

穆斯堡尔谱学研究的一个实验方法

— 王 朝 俊 —

穆斯堡尔效应通常有两种测量方法：透射法和背散射法。在透射法测量中一般使用闪烁计数器、正比计数器等作为探测器，测量透过样品的 γ 射线总量。如果符合共振吸收条件时，则 γ 射线通过样品时的强度减弱得很厉害，因而可以获得下沉的穆斯堡尔谱。由于这种 γ 射线的能量一般在几十 keV（如 ^{57}Fe 的 14.4 keV, ^{119}Sn 的 23.6 keV）范围内，所以要求样品不能太厚，以免影响能谱的测量工作。在背散射法测量中，其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。要求探测其发射的 γ 射线、特征X射线和内转换电子，获得上升的穆斯堡尔谱。通常探测器和吸收体是处在同一系统里。譬如用于观察背散射穆斯堡尔效应的正比计数器，它的两个阴极平面之一通常就是吸收体，另一个阴极平面是铝箔并作为辐射的入射窗。到目前为止，大多数实验工作是在透射条件下进行的，因为实验安排较为方便且计数率高。但在许多情况下，例如对材料的表面结构和对一些样品进行非破坏性的分析时，透射实验不能给出所需要的信息。因此，近年来，人们对背散射穆斯堡尔谱学的研究愈来愈多，尤其是其应用更促使散射技术的发展。

穆斯堡尔背散射测量，是利用放射性衰变（如 ^{60}Co ）所形成的子核（ ^{57}Fe ）的激发态跃迁到基态时发射的 γ 光子，然后利用处于基态的同类同位素 ^{57}Fe 作为吸收体，吸收体中 ^{57}Fe 核吸收 γ 光子后跃迁到激发态，这时，共振激发的原子核可有两种衰变方式：其一，处于14.4 keV激发态的 ^{57}Fe 原子核会通过再发射14.4 keV γ 射线而衰变；再次，处在14.4 keV激发态的 ^{57}Fe 原子核会通过发射7.3 keV的内转换电子，随后再发射6.4 keV X射线或5.5 keV俄歇电子而衰变，由于它们对材料有不同的穿透能力，故探测样品不同深度可选择不同的衰变。

通过探测14.4 keV的再发射 γ 射线来观察背散射的穆斯堡尔效应，效率很低，一般都不采用。

背散射测量的第二个方法是探测6.3 keV内转换X射线，其转换效率比14.4 keV高三倍，但由于放射源中存在着122 keV的 γ 射线，所以本底噪声较大。测量时在放射源和样品之间放一定厚度的有机玻璃以吸收放射源中的6.3 keV X射线、14.4 keV γ 射线和6.3 keV X射线的有效穿透深度几乎一致，在金属铁中的射程近似为 $2 \times 10^5 \text{ \AA}$ 。

穆斯堡尔背散射的第三个方法是探测内转换电

子，由于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，就可以得到深约3000 \AA 以内的表面层的信息。在内转换电子穆斯堡尔谱学（下简称CEMS）中，内转换电子在固体内部的射程很短，对 ^{57}Fe 和 ^{119}Sn 穆斯堡尔测量分别约为3000 \AA 和30000 \AA ，因此它特别适合于表面分析：例如薄膜的结构和性质，表面化学和冶金，扩散与界面，金属腐蚀和离子注入等等。同时，CEMS又具有高灵敏度，好的分辨，能提供样品表面现场研究分析和样品完全非破坏性等独特的优点。近年来已迅速发展成为表面科学研究中的一种新技术。但在实验中，一般CEMS探测器往往存在着本底噪声大（信噪比小）或计数率低等问题，使不少的工作不得不采用价格昂贵的浓缩同位素制备样品或强放射源照射，给研究工作带来不便，因此，提高探测器的讯噪比是开展CEMS工作中的一个非常重要的问题。近年来，国内研制的常温背散射探测器，其性能已接近或达到国际水平。他们分析影响探测器性能的主要因素，仔细地设计探测器的结构，并改善了电子学系统，从而大大提高了探测器的信噪比。例如用国内研制的背散射探测器，测量 $\alpha\text{-Fe}$ 和不锈钢的内转换电子谱的讯噪比分别可达16—20%和36—40%（探测器所充的氧体是90%He + 10%CH₄）。对于6.3 keV的X射线的讯噪比分别可达11—13%和24—26%（90%Ar + 10%CH₄）。用它已开展了对半导体材料的离子注入，非晶、以及金属材料的改性等方面的研究，取得了较好的结果。下面简单地谈谈其中一些应用的特点：

一、离子注入材料表面层的研究

离子注入穆斯堡尔谱学是近十年蓬勃发展起来的十分有效的研究领域。离子注入可通过三个途径：利用同位素分离器，库仑激发反冲和核反应等方法把放射性核或稳定同位素注入到金属、半导体和磁性介质等材料中去，然后用穆斯堡尔效应方法探测注入杂质所经受到的超精细场，化学位移和反冲因素等参数，从而研究离子注入造成的辐射损伤的微观结构，测定杂质的位置和它们随温度变化的特性等等。由于大多数离子注入深度和CEMS探测的深度相当，因此用CEMS来研究注入离子对金属的作用是很有意义的。如研究注入表面层退火或磨损之后发生的变化，为揭示这些变化的微观机制提供大量信息；如在一定温度下进行

离子注入,然后测量在一系列不同温度下等时退火后的穆斯堡尔谱,从中可以研究点缺陷和空穴,了解晶格损伤的几个恢复阶段的特性等知识。

离子注入技术是使材料表面改性,提高其耐腐蚀能力的新手段,目前受到普遍的重视。

离子注入半导体掺杂是制造半导体器件的有效手段。对注入后的微观结构损伤和恢复的研究是穆斯堡尔谱学的特长。

二、金属材料腐蚀研究中的应用

在腐蚀科学领域中的应用,尽管穆斯堡尔谱学仅适用于有限几种金属,但它已经提供并将继续提供铁、锡、钴及其合金腐蚀研究的一种有力工具。

金属材料表面的腐蚀使大量构件和设备因腐蚀而报废,研究腐蚀机理,寻找抗蚀方法,从而延长材料的使用寿命具有重大的经济意义。根据金属腐蚀所生成的有机和无机化合物的同质异能移,四极矩分裂和磁超精细分裂的测定,可以对腐蚀产物进行定性和定量分析。内转换电子能探测 3000 Å 以内不同深度的氧化层结构,因而能用它来确定多种氧化物有无过渡层及过渡层厚度。

三、在磁性薄膜中的应用

材料的宏观研究是组成该材料的微观粒子(分子,原子,离子和电子等)的磁性及它们间相互作用的宏观表现,深入研究磁性,不仅具有巨大的经济意义,而且

也具有重大的理论价值,可以从微观角度上搞清物质的结构。穆斯堡尔效应的超精细场是探针核处的微观磁性,其大小和取向灵敏地反映着材料的微观磁性,因此穆斯堡尔效应在材料的磁性研究中是一个得力的工具。

近年来关于金属合金,磁性材料的表面,界面和薄膜的磁性研究十分活跃,因为从理论上和实验上发展了“自旋极化电子”方法,大部分研究工作着重于不同表层上铁的自旋取向,表层的磁性或非磁性的相组织等。实验工作难度大,计数率低和需要超高真空喷镀设备。另外利用 CEMS 成功地分析了非晶 $Fe_x Ge_{1-x}$ 合金的薄蒸发膜,测定在 4.2 K 时位于铁磁相铁原子的磁矩值。

背散射穆斯堡尔谱学的各种方法提供了对深度从 50 Å—10⁵ Å (以铁而言) 完全非破坏性的物质结构分析的一种手段。CEMS 特别适用于 100 Å—3000 Å 的表层,因而引人注目。

近年来 CEMS 的温度范围已大大展宽,下限已可达液氮温度,上限已可达 1200 K,也就是说,可以在如此低、高温下直接观察到各种表面反应,以及研究铁向金属和合金中扩散的现象。CEMS 的使用范围也已超出 ⁵⁷Fe 和 ¹¹⁹Sn,而用于 ¹⁵¹Eu 和 ¹⁶⁹Tm。CEMS 的深度选择能力也有所提高,原则上已经可以得到各种深度表面上的信息。在探测技术方面,已设计出适用于高、低温的背散射探测器。可以预料,随着实验技术的发展和完善,在应用方面将取得更丰硕的成果。