

高能离子束分析

颜家骏

摘要: 卢瑟福背散射、粒子激发X射线发射、核反应分析和粒子激发 γ 射线发射, 都是涉及瞬发辐射的高能离子束分析技术。本文讨论了它们的工作原理、主要特色和实际能力。

一、引言

七十年代以来, 核技术应用进展神速, 而离子束分析又是其中取得显著成效的骄子。随着现代化计算机及信息处理技术的应用, 理论研究工作的日益深入, 新的物理现象不断出现, 新的实验结果接连报导, 微束研究持续进展, 各种离子束分析技术走向综合使用和有机融合。离子束分析的应用日益广泛深入, 今天不仅在半导体、氧化、腐蚀、改性等材料科学中得到普及, 还早已扩展到生物、医学、地质、考古、艺术品、环境保护、空间科学等许多领域。

能量为MeV的离子束, 一般称为高能离子束。用离子束去轰击待研究物质的靶, 就会产生电磁辐射和带电粒子。探测这些辐射或粒子就能达到研究靶物质的目的, 这就是离子束分析。本文只讨论涉及瞬发辐射的情况, 也就是几乎在束离子和靶相撞的瞬间产生电磁辐射或带电粒子。我们不讨论另一种情况, 也就是活化分析中观测到的延迟激发辐射。这样一来, 我们就只讨论卢瑟福背散射(RBS)、粒子激发X射线发射(PIXE)、核反应分析(NRA)和质子激发 γ 射线发射(PIGME)。

离子束分析在绝大多数情况下都需要使用静电加速器, 其端电压为1—3 MV。它实际上是非破坏性技术。从实质上说, RBS在绝大多数情况下都来自纯静电库仑相互作用, PIXE产生于原子过程; 而NRA和PIGME两者都依赖于低能核物理, 不过是反其道而

行之, 即通过已知的核反应来研究未知的靶物质。

高能离子束分析中, 所用离子主要是直到Ne的轻元素的同位素。离子束的束点尺寸从0.5到几毫米, 流强从几nA到1 μ A, 两者都连续可调。测量多是在高真空下进行的。由于使用了消色差四极透镜和多极校正透镜系统, MeV离子束的束点现在已降至1 μ m以下。它的优点在于, 在固体表面区高能离子束几乎沿直线传播, 在亚 μ m范围的深度内束点尺寸保持不变, 这是电子微探针中的电子束望尘莫及的。另外PIXE和RIGME的探测束, 能够在空气中提取待探测辐射(X和 γ 射线)的能量信号, 这在珍贵大样品的检测中是特别有用的。只要很好地选择几何条件, 束点尺寸可降至20 μ m以下。在特殊情况下, He气和N气能够用于降低探测束的多次散射; 也能降低X射线吸收和消除大气中Ar峰, 从而使PIXE更好地测定轻元素。

下面我们讨论这些高能离子束分析技术的工作原理、主要特色和实际能力。

二、卢瑟福背散射(RBS)

RBS是最早用于元素分析的离子束技术之一。它通过探测被样品表面区靶核弹性散射的束离子, 就能够鉴别样品元素的原子序数, 还能提供作为被探测能量函数的元素在深度中的分布。换句话说, 它是一种质量灵敏深度显微术。

1. 原理

卢瑟福在用MeV ^4He 束轰击重金属原子

的 α 粒子散射实验中,依据库仑散射的理论框架,提出了著名的卢瑟福公式:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \frac{Z_1^2 Z_2^2}{E^2} \cdot \frac{1}{\sin^4 \theta/2}$$

此式对2MeV ^4He 离子束和重于N的元素都成立。散射离子的微分截面只与散射角 θ 、入射离子能量E和电荷数 Z_1 及靶核电荷数 Z_2 有关,而与运动学效应和屏蔽靶核的电子云几乎无关。用上述公式确定绝对截面的精度好于1%。

卢瑟福公式用于RBS的情况得到下述结论:

①灵敏度很高。这是因为散射截面数值高,并且对于越重的元素,灵敏度因正比于 Z_2^2 而迅速增加。

②各种元素的相对量的绝对测定问题。假如知道相应的 Z_2 ,即使没有任何标准样品或谱,这个问题同样可以由内部校准解决。尽管RBS对重元素的质量分辨并不很好,例如在Au、Hg、Pb的情况会产生模糊,但是我们可以先用PIXE测定感兴趣元素的 Z_2 值。

③所有量的绝对测定问题。至少在薄膜样品的情况下是可以做到的。如果没有标准样品进行比较,就要知道所有的实验参数,也就是 θ 、 E_1 、 Ω 、束流剂量和探测器效率。如果有标准样品进行比较,当然就十分简便了。实际上实验室一般都有标准样品,并且通常都是用Ta、Bi或Au沉积或注入过的Si基片。

以上所述是样品表面很薄区域或者很薄的薄膜样品的情况。这是因为我们假定了入射束离子的能量就是原始束的能量 E_1 。下面我们转入RBS作为质量灵敏深度显微术的原理讨论。

束流粒子穿入靶时,它们不断丢失能量。在深度X处还没散射之前,粒子能量为 E_x ,并且 $E_x = E_1 - \Delta E_x$ 。式中能量丢失 ΔE_x 决定于样品的整个组成,即基本上决定于它的一些主要成分的阻止本领。另外,散射后的

粒子在穿出样品进入探测器之前,能量仍在继续丢失。

下面讨论这个慢化过程与谱的形状和深度分析的相互关系:

①谱的形状。与各种靶元素相应的峰都向更低能方向展宽,并且随着靶厚度的增加直到最大分析深度之前这种展宽都持续增加。最大分析深度决定于 M_2 ,它是散射粒子在靶中丢失全部能量前所走的路程。2MeV ^4He 束的典型分析深度在 μm 量级。

②均一结构的厚靶。相应于每个元素的谱成分以近似矩形的形状,从谱边缘的表面峰能量展宽到零。因此谱成分重叠并且谱呈现阶梯形,最高能量阶梯相应于最重的元素。仔细分析阶梯高度,对这样的厚靶就能完成全部化学计量运算,包括象C、N和O这样的主要轻元素含量的计算。

③非均一结构的厚靶。谱能够用所谓的深度纵剖面图解释,深度分辨为200埃左右。应当记住,RBS的主要优点就是这个特点和容易进行绝对校准。

2. 弹性反冲探测和沟道效应

当入射粒子比靶核还重时,探测反冲核就比散射粒子要有利了。反冲核以前向角射出,此时的探测几何条件是与靶成擦边角探测。这种方法叫弹性反冲探测(ERD)。它最适合用于测定 ^1H 、 ^2H 和Li,但是只能用于很薄的样品。在用于玻璃的氢纵剖面图时,它测定表面氢的深度和研究玻璃制品的腐蚀过程与使用期限。

迄今为止关于截面和慢化过程的讨论,只对非晶无序介质才能成立。在单晶中出现明显的方向效应,即在很确定的方向上入射的离子束轨道几乎没有偏转就离开晶体,这就使相互作用产额惊人降低。RBS产额的这种惊人降低,在PIXE和NRA中都有类似情况,这就是著名的沟道效应。它能用于理想晶体和非理想晶体结晶学特性的深度研究。沟道分析技术在材料科学中起着重大作用,在博物馆科学中还用于研究宝石等珍贵物品的

表面结晶学结构,象损伤、抛光程序、老化和杂质晶格位置等。它还能用于验证离子束分析中的晶体学效应,在多晶金属样品时意义更大。

3. 特色与能力

RBS是一种典型而有力的表面分析技术,它能在没有专门的标准样品的情况下得到精确的绝对结果。它既能测定主要的轻元素,又能测定重于基片元素的低浓度重元素。它的灵敏度很高。例如能够精确测定 5×10^{11} 原子/厘米²硅上的金复盖层,其探测极限为 5×10^9 原子/厘米²,即 10^{-5} 单原子层。尤其重要的是,RBS是唯一的一种离子束分析技术,只有它能对厚靶中主要元素和非主要元素同时进行高分辨深度剖面分析,这是材料科学的基本需要。在测定靶的均匀性和测定靶成分的化学算法方面,它正在成为有用的工具。在艺术品和考古学中的生锈、腐蚀和表面分离过程、玻璃制品的使用期限与抛光过程的研究中,RBS都是无法替代的工具,起着举足轻重的作用。基于上述考虑,正尝试用质子束或氦核束,以便提高RBS的深度分析能力,氦核束既能保持质子束的高穿透能力,又能产生更明显的质量分离。通常RBS多用He束,在一些特殊情况下才用P、d、C、N、O或Ne等。对于高Z的元素,RBS的质量分辨变差。这时它可与PIXE综合使用,就可精确测定这些元素了。

三、粒子激发X射线发射(PIXE)

PIXE是理论研究最充分、具体应用最广泛的离子束分析技术之一。它主要使用质子束,最近几年已兴起了利用重离子束的新浪潮,称为重离子激发X射线发射。PIXE的应用已扩展到许多领域,象物理学、化学、生物学、地学、环境污染控制等,最近已用于艺术品和考古。

概括起来说,PIXE就是入射粒子引起靶原子激发,经过瞬时驰豫之后就发射特征

X射线。然后象在X射线荧光(XRF)和电子微探针中那样,用Si(Li)半导体探测器探测这个X射线。现在已经很少探测这种波长弥散的X射线了。已经研制出专门的精巧的计算机程序,用于处理PIXE的X射线谱。现在已能对多于20种元素组成的样品表面区,给出这些元素的成分构成情况,其探测极限为ppm量级。这类现代化的计算机程序和信息技术,至今仍在积极深入研究和改善之中。

1. 原理

我们将讨论下列几个问题: X射线产生截面高、本底低、灵敏度高、精度和分析深度。

① X射线产生截面高。

X射线产生截面 σ_x 由下式给出: $\sigma_x = \sigma\omega k$,式中 σ 是电离截面, ω 是有关壳层的荧光产额,而 k 是所观测X射线跃迁的相对强度。

对于每个壳层,电离截面 σ 都能表示成下述普适形式 σu^2 ,它是 $E/\lambda u$ 的函数。式中 E 是粒子能量, λ 是质子与电子的质量比,而 u 是电子结合能。当质子能量给定时,截面随靶原子序数而平稳地降低。PIXE使用的质子束通常为1—4MeV,探测对象是 $Z \geq 13$ (Al)的元素。在这种情况下,电离截面随粒子能量的增加而增加。通常X射线产生截面数值高。

② 本底低。

PIXE谱的本底低是主要优点之一。谱本底实际上可分为三类。

第一类是可以忽略不计的本底类型。首先是入射离子引起的本底韧致辐射实际上可以忽略不计,而这却是电子探针本底的主要来源。其次,当入射粒子能量高到足以激发核反应时有可能出现核反应本底;但是PIXE通常使用低于4MeV的质子,核反应本底可以忽略不计。

第二类是可以防止或减小的本底类型。首先是来自进入Si(Li)探测器的背散射束流粒子引起的本底。这个本底可以用通常的吸收器来防止,常用Be达到上述目的。其次是

在束流轰击下绝缘靶的自身充电,这就使 δ 射线加速从而发射能量很高的韧致辐射。这个本底容易克服,可以在空气中工作,也可以用普通电子喷嘴使靶表面中性化。再次是来自样品散射的束流粒子和主束流圈周围的粒子。它们撞击散射室内的各种成分和散射室壁,激发出的X射线造成了本底。我们能够使用多种准直程序,把上述本底减小到可以接受的水平。

第三类是本底的主要来源。它是入射束粒子使靶发射的次级电子的韧致辐射。当然PIXE所用入射束是1—4MeV质子束。在X射线能量超过 E_m 时,它的强度很快降低。此处 E_m 是在与入射束粒子的弹性碰撞中,能够传递给一个自由电子的最大能量。如果 m_e 和 M_p 分别是电子和入射带电粒子的质量,而 E 是入射束的能量,那末 $E_m = 4Em_e/M_p$ 。当用1MeV质子入射时, $E_m \approx 2\text{KeV}$,这相当于在P的K壳层附近。这就是说,在测量轻元素时,如果入射束能量超过某个最佳值时,韧致辐射谱将会向更高能量展宽。我们应当记住,这个韧致辐射具有强烈的各向异性角分布,在与束流轴所成的探测角超过 150° 时剧烈下降。

③灵敏度高。

X射线产生截面数值高决定了PIXE的信号数值高。谱的本底又低,主要来源是入射束粒子使靶发射的次级电子的韧致辐射。这两点使PIXE的灵敏度非常出色。灵敏度决定于感兴趣的元素种类和样品的基体,一般都在ppm范围。

④精度。

精度主要决定于下列因素,象统计学效应、信号噪声比,但最困难的还是如何全面解释来自厚靶的复杂的X射线谱。这种解释需要多方面的定量知识。这需要计算次级X射线荧光、所产生的X射线的自吸收和它们在过滤器与窗中的吸收,还要计算逃逸峰和电脉冲堆积造成的效应。另外还需要知道在所有感兴趣能量时的精确的X射线产生截面

的数值,并且还要知道应当怎样精确详细地描述束流粒子在靶中的慢化过程,同时还要考虑它的所有成分和结构。由此可见,要想透彻理解PIXE的精度问题,决非一蹴而就之事。但是尽管有上述困难,我们只要采用很好选择的标准样品,对于厚靶仍能达到5%—10%的精度。对于薄靶而言,其相对精度和有关结果或许会明显变好。

⑤分析深度。

分析深度决定于下列因素:入射束的慢化也就是样品的阻止本领;X射线产生截面的随之而来的降低;激发出的X射线的自吸收。X射线的产额与待检测样品的基体关系密切。我们最常采用的质子能量范围为1—4MeV,这时的典型分析深度为一到几十 μm ,具体值与靶材料有关。由此可见,尽管PIXE快速、灵敏和精确,它却是一种近表面分析技术,其分析深度小于XRF。最新研究表明,对此可作某种程度的改进。先把在很好确定的但又不同的束流能量下的谱记录下来,然后通过计算机和信息处理系统,能够得到有关杂质深度剖面图的信息。

2. 主要特色

PIXE的主要优点在于,它是快速的非破坏性检测技术,所需制备的样品能减至最小,它能以高而相对均匀的灵敏度和通常的精度测定绝大多数元素。另外它所用束流的束点可以很小,仍能快速测量。它还容易与PIGME和其它离子束分析技术联合使用。它的不足之处是分析深度小,而且通常只用于检测 $Z \geq 13$ 的元素。

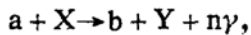
四、核反应分析(NRA和PIGME)

上述的PIXE和RBS分别涉及到电磁力和静电力,而NRA和PIGME主要是短程核力起作用。它们同属于核反应。核反应的基本机制涉及到高激发态复合核的形成,在很短的时间内它就裂解或通过发射 γ 射线而衰变。

1. 基本概念

两个带正电的核必须克服库仑位垒才能相互靠近,因此入射粒子必须有足够能量。对于P、d、 ^3He 等轻入射粒子与中重核反应所需的能量在MeV量级。对于重靶核的反应截面可以忽略不计。由此可见NRA是对轻核和中重核特别灵敏的分析方法。

核反应包括 γ 射线发射或各种轻粒子发射,或两者兼而有之。复合核的可能的衰变或裂解方式称为开道。核反应可以记作:



式中a是入射核, A是给定的靶同位素核, b是发射的轻粒子, B是剩余核, 而 $n\gamma$ 表示发射n次 γ 射线的可能的级联发射。如果 $n=0$ 就是反应不发射 γ 射线, 如果 $n=1$ 就是发生直接跃迁。根据能量守恒还能写成:

$$E_a + Q = E_b + E_Y + E_\gamma,$$

式中 E_a 、 E_b 和 E_Y 分别是相应核的动能, E_γ 是通过 γ 射线发射带走的总能量, 而Q是与反应放热特性相应的能量称为反应的Q值。显然, Q是系统质心坐标系中通过反应释放的能量, 它等于涉及到的所有核的总静止质量的变化。

如果Q是正的, E_a 为任何值时该反应都能进行; 但是 E_a 太小的话, 由于库仑位垒的存在反应截面就会小得可以忽略不计了。

如果Q是负的, 相应的反应道是关闭的。换句话说, 该反应不可能进行, 除非 E_a 大到足以使入射粒子打开此反应道。这个能量称为反应阈, 它稍大于Q。当 $a \equiv b$ 和 $Q=0$ 时, 就发生弹性散射。

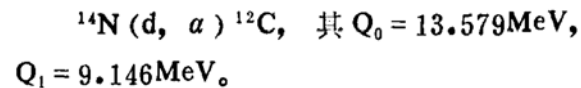
根据能量守恒定律, 对于单能入射粒子来说, 核反应产生一组能量很好确定的粒子, 它们相应于各开道和相关的Q值。这些能量决定于入射粒子的能量和通过运动学关系式的探测角度, 这些都类似于RBS的情况, 只不过更加复杂些罢了。

核反应方程式通常记作: $X(a, b\gamma)Y$ 。如果只有 γ 射线发射, 那末剩余核就恰好是处于基态的复合核, 这种反应称为放射俘

获。如果没有 γ 射线发射, 剩余核就在发射b之后处于基态。当Y留在K激发态时, 方程常记为 $X(a, b)Y^{k*}$ 。在这种情况下显然b发射之后, 瞬时跟随激发剩余核的 γ 射线级联以便完成其衰变。如果 Q_0 相应于发射b之后处于基态的剩余核, 那末 $Q_K = Q_0 - L_K$ 就是相当于发射b之后剩余核留在K激发态的Q值。式中 L_K 是K能级的能量。满足 $Q_K > 0$ 条件的所有可能值, 就会发射不同的粒子组。谱中这样的能量组的顺序, 就构成了给定同位素靶核的特征信号。

在离子束分析中常用的部分核反应如下:

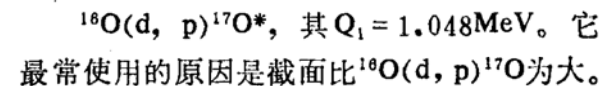
①用于N分析时的反应



$^{14}\text{N}(d, p)^{15}\text{N}$, 其 $Q_0 = 8.615\text{MeV}$ 及许多激发态。

由于Q值大, ^{14}N 特别适合探测而没有来自其它核的干扰。

②用于 ^{16}O 分析时的反应



③用于 ^{18}O 分析时的反应

$^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$, 其 $Q_0 = 3.970\text{MeV}$ 。我们看到MeV质子能够很好地分析 ^{18}O , 但却不能分析 ^{16}O , 这是因为 $^{16}\text{O}(p, \alpha)^{13}\text{N}$ 的Q值很负, 其 $Q_0 = -5.208\text{MeV}$ 。这就表明NRA为什么有选择性。在这种技术中测量的是同位素而不是元素。

2. 有关技术

反应射出的带电粒子的探测, 使用有效面积为3—5cm²的面垒半导体探测器, 并且要用很好选择的吸收器消除弹性背散射粒子的影响。 γ 辐射的探测有两种方法。一种是用大体积NaI(Tl)探测器, 最近也有用高效率BGO探测器的。它的特点是能量分辨差但探测效率高, 用于深度剖面标绘核的窄共振附近的激发曲线记录。另一种方法是用Ge(Li)或最近用超纯Ge探测器。它用于获取高能量

分辨的 γ 射线谱,也用于记录核的鉴别与测定。

只要使用的束流能量的相应截面不在剧烈变化的区间,用原子/cm²作单位就很容易测量相当薄样品(厚度小于1 μ m)的所有近表面的成分。这些成分正比于相应峰面积,只要与很好选定的样品数据进行比较,或者掌握绝对截面的精确知识,都能得到这些成分的绝对数值。绝对精度通常约为3%,并且变换样品时的相对精度只受统计学效应的限制。用这种方法能测定的核有D、³He、⁶Li、⁷Li、⁹Be、¹⁰B、¹¹B、¹²C、¹³C、¹⁴N、¹⁵N、¹⁶O、¹⁷O、¹⁸O、¹⁹F、²³Na……³¹P、³²S等,所用核反应是用能量低于2MeV的p、d和³He引起的。对¹⁹F的典型极限灵敏度是10¹⁷原子/cm²。

在几 μ m的近表面区的深度剖面可以用两种方法得到。一种是非共振深度剖面,上面所列的核绝大多数都能用此法。它用于厚靶时,位于深部的核的贡献是把峰向更低能展宽。在近表面区的典型深度分辨为500—2000埃。另一种是共振深度剖面,它利用了质子引起反应时的一些很窄的共振的特点。用记录未知靶在相关核反应窄共振附近的激发曲线的方法,能够得到高分辨深度剖面图。如果样品在共振能 E_R 时受到轰击,那么产额正比于表面浓度。如果束流能 $E_1 > E_R$,那么产额趋于消失。因为 E_R 只在深度 X 附近达到,束流粒子的平均能量丢失恰好是 $E_1 - E_R$ 。深度 $X = (E_1 - E_R) / (dE/dx)$,式中 dE/dx 是对该入射粒子的介质的阻止本领。这就是说,入射束能量 E_1 比 E_R 高出越多,就能标绘越深的深度剖面。因此,记录到的激发曲线 $N(E_1)$ 就是深度剖面图 $C(x)$,而深度标度是由上述的表达式给出。它在近表面区的深度分辨为几十到几百埃。此法的优点在于它是非破坏性的高分辨近表面剖面技术。用这种方法能测定的核是¹³C、¹⁶N、¹⁸O、¹⁹F、²⁰Ne、²³Na、²⁷Al、³⁰Si、⁵²Cr、⁵⁸Ni。

PIGME得到的结果类似于对薄层用探测

带电粒子方法得到的结果,但与厚靶时的结果明显不同。 γ 射线峰并不随发射深度展宽,因此在单个PIGME谱中并不含有深度剖面信息。另外, γ 射线自吸收完全可以忽略不计,PIGME的分析深度比NRA的要大得多。PIGME所用质子的能量常可用到4—5MeV,而NRA在这种情况下得到的谱已复杂得让人望而却步了。因此PIGME的主要应用是轻核分析。无论是对薄至数个原子/cm²的薄膜,还是对均匀但超过10 μ m的厚靶,其计数率都能正比于轻核浓度。必须指出所有共振都存在于比轰击能量低的能量时,它们对谱都有贡献,并且它们来自不同的深度经受不同的慢化过程。这就造成定量解释谱的困难。换句话说,只有使用很好选择的样品,或者计入从 E_1 到零的所有相关的截面曲线,才能得到精确的结果。

3. 主要特色

核反应截面明显地小于PIXE和RBS,但只要使用稍高强度的束流,仍能得到高的灵敏度。由于量子力学效应,复合核或剩余核的能级窄,这就使质子引起的反应特别是放射俘获出现强的共振特色,它成了轰击能量的强相关函数。只有氘核和³He引起的反应才有很展宽的共振。对于Q值组,截面曲线组相当于各种同位素和入射粒子间的核反应;对于相邻元素或甚至同一元素的同位素来说,各种可探测到的粒子都是相当不同的。不存在普适曲线或定标因数。因此需要感兴趣的所有截面曲线才能解释所得到的谱。它是一种非破坏性的高分辨表面区深度剖面技术。在使用分离的同位素进行同位素跟踪实验时,它是最为理想的工具。它能同时得到多种待测成分的绝对数值,变换样品时对相对精度影响不大。

PIGME特别适合于探测样品表面区轻核的浓度,它是与PIXE相互补充的一种理想技术。在某些有利的情况下,它似乎有可能同时具备PIXE的长处。它既能分析的深度

下转20页

远大于NRA的, 又能对样品成分核进行鉴别和测定。

高能离子束分析技术已经取得了很大成就, 但从它最近发展的势头来看, 却正是方兴未艾。在许多崭新的乃至边缘学科的领导里, 它刚刚锋芒初露。

参考文献

1. Washington, Nucl. Instr. and Meth. 149 (1978)
2. Lund, Nucl. Instr. and Meth. 181 (1984)
3. J. F. Ziegler, New uses of ion accelerators

(Plenum Press, New York, 1975)

4. J. D. Garcia et al., Rev. Mod. Phys. 45 (1973)111
5. G. Amsel. et al., Nucl.Instr. and Meth. 218 (1983) 177
6. Aarhus, Nucl. Instr. and Meth. 168(1981)
7. Sydney, Nucl.Instr. and Meth. 191(1983)
8. Lund, Nucl. Instr. and Meth. 142 (1980)
9. Proceedings of the Namur Conference on Microanalysis Using Charged Particles, Nucl. Instr. and Meth. 197(1982)1—258
10. Tempe, Nucl. Instr. and Meth. 218(1985)