

核技术在材料表面科学中的应用

王朝俊

核技术应用于材料表面科学较普遍的应用有三种方法：X射线光电子能谱法(XPS)，俄歇电子能谱法(AES)和深度选择内转换电子穆斯堡尔谱学(DCEMS)。

一、X射线光电子能谱法

这种方法是利用X射线作为入射束，它与固体表面原子相互作用，将原子内壳层上的束缚电子激发电离，具有一定初能并逃离固体表面进入真空。X射线光电子能谱法的基础是爱因斯坦光电定律，即 $h\nu = E_b + E_k + \phi_s$ 。对于自由电子和原子，应有： $E_b = h\nu - E_k$ 。

式中 E_b 是电子结合能， $h\nu$ 是入射光子能量， E_k 是光电过程中发射的光电子的动能， ϕ_s 是固体的功函数。周期表中每个元素的电子层结构是不同的，对于同一能级不同元素有不同的电子结合能。

一个自由原子或离子的电子结合能等于将此电子从所在能级转移到无限远时所需的能量，利用量子力学中

自洽场方法和计算机能够对各壳层的结合能进行计算。光电子能谱技术的主要应用是精确测定物质中束缚电子的结合能，因此，一台谱仪的能量定标是十分关键的。通常使用相对定标方法，即把已有标准谱线的材料混在被测样品中，一般使用铝的 K_{α} X射线和镁的 K_{α} X射线做入射源，它们的光子能量分别是 $h\nu = 1486.5 \text{ eV}$ 和 1253.6 eV 。固体的功函数 ϕ_s (在固体中的价电子由固体表面的势垒阻止其逃逸，功函数即为此势垒的高度，有时也称脱出功)也是已知值。由此可见 E_k 和 E_b 成线性关系，测量出 E_k 便对应一定的 E_b 值。XPS法就是利用这原理进行元素的化学鉴定分析。

原子的任何一个内壳层电子的结合能都受到核内电荷和核外电荷分布的影响,任何引起这些电荷分布发生变化的因素,都有可能使原子内壳层电子的结合能产生变化,在光电子能谱上表现为光电子谱峰的位移,这种现象称为电子结合能位移。由于原子处于不同化学环境而引起的结合能位移称为化学位移。XPS法的独特之处是利用电子的结合能 E_b 的化学位移鉴别同一元素所处的不同化学状态。催化在化学工业中占主导作用,在不改变反应条件的前提下,加快化学反应速度提高效率,这对节约能源、降低成本、增加生产是极其重要的。多相催化是指催化剂与反应物属不同的相,通常催化剂是固体,反应物是气体或液体。多相催化在化学工业中的重要地位人们早已认识,并对催化现象作了大量的研究,由于催化反应是一种表面现象,而且催化反应的多样性和复杂性,在缺乏有效的研究手段的情况下,对于催化机理以及催化剂的选择等尚没有令人满意的理论。XPS问世不久,立即在多相催化领域获得广泛应用,因为它能有效地鉴定催化剂表面元素组成和化学状态,研究表面电子结构,并可以直接比较催化剂的活性。这些信息与从其它物理或化学方法获得的信息相结合,对于深入研究催化机理和指导催化剂的研究具有重要意义。

二、俄歇电子能谱法

1926年法国人 Auger 在用 X 射线做实验时发现了 Auger 效应,除了看到一条光电子发射的径迹,还有另一条电子径迹——Auger 电子。1953年 Landier 用电子激发 Auger 电子的方法测量表面杂质。1968年 Harris 提出能量微分谱的方法才发展成今天的 AES。

俄歇电子产生的物理过程是:用一定能量的电子束作为入射束,它同固体原子相互作用时,将原子内壳层的电子激发电离,内壳层能级遗留下一个空穴。这个空穴被外层能级电子所填充,两者之间形成的能量差释放出来之后若大于更外层电子的束缚能,就将这层上的电子激发电离并逃离固体表面进入真空,这个电子 e_{α} 就叫俄歇电子。因为发射 Auger 电子涉及到三个能级,于是整个发射过程叫 $KL_1L_{2,3}$ 俄歇跃迁过程或简称 KLL 俄歇跃迁。根据能量守恒定律,可得到能量关系如下: $E_b^k - E_b^l = E_A + E_b^{l,2,3} + \Phi$,

通常近似地认为 $E_b^l = E_b^{l,2,3}$, 上面方程式可写成 $E_A = E_b^k - 2E_b^l$

这就是俄歇电子跃迁的基本能量方程。俄歇电子能量反映了靶材料的特征,与入射电子的能量无关。和 XPS 方法中一样,各个能级的束缚能 $E_b^k, E_b^l, E_b^{l,2,3}$ 等都是固定的特征值。测量出俄歇电子动能便可进行元素鉴定。俄歇电子同样存在化学位移问题,也可用来鉴定元素所处的化学状态。

使用 AES 方法分析样品时,由于电子束可以聚焦和扫描,束斑直径小,非常适合作几百埃直径区域的微区分析。但由于入射束是电子束,它对样品,特别是有机材料样品有一定破坏作用。此外,分析绝缘样品时由于积累电荷效应,准确性方面受到一定影响。

在 XPS 和 AES 方法的仪器方面,各有单独使用的仪器,也可以结合在一起,其优点在于使用公用的真空系统,对同一样品就地可以进行多功能分析,增加信息和可靠性。一般在仪器头部装备有离子枪和中和枪,前者是作清洁样品表面和蚀刻表面层,进行剖面分析,后者是发射电子用来消除表面积累的正电荷。

三、深度选择内转换电子穆斯堡尔谱学

穆斯堡尔背散射测量原理是射线在吸收体中先发生穆斯堡尔共振,产生激发的核能级,被激发的核能级再发射辐射,要求被探测的是被激发的能级再发射的 γ 射线,特征 X 射线和内转换电子。内转换电子从样品表面逃逸出来时失去部分能量,因而逃逸出来的电子能量是一连续分布,如果对这些电子不加区分地进行测量,就可以得到一定范围表层内的积分信息。若用电子能量分析器把从样品中由不同壳层逃逸出的电子加以分类,则可获得一定范围表层内更详细的分层信息,这就是深度选择内转换电子穆斯堡尔谱学。现在,它在材料科学中的不同领域已得到了一些应用。如氧化和腐蚀,离子注入,表面技术和薄膜磁性,薄膜扩散。已证实利用 ^{57}Fe K 内转换电子在 $0\sim 1000\text{\AA}$ 范围内进行深度表面研究是可行的。科学家们发现能量损失很小的内转换电子在与样品表面法线成大角度的方向上,出射几率随产生深度有明显的变化,可用作深度选择的新方法。

如果分析无反冲吸收后发射的内转换电子的能量,可以推得穆斯堡尔谱作为离表层深度的函数。用这技术研究稀土铁石榴石膜的表面层。用一台电子谱仪在 $E_i = 7.3, 7.1$ 和 6.6 KeV 电子能量时测量厚为 $0.98\mu\text{m}$ 的稀土铁石榴石膜的内转换电子散射谱,测定自旋方向和作为深度函数的其他超精细性质。

在表面研究中,探测来自样品的掠射方向的电子可以选择地观察到小于 10 埃的表面层的情况,这是一个重要的进展。薄膜和表面层研究是研究表面效应的另一个方面,近来的研究工作主要的是研究含铁薄膜层间的介面效应。研究离子注入穆斯堡尔原子在薄膜中的快速扩散,研究极薄铁膜(甚至接近单层厚度,例如 2\AA) 的磁性等。

上述三种方法的应用范围远远地超出表面科学领域,不但在物理、化学等自然科学领域,而且在石油,化工,地质,冶金和电子工业等技术科学领域得到非常广泛应用。随着实验技术和设备的不断更新和完善,在应用方面会日益显出它们的巨大生命力。