

# 核分析技术与材料科学

徐洪杰 朱德彰 盛康龙 张桂林  
(中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

**摘要** 本文扼要地介绍了上海原子核所的核分析手段以及它在材料科学中的应用,它已在表面碰撞反应动力学,离子注入缺陷工程,纳米材料和纳米加工,以及团簇和富勒(Fullerenes)等当今几个前沿材料科学研究领域中取得了较为显著的进展.

**关键词** 核分析技术, 表面碰撞反应动力学, 纳米科学技术.

## 1 引言

将核物理中的实验手段和研究结果应用于材料科学及相关研究是应用核物理的一个重要领域. 其中最具有代表性的离子束分析与核效应等核分析技术已经成为材料科学(金属、半导体和聚合物等)中不可缺少的手段. 从70年代初开始,本所相继开展了离子束分析及核效应的研究,在核分析技术的方法学和应用研究中,取得了很大发展,核分析技术与材料科学研究已经成为本所主要的研究方向之一. 1990年,本所与中国科学院高能物理研究所联合建立了中科院核分析技术开放实验室. 该实验室主要包括离子束分析、核效应和中子活化,以及最近发展起来的扫描探针显微学(STM和AFM)等研究手段. 开放实验室进一步明确材料科学作为一个主要的研究方向.

## 2 研究设备和内容

本所开展上述研究的基本设备如下. 4UH静电加速器(美国NEC公司),端电压300kV至4MV,能量稳定度优于1keV,宜于从事各项离子束分析工作. 已建分析系统有:(1)常规离子束分析系统,该靶室系统的束流发散度小于 $0.02^\circ$ ,其离子束分析手段有RBS、NRA、ERD、沟道效应与高分辨沟道测量技术、双定向技术、飞行时间谱仪和大立体角散射-反冲符合谱仪等,两种和两种以上的

分析技术可以联合使用.(2)常规PIXE分析系统,该系统配有Si(Li)与Ge(Li)探测器,可同时测定粒子引发的X射线和 $\gamma$ 射线.(3)扫描核子微探针系统,该系统的特点是长焦距四极透镜组、多探测器、快速随机扫描和全定量数据获取与处理,扫描范围是 $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ ,空间分辨率 $2\mu\text{m}$ .核子微探针之材料科学应用可参阅本专辑朱节清同志撰文.(4)超高真空双束离子探针系统,配有六维可加热精密定角器、二维转动探测器转台、俄歇电子谱仪、低能电子衍射光学系统、低能离子源和氩离子枪等.同时,还建有100keV电磁同位素分离器,该机可提供束流的种类、流强均可作为离子注入机用于材料改性.本所在核效应研究方面,建有穆斯堡尔谱仪、扰动角关联谱仪和正电子湮没谱仪等.

利用上述手段,主要开展下列基础研究:

(1)离子注入半导体材料损伤研究(硅材料和复合物半导体);(2)薄膜组分与相互作用研究;(3)聚合物材料离子束改性;(4)各种材料中轻元素剖面分布的实验研究;(5)材料中缺陷、位错、相变、电子态和费米面的实验研究;(6)辐射损伤与材料的电磁学、光学及力学的关系的实验研究;(7)固体材料表面溅射研究.

近二十年来,尽管我们在材料科学及相关的研究领域已经取得了很大的成绩.但是,随着现代科学的高速发展,学科之间渗透和融合的加剧,新的交叉学科不断涌现,仅仅停

留在将核分析技术“应用到”或“服务于”材料科学研究的阶段,已经不能适应科学发展的要求.只有不断开拓新的研究领域,特别是建立和发展新的边缘学科和交叉学科,才能迎接新的挑战,这已经成为大多数人的共识.经过几年来的不断探索和尝试,在核分析技术和材料科学方面的一些新学科的生长点已经初步形成.下文将简要介绍这些新的研究方向.

### 3 新的学科生长点

#### 3.1 表面碰撞反应动力学

近些年来,大量新材料和新工艺不断涌现,如超晶格、超薄金属磁性材料、氮化碳超硬材料,以及低温硅外延生长、金属表面薄层氮氧化等.它们所需的新一代成膜技术,有分子束外延、低能离子增强沉积、等离子沉积等.催化剂在化学工业中已被广泛应用,但是,催化效率的提高有待于催化机制的深入研究.传统的气体吸附等静态方法已经不再适应,必须考虑动态的微催化过程,即从原子尺度研究催化过程,如固体(或气体)与气体之间电子的标枪式跃迁.这些技术和过程的物理基础是  $10^{-1}\text{eV}$  至  $10^3\text{eV}$  的荷能离子的表面碰撞反应动力学.世纪之交的材料科学,提示物理学家必须重视发展热能区和低能区荷能离子与固体的相互作用研究.这一能区的弹性散射几率很大,入射粒子把几乎 100% 的能量传递给靶原子,其射程仅在表面第一、二层原子区域,从而使外来离子、靶原子与损伤缺陷在同一地点相遇,为薄膜生长等提供了优越条件.相对于离子注入和离子束分析能区( $10^3\text{eV}$  至  $10^7\text{eV}$ ),人们对热能区和低能区的荷能离子行为和规律了解甚少.例如,金属表面低能离子氮化研究中,氮原子离子与氮分子离子的行为迥异,前者产额正比于离子能量,还有一个阈;而后者产额与入射能量的关系非常弱,也无阈值.又如硅

表面离子束氮化,  $200\text{eV}$  离子产生  $20\text{nm}$  的氮化层,而  $1\text{keV}$  离子仅生成  $5\text{nm}$  的氮化层!再如,近年来出现的 Surfactant(表面成膜原子)效应,它能使分子束外延生长更为均匀,但此效应的机理尚不清楚.表面碰撞反应动力学是当今新材料、新工艺发展的必不可少的应用基础研究,在上述问题上有所突破,可能会对材料科学产生革命性的影响.目前,该领域的研究在国际上发展很快.但是,在我国仅有上海原子核所等少数单位在  $10^{-1}\text{eV}$  至  $10^3\text{eV}$  能区开展了一些工作.该领域主要研究内容包括:(1)表面化学与原子碰撞;(2)表面辐射损伤及改性;(3)薄膜生长中的原子碰撞.

#### 3.2 离子注入缺陷工程

离子注入已经为材料科学发展作出了贡献,尤其是在半导体材料上离子注入已经成为不可替代的技术.与此同时,离子注入学科本身也在不断地深化.离子注入产生缺陷损伤,然后退火将它去除的概念,已有过时之嫌.例如,离子注入能使晶体产生缺陷,能使硅材料无定型化,但当高能( $\text{MeV}$ )离子穿过无定型层后,会大大降低固相外延的温度.离子注入缺陷在一定条件下会帮助材料结晶化(甚至外延),而且存在着一个转变温度,这种现象对复合物半导体,硅化物和复合材料也是同样的.固相外延中还发现:固相外延生长和离子束诱导固相外延生长与衬底晶体取向的关系是不同的.离子束诱导固相外延生长是研究材料固相外延生长的一条很好的途径.离子注入已用于超晶格材料.当离子注入到多层超晶格材料,例如在多层的  $\text{GaAs}/\text{Al-GaAs}$  材料中,  $\text{AlAs}$  层和  $\text{GaAs}$  层表现了不同的损伤行为.  $\text{GaAs}$  比较容易无定型化,而  $\text{AlAs}$  层即使在液氮温度下也难于成为无定型.这时,缺陷行为与  $\text{Al}$  的相对浓度有关系,只要条件合适,离子注入能形成晶体与无定型层相隔的超晶格,这种无序性超晶格为光波导提供了良好的条件.同样,对于纳米材料

等非晶材料,离子注入能改变它们的结构.这种行为也是双值的,可以使纳米材料成为晶体,也能使它无定型化.而且离子注入杂质在这些材料中增进扩散也是人们研究的热点.聚合物的离子注入也有很大发展,人们已经认识到离子注入对聚合物的作用是辐射损伤起着主导作用.离子注入能改变聚合物的 Cross-Link 引起气体释放和碳化,从而改变聚合物的特性,如大大提高它的硬度等.这种改性后的聚合物在人造关节、深水作业的仪器与机械等方面具有很好的应用前景.

本所在离子注入固相外延研究和纳米材料等非晶材料杂质增进扩散研究方面已作了一定的研究,J. S. Williams 关于固相外延生长的结节模型被进一步发展,使之能在很大注入杂质剂量的范围内与实验结果相符.将来主要的研究方向如下:(1)离子注入缺陷与离子束诱导外延生长;(2)纳米材料及非晶材料离子注入杂质增进扩散;(3)GaAs/AlGaAs 超晶格多层膜损伤研究;(4)医用刚性聚合物的研究;(5)Nano 两极管(离子径迹与掺杂型).

### 3.3 纳米材料和纳米加工

纳米材料是当今材料科学研究的热点之一,其研究方向主要有:材料制备方法的研究;表征纳米固体的手段和方法以及有关结构、成分、性质的研究.制备纳米材料的主要手段有物理方法、化学方法和综合方法.离子注入退火形成纳米颗粒是本所首先实现的一种纳米材料制备方法.当  $5 \times 10^{16} \text{Fe}/\text{cm}^2$  注入于  $\text{SiO}_2$  衬底中,经  $650^\circ\text{C}$  退火一段时间后形成约 25nm 的  $\alpha\text{-Fe}$  纳米颗粒.它的磁顽力比普通 Fe 高两个数量级,且有反常的温度效应.此方法为制备新的磁记录材料、光反射和吸收材料等开辟了新的途径.而且,它突破了相图的限制,可以在较广的元素范围内开展研究工作.

纳米加工和纳米材料是纳米科技的两大分支.扫描探针显微学(包括 STM 和 AFM)

在 80 年代末的突破性进展导致了纳米蚀刻术(Nano lithography)的诞生.目前,利用 STM 针尖表面相互作用的原理可以进行纳米量级的蚀刻.这种纳米蚀刻技术具有非常重要的实用价值.将 STM 的纳米蚀刻技术应用于微电子中的工作介质上就有可能制造出高密度的存储器.日本 NEC 公司已研制出超高密度记录技术,其记录速度为目前磁盘的大约 3000 倍.NEC 公司计划在 21 世纪实现实用化、产业化.将 STM 的蚀刻技术与分子束外延薄膜生长技术相结合,可望构成量子点,即它的三维尺度均为纳米量级的量子器件.例如,利用砷化镓和砷铝镓多层分子束外延薄膜材料加上纳米蚀刻,即可构成电或光器件.这将对微电子、激光技术和光电技术产生革命性的影响.本所近几年来积极开展扫描探针显微学的研究工作,研制了第一台国产的扫描隧道显微镜,并在纳米生物学研究中取得显著的成绩.在纳米加工方面,利用 STM 已经得到 10nm 左右的蚀刻细线,并能写字和蚀刻一定的图形.目前,此项研究仍在进行之中.

### 3.4 团簇与 $\text{C}_{60}$

团簇是由许多分子和原子组成的集合体.从物质结构角度来看,团簇是介于微观和宏观之间的过渡区域. $\text{C}_{60}$  是一个特殊的稳定团簇.团簇本身的定义及性质决定了团簇研究与材料科学的紧密关系.从某种意义上讲,团簇物理学是纳米材料科学的基础.团簇研究从方法上可以大致分为静态研究和动态研究两个方面:静态研究指的是零能量团簇性质的研究,它研究的对象是以某种方式凝聚的团簇样品;动态研究指的是荷能团簇离子(或称团簇束)性质的研究,单个孤立的团簇或团簇束是动态研究的必要手段.超大团簇的合成(探索团簇的空间界限),团簇时间谱的研究及新的特殊稳定团簇的寻找(探索团簇的时间界限)等,都是团簇动态研究中的主要方向.

$C_{60}$  由于其特殊的性质被誉为二十一世纪材料科学的明星。 $C_{60}$  及其相关的研究引起了世界范围的关注。高纯度的  $C_{60}$ 、 $C_{70}$  及其巴基管等相关物质的合成与分离是整个研究的基础。 $C_{60}$  的相变、电荷转移及超导机制的研究都需要了解凝聚物质的缺陷和空洞、电子密度和费米面等实验信息。 $C_{60}$  晶体中掺入某些碱金属离子或硼和磷等离子可以观察到高温超导体或半导体的特性，这在世界上引起了轰动。

近年来，上海原子核所在团簇束与固体的相互作用以及  $C_{60}$  的制备和性质研究等方面均取得了一些进展。上海原子核所是全国少数几个能掌握活性碳分离技术的研究单位之一，这种分离方法不但价格低廉，而且分离速度快，大大降低了  $C_{60}$  的成本。对  $C_{60}$  制

备设备和实验条件适当改进之后，可以大量制备巴基管并观察到巴基葱。对  $C_{60}$  和  $C_{70}$  进行了正电子湮没寿命的测试，并首次给出了  $C_{70}$  晶体的寿命值。利用钾离子和碘离子对生长在硅单晶上的  $C_{60}$  薄膜进行了离子注入掺杂，观察到薄膜电导率的急剧增加，同时观察到  $C_{60}$  在离子注入时没有破碎。利用小团簇离子轰击固体表面，观察到团簇离子溅射中的非线性现象与团簇大小有关，这对于确定团簇空间尺度的下限是十分重要的。

材料科学与生命科学无疑是下个世纪自然科学界的两大主角。这个观点既反应了上述两学科中存在许多急待解决的问题，更强烈地体现了人类社会对自然科学的需求。

## Nuclear Analysis Techniques and Material Science

Xu Hongjie Zhu Dezhang Sheng Kanglong Zhang Guilin

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

**Abstract** In this paper the nuclear analysis techniques in the Shanghai Institute of Nuclear Research and their applications in material science have been briefly introduced. Progresses have been made during recent years in studies, in particular, on the surface collision dynamics, ion implantation defects, nanometer-scale materials and nanometer-processing, cluster and fullerene.

**Key Words** nuclear analysis technique, surface collision dynamics, nanometer-scale science.