

# 不同气氛下多孔硅中电子偶素湮没行为研究\*

李卓昕<sup>1)2)</sup> 王丹妮<sup>2)</sup> 王宝义<sup>2)†</sup> 薛德胜<sup>1)</sup> 魏 龙<sup>2)</sup> 秦秀波<sup>2)</sup>

1) (兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

2) (中国科学院高能物理研究所, 核分析技术重点实验室, 北京 100049)

(2009 年 12 月 23 日收到; 2010 年 1 月 27 日收到修改稿)

使用正电子湮没谱学方法, 在不同气氛下对电化学腐蚀法制备的多孔硅中电子偶素的湮没行为进行了系统的研究. 正电子湮没寿命谱测试结果表明, 样品中存在长达 40 ns 的电子偶素湮没成分, 并且进入多孔硅膜层的正电子约有 80% 形成电子偶素, 具有非常高的电子偶素产额; 在氧气气氛下, 由于气体导致 o-Ps 发生自旋转化猝灭是使多孔硅样品中电子偶素寿命缩短的主要原因. 结合正电子寿命-动量关联谱测量结果, 分析了不同气氛下多孔硅样品中电子偶素湮没寿命及动量变化关系, 讨论了多孔硅中电子偶素的湮没机理以及气氛对孔径计算理论模型的影响.

**关键词:** 电子偶素, 正电子湮没谱学方法, 多孔硅

**PACC:** 7870B, 7165, 2990, 8160C

## 1. 引 言

多孔硅是一种可用于吸附剂、催化剂、分子筛和离子交换剂的具有大比表面积的多孔材料, 并具有室温可见发光的特性, 为硅基集成光电子学提供了可能. 正电子谱学对一些多孔材料的研究表明, 硅胶<sup>[1]</sup>、多孔玻璃<sup>[2]</sup>和沸石<sup>[3]</sup>中存在的微孔(孔径小于 2.0 nm)以及介孔(孔径介于 2.0 nm 和 50 nm 之间)孔洞内可形成大量电子偶素, 其湮没寿命长达几十纳秒. 电子偶素在多孔材料中的湮没机理能够反映多孔材料孔洞结构以及孔壁的化学环境<sup>[4]</sup>, 是一种非常有潜力的研究材料微观结构的原子探针.

电子偶素也称正电子素, 是正电子与电子形成的准束缚态, 根据其自旋态可分为正-电子偶素(ortho-Positronium, o-Ps)和仲-电子偶素(para-Positronium, p-Ps). p-Ps 中正电子自旋与电子自旋相反, o-Ps 中两种电子自旋方向相同, 在真空中自湮没寿命分别为 0.125 ns 和 142 ns. 在高分子材料以及多孔材料中, 正电子除直接与电子发生湮没外, 还可以形成电子偶素, 并通过扩散局域于“自由体积”等孔洞中<sup>[5]</sup>. 进入孔洞的电子偶素与孔壁原子

发生碰撞<sup>[6-8]</sup>, 除自湮没外, 还可能通过以下三种相互作用发生猝灭<sup>[5]</sup>: 1) pick-off 湮没. o-Ps 通过碰撞拾取孔壁上一个自旋相反的电子发生湮没. 这种情况下 o-Ps 的湮没率或湮没寿命与孔壁碰撞次数有关, 孔径尺寸越小, 其寿命越短, 湮没的多普勒展宽反应孔壁化学环境. 这是一些聚合物中自由体积研究的基础<sup>[9]</sup>, 也是正电子谱学研究多孔材料微观结构的物理基础. 2) 化学猝灭. 当材料孔洞内存在某些气体或液体分子时, 会使 o-Ps 与之发生反应, 导致湮没的寿命和动量发生变化. 此时电子偶素可作为化学吸附的探针. 3) 自旋转换猝灭. 当存在外加磁场或者孔壁分布有顺磁性介质或缺陷, 例如一些包含不成对电子的缺陷中心, 这些缺陷与电子偶素相互作用, 可使电子偶素发生正-仲转化(o-p 转化). 这种猝灭过程的速度取决于顺磁性分子的数量和其中未配对的电子数目<sup>[10]</sup>.

正电子、电子偶素在多孔材料中的湮没寿命及相对强度通常采用正电子湮没寿命谱(positron annihilation lifetime spectroscopy, PALS)方法进行测量, 进而分析多孔材料的孔洞尺寸及浓度. 近年来发展起来的正电子湮没寿命-动量关联测量系统(positron age-momentum correlation, AMOC), 同时对正电子的湮没寿命和正负电子对的动量(能量)进

\* 国家自然科学基金(批准号:10835006, 10705031, 60606011)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wangboy@ihep.ac.cn

行关联测量,实现了不同正电子湮没态的分离,可得到不同湮没态对应的电子动量分布信息,为深入研究电子偶素在多孔材料中的湮没特征以及多孔材料微观结构等提供了可能. Uedono 等人采用 AMOC 方法根据不同正电子湮没寿命和强度及其对应的动量分布,发现聚苯乙烯材料中 p-Ps 的自湮没以及 o-Ps 的 pick-off 湮没可以得到明确的区分<sup>[11]</sup>. Suzuki 等人用 AMOC 方法和傅里叶变换红外吸收相结合,发现二氧化硅气凝胶在 200 °C 热处理后颗粒内部的湮没元素无明显变化,而颗粒表面的湮没元素则由 C—H 键变为 O—H 键<sup>[12]</sup>. AMOC 手段为研究正电子在材料中的湮没机理,特别是为多孔材料微观结构表征提供了有效方法.

本工作采用 PALS 以及 AMOC 方法,针对电化学腐蚀法制备的多孔硅材料中电子偶素的湮没行为进行研究,通过比较电子偶素在不同气氛下多孔硅样品中的产额和湮没寿命及动量变化关系,系统分析讨论了多孔硅中 o-Ps 的湮没机理以及气氛对孔径计算理论模型的影响.

## 2. 正电子谱学原理及实验

正电子谱学方法通常使用半衰期为 2.6 年的 <sup>22</sup>Na 作为正电子源,其特点是在发射正电子的同时放出一个 1.28 MeV 级联  $\gamma$  光子. PALS 通过测量正电子在材料中湮没所放出的 0.511 MeV  $\gamma$  光子与 1.28 MeV  $\gamma$  光子之间的时间间隔,获得正电子在材料中湮没的寿命谱. 通过数学模型分析寿命谱,可得到正电子在材料中的湮没寿命以及材料内部电子密度分布的信息.

正电子-电子对的质心运动会致湮没辐射能量上的多普勒移动. 正电子湮没多普勒能谱采用较高能量分辨率的固体探测器,探测正电子湮没辐射在 0.511 MeV 附近的多普勒展宽. 多普勒展宽谱峰区或翼区面积与总面积之比(分别定义为  $S$  参数和  $W$  参数)反映了正电子与不同动量或能量电子的湮没信息,从而反映湮没位置处的化学环境.

正电子在材料中的湮没方式可分为自由湮没、被缺陷俘获的局域态湮没、正负电子束缚态即电子偶素的湮没等<sup>[13]</sup>. 每一种湮没方式都携带有它们各自的时间和动量信息,实验观察到的是这些湮没方式信息的叠加:

$$Y(p, t) = \sum_{i=1}^n I_i P_i(p) \frac{1}{\tau_i} \exp(-t/\tau_i), \quad (1)$$

其中,  $n$  为湮没方式的数目,  $I_i$  是第  $i$  种湮没方式的相对强度,  $P_i(p)$  是第  $i$  种湮没方式的归一化动量分布,  $\tau_i$  是第  $i$  种湮没方式的寿命. 常规正电子方法如前所述,只能分别获得  $I_i, \tau_i$  或者  $P_i(p)$  的信息. 正电子寿命-动量关联采用多参数符合测量技术,实现了对正电子湮没寿命和湮没辐射  $\gamma$  的动量分布进行相关性测量,通过寿命选择能谱的方法,能够对每种湮没过程,特别是长寿命湮没事例所对应的电子动量进行表征,可以更为细致地分析各湮没态的类型及其湮没机理. 这些结果对于研究电子偶素在材料中的形成、热化过程以及正电子素化学都十分重要<sup>[14]</sup>.

实验使用直流电化学阳极氧化方法(电解液为 40wt% 的氢氟酸,腐蚀电流为 60 mA/cm<sup>2</sup>,时间为 60 min)在厚约 600  $\mu$ m 的 p 型硅片((1 0 0)晶向, B 掺杂, 5—8  $\Omega$  cm)上腐蚀得到多孔硅样品. 采用较长的腐蚀时间主要为了增加多孔硅膜层的厚度以增加正电子在膜层中的湮没比例,提高测量结果的准确性. 腐蚀后的多孔硅样品用氮气吹干,并在氮气气氛下保存和测试.

样品的 PALS 测量在由 BaF<sub>2</sub> 闪烁晶体探测器及核电子学插件组成的快-慢符合正电子湮没寿命谱仪上进行,谱仪时间分辨率(FWHM)为 190 ps. 两片相同条件下制备的多孔硅样品将 <sup>22</sup>Na 源夹在中间,置于两个探测器轴向中心. 气氛条件下测量时,将样品和 <sup>22</sup>Na 源装在充有不同气氛的橡胶气球中. 实验得到的寿命谱使用软件包 LT9.0<sup>[15]</sup>进行拟合.

AMOC 系统使用两个 BaF<sub>2</sub> 闪烁探测器和一个高纯锗探测器同时对正电子湮没的寿命和辐射  $\gamma$  的动量进行多参数数据采集. 两个 BaF<sub>2</sub> 探测器垂直放置,分别测量起始和终止的  $\gamma$  光子,经快-快符合后,再和与停止道探测器相对的高纯锗探测器探测的湮没  $\gamma$  光子的能量信号进行符合,并作为外触发信号,为多参数数据采集卡(A/D)提供判选信号. 考虑到能谱信号的脉冲堆积效应,系统采用特定的算法对能谱信号进行了数据过滤,以降低测量本底,提高系统的信噪比. 谱仪系统采用 50  $\mu$ Ci(1 Ci = 3.7  $\times 10^{10}$  Bq)放射源时,有效计数率约为 200 cps,时间分辨率为 220 ps. AMOC 实验测量得到的二维谱图,横轴为正电子寿命,纵轴为湮没伽玛光子的能量. 计算不同寿命值区间的  $S$  参数,得到不同寿命区间的  $S$  参数变化,即  $S$ - $t$  曲线.

### 3. 实验结果与讨论

根据多孔硅的形成机理,多孔硅的结构与腐蚀电流、腐蚀酸浓度等制备参数有关<sup>[16]</sup>.用氢氟酸做电解液电化学腐蚀制备得到的多孔硅,其结构可以认为是一种无规孔洞结构:硅单晶被腐蚀成一个个小岛,由硅原子组成的“通道”相互连接,构成硅骨架,骨架间为孔洞.这些孔洞呈无序排列,部分相互贯通,孔径尺寸与单晶硅的掺杂量有关<sup>[17]</sup>,其内壁存在一些悬挂键和硅的氧化物或氢氧化物<sup>[18]</sup>.

用电化学腐蚀法制备的多孔硅,其厚度与腐蚀时间有关,时间越长,腐蚀层越厚.图 1 为腐蚀 60 min 的 p 型多孔硅断面的扫描电镜照片,可以看出膜层的厚度约为 70  $\mu\text{m}$ .

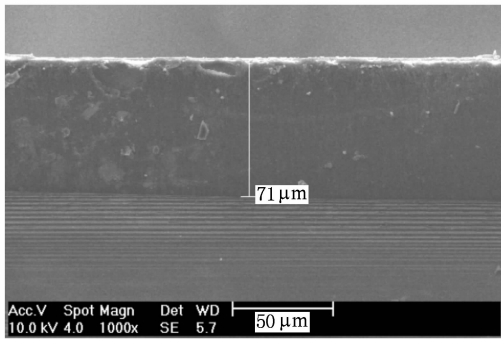


图 1 多孔硅断面的扫描电镜照片

图 2 给出了电化学腐蚀法制备的多孔硅样品以及单晶硅样品在空气下的 PALS 测量结果,拟合后的结果见表 1. 可以看到,单晶硅中正电子湮没寿命谱为单一自由湮没寿命,与报道一致<sup>[19]</sup>.而与单晶

硅的寿命谱相比,多孔硅湮没特征比较复杂,存在三种湮没成分.其中,0.214 ns 的短寿命成分对应正电子在未腐蚀的硅基底、硅骨架中以及 p-Ps 湮没的信息;1.41 ns 寿命成分主要反映了多孔硅层中硅骨架内部的微孔中形成的电子偶素的湮没;相对强度约 11%,寿命值为 32.67 ns 的长寿命成分对应多孔膜层中 o-Ps 的湮没<sup>[20]</sup>.

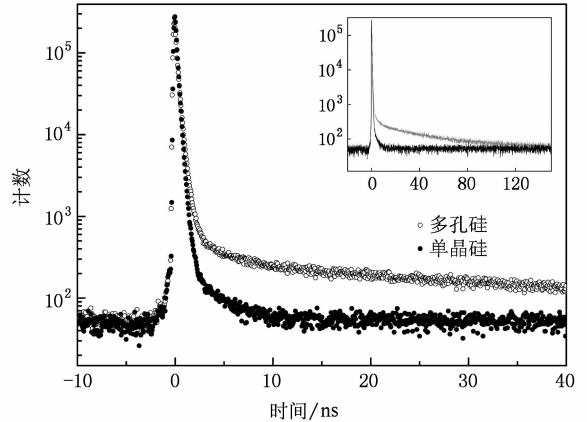


图 2 单晶硅与多孔硅的正电子寿命谱

根据正电子在固体中的注入深度公式和正电子在固体中湮没份额公式<sup>[21]</sup>可以得出,厚度为 70  $\mu\text{m}$  的多孔膜层约有 20% 正电子在其中湮没,即多孔膜层中分布的正电子大约有 60% 形成了电子偶素.考虑仲、正态偶素数量比为 3:1,在多孔硅膜层中形成的偶素总产额约为 80%.以上结果表明,p 型多孔硅材料中有电子偶素存在,并且具有非常高的产额.

表 2 列出了相同条件下制备的多孔硅样品,分别在氧化性和惰性气体气氛下 PALS 测量的解谱结果.

表 1 单晶硅和多孔硅的正电子寿命结果(使用 LT9.0 解谱)

样品	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\tau_3/\text{ns}$	$I_1/\%$	$I_2/\%$	$I_3/\%$
单晶硅	0.210			100		
多孔硅	0.214	1.409	32.67	85.660	3.293	11.048

表 2 不同气氛测量的正电子寿命谱 LT9.0 拟合结果比较

气氛	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\tau_3/\text{ns}$	$I_1/\%$	$I_2/\%$	$I_3/\%$
Ar	0.20285	1.413	43.79	89.046	1.301	9.653
N <sub>2</sub>	0.20095	1.393	43.36	89.833	1.231	8.937
Air	0.21393	1.409	32.67	85.660	3.293	11.048
O <sub>2</sub>	0.19982	1.295	15.58	86.559	2.412	11.030

可以看出,氧气气氛下样品的第三寿命明显减小,即 o-Ps 寿命值的减小. 这与之之前的一些实验结果相同: Mohamed<sup>[22]</sup> 在 A 型沸石 (A-type zeolite) 样品中观察到 o-Ps 的产生, 并且 o-Ps 的寿命值在氧气气氛下有所减小; Itoh 等人<sup>[23]</sup> 也在氧气气氛下的多孔硅中发现 o-Ps 寿命值和多普勒谱展宽的减小. 表 2 中实验结果同时表明, 在氩气和氮气中的多孔硅样品, 各寿命值非常相近, 强度也相近, 而空气中测量的结果介于氮气和氧气之间. 可以看出氧气对电子偶素湮没寿命的影响非常明显.

AMOC 方法可以区分不同湮没过程的  $S$  参数, 对于长寿命成分, 能够观察电子偶素自旋态的转化过程<sup>[24]</sup>. 为了进一步分析不同气氛条件对多孔硅材料中电子偶素湮没行为的影响, 图 3 给出了在氧气和氮气气氛下的 AMOC 测量结果, 即多孔硅样品的  $S$  参数随寿命值的变化曲线.

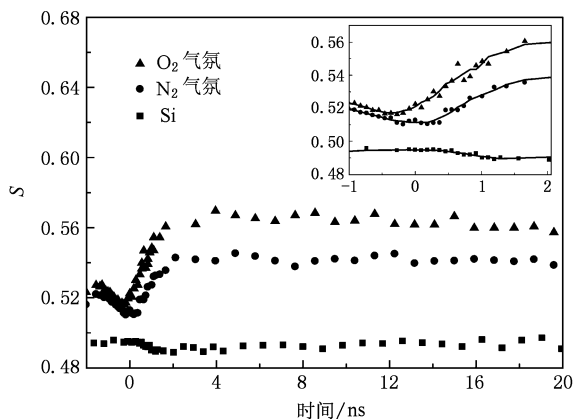


图 3 不同气氛下多孔硅样品的  $S-t$  曲线

作为对比, 图 3 同时给出了单晶硅样品的测量结果. 正电子在单晶硅中的湮没过程主要为晶格间隙位置的自由湮没, 其 AMOC 测量得到的  $S-t$  曲线保持为一条直线. 而对于多孔硅样品, 由于存在大量的缺陷、微孔洞及悬挂键<sup>[25]</sup>, 正电子与高动量电子湮没的概率变小, 导致  $S$  参数增大; 同时, 多孔硅中形成的 p-Ps 湮没也会导致  $S$  参数增加<sup>[26]</sup>. 综合以上两种因素, 多孔硅样品中寿命为 0—2 ns 湮没过程所对应的  $S$  参数要明显大于正电子在单晶硅中湮没的  $S$  参数. 在寿命大于 2 ns 的湮没过程中,  $S$  参数相比短寿命湮没过程增加更为显著. 在 2—20 ns 范围内, 正电子寿命与  $S$  参数的关系曲线主要反映多孔硅样品微孔洞内 o-Ps 的湮没过程. 可以看到, 氧气和氮气气氛下多孔硅样品的  $S-t$  曲线尽管变化

趋势相似, 却存在显著的区别: 在 2—20 ns 范围内, 氧气气氛下的  $S$  参数明显较大. 这反映了两种样品中电子偶素湮没机理有所不同<sup>[4]</sup>.

新制备的多孔硅孔隙表面存在大量悬挂键<sup>[25]</sup>, 通常认为悬挂键是一类顺磁性缺陷, 可导致 o-Ps 发生自旋转化猝灭, 使湮没多普勒展宽  $S$  参数增大. 氮气是一种惰性气体, 不易与孔壁的悬挂键发生反应, 因而在氮气等惰性气体气氛下, 电子偶素的湮没主要以 o-Ps 与孔壁发生碰撞的 pick-off 湮没以及其与孔隙表面悬挂键相互作用而发生的自旋转化猝灭过程为主.

与氮气相比, 氧气更容易与多孔硅孔隙表面的悬挂键发生作用而使孔壁发生氧化<sup>[27]</sup>. 在这种情况下, 电子偶素的湮没不仅与 o-Ps 的 pick-off 过程以及与孔隙表面悬挂键相互作用而发生的自旋转化猝灭相关, 而且与氧气的存在相关. 氧气是一种顺磁性气体, 会干扰孔隙中电子偶素的湮没状态, 促使电子偶素发生 o-Ps 向 p-Ps 的转化<sup>[28]</sup>, 从而使  $S$  参数更大. 有关文献结果表明, 在氧气、溴蒸气、碘蒸气等气体中电子偶素的猝灭率比其他气体高出 2—3 个数量级<sup>[10]</sup>. 表 2 为一些气体中 o-Ps 猝灭参数的测量值,  $Z_{\text{eff}}$  为每个气体分子的有效电子数, 电子偶素湮没率与之成正比. 可以看到氧气的  $Z_{\text{eff}}$  远大于其他两种气体. AMOC 及 PALS 结果清楚地表明, 氧气气氛下多孔硅中电子偶素的湮没机理中, 除了之前讨论中提到的两种湮没过程外, 氧气导致的 o-p 转换过程占相当比例. 因此氧气气氛下不仅  $S$  参数较氮气气氛下大, 而且氧气与 o-Ps 发生的自旋转化猝灭使得电子偶素的猝灭概率增加, 从而导致多孔硅在氧气气氛中长寿命湮没成分湮没寿命的缩短, 与表 2 中 PALS 结果相符.

表 2 一些气体中 o-Ps 猝灭参数<sup>[10]</sup>

气体	$Z_{\text{eff}}$	猝灭截面/ $10^{-21} \text{ cm}^2$
Ar	$0.314 \pm 0.003$	1.2
$\text{N}_2$	0.258	1.0
$\text{O}_2$	80	315

可以看到在正电子湮没寿命谱结果中, 除了电子偶素湮没寿命的缩短, 在空气和氧气气氛下其湮没比例 ( $I_3$ ) 也有所增加. 这是因为电子偶素在空气和氧气气氛中更容易发生 o-p 转化, 使得发生  $3\gamma$  湮没的部分电子偶素在自旋转化后发生了  $2\gamma$  湮没, 从而在寿命谱中表现出来. 空气气氛中氧气浓度较

低,但空气环境下 o-Ps 湮没的相对强度几乎与纯氧气环境下相同,从另一个方面也说明电子偶素与氧气发生自旋转化猝灭的截面要远大于其他两种猝灭过程。

多孔材料中电子偶素的 pick-off 湮没能反映孔径的大小. Tao<sup>[29]</sup> 和 Eldrup 等人<sup>[30]</sup> 很早就提出理论模型,根据电子偶素的长寿命湮没成分计算多孔材料孔径尺寸的大小. Dutta 等人<sup>[20]</sup> 考虑到孔径尺寸与电子偶素波函数相干长度 (coherence length) 的关系,提出一种模型,将硅胶样品中较大孔洞 (20—100 Å) 和较小孔洞 (<10 Å) 对应的电子偶素寿命值分别使用不同的公式进行计算. 根据 Dutta 等人的理论, PALS 测得的氩气和氮气气氛下 o-Ps 湮没寿命对应的孔径大小分别约为 38.99 Å 和 38.44 Å, 在氧气气氛下的湮没寿命对应的孔径大小约为 10.72 Å. 假设氧气气氛下孔径尺寸由于孔壁表面附着氧原子而减小 (氧原子直径为 0.65 Å), 则孔壁需要吸附约 20 层氧原子. 但由于钝化的作用,孔壁表面吸附的 1—2 层氧原子将阻止孔壁表面发生进一步的氧化. 因此,由于孔壁表面被氧化而导致孔径

的减小不是导致 o-Ps 湮没寿命减小的主要原因,而氧气使电子偶素发生自旋转化猝灭是影响 o-Ps 的湮没寿命的最主要因素. 根据以上讨论,在有氧气气氛存在的情况下,使用电子偶素湮没寿命值计算多孔材料孔径时,必须要区分电子偶素的不同湮没过程,考虑气氛特别是氧气气氛对电子偶素的自旋转化猝灭的影响。

## 4. 结 论

1. 多孔硅材料具有很高的电子偶素产额,电子偶素湮没寿命可长达 40 ns.

2. 气氛可以影响多孔硅中电子偶素的湮没行为. 由于顺磁性的氧气会导致电子偶素发生 o-p 转化,导致氧气气氛中多孔硅样品中电子偶素的湮没寿命 ( $\tau_3$ ) 缩短和 S 参数增大.

3. 依据电子偶素湮没寿命计算多孔材料孔径尺寸的理论模型在有氧气气氛存在的情况下,应区分电子偶素的不同湮没机理,考虑气氛对电子偶素猝灭的影响。

- [1] Chuang S Y, Tao S J 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 4902
- [2] Ito Y, Yamashina T, Nagasaka M 1975 *Appl. Phys.* **6** 323
- [3] Ma L, Chen Z Q, Wang S J, Peng Z L, Luo X H 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2267 (in Chinese) [马莉、陈志权、王少阶、彭治林、罗锡辉 1997 物理学报 **46** 2267]
- [4] Sato K, Murakami H, Ito K, Hirata K, Kobayashi Y 2009 *Mater. Sci. Forum* **607** 53
- [5] Kobayashi Y, Ito K, Oka T, Hirata K 2007 *Radiat. Phys. Chem.* **76** 224
- [6] Nagashima Y, Kakimoto M, Hyodo T, Fujiwara K, Ichimura A, Chang T, Deng J, Akahane T, Chiba T, Suzuki K, McKee B T A, Stewart A T 1995 *Phys. Rev. A* **52** 258
- [7] Eijt S W H, van Veen A, Falub C V, Escobar Galindo R, Schut H, Mijnders P E, de Theije F K, Balkenende A R 2003 *Radiat. Phys. Chem.* **68** 357
- [8] Yu R S, Ohdaira T, Suzuki R, Ito K, Hirata K, Sato K, Kobayashi Y, Xu J 2003b *Appl. Phys. Lett.* **83** 4966
- [9] Jiang Z Y, Yu W Z, Huang Y J, Xia Y F, Ma S X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3136 (in Chinese) [蒋中英、郁伟中、黄彦君、夏元复、马淑新 2006 物理学报 **55** 3743]
- [10] Wang S J, Chen Z Q, Wang B, Wu Y C, Fang P F, Zhang Y X 2008 *Applied Positron Spectroscopy* (Wuhan: Science and Technology Press) p131 (in Chinese) [王少阶、陈志权、王波、吴亦初、方鹏飞、张永学 2008 应用正电子谱学 (武汉:湖北科学技术出版社)第 130 页]
- [11] Uedono A, Kawano T, Tanigawa S, Ban M, Kyoto M 1995 *Nucl. Instrum. Meth. B* **103** 511
- [12] Suzuki N, Oonishi T, Hyodo T, Chang T 2002 *Appl. Phys. A* **74** 791
- [13] Brandt W 1983 *Positron Solid-State Physics* (Amsterdam: North-Holland) p8
- [14] Stoll H, Castellaz P, Siegle A 2003 *Principles and Applications of Positron&Positronium Chemistry* (Singapore: World Scientific Publishing Company) p356
- [15] Kansy J 1996 *Nucl. Instrum. Meth. A* **374** 235
- [16] Smith R L, Collins S D 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 8
- [17] Anto Pradeep J, Agarwal P 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 123515
- [18] Borghesi A, Sassella A, Pivac B, Pavesi L 1993 *Solid State Commun.* **87** 1
- [19] Brusa R S, Deng W, Karwasz G P, Zecca A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1492
- [20] Dutta D, Ganguly B N, Gangopadhyay D, Mukherjee T, Dutta-Roy B 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 8947
- [21] Yu W Z 2003 *Positron Physics and Its Application* (Beijing: Science Press) p54 (in Chinese) [郁伟中 2003 正电子物理及其应用 第一版 (北京:科学出版社)第 54 页]
- [22] Mohamed H F M 2001 *Egyptian Journal of Solids* **24** 41
- [23] Itoh Y, Murakami H, Kinoshita A 1996 *Appl. Surf. Sci.* **102** 423

- [24] Castellaz P, Major J, Mujica C, Schneider H, Seeger A, Siegle A, Stoll H, Billard I 1996 *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **210** 457
- [25] Itoh Y, Murakami H, Kinoshita A 1994 *Hyperfine Interact.* **84** 121
- [26] Shinohara N, Suzuki N, Chang T, Hyodo T 2001 *Phys. Rev. A* **64** 042702
- [27] Tischler M A, Collins R T, Stathis J H, Tsang J C 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 639
- [28] Itoh Y, Murakami H, Kinoshita A 1995 *Mater. Sci. Forum.* **173** 175
- [29] Tao S J 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 5499
- [30] Eldrup M, Lightbody D, Sherwood J N 1981 *Chem. Phys.* **63** 51

## Study of annihilation behavior of positronium in porous silicon in different atmospheres \*

Li Zhuo-Xin<sup>1)2)</sup> Wang Dan-Ni<sup>2)</sup> Wang Bao-Yi<sup>2)†</sup> Xue De-Sheng<sup>1)</sup> Wei Long<sup>2)</sup> Qin Xiu-Bo<sup>2)</sup>

1) (Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of the Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

2) (Key Laboratory of Nuclear Analysis Techniques, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 23 December 2009; revised manuscript received 27 January 2010)

### Abstract

Porous silicon (PS) prepared by electrochemical etching method has been studied by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) and age-momentum correlation (AMOC) measurement in different atmospheres. The longest lifetime component in PALS results is ascribed to the annihilation of positronium in cavities of PS sample. It is found that 80% of the positrons implanted in PS film have formed positronium atoms. PALS results show that the lifetime of ortho-positronium has smaller value when the sample was in oxygen gas medium compared with those in other medium. AMOC results reveal that  $S$  parameter of three lifetime components in oxygen are all bigger than that in nitrogen atmosphere. These are probably caused by the oxygen leading to the spin-conversion of positronium atoms.

**Keywords:** positronium, positron annihilation spectroscopy, porous silica

**PACC:** 7870B, 7165, 2990, 8160C

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10835006, 10705031, 60606011).

† Corresponding author. E-mail: wangboy@ihep.ac.cn