

核子微探针技术的发展及其应用研究

朱节清

(中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

摘 要 核子微探针的发展提供了一种在微米尺度内分析微量元素的强有力的工具,用它研究海洋矿物已成为一项热门的课题.因为象海洋锰结核和海山锰结壳这种海洋矿物的生长速率很慢,一百万年只长几毫米,用核子微探针能够直接地、仔细地观察这些矿物缓慢的生长过程.核子微探针能够测量单个细胞中微量元素的成分和分布,以及它们对生物的作用.它还能研究在球墨铸铁中微量元素的含量,以及它们对球化过程的影响.

目前, SINR 核子微探针的空间分辨率是 2mm,通过改进聚焦系统和扫描图像解卷积技术,分辨率将进一步提高.三维成像技术已经发展成一个重要分支,其中扫描透射显微技术(STIM)是一个成功的例子.因为成像技术只需要非常小的束流强度,它有可能使核子微探针的分辨率达到纳米水平.

关键词 核子微探针, 锰结核, 球墨铸铁, 扫描透射离子显微术.

1 引 言

核子微探针是一门十分重要的现代核分析技术,它以其高灵敏度、高空间分辨率和多种分析方法联用等特点,为人们洞察微观世界提供了一种强有力的工具,其应用已渗透到许多科学领域.20 多年来,它一直是微区微量分析的重要手段;近年来,它在微区成像技术方面的发展更引人注目.上海已经成为核子微探针研究的主要中心之一.第四届核子微探针国际会议 1994 年 10 月在上海召开.本文简要介绍 SINR 核子微探针实验室正在进行的研究工作并展望未来的研究计划.

2 核子微探针在环境与地球科学中的应用

地球上的一些金属资源主要沉聚在海洋矿物中,这些矿物往往以每百万年数毫米的速率缓慢地生长.化学成分的微区变化记录了矿物形成过程和海洋环境变化的漫长历史,核子微探针为译读这些记录提供了一个理想的工具.深海锰结核便是这种矿物的典型例子,它们像树木的年轮一样,一层又一层地记录了这种变化.我们对太平洋不同洋域采集到的许多锰结核样品进行了大量的测试,以强有力的证据说明,主要元素锰和铁的

含量即使在微米尺度的区域间也遵循很好的互补规律. Cu、Ni、Zn 与 Mn 的含量存在赋存关系,而 Co 与 Fe 的含量存在赋存关系.定量分析了锰结核每层间的微量元素的含量,并且找出了它们与主要元素的相关性.根据化学成分和生长率的变化,测量了锰结核生长速率的变化.这些测定的微米尺度分辨率,使观察锰结核缓慢变化的时间标尺从以百万年为单位精确到以千年为单位,大大提高了海洋底层化学和物理环境变迁研究的年代精度.近年来,人们对富含钴和镍等重要金属的锰结壳矿投入更大的注意.锰结核生长于大洋底层,而锰结壳生长于海山区域,结壳内铂族元素含量甚高,它们以微米粒度的包裹体存在于结壳中.有一种假说,认为锰结壳的富铂现象是由于外星球的侵入和大量宇宙尘的降落所造成的.我们试图用核子微探针寻找并分析锰结壳中富铂的包裹体,这项工作正在进行.上述海洋地质和古环境研究系国际原子能机构合作项目,我们的成绩得到了 IAEA 的高度评价.

微化石为研究地质年代矿物成因提供十分有用的信息,被用于煤炭和石油资源的勘探和研究,微体古生物学成为地质科学的一个重要分支.用核子微探针对海洋深部放射虫化石进行扫描分析,发现它们的腔体中充

满 Mn、Fe、Ni、Cu、Zn 和 Sr 等矿物元素,而外壳则是 K、Ca、Ti 和 As 等化石元素,而且放射虫嘴部的化石元素比外壳的要高,而矿物元素却非常低.这是一个十分有趣的现象,正待更多的实验研究.

1991 年 10 月我国广西岩庄地区降落了一批 FeNi 合金陨石,在陨石体形成过程中,合金在失重的情况下再加热、再结晶而形成一颗颗微米尺度的长形颗粒,它们是研究失重冶金学的绝好材料.用核探针的线扫描技术,跨过晶体颗粒和边缘,获得合金元素和杂质元素在颗粒内外的含量分布.发现 Fe 集中在颗粒的中部, Ni 集中在颗粒的边缘,在各颗粒的间隙, Zn 和 Se 的含量较高.

核子微探针还被用于研究铜矿床中伴生金的赋存状态.获得的微量金($10^{-4}\%$ 级)与相关元素的三维分布图,揭示了伴生金在硫化物中的分布规律,基本搞清了金和其它元素的赋存状态,为提高金的工业回收率和微量金的赋存状态的研究提供了科学的依据.

3 核子微探针在生命科学和材料科学中的应用

核子微探针继续在生命科学中发挥积极作用,通过扫描分析观察细胞元素的分布行为是很有意义的.通过对肝脏细胞的扫描分析,获得单个细胞核中与生理功能有关的元素 Cl、K、Ca、Br、Fe 和 Zn 的分布, Fe 元素显然集中于细胞核中,而 K 和 Ca 却均匀分布于整个细胞中.由于细胞中金属元素的含量低,使用微束 PIXE 分析单细胞中的金属元素需要较长轰击时间,这往往会造成细胞样品的辐射损伤或热损伤.为此,就样品损伤与易挥发元素损失等作了实验研究.

微量元素在生物体的各个部位具有特殊的生理和病理功能,有些元素具有致癌作用.核子微探针是从细胞水平来研究微量元素的致癌和抗癌作用的重要方法.微量元素与细胞癌变的关系,目前有各种假说,但是致癌机

制尚不清楚.因此,从细胞水平研究致癌元素在细胞诱变转化中的作用,探讨癌变机制和研究抗癌元素的抗癌作用是十分必要的.此外,准备以研究离体培养的细胞为材料,用核子微探针对恶性转化细胞、逆转细胞和它们的对照细胞进行多元素微区分析,研究微量元素在细胞恶性转化和逆转过程中的变化,并将结果与生化指标进行综合研究分析,为防癌、抗癌提供依据.

在材料科学方面,核子微探针开创了一系列新的研究项目.我们用核子微探针研究球墨铸铁石墨相中的微量元素的分布,因为微量元素的含量和分布对石墨球化、铸铁的机械和力学性能有直接影响.为了深入研究石墨球化机制,将球墨铸铁制成 $10\mu\text{m}$ 厚的靶片,用核子微探针分析了微量元素 Cr、Cu、Bi 在石墨相中和周围的分布.实验结果表明,球铁中 Cr、Cu 主要分布在基体中,随着反球化元素 Bi 含量增加, Cu 逐渐侵入石墨相, Cu 和 Bi 是一组与球化作用密切有关的元素,进一步的实验还发现杂质元素 Ti 具有非常强烈的反球化作用,当 Ti 的含量提高,石墨球的形状明显地发生畸变.

在高温陶瓷碳化硅材料的表面,须通过气相沉积形成一层氮化硅,材料的性能与氮化硅界面的厚度和 C/N 原子比随深度的变化密切相关.使用微束质子的非卢瑟福散射来分析 C 和 N 的微区含量是一项新的试验.由于界面的厚度只有几 μm ,为测量 C/N 的原子比随界面深度的变化,将试样磨成角度很小的斜面,微束质子沿着斜面进行线扫描分析.除了 C/N 的原子比,还观察到一些杂质元素在界面中的三维分布.微束背散射技术还成功地用于分析铝锡合金中富铝相和富锡相区 Al 和 Sn 的三维分布.

4 进一步提高空间分辨率与发展微束成像技术

高能离子束聚焦透镜最主要的像差可归

纳为: 离子束能散度引进的色差、透镜固有的球面像差和四极透镜存在的各项寄生多极场造成的像差. 根据目前的技术能达到的最佳参数条件下, 由色差造成的最小分辨率为 $0.2\ \mu\text{m}$, 由球面像差造成的最小分辨率为 $0.5\ \mu\text{m}$. 考虑到以六极场为主的各项寄生像差, 理论上能获得 100pA 束流强度的最佳分辨率是 $0.7\ \mu\text{m}$. 根据上述理论计算得到的核子微探针最佳分辨率是 $0.9\ \mu\text{m}$, 实际上测量到的最佳分辨率是Oxford的 $0.44\ \mu\text{m}$. 上海所的核子微探针已达 $2\ \mu\text{m}$ 束斑空间分辨率, 扫描图像经计算机解卷积, 空间分辨率好于 $0.5\ \mu\text{m}$. 目前, 正在积极通过硬件和软件两方面的努力, 进一步提高空间分辨率.

近年来, 核子微探针的三维显微成像技术的发展十分迅速, 它们需要的束流强度非常小(约 fA), 即使在目前的加速器和微束技术条件下, 也能达到纳米尺度的空间分辨率. 1987年出现了扫描透射离子显微术(STIM), 根据透射离子能量损失和样品面密度的简单关系, 很容易获得样品密度的二维分布图, 空间分辨率达到 50nm . 电子显微镜和二次电子图像只提供样品表面的信息, 而STIM能够

在保持高分辨率的情况下获得样品内部(几十 μm)的信息. 在STIM基础上, 结合现代计算机辅助的拓扑学(CT), 形成了具有强大威力的高能离子束拓扑学(IMT). 将IMT与PIXE分析结合, 可以对微小生物组织作不需要切片的3D-PIXE-CT定量分析. STIM的束斑能达到 20nm , 因此, 结合沟道效应的STIM技术可确定晶体中个别位错的精确位置. 为揭示微电子器件覆盖层下面的P-N活性区的位置和分布, 出现了高能离子束感生电荷(IBIC)成像技术. 当一个高能离子穿过活性区时将产生电子-空穴对, 根据P-N结收集到的电荷脉冲, 可获得有关这些活性区性能和分布的信息. IBIC技术被许多实验室用来研究大规模集成电路(ULSI)的单事件免疫能力(SEI), 即该电路抵抗单粒子电离辐射造成CMOS逻辑单元状态翻转的能力.

最近, 在中国科学院和国家自然科学基金委支持下, 正在进一步提高SINR核子微探针的空间分辨率, 并建立若干微束成像技术, 在此基础上更广泛深入地开展核子微探针在环境、地学、生命、材料等领域的学科交叉研究.

Development of Nuclear Microprobe Techniques and Their Applications

Zhu Jieqing

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract The development of nuclear microprobe techniques provides a powerful means for micro-analysis in areas with micron scales. Great interest has been shown in the applications of the nuclear microprobe for investigating marine ores. Because the accumulations of marine ores, such as deep-sea ferromanganese nodules and seamount ferromanganese crusts, are very slow, about a few millimeters per million years, the ability of microscopic analysis of trace elements brings the nuclear microprobe a potentiality to observe ore variations directly and attentively. Trace elements are considered important for living things. Nuclear microprobe make it possible to measure the composition and distribution of trace elements within single cells. The influence of some trace elements on

(下转2页)

(上接 31 页)

the nodularization of graphite in nodular cast iron was investigated with the nuclear microprobes.

A two micron spatial resolution has been achieved at SINR and further improvement is possible by more efforts on the micro-beam formation and on image deblurring. Three dimensional micro-imaging with focused MeV ion beams is a new branch, of which STIM is a successful example. Since it needs only a very low intensity of the beam current (fA), the imaging technology makes it possible for a nuclear microprobe to achieve spatial resolutions of nano-meter scales.

Key Words nuclear microprobe, ferromanganese nodules, nodular cast iron, scanning transmission ion microprobe.