

题8 把上题图 13 中的 $2C$ 改为 C ，重作上题。

解 第一种解法：当把 $2C$ 改为 C 后，电路的阻抗相当于

$$Z_i = \frac{1}{j\omega 2C} + Z_{cT}$$

$$= \frac{1}{2j\omega C} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{\omega^2}{\omega_c^2}} \right),$$

这里 Z_i 是复数，当输入端所加电压 $V = \text{Re } V_0 e^{-j\omega t}$ ，流入端口的电流 $I = \text{Re } I_0 e^{j\omega t}$ ，其中 V_0, I_0 为复数。这时，加在 Z_i 上的平均功率

$$\bar{P} = \frac{1}{2} \{ \text{Re } V_0 \text{Re } I_0 + \text{Im } V_0 \text{Im } I_0 \}$$

$$= \frac{1}{2} \text{Re } V_0^* I_0.$$

当 $Z_i = V/I$ 时，有

$$\bar{P} = \frac{1}{2} |V_0|^2 \text{Re } \frac{1}{Z_i}.$$

当 $\omega < \omega_c$ 时，

$$\text{Re } Z_i = 0, \quad \text{Re } \frac{1}{Z_i} = 0, \quad \bar{P} = 0.$$

当 $\omega > \omega_c$ 时，

$$\text{Re } \frac{1}{Z_i} = \frac{2\omega C \sqrt{\frac{\omega^2}{\omega_c^2} - 1}}{1 + \frac{\omega^2}{\omega_c^2}}$$

$$\doteq \frac{1}{2\omega L} \sqrt{\frac{\omega^2}{\omega_c^2} - 1},$$

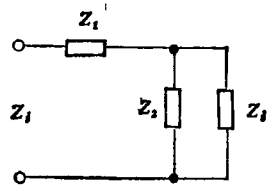


图 15

$$\bar{P} = \frac{1}{2} V_0^2 \frac{1}{2\omega L} \sqrt{\frac{\omega^2}{\omega_c^2} - 1}.$$

第二种解法：把电路化为如图 15 所示的等效电路，则有

$$Z_i = Z_1 + \frac{1}{1/Z_2 + 1/Z_i},$$

其中

$$Z_1 = 1/j\omega C, \quad Z_2 = j\omega L.$$

解出

$$Z_i = \frac{Z_1}{2} \left\{ 1 + \sqrt{1 + \frac{4Z_2}{Z_1}} \right\}$$

$$= \frac{1}{2j\omega C} \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{\omega^2}{\omega_c^2}} \right\},$$

其中

$$\omega_c^2 = \frac{1}{2\sqrt{LC}}.$$

同样得到上面的结果。

新实验技术在材料研究中的应用讲座

第十一讲 Auger 谱仪和扫描 Auger 谱仪在材料研究中的应用

崔国文 周志刚

(清华大学化学与化学工程系)

七十年代初发展起来的微区分析新技术——Auger 谱仪 (AES) 及扫描 Auger 谱仪 (SAM) 在材料研究中的应用愈来愈受到人们

物理

的重视。

长期以来，Auger 效应^[1]未能找到实际应用。直至 1953 年才由 Lander^[2] 提出了可在超

高真空中测量 Auger 电子, 这种电子由于能保持来自表面层的特征能量信息而可用作表面分析。1968 年, Harris^[9] 用电子能量微分法提高了灵敏度; 1969 年 Palmberg 等^[4] 利用镜筒分析器 (CMA) 提高了灵敏度及测量速度后, Auger 电子能谱实际应用的阶段才真正开始。1973 年出现了扫描 Auger 微探针 (SAM), 为微区分析技术开创了崭新的局面^[5,6]。

目前, 最新一代的 SAM 的电子束控制和数据收集已高度自动化, 信号处理得到极大的改善, 因而在材料科学、电子学、物理、化学等许多领域得到了广泛的应用。

一、Auger 电子的能量及化学位移

Auger 电子产生的一般原理可参阅文献 [7, 8], 这里着重介绍 Auger 电子能量及其化学位移, 这主要涉及价带中或外壳层中双电子过程产生的 Auger 电子。

元素的 Auger 电子具有的特征能量 E_{wxy} 可按量子力学原理, 借助于大型电子计算机计算^[9]。一般可用下式进行近似计算:

$$E_{wxy} = E_w - E_x - E_y - \Phi, \quad (1)$$

式中 E_w , E_x 和 E_y 相应于图 1(a) 中的能级, Φ 为谱仪的功函数。

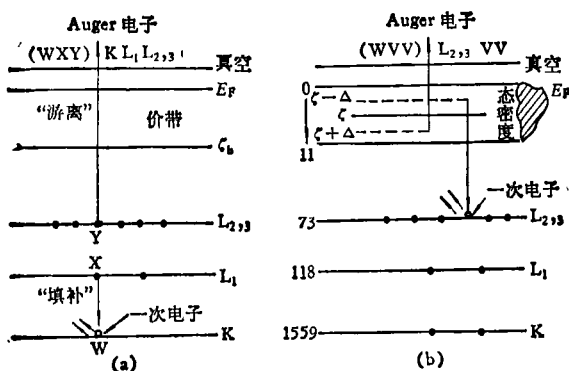


图 1 铝的 Auger 发射

- (a) K, L₁L_{2,3} Auger 电子发射;
- (b) L_{2,3} VV Auger 电子发射

固体价带中 $\zeta - \Delta$ 及 $\zeta + \Delta$ 能级上两个电子相互作用后填充 $L_{2,3}$ 空穴而发射产生的

Auger 电子用 $L_{2,3}VV$ 标记 (如图 1(b) 所示)。

Auger 电子的能量由原子中各个电子能级所决定, 它具有特定的数值, 且随原子序数而变。因此, 测定 Auger 电子峰即可识别原子而获得化学组成的信息。在 SAM 中, 通常被探测的具有化学特征的 Auger 电子产生在 10—30 Å 的表面深度。虽然, 实际被激发的区域比这要深, 但表面以下的 Auger 电子即使能逸出表面, 也会因为非弹性散射使能量受到损耗而进入背底; 加上背散射电子在表面区域产生的 Auger 电子分散, 因此 Auger 电子集中在入射电子束照射的表面区域, 这就是 SAM 具有较高的空间分辨率的原因。

实测的 Auger 峰, 有时会偏离标准的 Auger 峰约几个电子伏, 线型也有所变化, 这种现象称为“化学位移”。一般认为它是由试样的化学环境变化和化学键的影响而引起的, 它们之间的相互关系是复杂的。Kowalczyk 等^[10] 指出, 由于表面化学环境而产生的 Auger 能量化学位移的决定性因素是额外的原子松弛能量。

固体的价带对于原子所处的环境是敏感的, 如铝的 $L_{2,3}VV$ -Auger 谱线在铝的表面净化前后是有显著区别的 (图 2)。碳在各种化学状态时的 Auger 谱线 (图 3) 显然是有区别的, 据

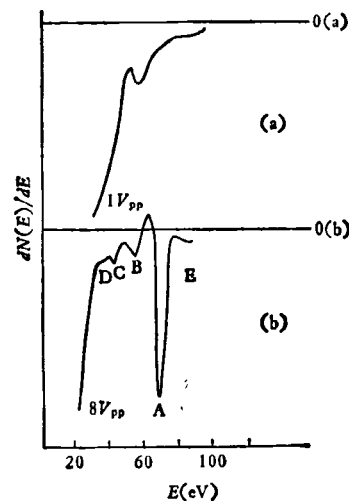


图 2 铝 (001) 的 Auger 谱线

- (a) 表面净化前 (调制电压 1V_{pp});
- (b) 表面净化后 (调制电压 8V_{pp})

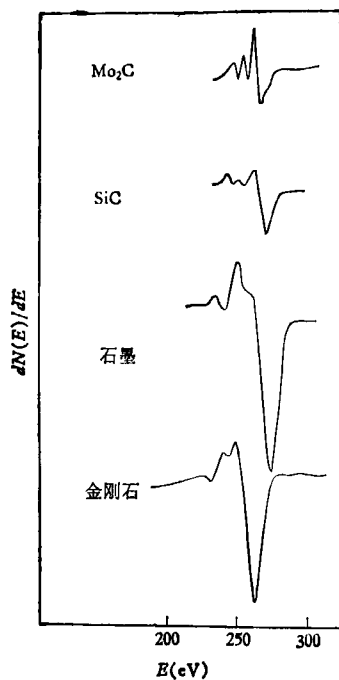


图3 金刚石、石墨、SiC及Mo₂C中碳的KLL-Auger谱线

此可判断碳的化学键类型，因而常称化学位移为“化学键类型的指纹”。在SAM中所利用的

表1 某些纯元素及其氧化物的Auger电子能量

元素	Auger电子(WXY)	Auger电子能量(eV)	
		纯元素	氧化物
Li	KVV	52	40
Be	KL ₁ L ₁	92	95
B	KVV	179	171
N ₁	L _{2,3} VV	22, 27	19, 23
Mg	L _{2,3} VV	34, 45	32
Mg	KL ₂ L ₂	1186.2	1180.0
Al	L _{2,3} VV	68	55
Si	L _{2,3} VV	92	78
Tl	M _{4,5} VV	28	48
V	M _{2,3} VV	27	25
V	L ₂ M _{2,3} M _{2,1}	433	432
Cr	M _{2,3} VV	35	29, 43
Mn	M _{2,3} M _{4,5} M _{4,7}	40	35, 46
Fe	M _{2,3} VV	46	42, 51
Y	M _{4,5} N _{6,7} V	126	120
La	MNN	629	639
Gd	N ₂ N _{4,5} N _{6,7}	129	127
Ta	N ₂ N ₄ N ₇	166	160
W	N ₂ N ₄ N ₇	163	159

锂以上全部元素所产生的 Auger 峰相应于 0—2000eV 电子能量。低能的 Auger 峰一般由于磁效应或局部试样带电而变形，因此在作定量分析时，应选择较高能量 (> 100eV) 的 Auger 峰。

某些元素及其氧化物的 Auger 电子能量列于表 1，从中可以看出化学位移的效应。

二、AES 与 SAM 的应用

AES 和 SAM 是研究材料表面和界面的组成与特性的有效工具，已被广泛用于研究电子材料界面扩散与体积扩散效应、金属材料抗腐蚀性能与表面特性关系、陶瓷材料晶界偏析与烧结机理和改性、催化剂的性能与表面特性关系、空气污染物质的微粒等等。下面分别作进一步的讨论。

1. 半导体材料硅上预镀金层后氧化特性的研究

金属-绝缘体-硅集成电路 (MIS) 的性能与硅基片上的 SiO₂ 薄层密切相关。研究表明，半导体材料硅在氧化气氛中高温热处理可以得到一明显的氧化物层，如在氧分压为 10⁻¹ Torr、温度为 1000°C 时，约 20 分钟即可形成 35 Å 厚的氧化物层。最近，Cros 等^[11,12]研究了预镀金层的硅在室温下氧化的特点及金原子的催化作用。

表面清洁的 Si(111) (硼掺杂量为 10¹⁶atoms/cm³) 试样、预镀四个金原子层的 Si 试样在真空中作 AES 分析；然后在室温下及 0.2 Torr 氧分压下暴露 3 小时后再作 AES 分析。表面清洁的 Si(111) 试样在 1Torr 的氧气氛中和 900°C 条件下热生长 SiO₂ 1 小时后作 AES 分析。然后，又将表面清洁的 Si(111) 试样在 0.2 Torr 的氧气氛中在室温暴露 3 小时后作 AES 分析。它们的分析结果综合在图 4 中，分别为谱线 A, B, C, D, E。结果表明，在真空中，表面清洁的 Si(111) 试样的 Si(LVV) 峰为 92eV (谱线 A)；在真空中的镀金试样的 Au(NVV) 峰为 69eV，其 Si(LVV) 峰则因化学位移而变为在 90eV 及 94eV 两处(谱线 B)；在室温下，氧气氛中暴

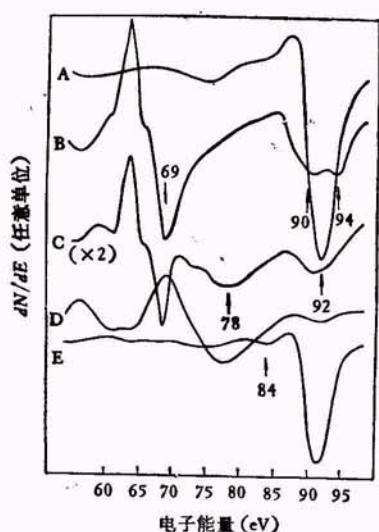


图4 AES谱线(电子束能量3keV,调制电压1V)

- A为表面清洁的Si(111)在真空中;
- B为镀金的Si(111)在真空中;
- C为镀金的Si(111)在室温及氧中;
- D为表面清洁的Si(111)在900℃及氧中;
- E为表面清洁的Si(111)在室温及氧中

露的镀金Si(111)试样的Si(LVV)化学位移峰(在90eV及94eV处)与Au(NVV)峰(在69eV处)的强度大大减弱,而在78eV处产生了纯SiO₂结构的峰(谱线C);表面清洁的Si(111)试样在高温氧气氛中,其在92eV的Si(LVV)峰几乎消失,而在78eV的SiO₂结构峰则增强(谱线D);在室温氧气氛中的Si(111)试样,除保持强的Si(LVV)峰(在92eV处)外,还产生了单层氧峰(在84eV处),如谱线E所示。

谱线C与E的差异清楚地表明,在硅上预镀金层后氧化过程大大加强,室温时在氧气氛中就能形成SiO₂。这是因为在Au-Si合金中的Si原子处于金属性电子态,为弱的化学键状态;较强的共价键的Si容易氧化得多。在室温氧气氛中的Si(111)表面只能形成氧原子的化学吸附层。

2. 电子材料 Au-Ni-Cu 镀层的研究^[3]

在电子工业中微电子电路、陶瓷基片上的薄膜以及连接器等广泛使用Au-Ni-Cu镀层。该镀层中,Au与Cu之间的Ni薄层是阻止Au,Cu互扩散的阻挡层。外层的Au保护表面不受

环境的侵蚀,确保焊接性能与降低接触电阻。努力降低Au的用量和确保Au-Ni-Cu系统质量,具有重要的经济意义。Au-Ni-Cu系统的晶界互扩散将导致在Au的表面形成氧化膜,使焊接性能变坏,接触电阻变大;体积互扩散将导致电特性的显著恶化。

Cu扩散到Au表面形成深色的氧化物,易于用肉眼判断;而Ni扩散到Au表面形成的透明氧化物却难以用肉眼判断。因此,在镀膜和热处理后,就要借助于仪器分析Ni氧化物是否在表面形成。应用SAM来研究这类问题是十分有效的。

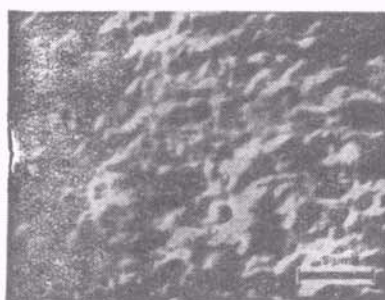


图5 Au-Ni-Cu系统的表面显微组织图象

在陶瓷基片上先镀一层Cu,再镀一层0.1μm厚的Ni,最后镀一层2.0μm的Au。该试样在空气中加热到300℃,保温4小时。图5是试样表面的显微组织图像,其相应的Ni,O与Au的Auger面分布见图6。可以看出,Au表面已有大量的Ni与O。对图6(a)的点1及点2进行Auger点分析,显示出Au,Ni与O的Auger峰,可作半定量分析。研究表明,Ni已通过Au层扩散到表面而使有关性能恶化。因此,上述工艺措施是不合适的。要全面了解Au-Ni-Cu系统的晶界互扩散与体积互扩散的特点,必须深入研究不同金属厚度及热处理工艺对Au表面组成的影响,才能获得理想的Au-Ni-Cu镀层系统。

3. Al₂O₃瓷完全致密化机理的研究

利用微量添加剂(如MgO,NiO等)使Al₂O₃瓷烧结达到理论密度的机理研究已持续了二十余年,主要有三种观点:(1)微量添加剂在晶界上的偏析,阻止了不连续晶粒生长的发

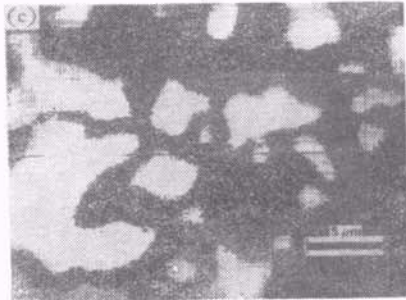
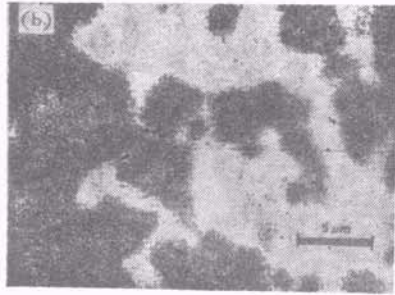
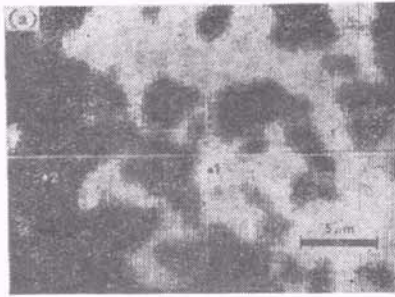


图6 Au-Ni-Cu 系统的 Ni (a), O (b) 与 Au (c) 的 Auger 面分布图

生,而使 Al_2O_3 瓷完全致密;(2)微量添加剂与 Al_2O_3 形成的第二相在晶界上阻止了不连续晶粒生长的发生,而使 Al_2O_3 瓷完全致密;(3)微

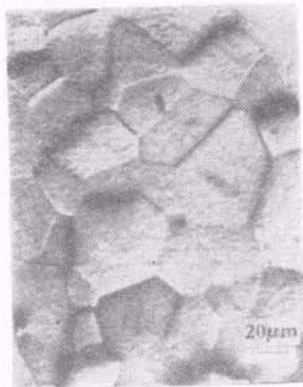


图7 $(\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 包围烧结的 Al_2O_3 的显微组织

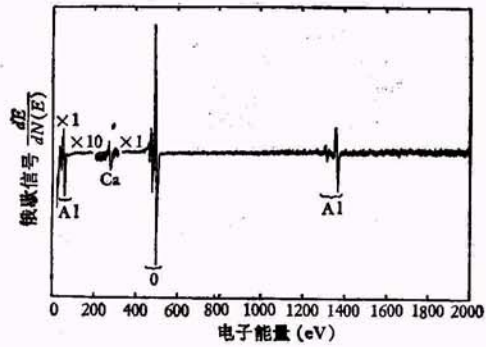


图8 完全致密 Al_2O_3 瓷的晶界断裂面上所测得的 Auger 谱线
($E_p = 5\text{kV}$, $V_{\text{mod}} = 2V_{\text{pp}}$)

量添加剂在 Al_2O_3 中形成固溶体,改变了缺陷结构及浓度,使烧结动力学发生变化,从而使 Al_2O_3 瓷完全致密。第三种观点由于 SAM 的应用而得到证实。

Johnson 和 Coble^[44] 用 MgAl_2O_4 与 Al_2O_3 的混合物包围烧结未掺杂的 Al_2O_3 , 确保微量 MgAl_2O_4 与 Al_2O_3 只形成固溶体而无 MgAl_2O_4 第二相存在, Al_2O_3 瓷仍能完全致密。图7为试样的显微组织,表明试样已完全烧结致密,试样晶界上并无第二相。他们应用 SAM 对此试样的晶界断裂表面进行分析(图8),发现晶界上并无 Mg 的偏析。

崔国文和 Coble^[45] 应用 SAM 研究了掺 NiO 的 Al_2O_3 瓷完全致密化的机理。掺 NiO 的 Al_2O_3 瓷烧结达到理论密度,其晶界断裂表面的 Auger 谱线与图8相似,表明晶界上并无 Ni 的偏析或 NiAl_2O_4 第二相。因此,上述的第三种观点再次得到证实。可以预言,随着微区分析技术的进展,陶瓷材料致密化技术与机理的研究将日趋完善。

4. 镀锌钢的腐蚀研究^[46]

两种不同抗腐蚀性能的镀锌钢的显微组织如图9所示,图9中,(a)的抗腐蚀性强,(b)的抗腐蚀性差。可以应用 SAM 来研究腐蚀区与非腐蚀区的化学组成特点,以弄清引起抗腐蚀性能恶化的原因。对图9(b)中所标的典型微粒及其附近的背景区域进行 Auger 分析,Auger 谱线表明典型微粒含 K, C, Ca, O, Mg,

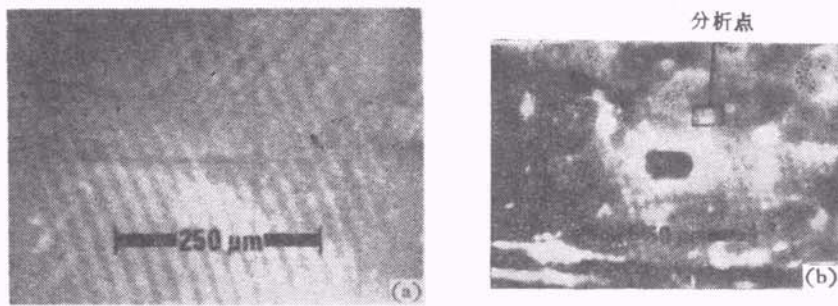


图9 两种不同抗腐蚀性能的镀锌钢 (a) 抗腐蚀性强; (b) 抗腐蚀性差

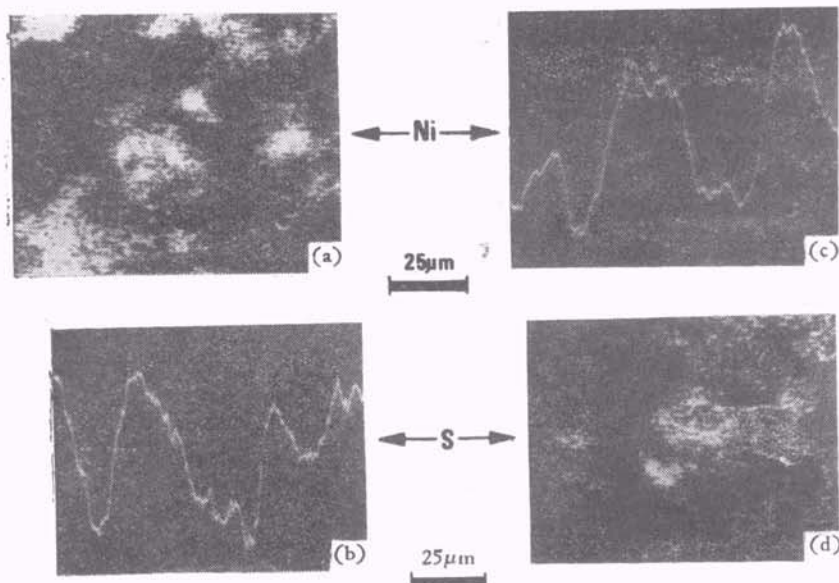


图10 已使用的催化剂的 Ni, S 面分布及 Auger 行扫描
(a) 和 (b) 分别为 Ni 和 S 的 Auger 面分布图; (c) 和 (d) 分别为 Ni 和 S 的 Auger 行扫描图

Zn 和 Al, 而微粒附近的背景区域在溅射剥离 200 Å 后的化学组成中无 Ca, K, Mg 和 Al.

该研究表明抗腐蚀性差的镀锌钢是由于表面微粒含有 Ca, K 等, 可能这是由镀锌池或退火炉的砖衬对镀锌钢表面污染所致. 因此, 为了保证镀锌钢的质量, 必须采取相应的措施.

5. 甲烷化催化剂中毒的研究^[27]

金属表面的催化性能受到表面组成的巨大影响. 当发生相分离、杂质吸收或偏析时, 表面组成即发生变化. 应用 SAM 可研究催化剂的相应变化, 如天然气甲烷化的 Ni-Al 催化剂中毒前后的变化. 该催化剂为 50% Ni-50% Al 的合金, 用等离子喷涂到不锈钢管的外表面, 然

后在 NaOH 中沥滤, 除去 Al 而露出活性 Ni. 催化剂将使天然气、H₂ 和 CO 的混合物转化为甲烷和蒸汽, 操作的温度范围为 290—400°C, 发现催化剂在很短的时间内即失效. 应用 SAM 对未经使用及已使用的催化剂表面进行分析, 显著的区别就在于后者有 S 的污染, Ni 与 S 分布的相互关系可用 Auger 面分布图及行扫描来分析, 如图 10 所示. 表明 Ni 与 S 基本上处于同样的区域. 应用 AES 与惰性离子溅射剥离方法来测定 S 污染的深度分布, 表明 S 集中于 Ni 表面 30 Å 范围内. 活性 Ni 表面一旦被 S 污染, 就会在甲烷化工艺中失效. S 可能在气体反应物中产生, 因此严格控制气体反应物中

S 含量即能延长催化剂的寿命。

AES 与 SAM 不但可以用来研究催化剂中毒的原因,还可用来研究不同的工艺制成的催化剂表面组成与分布特点,以改善催化剂的性质并延长其使用的时间。

仅以上数例,足已可见 AES 与 SAM 在材料研究中的重要性。八十年代, SAM 已发展成为一种多用途探针的组合系统,它具有 SEM、X 射线能谱 (EDX) 和 SAM 三种技术 (例如美国的 PHI 595-SAM)。综合使用这三种技术,可对试样作出更为完整的化学组成及微观形貌的分析。SAM 可确定表面的化学组成以及元素在试样表面的分布状况;EDX 则可提供试样微区成分的体分析。当同时采用惰性离子溅射剥离时, SAM 还可提供元素的深度分布,从而得到试样的三维信息;而 EDX 则能在不剥离表面的情况下分析表面以下的某一体积,得到在表面被剥离后可能产生何种情况的先导信息。SEM 可提供清晰的表面形貌信息,便于确定由 SAM 及 EDX 需进一步研究的特殊部位。这三种技术的综合以及所附的多重分析技术计算机系统 (MACS) 数据处理,可以对材料进行高速度、高灵敏度、高微区的分析。SAM 及

多重技术系统必将在材料研究中得到广泛的应用。

感谢北京大学吴自勤对本文提出宝贵的意见和建议。

参 考 文 献

- [1] P. Auger, *J. Phys. Radium*, **6** (1925), 205.
- [2] J. J. Lander, *Phys. Rev.*, **91** (1953), 1382.
- [3] L. A. Harris, *J. Appl. Phys.*, **39** (1968), 1419.
- [4] P. W. Palmberg et al., *Appl. Phys. Lett.*, **15** (1969), 254.
- [5] 早川,和延等,表面, **12**(1974), 518.
- [6] J. A. Venables, *Philos. Mag.*, **34** (1976), 495.
- [7] 吴自勤,物理, **8**(1979), 440, 532; **9**(1980), 77.
- [8] 伍乃娟等,物理, **6**(1977), 353.
- [9] C. C. Chang, *Characterization of Solid Surface*, Ed. by P. F. Kane and G. B. Larrabee, (1974), 509.
- [10] S. P. Kowalczyk et al., *Phys. Rev. B*, **8** (1973), 2387.
- [11] A. Cros et al., *Surf. Sci.*, **103** (1981), L109—L114.
- [12] A. Cros et al., *Surf. Sci.*, **110** (1981), 471—490.
- [13] PHI, Application Note, No. 8005, (1980).
- [14] W. C. Johnson and R. L. Coble, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **61-3**, 4(1978), 110—114.
- [15] 崔国文, R. L. Coble, 硅酸盐学报, **10-1** (1982), 37—44.
- [16] PHI, Application Note, No. 7315, (1974).
- [17] *ibid.*, No. 7502, (1975).

原子核反应和它的模型理论(续)

苏宗涤 萨本豪 周春梅

(中国科学院原子能研究所)

四、复合核反应及核反应的统计理论

光学模型仅解决了反应第一阶段的问题,而 α 被吸收后会有什么情况发生呢? 受激的复合系统怎样衰变呢? 各个衰变道的截面又是多少呢? 反应机制不同处理方法也不同,这里首先讨论复合核反应。

复合核的概念是 N. Bohr^[4]在 1936 年为解释当时观测到的实验现象而首先提出的。如果

α 被靶核吸收并组成一个复合系统,它存在的时间远远超过粒子穿过原子核所用的时间 ($\sim 10^{-22}$ 秒),即这样一个系统就称为复合核。形成复合核后再发生衰变反应就是复合核反应。

复合核的存在从慢中子俘获反应截面所发现的密集而尖锐的共振峰得到了证实。如图 5 所示,在 $n + {}^{232}\text{Th}$ 反应中当 E_n 正好等于复合核 ${}^{233}\text{Th}$ 的一个亚稳激发能级时,中子会被靶核强烈吸收,因而复合核形成的截面特别大,即总截面也特别大。