

内转换电子穆斯堡尔谱学

王 广 厚

(南京大学物理系)

穆斯堡尔谱学作为一个重要的微探针方法和技术已经广泛地应用于物理、化学、生物、地质以及考古、美术等各个领域^[1],特别是在材料科学的研究中,正在起着重要的作用^[2]。到目前为止,大多数工作是在透射条件下进行的,这是因为实验安排较为方便且计数率高。近年来,人们对背散射穆斯堡尔谱学的研究愈来愈多,这是因为在许多情况下(例如对材料表面进行非破坏性的分析),透射实验不能给出所需要的信息。这时,背散射实验则具有独特的优点。

早期讨论背散射穆斯堡尔谱的目的是要观察散射条件下的无反冲因子^[3]、瑞利散射^[4]、铁中的核反常色散^[5]以及布喇格-瑞利反射的 γ 辐射极化^[6]。那时的散射实验是探测再发射14.4keV的 γ 辐射,效率低(只有10%),这是因为有90%的辐射转化为6.4keV的X射线和内转换电子。如果探测6.4keV的X射线和7.3keV的内转换电子,不仅效率可以提高,而且由于内转换电子的射程很短(只有3000Å左右),从而可以应用到材料的表面腐蚀、催化、应力等研究中去。本文重点讨论了内转换电子穆斯堡尔谱的基本原理、探测方法及其在表面科学中的应用。

一、背散射穆斯堡尔谱学原理和方法

1. γ 射线共振吸收和内转换电子发射

穆斯堡尔效应是固体中原子核无反冲 γ 射线共振吸收(或散射)现象,即激发态原子核有一定几率发射 γ 射线而不激发声子。由于 γ 射线能量(如 ^{57}Fe)是14.4keV,而能级宽度约为

10^{-9}eV ,故其分辨率可达 10^{-13} ,足以测量原子核同核外电子的超精细相互作用——同质异能移位,电四极相互作用以及塞曼磁分裂。通过仔细分析穆斯堡尔谱,可以得到结构信息。常用的透射式穆斯堡尔测量,是利用放射性衰变(如 ^{57}Co)所形成的子核(^{57}Fe)的激发态跃迁到基态时所发射的 γ 光子,然后利用处于基态的同类同位素 ^{57}Fe 作为吸收体,吸收体中 ^{57}Fe 核吸收 γ 光子后跃迁到激发态,经过一定的时间间隔再退激回到基态,并发射出同样能量的光子。所以,这一过程也叫共振荧光。在穆斯堡尔背散射模式中,共振激发的原子核可有两种衰变方式(见图1):(1)处在14.4keV激发态的 ^{57}Fe 原子核会通过再发射14.4keV γ 射线而衰变;(2)处在14.4keV激发态的 ^{57}Fe 原子核会通过发射7.3keV的内转换电子,随后再发射6.4keV X射线或5.5keV俄歇电子而衰变。由于它们对材料有不同的穿透能力,故探测样

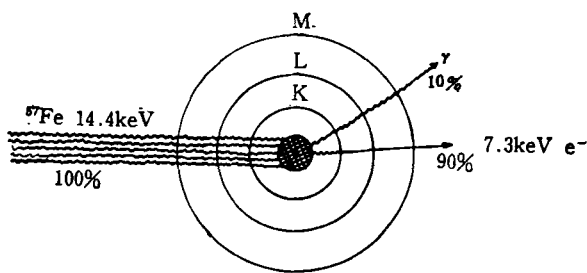


图1 ^{57}Fe 14.4keV跃迁的内转换过程示意图

品不同深度可选择不同的衰变。表1给出最常用的穆斯堡尔元素 ^{57}Fe 和 ^{119}Sn 散射光子或电子的主要类型、强度和射程近似值。从表1可知 ^{57}Fe 和 ^{119}Sn 均有大的内转换系数,它们的内转换电子和俄歇电子发射几率均比再发射 γ 射线的几率大。不过, ^{57}Fe 主要是K壳层转

表1 ^{57}Fe 14.4keV 态和 ^{119}Sn 23.8keV 态共振激发后发射光子和电子的能量强度和射程

辐射类型	^{57}Fe			^{119}Sn		
	E(keV)	强度	R (金属铁中的射程)	E(keV)	强度	R (金属锡中的射程)
γ 射线	14.4	0.10	$R \approx 20\mu\text{m}$	23.8	0.16	$R \approx 10\mu\text{m}$
KX 射线	6.4	0.28	$R \approx 20\mu\text{m}$	—	—	—
LX 射线	0.7	0.002	—	3.6	0.05	—
K壳层转换电子	7.3	0.79	$100\text{\AA} \leq R \leq 3000\text{\AA}$	—	—	—
L壳层转换电子	13.6	0.08	$200\text{\AA} \leq R \leq 1.3\mu\text{m}$	19.6	0.83	$300\text{\AA} \leq R \leq 5\mu\text{m}$
M壳层转换电子	14.3	0.01	$200\text{\AA} \leq R \leq 1.5\mu\text{m}$	23.6	0.13	$300\text{\AA} \leq R \leq 7\mu\text{m}$
KLL 俄歇电子	5.5	0.63	$70\text{\AA} \leq R \leq 2000\text{\AA}$	—	—	—
LMM 俄歇电子	0.53	0.6	$10\text{\AA} \leq R \leq 20\text{\AA}$	2.8	0.74	$50\text{\AA} \leq R \leq 500\text{\AA}$

换电子, ^{119}Sn 的 K 壳层内转换过程是禁止的, 所以锡主要来自 L 壳层的内转换电子。

通过探测 14.4keV 的再发射 γ 射线来观察背散射的穆斯堡尔效应, 效率很低, 一般都不采用。探测能量为 6.4 keV 内转换 X 射线的效率比 14.4keV γ 射线的效率约大三倍。但是, 由于放射源中存在着 122keV 的跃迁, 所以噪声水平很高。采用高几何效率的环状探测器, 并在放射源和吸收体之间放 0.25cm 厚的有机玻璃过滤器或 0.12cm 厚的铝箔衰减器^[8], 6.4keV X 射线的探测效率要比 14.4 keV γ 射线大一个数量级, 于是探测器的能量分辨率足以区分这两种辐射。图 2 是用 ^{57}Co 源测定的脉冲高度谱, 图中实线是在射线入射孔偏离探测器两阳极的中心线情形下测量的, 可见后者效率低。图 3 是探测 X 射线的穆斯堡尔背散射谱, 样品是在不锈钢箔上覆盖着不同厚度的金属膜。由于铁原子吸收边是在 7.1keV 处, 所以 14.4keV 辐射和内转换 X 射线有相同的有效穿透深度及近似

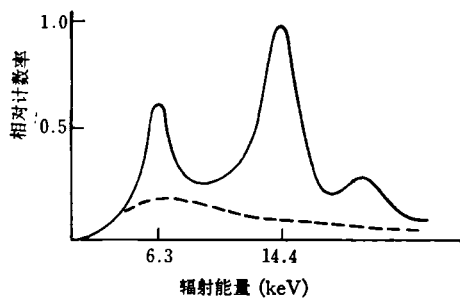


图2 ^{57}Co 源得到的脉冲高度谱

相等的质量衰减系数。图中间不锈钢峰随样品厚度增加而减弱。但是, 由于穆斯堡尔效应发生后样品中发生共振辐射自吸收, 因此引起了内转换 X 射线穆斯堡尔谱的线宽要比 14.4keV γ 辐射窄。

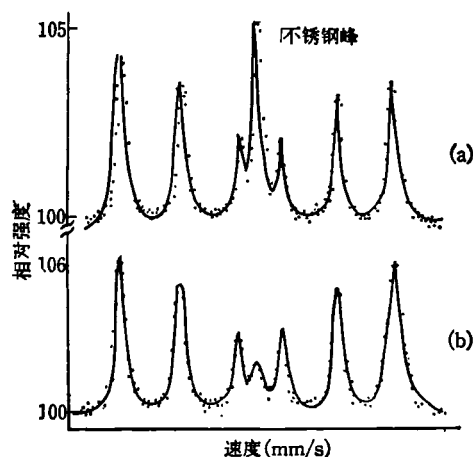


图3 铜片上铁箔的穆斯堡尔 X 射线背散射谱
(a) $8\mu\text{m}$ 厚铁膜; (b) $20\mu\text{m}$ 厚铁箔

穆斯堡尔背散射的第三个方法是探测内转换电子, 其基本原理是探测共振激发核所发射的内转换电子。在图 1 所表示的衰变图象中, 每 100 个处在 14.4 keV 激发态的 ^{57}Fe 原子核, 有 10 个原子核是通过发射 γ 射线衰变的, 其它 90 个原子核均是通过内转换过程衰变, 所以内转换系数为 9, 其发射 K 壳层电子能量约为 7.3 keV。在 K 空穴产生后, 此时一个 L 壳层电子跃迁到 K 壳层可发射 X 射线 (发射率为 27%, 其中主要是能量为 6.45 keV 的 X 射线) 或发射

KLL 俄歇电子 (发射率为 63%，主要是能量为 5.6keV 的电子)。至于 M 壳层电子对 L 壳层的级联跃迁发射的 X 射线能量小于 1keV，故可忽略不计。从探测的角度看，7.3keV 的内转换电子和 5.6 keV 俄歇电子使探测电子的几率大大增强。况且，这两种散射电子的有效深度约为 100nm，用这些电子的穆斯堡尔谱 (CEMS) 来研究样品表面薄层的结构 (大约为 5—300 nm) 将是很有效的。例如，将 60nm 和 300nm 的金属铁真空蒸发到不锈钢的薄片上，测得内转换电子穆斯堡尔背散射谱如图 4 所示。可以看出，在 300nm 的情况下，衬底的不锈钢峰已经很小。如果采用浓缩的 ^{57}Fe ，则有可能探测表面单层结构。

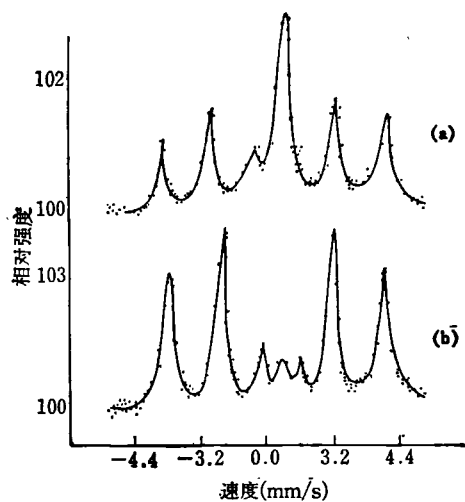


图 4 内转换电子穆斯堡尔散射谱
(a) 60nm 铁真空蒸发在不锈钢片上
(b) 300nm 厚铁沉积在不锈钢片上

2. 背散射探测器及穆斯堡尔背散射谱仪

背散射探测器一般使用气流式正比计数器^[7]。如果采用两个正比计数器的组合结构，如图 5 所示，则可同时测量散射的内转换电子和 X 射线^[8]。较大的一个用于探测内转换 X 射线。探测器前方放着一块 3mm 厚的铅板，中心有一个 6mm 直径的孔，使得源发射的 γ 射线穿过两探测器中心照射到样品上。在 X 射线探测器和源之间放着一块 4mm 厚的有机玻璃板，以便吸收源中铁的 X 射线，它能吸收掉源中 90%

的 X 射线而使 14.4keV γ 射线的强度减弱 40%。

X 射线探测器是用 20mm 厚的有机玻璃做成的，中心有 $50 \times 50\text{mm}^2$ 的方孔，表面蒸上铝层作为电导体，孔的一边是电子计数器，覆盖着一层由铝蒸发而成的密拉 (Mylar) 膜，另一边对着穆斯堡尔源，覆盖一层 $20\mu\text{m}$ 厚的铝箔。计数空间用 6 根 $100\mu\text{m}$ 直径的钨丝阳极，充有 90%Ar 和 10% CH_4 混合气体，气压为一个大气压，流速为 $3\text{cm}^3/\text{min}$ 。中间室的信号直接来自穆斯堡尔源的辐射，不作贡献，故只需收集背散射在两边室内产生的阳极信号，其上电压为 +1700V。此种结构的好处是边室对源的 γ 射线几乎完全隔离，大大减小了本底。X 射线能量分辨率为 17%，对铁的 6.4keV X 射线探测效率为 50%。

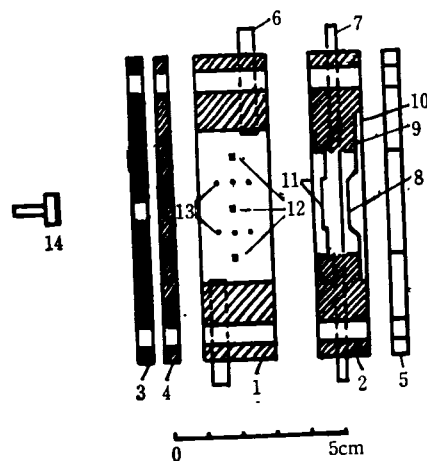


图 5 对内转换电子和 X 射线穆斯堡尔同时进行测量的探测系统

1. X 射线探测器；2. 电子探测器；3. 3mm 厚的铅板；4. 4mm 厚的有机玻璃板；5. 2mm 厚的铝板；6. 气体入口 (90%Ar + 10% CH_4)；7. 气体出口；8. 样品；9. 封接脂；10. $20\mu\text{m}$ 厚的铝箔；11. 密拉窗；12. $50\mu\text{m}$ 直径的钨丝；13. $100\mu\text{m}$ 直径的钨丝；14. 穆斯堡尔源

电子探测器的灵敏区是由 2mm 厚的有机玻璃板制成，中心有直径为 16mm 的孔。阳极是 $50\mu\text{m}$ 直径的钨丝，为弹簧所拉直。流动气体为 94%He 和 6% C_2H_6 ，速率为 $3\text{cm}^3/\text{min}$ 。由于探测器的灵敏区很小，只有 $200\text{mm}^2 \times$

2mm, 对入射光子的探测效率很低, 故可以略去。例如, 一个大气压、2mm 厚的氦气层对 6.4keV 的 X 射线探测效率小于 0.01%, 而 14.4 keV 的 γ 射线只有 0.001%, 从而保证了对内转换电子和俄歇电子最好的探测效率。

由于内转换电子穆斯堡尔测量的有效深度很浅 (100nm), 为了得到统计性好的穆斯堡尔谱, 测量时间要很长以避免统计误差, 但时间一长, 仪器会漂移, 因此最好同时进行 X 射线和电子测量^[8]。图 6 是测得的 40 μ m 厚铁箔两种背散射穆斯堡尔谱, 其中 (a) 是 X 射线信号, (b) 是电子信号。测量时间为 30h, 源强为 10mCi。电子信号的共振效应为 17%, 而 X 射线只有 7%, 原因是在 X 射线探测器和样品之间夹着一个探测器, 使 X 射线强度减弱了。如果样品直接放到 X 射线探测器内, 则共振效应可达 20%。

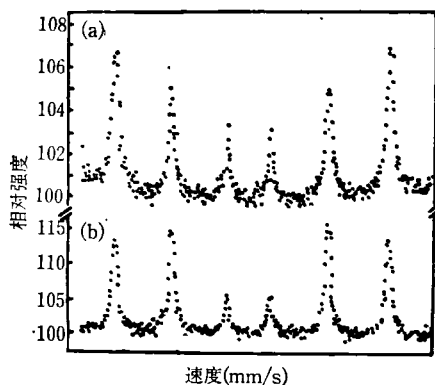


图 6 铁箔内转换 X 射线 (a) 和内转换电子 (b) 的穆斯堡尔谱

二、内转换电子穆斯堡尔谱研究材料表面层特性

内转换电子穆斯堡尔谱学研究固体表面特性常常取决于能否把表面原子对谱的贡献区别开来。Bäverstam 等人^[9]试图通过计算机的解卷积法将不同表层对 CEMS 谱的贡献分开, 并在天然铁情况下得到 CEMS 深度分辨率约为 20 个原子层。其基本思想是把探测共振散射出的转换电子(或俄歇电子)的能量损失看作它们在

散射体中穿透深度的量度。在进行 CEMS 测量时, 把谱仪放在不同能量 E_s (与源的速度有关), 从散射体表面放出能量为 E 的电子有一定的分布几率 $P(E, z)$, z 表示在这个深度处发生的穆斯堡尔吸收过程并产生内转换电子。于是, 计数率 $N(E_s, \nu)$ 则表示成

$$N(E_s, \nu) \sim \int_0^{\infty} P^A(E_s, z) N_0(\nu, z) dz, \quad (1)$$

式中 $N_0(\nu, z) dz$ 是散射体中深度 z 处层厚 dz 内的穆斯堡尔事件数。而

$$P^A(E_s, z) = \int_0^{\infty} f(E, E_s) P(E, z) dE, \quad (2)$$

其中 $f(E, E_s)$ 为谱仪的响应函数。原则上讲, 如果对不同能量 E_s 测得 $N(E_s, \nu)$ 谱的数目足够多, 那么, 通过 (1) 式的解卷积法可得到 $N_0(\nu, z)$ 。

实际上, 对 $P(E, z)$ 知道的太少, 因为低能电子通过介质的路径不大清楚。即使表面组分为已知, 也不可能精确地给出深度 z 处出现一个能量为 E_0 的粒子跑到表面时能量为 E 的几率。此外, 还须考虑那些初始时具有不同的能量 E_0 ($E \geq E_0$) 但到表面时就具有相同能量 E 的电子。例如, 在观察接近表面 ($< 10\text{nm}$) ^{57}FeK 壳层内转换电子 ($E_0 = 7.3\text{keV}$) 时, 几乎没有能量损失, 但在 300nm 深度处的 L 壳层、能量为 $E_0 = 13.6\text{keV}$ 的内转换电子, 运动到表面时其能量损失掉 6.3keV, 只剩下 7.3keV。于是, 也被记入 7.3 keV 的电子中去。不仅如此, 散射 γ 射线可以在接近表面处打出光电子, 它们对穆斯堡尔谱也有贡献。所有这些都说明 $P(E, z)$ 有一个尾巴可以深入到样品内部相当的深度。一般情况下, 这些效应很小。只有当 $N_0(\nu, z)$ 非常接近表面时, 这些影响变得重要起来。例如, 在样品表面有一层厚度约为几百埃不含穆斯堡尔元素的薄膜, 它们的影响就很大。

实验上比较有效的办法是在衬底上蒸发平均厚度不同的 ^{57}Fe 膜, 然后测量 7.3keV 内转换电子和 5.5keV 的俄歇电子。图 7 为 ^{57}Fe 蒸发在 200nm 铜衬底上测得的 CEMS 谱。氧化

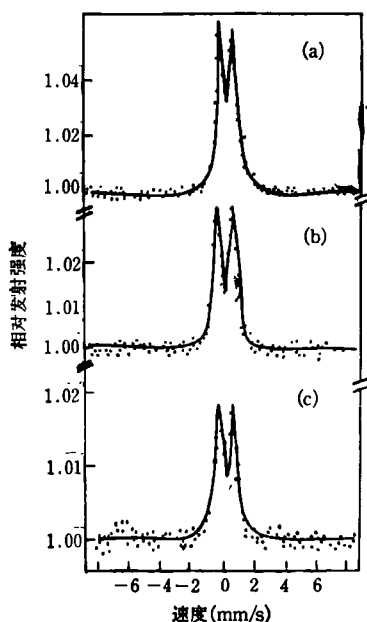


图7 ^{57}Fe 蒸发在 200nm Cu 衬底上的 CEMS 谱
(a) 12 原子层; (b) 8 原子层; (c) 5 原子层

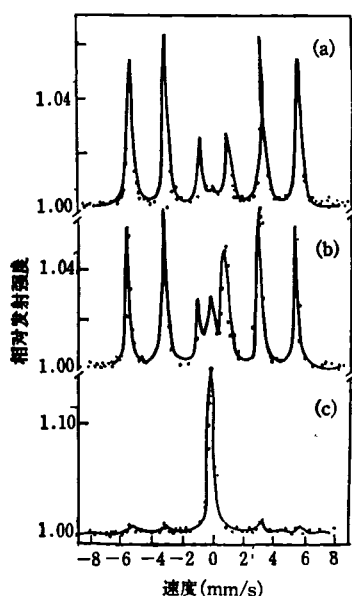


图8 铁膜沉积在不同衬底上的 CEMS 谱
(a) 天然 $\alpha\text{-Fe}$ 上有 2 个原子层; (b) 有 8 个原子层;
(c) 不锈钢上有 100 原子层的天然铁

^{57}Fe 膜的厚度分别是 12 个原子层[图 7(a)]、8 个原子层[图 7(b)] 和 5 个原子层 [图 7(c)]。氧化铁的 CEMS 谱均呈四极分裂。相对 $\alpha\text{-Fe}$ 的同质异能移分别是 0.38 ± 0.04 , 0.32 ± 0.04 和

0.34 ± 0.06 mm/s; 四极分裂为 0.87 ± 0.07 , 1.01 ± 0.07 和 0.93 ± 0.03 mm/s。峰最大值的共振谱线代表效应的大小,在 ^{57}Fe 为 12 个原子层时,约为 5%,而在 5 个原子层时约为 1.8%。如果分别把 2 个原子层[见图 8(a)] 和 8 个原子层[见图 8(b)] 的 ^{57}Fe 加到天然铁上测得的 CEMS 谱,同不锈钢上约 100 原子层未浓缩的铁膜谱[图 8(b)] 相比较,可得到图 8(a) 和(b) 中四极分裂线上叠加着衬底的六线谱,图 8(c) 中的不锈钢峰占主要的,也有未氧化的天然铁膜的小六线谱。图 9 给出所有谱的共振散射效应和 ^{57}Fe 原子层数之间的关系,并把这些值外推到单层 ^{57}Fe (相应于 1.8×10^{15} 铁原子),给出效应约为 1.8%。

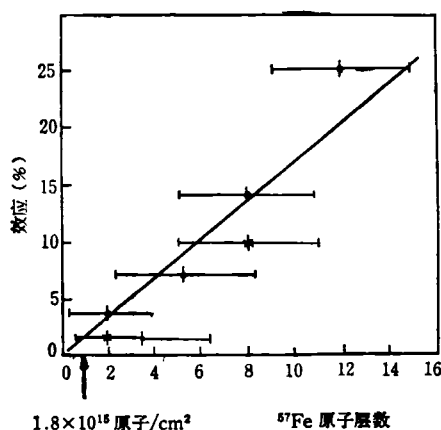


图9 相对发射强度(约化为自然线宽的单共振)同 ^{57}Fe 原子层数的关系
○为 ^{57}Fe 在铜上,●为天然铁在不锈钢上,
*为 ^{57}Fe 在天然铁上

背散射穆斯堡尔谱学的各种方法提供了对深度从 $5-10^4$ nm (以铁而言) 完全非破坏性的物质结构分析的一种手段。内转换电子穆斯堡尔谱学 (CEMS) 特别适用于 10 到 300nm 的表层,因而引人注目。在表面腐蚀科学中,研究钢材表面腐蚀生成的化合物,如氧化铁和氢氧化铁。在电化学中,它是研究表面催化的一个非常重要的方法。CEMS 还可实地研究催化剂的表面特性。不仅如此,对于本体材料、二维磁膜、小颗粒磁相变以及晶体结构,CEMS 还能

(下转第205页)