

# 核探针技术及其应用

朱节清

(中国科学院上海原子核所 上海市 201800)

**摘要** 核探针的概念起源于电子探针,它综合了离子束分析技术的特点,已成为很有应用前景的分析工具.本文结合上海新建成的核探针,介绍它们的原理、结构和部分应用.

**关键词** 核探针,微分析,扫描质子微探针,PIXE.

## 1 引言

核探针,又名扫描质子微探针(SPM),是从扫描电子微探针的概念发展而来的.由于质子产生的韧致辐射本底比电子低上千倍,作为X射线分析工具(PIXE),它的检测极限比用电子低得多.它既具有微米级的空间分辨率,又有百万分之几的分析灵敏度.质子的穿透性比电子大,它不仅分析试样表面的特性,而且能够反映出表面下的深部信息,提供试样特征的三维分布.由于质子的弥散比电子小,在试样深部它仍然能保持良好的空间分辨率.再加上质子探针能在微区内综合使用质子激发X射线荧光分析(PIXE)、核反应分析(NRA)、弹性反冲分析(ERDA)、卢瑟福背散射(RBS)和沟道效应等多种核效应,使一次分析能同时获得微区结构的多种信息.因此,质子探针已成为许多先进科技领域中日益重要的分析手段.

核探针技术起源于西欧<sup>[1]</sup>,当时主要用于生物和医学研究.目前,全世界约有核探针50台<sup>[2]</sup>,大部分集中于西欧,北美和日本,它们的应用领域也已扩大到材料科学和地球科学等部门.例如日本在第一届国际核探针会议前后(1988年)新建的八台核探针全部被用于微电子材料的研究中,在美国、加拿大、法国和澳大利亚等国分别建立了主要用于地球科学研究的核探针,每年分析数以万

计的试样<sup>[3]</sup>,并且吸引着包括中国在内的各国地质学家前去工作.在第二届国际核探针会议(1990年)上,人们预言:核探针的广泛应用将引起地球科学分析技术的一场革命<sup>[4]</sup>.为了适应我国经济发展,以及在高科技有关领域内赶上世界先进水平的目标,中国科学院在上海原子核所建造了一台具有世界先进水平的核探针,并开展了一些初步的应用.

核探针使用的激发手段是能量0.5到几兆电子伏的带电粒子(质子或氦核等),它们由一台静电加速器产生.由于要使用加速器,核探针的推广受到限制;但是,这类小型静电加速器在我国已相当普遍(约20台),只要添加束流聚焦系统和一些附属设备,便可以构成一台核探针,它的投资并不比建造一台电子探针贵多少.上海这台核探针的建成和应用,为推动我国核探针技术的发展提供了一个示范.

## 2 核探针的原理和构造

为了把质子(或氦核等)束聚焦到微米级的尺度,需要使用一套电磁透镜系统.同电子相比,质子运动的惯性比较强,因而需要使用电磁场较强的四极透镜.由于四极透镜的聚焦特性是非圆周对称的,因而至少要有两个四极透镜才能构成一个X和Y平面

都聚焦的透镜组。目前有二、三和四组合的三种结构,它们都能达到 $10^{-6}\text{m}$ 左右的聚焦点,其中以四组合透镜组最佳,因为它们的对称性好,像差小、调节容易。四极透镜和照相机的镜头一样,有长焦距和短焦距之分。焦距越长,透镜的“景深”越好,对于表面有起伏的试样和在大范围扫描时,也能达到良好的聚焦。透镜和试样之间的工作距离越大,能容纳多种探测器同时测量;聚焦后微束的发散角越小,有利于深度分布的研究。上海这台核探针是采用长焦距四组合的透镜系统。

加速器射出的质子束经过束流监督器进入探针管道,它是一个中间有小孔的法拉第筒,其作用是一方面连续监视束流强度,另一方面挡去大部分束流,防止它后面的物孔因辐射过热而烧坏,仅让束流的中心部分通往物孔。物孔的直径一般从5到 $200\times 10^{-6}\text{m}$ ,它们限定了离子光源的有效发光面积。四极透镜将物孔限定的发光面积在试样表面缩小成象,缩小倍数一般为10~30倍,它由透镜到物孔和试样的距离决定。如果选择 $20\times 10^{-6}\text{m}$ 的物孔,20倍的缩小倍数,在没有透镜象差的理想情况下,在试样表面可以获得 $1\times 10^{-6}\text{m}$ 的束斑。为了减小四极透镜的象差,在透镜的前面设有限制入射光发散角的光阑孔,它的作用相当于照相机的光圈。光阑孔越小,透镜的象差也越小,但是由于束流强度减弱,每次实验的时间需要延长。由于上海这台核探针采用长焦距的四极透镜,整个探针管道长约9m,它被安装在有两个防震支柱的钢梁上<sup>[5]</sup>。

为了能探测试样沿表面的分布特性,聚焦后的束斑需沿X的Y两个方面扫描。束斑扫描的方式有两种,一种是步进扫描,另一种是快速随机方式扫描。步进扫描时,束斑停留在样品上某一点,经过一定时间,或者束流在该点累积到足够的电荷后,才移到下一点。随机扫描时,束斑不停地在样品表面

无规则地扫描,只有当扫描到的一点产生X射线(以PIXE为例)时,仪器才将X射线的能量和该点所在的位置坐标同时记录下来,构成一个三参量(E、X、Y)的随机事件。每个参量分别通过各自的ADC转换成数字信号,经过一段时间后,积累了足够多的事件(例如百万次),便构成一个三维数据块存入计算机。实验后,可以随意地从全部事件中挑选出X、Y坐标限定在某个局部区域内的事件,构成一个X射线能谱,被用来对该局部小区域内的元素成分进行全定量分析;也可以从全部事件中,挑选出X射线能量E限定在与某个元素对应的能量窗口内的事件,构成X、Y二维分布图,它代表了该元素在整个扫描范围内的含量分布。这种数据获取和处理方法称为全定量扫描分析(TQSA)<sup>[6]</sup>,它的特点是既能全部记录高分辨率能谱信息,供全定量分析用,又能全部记录高分辨率的扫描位置信息。这种高效率的数据获取方式对核探针是很重要的,因为在形成微米束的过程中束流已经被大幅度地减弱了。在快速扫描的过程中,束斑没有在样品表面停留,即使聚焦后的束流密度很大,它也不易使样品因局部辐射过热而损坏。由于在扫描范围内任意一点被束流访问的时间是随机的,机会是均衡的,因此并不会象步进扫描那样因系统漂移而造成图象畸变。上海这台核探针采用快束随机扫描和TQSA数据获取和处理方式。一次实验,它能获得64个局部小区域的能谱和64个不同元素的含量分布图。它能同时容纳四个不同的探测器工作<sup>[7]</sup>。

### 3 核探针的应用

人们已经发现,某些微量元素在生命科学中的作用非常重要,一些生命所必需的微量元素在亚细胞结构和生物大分子(蛋白质,酶和核酸)中起着关键性的活化作用。可是

这些元素的浓度范围为百万分之几到万分之几,电子探针不能达到如此高的探测灵敏度.由于核探针能够获得微量元素在微区分布的信息,它在细胞学,分子生物学和医学中具有巨大的潜在应用性.我们用核探针来研究单个阿米巴细胞中微量元素锌的含量和分布与细胞生理功能之间的关系<sup>(8)</sup>.还观察到单个癌变细胞中微量元素铁含量较正常细胞偏低的现象.

在冶金方面,核探针被用来研究材料中掺杂元素分布的不均匀性,对不锈钢机械零件中出现的裂缝进行了研究,发现杂质元素钼的局部偏析可能是造成机械零件局部碎裂的原因.球墨铸铁中反球化元素在石墨小球晶界处的反常分布会造成球形畸变,使铸铁强度降低.使用核探针技术对球墨铸铁的生产工艺进行研究,发现球化元素的反球化元素在粒度为几十微米的石墨小球内的含量分布对球化过程有一定的影响.在冶金工业中,氢、硼、碳、氮和氧等轻元素的分布对材料性能起重要的作用,但是电子探针和 PIXE 技术不能分析这些元素.使用核探针的综合分析能力,可以测定由于腐蚀、扩散、注入和退火等过程中轻元素浓度分布的变化,研究气体或蒸气与固体表面的相互作用(吸附、碳化、解吸、氮化和氧化等).

在微电子工业中,核探针能分析半导体和薄膜材料的结构.近来,在集成电路制造工艺中,离子注入成了半导体掺杂的一种重要手段.于是对离子注入引起晶格损伤和热处理使损伤恢复过程的研究,以及掺杂原子在半导体晶格中的精确位置测定,引起人们极大的兴趣,RBS 和沟道效应等核分析技术是这些研究工作的主要手段.由于微电子技术已进入微米级的尺度,加上核探针具有包括深度分布在内的三维分析能力,因此使用核探针进行的微米核分析技术成了解决这些问题不可替代的手段.

地质样品通常是由一些复杂而不均匀的

矿物体组成,矿物中包含一些成分各异的矿物相,还嵌有粒度小至微米级的矿粒和流体包裹体.这些微小矿物体内的主、次和微量元素的含量是岩石形成时期由化学环境、岩浆温度和压力,以及冷却速度等多种历史因素所决定的,之后又随扩散、溶解、淋滤和结晶等过程而变化.核探针是研究微小区域内微量元素的理想工具,它可以提供与岩石矿物的成因,形成时期的物理化学环境,地层结构年代等方面有关的大量信息.我们对湖北某地硫化锰矿石的分析,在几百微米的扫描范围内发现了很多既不含锰又不含硫的矿物结晶和矿粒,它们有的富铁或富钙,有的含有浓度很高的铅和锌,有的含少量元素镉、钨、钛和钴等.我们还分析了平均金品位是 8~20ppm 的砂金矿,它们是由  $\text{FeS}_2$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{CuFeS}$ 、 $\text{CaS}$  和  $\text{ZnS}$  等不同矿物组成的砂粒,大小约几十微米.这些样品曾经用电子探针分析过,但是没有探测到金.经过核探针分析,我们发现  $\text{CuFeS}$  矿粒中的金含量最高.核探针还成功地被用来分析深海锰结核的层岩结构.鉴于锰结核蕴藏了丰富的金属矿物资源,有关锰结核的研究吸引了广泛的注意;但是有关它们的生长过程仍然使人困惑不解.为了研究锰结核内部金属含量的区域分布,人们曾经用钻孔取样化学分析的方法<sup>(9)</sup>,但是这种方法只能观察毫米级的变化,并且深度计算的误差很大.使用核探针能够对锰结核的剖面进行直接的扫描分析.随着空间分辨率和探测灵敏度的提高,我们在微米级区域内测量并观察到一些在宏观区域内已被证明的金属元素含量的相关性:即 Cu、Ni 和 Mn 呈正相关性,Co、Ti 和 Fe 呈正相关性,以及 Fe 和 Mn 呈现出强烈的互补性.根据化学组成,我们还计算了锰结核生长速率的深度变化<sup>(10)</sup>,并且很有意义地发现在某些深度,锰结核的生长速率发生突变.这些结果为揭开深海锰结核翻滚历史和几百万年前深海底层的物理化学环境的变迁提供了饶有

兴趣的信息。

核探针还被用来进行考古学的研究<sup>(11)</sup>。对骨骼和牙齿化石中氟元素含量的径向梯度的分析,为判断化石的年代提供依据;从古代艺术品的研究,了解到古画中不同颜料的成分配方;对古陶瓷和玻璃器具的分析,可以掌握不同年代和地区的特征;通过对古代精致的金银装饰品焊接处进行的扫描分析,发现了古代金器加工中精湛的低温金焊和铜焊技艺,这些发现甚至为现代制金技术的发展提供启示。

核探针的潜在用途很广,近年来一些新的应用不断出现,例如催化剂材料中铂金属三维分布的微结构分析,陨石和宇宙尘的微束CT断层扫描,微生物化石的鉴别,刑警学中痕量元素的技术鉴定,以及材料的毫微米光刻和微加工技术等等。同其它微探针技术相比,核探针具有一些特点,但是它并不是其它微探针的竞争者或取代者,而是与它们互相补充的一项新技术,鉴于它分析手段和应用领域的多样性,在显示巨大潜在力量的

同时,它也面临着一些有待克服的难题。

参加上海这台核探针建造和实验工作的还有谷英梅,杨长义、乐安全、陆荣荣、李民乾、陈汉民、毛羽和盛康龙等同志。在实验过程中得到地矿部岩矿测试所、中科院高能所、细胞所、北京钢铁学院、南京大学等单位的合作和有益的讨论,在此表示感射。

### 参 考 文 献

- 1 Cookson J A, Pilling F D. AERE Report, 1970, R6300
- 2 Traxel K, et al. Nucl. Instr. Meth., 1990, B50: 177
- 3 Ryan C G, et al. Nucl. Instr. Meth., 1990, B47: 55
- 4 Sie S H, et al. Nucl. Instr. Meth., 1991, B54: 284.
- 5 Zhu Jieqing, et al. Nucl. Sci. and Tech., 1990, 1: 203
- 6 Legge G J F, et al. J. Microsc., 1979, 117: 209
- 7 Zhu Jieqing, et al. Nucl. Instr. Meth., 1991, B54: 42
- 8 Li Mingqian, et al. Nucl. Instr. Meth., 1991, B54: 156
- 9 Reys J L, et al. Geochim. Cosmochim. Acta, 1985, 49: 2401
- 10 Lyle M. Geochim. Cosmochim. Acta, 1982, 46: 2301

## Nuclear Microprobe Technology and Its Applications

Zhu Jieqing

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, Shanghai 201800)

**Abstract** In concept, the scanning nuclear microprobe is similar to the scanning electron microprobe, but has much higher sensitivity for microanalysis. The main features and the construction of the new-built Nuclear Microprobe in Shanghai are described. It has been proved to be an ideal tool for microanalysis in the fields of medical and biology, metallurg, microelectronics, archaeology and earth sciences. Its potentiality is demonstrated with examples in the applications of these fields.

**Key Words** nuclear microprobe, microanalysis, SPM, PIXE.