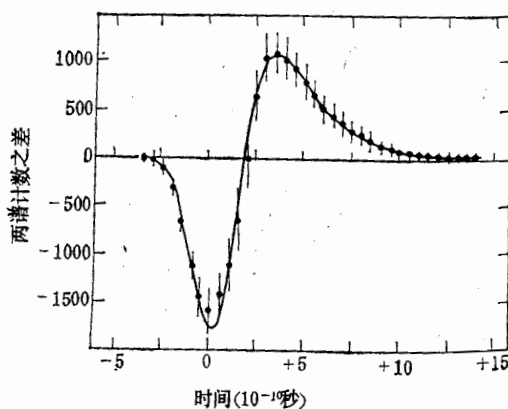


图2  $Fe_{67}Co_{18}B_{14}Si_1$  非晶合金在  $375^\circ C$  退火后正电子寿命的差分布。其中曲线是由模拟计算得到的。 ( $\Delta\tau = 4.3ps$ )

### 三、讨 论

#### 1. 关于零时间 $T_0$ 的问题

虽然在寿命谱的分析中, 一般总是认为零时间点  $T_0$  不变, 而实际上, 由于温度和其他条件的影响,  $T_0$  在测量中不稳定, 亦即仪器漂移。在我们的测量方法中, 由于采用了将部分谱移到同一矩心求和, 使得每  $10^3$  秒的时间内平均的时间零点  $T_0$  都移到了同一位置。这样  $T_0$  的变化范围就限制在  $10^3$  秒的时间内  $T_0$  的变化内, 是很小的。可以认为各个谱都有一个确定的  $T_0$ 。当将  $B$  谱的矩心移到  $\langle t \rangle_B = \langle t \rangle_A + \delta_{BA}$  时, 即将  $B$  谱的  $T_0$  与  $A$  谱的  $T_0$  对齐了。这就是能进行差分分析的基础。

## 2. 确定发生变化的湮没特征

Aldi 等<sup>[1]</sup>曾提出差分分布严格地依赖于发生变化的湮没特征的性质, 为此引入了一个线性参数  $Z$  (定义为差分分布  $H(t)$  与时间轴的交点, 称为过零点), 而且只要确定了分子函数的  $\sigma$ , 由  $Z$  的值 (在时间轴上以  $T_0$  为零点时  $Z$  的位置) 就可以推断出发生变化的湮没参数. 然而, 我们在实验过程中曾作过多种努力, 所得  $Z$  值的误差都很大, 不能用来很好推断发生的变化. 最后是采用了上述模拟计算的方法才直接肯定了发生变化的湮没特征, 而无需首先精确确定  $Z$  的值. 从图 1 与图 2 可以看出模拟计算出的  $H(t)$  曲线与测量得的实验差分分布符合得相当好. 由此我们可以得出结论图 1 与图 2 中的实验差分分布是由于寿命变化造成的, 过零点  $Z$  的值约为 200ps.

原则上说, 由(5)式、(6)式和(7)式对任何复杂谱都能模拟计算出差分分布. 上面只是带一寿命变化的例子, 计算量小; 对复杂谱, 可变化的湮没特征会更多, 计算量会更大.

我们把模拟计算时所采用的平均寿命之差  $\delta$  也列入表 1. 从表 1 中看, 我们得到了三列平均寿命之差. 应该说明由直接测量得到的  $\delta$ , 可以通过增加测量的循环次数, 将误差进一步减小. 这三列数据都说明当退火温度  $T_a \geq 300^\circ\text{C}$  时, 存在着微小的寿命变化. 关于这种变化与结构弛豫之间的关系, 将同磁后效的实验结果联系起来, 另文讨论<sup>[9]</sup>.

## 四、结 论

1. 在上述方法中, 由于标准谱与微扰谱平均寿命之差  $\delta$  是从寿命谱的一级矩之差得到, 且差分分布是根据  $\delta$  将两谱的零时间  $T_0$  对齐后一道接一道相减得到, 因此它不需任何其他假设 (如寿命分量的数目, 分子函数宽度等). 所以它是适于研究两种样品的寿命谱之间的细微差别的直接方法.

2. 通过短时间 ( $10^3$  秒) 测得的部分谱求和得到总谱的方法, 可以较好地克服仪器漂移起到了人工稳谱的作用. 这是运用差分方法的重要保证之一.

3. 用差分分布的模拟计算和实验测量的差分分布相比较, 能较直接地确定发生变化的湮没特征.

4. 用上述方法测定了金属玻璃  $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{Si}_1\text{B}_{14}$  在  $200^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$  和  $375^\circ\text{C}$  退火两小时后正电子平均寿命相对于原始态的分别降低了 0ps, 4.0ps 和 4.3ps, 说明当温度高于  $300^\circ\text{C}$  退火时, 发生了一定的结构弛豫.

本工作是作者在意大利米兰工学院进修期间, 由杜林大学提供材料, 在 A. Dupasquier 教授的指导下作的, 数据处理中参考了 G. Aldi 编的个别程序, 编写中龙期威先生给予了鼓励和有益的讨论, 在此一并致谢.

## 参 考 文 献

- [1] P. Hautajarvi, "Positrons in Solids" (1979).
- [2] 龙期威: 《理论金属物理导论 (2)》(初稿) (1983).
- [3] P. Kierkegaard and M. Eldrup, *Computer Phys. Commum.*, 7(1974), 401.
- [4] P. Kierkegaard and M. Eldrup, *Computer Phys. Commum.*, 23(1981), 307.

- [ 5 ] G. Aldi, A. Dupasquier and C. Regazzoni, *Appl. Phys.*, A30(1983), 51.  
[ 6 ] Z. Bay, *Phys. Rev.*, 77(1950), 419.  
[ 7 ] G. Aldi, A. Dupasquier, U La Malfa, S Re Fiorentin and C Regazzoni, *J. Phys. F: Met. Phys.*, 12(1982), 2185.  
[ 8 ] L. Y. Xiong, *Chinese Phys. Lett.*, V3 N5(1986), 237.  
[ 9 ] P. Allia, F. Vinai, A. Dupasquier, L. Y. Xiong, A. Ferro Milone and G. P. Soardo, *J. Mag. Mag. Mat.*, 49(1985), 189—194.

## THE ACCURATE DETERMINATION OF SMALL VARIATIONS FOR THE PARAMETERS OF POSITRON LIFETIME SPECTRA IN AMORPHOUS ALLOY

XIONG LIANG-YUE (L. Y. XIONG)

(*Institute of Metal Research, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

The method for the accurate determination of the small variation of positron lifetime spectrum parameters is described by the example of determining the positron lifetime variations by means of annealing in amorphous material. The comparison between the differential distributions by simulation calculation and by experimental measurement confirms that the mean positron lifetimes in metallic glass  $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{Si}_1\text{B}_{14}$  after annealing at 200°C, 300°C and 375°C are 0ps, 4.0 ps and 4.3 ps, respectively, shorter than that in the nontreated reference sample.