

穆斯堡尔成象技术

夏元复

(南京大学物理系, 南京 210008)

通常的穆斯堡尔谱给出的是在样品范围内经空间积分的微观结构信息。近年来提出二类基于穆斯堡尔谱学的成象方法,用以确定物相的空间分布,达到实现空间分辨可达微米量级的穆斯堡尔成象。它为固体物理、材料科学、矿物学等提供一种新手段。该文介绍这个刚开始发展的新领域的现状和前景。

Abstract

A conventional Mössbauer spectrum gives microstructural information integrated spatially over the absorber. Recently, two imaging methods based on Mössbauer spectroscopy have been devised which may be applied to determine the spatial distribution of phases. The perspective of this developing field is reviewed.

CT (为 Computerized tomography 的简称), 中译为电脑断层或层析成象, 是近年来发展最快的高技术之一。已经取得突破性进展的有超声波CT、X射线CT、单光子发射CT、核磁共振CT等。所有这些各具特色的CT技术都是利用物理学和数学的方法和理论, 借助于电脑建立起被探测对象的内部层析图象, 因而在医学上是观察组织病变和早期肿瘤的有效手段, 使得临床医学和生物研究出现了革命性的变革。

1987年, 美国国家标准局首先提出了一种新的CT技术——穆斯堡尔CT的设想。^[1-4] 它基于核技术中穆斯堡尔效应所具有的特别高的能量分辨率(典型值可达 10^{-13}), 并便于通过原子核与核外环境间的超精细相互作用来研究物质微结构的特点, 又可以克服穆斯堡尔效应只能测量样品范围内平均信息的缺点。预期穆斯堡尔CT可以实现空间分辨在微米量级的成象。正如穆斯堡尔CT研究的提议者在给美国国家标准局的报告书上写道: “它将在材料科学中十分有效, 尤其是用于表面研究和不均匀材料、复合材料以及诸如材料腐蚀的研究工作中。”

穆斯堡尔谱学是从核物理领域发展起来的一个新兴的交叉领域。它研究 γ 射线的无反冲共振吸收。虽然它只有短短30年历史, 但已广泛应用于核物理、固体物理、化学、分子生物学、地质学、冶金学、材料科学等领域。今天, 几乎在所有研究物质微观结构的自然科学领域中都可以通过找到它的踪迹。它是迄今能量分辨本领最高的物理研究手段。^[5-8]

CT装置一般是大型装置, 目前进口价格多在几十万美元至几百万美元之间。CT技术应用的主要突破是在70年代早中期。鉴于我国当时的特殊历史条件, 我国的CT技术研究起步晚, 与国外的差距较大, 以致至今主要依赖进口。我们呼吁对于刚出现的穆斯堡尔CT的研究, 能够组织力量, 集中攻关, 打开一个新局面。

一、诺顿的设想

在通常的穆斯堡尔实验测量中, 无论是以透射几何条件还是以散射几何条件, 得到的都是在样品范围内的积分信息, 而无法得到其空间分布的微分信息。穆斯堡尔参数既然对微结构是如此敏感, 那么对于不均匀样品来说, 如果能够得到穆斯堡尔参数在空间的分布图象, 显

然是十分诱人的。

诺顿关于穆斯堡尔层析成象的设想是受核磁共振层析成象 (NMR-CT) 的启发而来的。^[1-3] 穆斯堡尔效应和核磁共振都是原子核共振现象, 具有不少共同的特征。核磁共振成象的实现是通过在恒定磁场上叠加线性梯度磁场, 因此在被测物体不同点所受到的磁场强度将不相同。由共振条件

$$\omega = \gamma H, \quad (1)$$

式中 ω 是共振圆频率, γ 是回磁比, H 为该点所受到的磁场强度, 则可由共振频率分布得到相应的共振核的空间分布。这被称为空间频率编码, 而其中的叠加梯度场可以是一维叠加, 也可以是二维或三维叠加, 甚至可以是随时间变化的梯度场。在完成空间频率编码后, 即借助电脑, 采用例如卷积反投影重建法^[9], 从核磁共振信号中重建图象或者显示某个核磁共振参数在所研究样品中的空间分布。

由此, 诺顿设想可以在穆斯堡尔样品上加上多普勒速度的梯度场, 使得在被测物体各不同点受到不同的多普勒速度。而这种做法只要通过将吸收体样品相对于运动着的穆斯堡尔源进行旋转就可以达到。

以确定物相的空间分布为例。对于非均匀的吸收体样品, 共振吸收截面 $\sigma(x, y, \nu_a)$ 是空间坐标和“本征速度” ν_a 的函数。这里所指的“本征速度” ν_a 反映同质异能移, 不同环境中的共振核有不同的 ν_a 。它与共振频率 ω_a 有以下关系:

$$\omega_a = \omega_0 \left(1 - \frac{\nu_a}{c} \right), \quad (2)$$

其中 $\omega_0 = E_0/\hbar$, 而 E_0 是入射 γ 射线的能量。经共振吸收后的计数 $f(\nu_a)$ 正比于 $\sigma(x, y, \nu_a)$ 与几率密度函数 $P(\nu_a - \nu_s)$ 的乘积 (ν_s 是源的移动速度, 即由于源的移动而引起的多普勒位移为 $\omega_0 \frac{\nu_s}{c}$), 并在 ν_a 范围内以及在整个空间积分, 即

$$f(\nu_a) = \iiint dx dy d\nu_a \sigma(x, y, \nu_a) P(\nu_a - \nu_s). \quad (3)$$

由于谱线宽度极窄, 密度函数接近狄拉克 δ 函数, 于是

$$f(\nu_a) = \iint dx dy \sigma(x, y, \nu_a). \quad (4)$$

假定绕 z 轴以恒定角速度 Ω 顺时针转动吸收体 (见图 1), 以 (x, y) 表示固定坐标系而以 (x', y') 表示转动坐标系。当 $t = 0$ 时, x, y 轴与 x', y' 轴重合, 吸收截面为 $\sigma_0(x, y, \nu_a)$; 而当 $t > 0$ 时, 吸收体转过角度 Ωt , 相对于 (x, y) 坐标系的吸收截面 $\sigma_t(x, y, \nu_a)$ 。那么,

$$\sigma_t(x, y, \nu_a) = \sigma_0(x', y', \nu_a), \quad (5)$$

其中

$$x' = x \cos \Omega t - y \sin \Omega t, \quad (6)$$

$$y' = x \sin \Omega t + y \cos \Omega t. \quad (7)$$

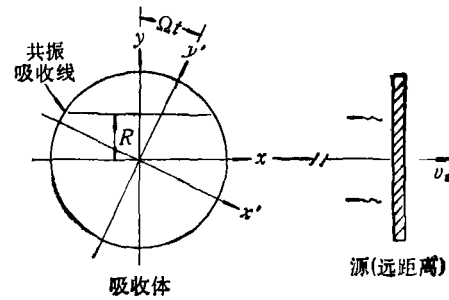


图 1 当源和吸收体相距甚远时顺时针旋转吸收体, 共振条件为 $R\Omega = \nu_s - \nu_a$ ^[13]

设源向 $+x$ 方向以速度 ν_s 移动, γ 射线以平行于 x 轴的方向入射。那么, 共振一般不发生在“本征速度” ν_a 时, 而发生在 $\nu_a + \nu'_s$ 时。其中 ν'_s 是由于吸收体运动而引起的附加贡献。显然, 由于 γ 射线入射平行于 x 轴, 因此 ν'_s 应是旋转速度的 x 分量, 即

$$\nu'_s = \frac{dx}{dt} = \Omega y. \quad (8)$$

对于静止吸收体, 共振条件为

$$\nu_s = \nu_a, \quad (9)$$

而对于转动吸收体, 共振条件为

$$\nu_s + \Omega y = \nu_a, \quad (10)$$

因此对于特定的 Ω 和 ν_s 值, 共振吸收发生在符合

$$R - y = \frac{\nu_s - \nu_a}{\Omega} \quad (11)$$

的线上。将(10)式代入(3)式,并考虑到共振谱线极窄,即得

$$f(\nu_s, \Omega) = \frac{1}{\Omega} \iint dx dv \sigma_i \left(x, \frac{\nu_s - \nu_a}{\Omega}, \nu_s \right).$$

由此,即可由测量得到的计数 f 求得 $\sigma_0(x', y', \nu_s)$ 。其分辨率为

$$R = \frac{0.76 \nu_T}{\Omega}, \quad (13)$$

它反比于吸收体转动速度 Ω , 式中

$$\nu_T = \frac{c}{2\omega_0 \tau},$$

是以速度为单位的线宽, τ 是穆斯堡尔激发态寿命。从量级上来估算,如果 ν_T 约为 0.2 mm/s , 当吸收体每秒旋转一周,即 $\Omega = 2\pi$ 时,分辨率约为 $20 \mu\text{m}$ 。然而,在实验上远未达到这个位置分辨率,因为受到信噪比的严重制约。

诺顿设想的实验正在进行之中,穆斯堡尔谱学如果实现层析成像模式将对材料科学、化学、表面科学等产生深远的影响,因为它能给出三个自由度上的信息,确定相的空间分布。但是由于穆斯堡尔效应对轻元素不灵敏,预料穆斯堡尔层析成像不会在生物和医学上有重要应用。

二、凯欣小组的工作

澳大利亚 Monash 大学 J. D. Cashion 小

组采取的是另一条途径。^[10]他们采用的是位置灵敏正比计数器,已达到的位置分辨的灵敏度约为 $400 \mu\text{m}$ 。装置如图 2 所示。源采用等速驱动模式,选择速度相应于样品中某个相的一条共振谱线。如果这些组成相事先不清楚,必须首先进行常规的等加速扫描。当源的驱动速度不恰当时,来自波形发生器的逻辑电平将给出抑制脉冲,输入到时间-脉高转换器(TPHC)中以阻止数据积累。TPHC 的输出是由模数转换器(ADC)以脉高分析(PHA)模式来进行分析。由记录 γ 射线的丝的位置来对应脉冲接受道,从而得到物相的一维分布。因此,位置分辨率取决于探测器的分辨能力,TPHC 和 ADC 的分辨率和稳定性,样品到阳极的距离,源到样品的距离,以及源的准直。在文献[10]所介绍的实验中,用一直径为 6.5 mm 的源,准直器容许通过宽 1 mm 的窄束,源和探测器间距为 $40-250 \text{ mm}$ (通常为 $100-120 \text{ mm}$)。在这样的布置下,实测位置分辨率约为 $400 \mu\text{m}$ 。采用 IBM-PC/AT 进行数据采集,系统最大容量是同时能累积 256 条谱线。每条谱线折叠前为 512 道,每个道三个字节,因此要求总存储为 384 kB 。^[11]

该小组应用层析成像技术于矿物学研究,第一项工作是用来分析条状碧玉样品中的含铁相。^[11]碧玉是一种高含铁量的矿石,铁杂质可以不同的氧化状态存在,从而带色不同并且透明度也不同。本研究中所用样品来自澳大利亚

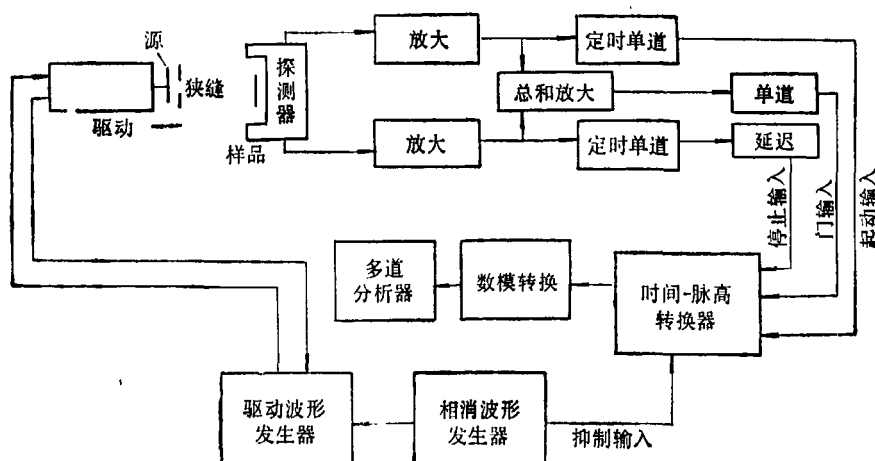


图 2 采用等速模式的穆斯堡尔层析成像系统^[10]

西部，成矿过程使得碧玉层间含有坚硬的 α - Fe_2O_3 和 γ - Fe_2O_3 ，可以看到夹有明亮的红色、粉红色、白色、棕色和蓝灰色条纹。样品被切割成 $24 \times 8 \times 8 \text{ mm}$ ，源为直径 6.5 mm 的以 Rh 为基体的 ^{57}Co 源，源和样品间距 250 mm 。在本实验样品的 24 mm 长度范围内取 51 条谱线。谱线的数目与总计数时间成正比，本实验 470

μm 分辨本领足以鉴别在该样品中含铁相的分布及其变化。

由样品粉末测得通常的穆斯堡尔谱如图 3 (d) 所示， α - Fe_2O_3 和 γ - Fe_2O_3 的二组六线谱的贡献明显可见。在室温下未见超顺磁性。此后，同时收集 51 个穆斯堡尔成象谱，典型谱线如图 3(a)，(b) 和 (c)，由此可以看出含铁相

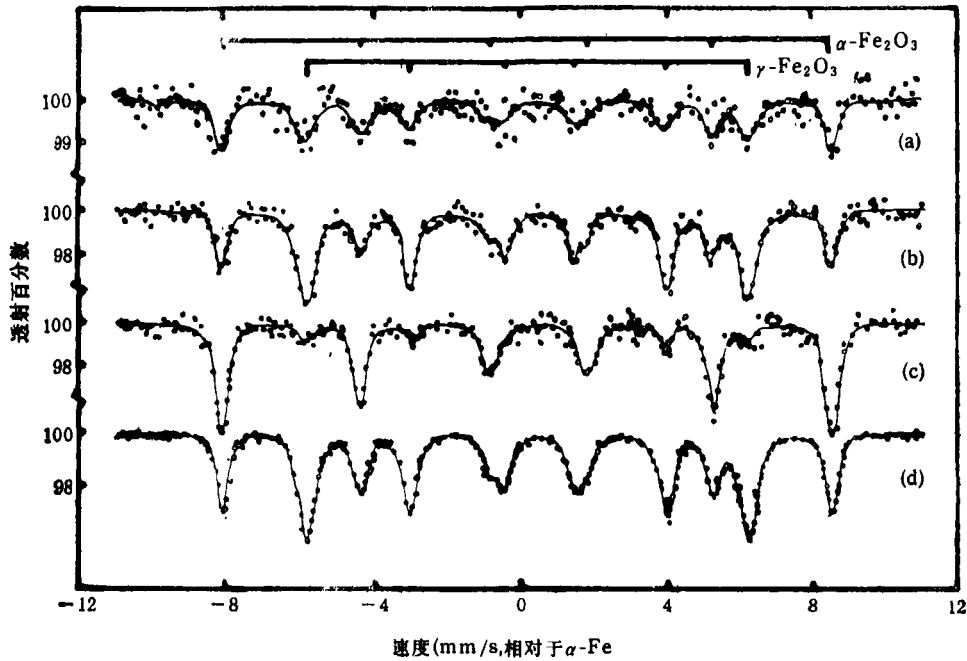


图 3 在 (a) 1.5 mm ，(b) 7.5 mm ，(c) 22.5 mm 处的穆斯堡尔谱，以及由样品粉末所得的穆斯堡尔谱 (d)

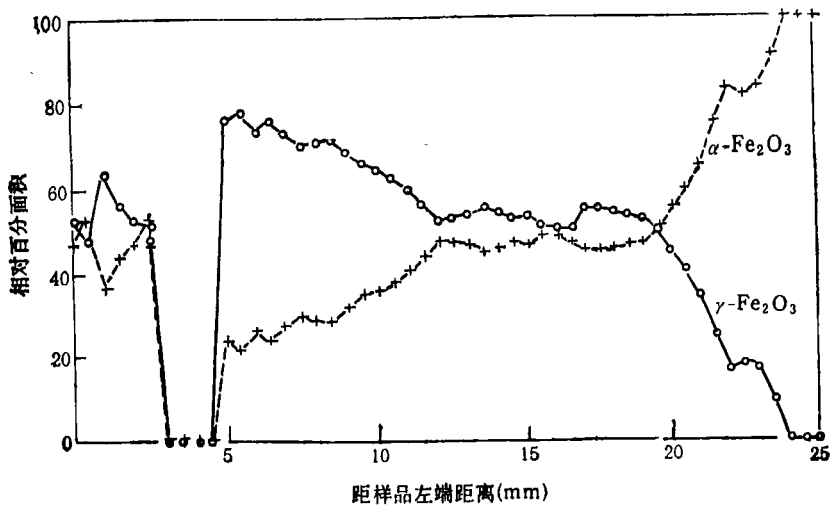


图 4 碧玉样品中 α - Fe_2O_3 和 γ - Fe_2O_3 组分的相对分布

的变化情况。样品中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 沿长度的分布见图 4。以上结果表明,样品中虽然含铁组分平均值为 65% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 35% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,但是只有通过成象方法可以得到两种组分含量的分布。这是用穆斯堡尔成象技术得到的第一个实际应用结果。

三、展 望

在穆斯堡尔谱学领域中,近年来对穆斯堡尔成象技术的探索令人瞩目。在通常的穆斯堡尔实验中,测得的是吸收体中所有共振原子核对吸收谱的贡献的总和,所以,得到的是在样品范围内的积分信息,无法区分物相在这范围内的空间分布。穆斯堡尔成象技术试图得到在不均匀样品中各物相的空间分布,这在材料科学、矿物学、固体物理和化学方面都有重要应用。

正在探索的穆斯堡尔成象技术的途径可以分为两类:一类使用位置灵敏正比计数器配合电子线路,已经实现位置分辨能力为 $400\ \mu\text{m}$ 的一维分布的测量;另一类试图通过叠加多普勒速度的梯度场,类似于核磁共振成象对线性梯

度磁场的叠加,实现空间频率编码,再借助电脑通过卷积反投影重建法显示图象,理论预计位置分辨能力可达 $20\ \mu\text{m}$ 。虽然目前实际实验受到低信噪比的严重制约,尚未得到较理想的结果,但不少人仍然认为,第二类途径可能比第一类设想更有前途。

CT 技术是当代的一门高新技术,多数的 CT 技术都以谱学方法为基础。基于穆斯堡尔谱学的新的 CT 技术,是值得我们注意的一个方向。

- [1] S. J. Norton, *Nature*, **330**(1987), 151.
- [2] S. J. Norton, *J. Res. Nat. Bur. Standards* **92** (1987), 325.
- [3] U. Atzmony et al., *Nature* **330**(1987), 153.
- [4] 李士等,物理 **19**(1990)41.
- [5] 夏元复等,穆斯堡尔效应及其应用,原子能出版社,(1984).
- [6] 夏元复、陈懿,穆斯堡尔谱学基础和应,科学出版社,(1987).
- [7] 夏元复,物理,**15**(1986),14
- [8] 时庆云等,物理,**16**(1987),275.
- [9] P. C. Lauterbur *Nature* **242**, (1973), 190.
- [10] J. D. Cashion et al., *Hyperfine Interactions*, **58**(1990), 2507.
- [11] P. R. Smith, *Hyperfine Interactions*, (1992), to be published.

背散射和沟道分析在超导薄膜中的应用

袁 洛

(清华大学现代应用物理系,北京 100084)

本文简要介绍了卢瑟福背散射和沟道分析技术的原理,说明了它们在高临界温度超导薄膜的成分和结构分析中的应用。

在高温超导材料的基础研究和应用领域,超导薄膜扮演着重要的角色。高质量的薄膜不仅是超导基本性质研究的重要媒介,而且为超导电子器件的应用提供了条件。

超导薄膜的制备过程直接影响薄膜的超导电性。超导电性与薄膜的化学成分及晶格完整性密切相关,因此成分和结构分析是超导薄膜分析的主要内容。

卢瑟福背散射 (RBS) 分析是常用的薄膜物理

分析的手段^[1,2],可用于超导薄膜成分的深度分析^[3-5]RBS 结合沟道分析可以研究与超导薄膜晶体结构相关的问题^[6-12]。

一、背散射和沟道分析的基本原理

1. 背散射谱

卢瑟福背散射分析作为一门独立的分析技术是从 60 年代开始发展起来的,简称背散射分