

于 105nm。荧光从激发光束的垂直方向引出。真空紫外荧光通过 LiF 窗后用镀 CsI 的微通板检测,可见与紫外荧光通过石英窗和聚焦透镜后用光电倍增管检测。不用荧光池而用喷射流的荧光实验也是有的,但不多见。在这种情况下,激发波长不受窗口材料限制。

关于同步辐射荧光谱的研究并不少见,如 Lahmani 等人关于 $\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}^{[19]}$ 和 $\text{ClNO}^{[20]}$ 的光离解产物 NO 的荧光发射研究,选择性激发的 NO 分子的碰撞诱导的弛豫机理研究^[21], Lee 关于 H_2O 光解产物 OH 的荧光发射研究^[22], Hatano 等人关于振动激发的 Xe_2 分子被 SF_6 或 N_2 消激发研究^[23]等。

上面讨论的几种光谱只涉及同步辐射和分子作用的一种产物,符合测量同时检测两种甚至三种产物,能给出分子光电离和光离解过程更多的信息,由于篇幅限制,不在此介绍,感兴趣者可参阅文献[24]。

目前,同步辐射研究主要使用电子储存环二极磁铁引出的同步辐射,经过单色仪后可达到的强度和分辨对于气相分子的光谱研究尽管不是很强有力的,但是仍然能开展许多有意义的研究工作。特别是在 10—100eV 能量范围内,尚无其他光源所能取代。从波荡器引出的辐射要比从二极磁铁引出的辐射强 2 个数量级以上,更适用于分子研究。

参 考 文 献

- [1] 张立敏、张允武,物理学进展,12-2(1992),198.
- [2] K. Kameta et al., *J. Chem. Phys.*, **95**(1991),1456.
- [3] H. Koizumi et al., *J. Chem. Phys.*, **85**(1986), 4276.
- [4] H. Koizumi et al., *Radiat. Phys.*, **32**(1988), 111.
- [5] D. A. Shaw et al., *Chem. Phys.*, **163**(1992), 387.
- [6] D. A. Shaw et al., *Chem. Phys.*, **166**(1992), 379.
- [7] D. M. P. Holland et al., *Chem. Phys.*, **173**(1993), 315.
- [8] 张允武等,化学物理学报,5(1992),321.
- [9] R. Lochter et al., *Chem. Phys.*, **155**(1991), 407.
- [10] K. Mitsuke et al., *J. Chem. Phys.*, **92**(1990), 6556.
- [11] 盛六四等,化学学报,53(1995),209.
- [12] 齐飞等,高等化学学报,15-8(1994),1228.
- [13] H. Shiromaru et al., *J. Phys. Chem.*, **91**(1987), 17.
- [14] Synchrotron Radiation Research, edited by H. Winick and S. Doniach, Plenum Press.(1980), 101.
- [15] Wm. B. Peatman et al., *J. Chem. Phys.*, **69**(1978), 2089.
- [16] T. Baer et al., *J. Chem. Phys.*, **70**(1979), 1585.
- [17] R. Spohr et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **42**(1971),1872.
- [18] M. Ukai et al., *American Institute of Physics*. (1992), 170.
- [19] F. Lahmani et al., *J. Chem. Phys.*, **73**(1980),1187.
- [20] F. Lahmani et al., *J. Chem. Phys.*, **73**(1980), 4433.
- [21] F. Lahmani et al., *J. Chem. Phys.*, **77**(1982), 275.
- [22] F. Lahmani and C. Lardeux, *Chem. Phys. Lett.*, **81**(1981), 531.
- [23] L. C. Lee, *J. Chem. Phys.*, **72**(1980), 4334.
- [24] Y. Hatano et al., *Chem. Phys. Lett.*, **84**(1981), 454.
- [25] W. Kamke, Cluster Ions, edited by C. Y. Ng et al, Joh Wiley & Sons Ltd., (1993), 43.

同步辐射——材料科学研究的强有力工具¹⁾

王 洲 光

(中国科学院高能物理研究所,北京 100039)

摘要 同步辐射作为一种新型光源,为材料科学的研究提供了许多新的实验方法和手段。本文简要介绍了同步辐射光源的特点,并通过几个重要方面的应用,表明同步辐射对材料科学研究的重要性。

关键词 同步辐射,材料科学

众所周知,自从 1895 年伦琴发现 X 射线以来,作为结构和成分分析主要手段的 X 射线方法,就一直是材料科学研究的强有力工具之一。

它不仅可以提供材料的各种层次的结构和成分

1) 1995 年 6 月 30 日收到。

信息,而且可以给出各种层次结构和成分的变化和相互作用信息。随着材料科学的不断发展,研究深度和精度的不断提高,材料科学研究对X射线源的要求越来越高,普通实验室的X射线光源(如X射线管、转靶X射线发生器等)已远远不能满足需要,例如,微米和亚微米级的微区成分分析,微米和亚微米尺度小晶体的结构研究,时间分辨的材料结构变化过程的实时研究等等,都要求新的更强和更好的X射线光源的出现。

同步辐射X射线源的出现,由于其特有的亮度高、通量大(比普通光源至少高2—3个量级),频谱宽、连续可调(从红外至硬X射线),准直性和偏振性好(光的发散度非常小且具有特定的偏振结构),光谱纯洁,特定的时间结构及波谱特性可准确计算等优点,不仅使一般X射线光源上进行的各种结构和成分研究方法,如高角和小角衍射法、荧光法、扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)等得到极大发展(如X射线能量可在大范围内任意选择,作为微探针的光斑尺寸大大缩小,实验数据质量大大提高、数据收集时间大大缩短等等),而且使得在通常X射线光源上很难和无法进行的各种结构分析得以实现,例如材料磁性的研究,超高压、极低温、强电场或强磁场等极端条件下组织结构变化的研究,晶体生长过程、形变再结晶过程、相变过程、缺陷运动和交互作用等变化现象的实时观察和研究等。此外,同步辐射光除了作为探测源外,还是一种强有力的激发源,可对材料内的各种元激发过程以及光化学反应过程等进行研究。

由于材料科学是一门综合性的学科,涉及面非常广。下面仅举几例说明。

1 原位实时观察

通常对晶体生长过程的了解,都是通过生长后晶体的研究而获得的。而对晶体生长过程的原位研究,仅能用光学显微的方法来进行。这种方法只能观察晶体的表面貌相。随着高亮度

同步辐射源的出现,人们将X射线衍射、形貌等技术与晶体生长(气相或溶液生长)设备相结合,开始在同步辐射上进行晶体生长的原位观察和研究。在英国的Daresbury同步辐射装置上,人们将MBE生长室与衍射仪相连,对InGaAs/GaAs等III-V族系统的应力层生长过程进行了原位X射线形貌观察和测量,获得了关于晶格应力松弛起始阶段、起始速率和极限厚度等的有用数据^[1]。另外一个小组将溶液生长室与光学显微镜和X射线表面衍射技术相结合,对ADP(100)和(101)晶体/溶液生长界面随生长条件的变化进行了原位实时研究^[2]。这些研究所获得的信息,不仅为材料生长过程的控制提供了重要的数据,而且为生长理论的理解和应用,提供了可靠的实验依据。今后这方面的研究,将是高分辨表面衍射与其他观测技术相结合,这就要求要有高亮度的人射光以保证出射光有足够的分辨率。

材料的相变过程是材料科学研究的一个重

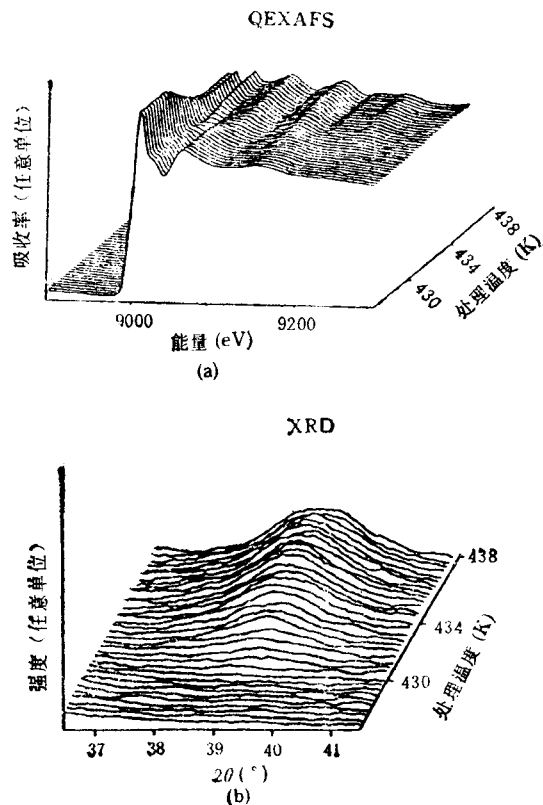


图 1

要方面,同步辐射为这方面的研究提供了有利的条件。例如,在同步辐射上,快速 EXAFS (QEXAFS)方法收集一个谱的时间只需几十秒钟;而收集一个高角衍射谱的时间也只需几分钟。在同步辐射上的形貌学,还可通过电视探测系统进行实时观察和录像。此外,在同步辐射上,人们还可将许多实验方法相结合,同时对材料的动态过程进行研究。例如,X射线衍射(XRD)主要获得的是长程序的结构信息,而EXAFS则主要对材料中原子的近邻结构敏感,这两种方法是互补的。将这两种方法组合起来就构成了一种新的方法,即QEXAFS/XRD。作为一个例子,图1显示了用这种方法对Cu/ZnO/Al₂O₃甲醇催化剂的固态相转变过程获得的两套谱。图1中(a)为Cu K吸收边附近的EXAFS数据,每个谱的记录时间为120s;图1(b)为同时记录的Cu(111)衍射线的数据,每条线的记录时间为90s^[3]。

2 材料的微探针分析

材料中的杂质元素显著影响着材料的性能。特别是随着电子元件密度的提高(预计本世纪末可达到0.2μm水平),对元素微区分析的灵敏度和空间分辨率将提出相应的更高要求。

一般使用的微探针分析方法,都是以带电粒子(如质子、电子、离子等)作为探测源,这不可避免地引入了严重的辐照损伤效应,而且对非导体还有严重的电荷累积效应。此外,这些方法都要求高真空条件,因而具有很大的局限性。与这些方法相比,同步辐射X射线微探针则克服了上述局限性,因而可对不同环境中的样品进行分析。

由于X射线在物质中的散射截面非常小,因而微探针的空间分辨率基本上由聚焦的人射X射线的束斑几何尺寸所决定。在第三代同步辐射装置上,具有微米、甚至亚微米的探针将成为现实,这使得各种不同的X射线分析方法,如扫描显微术、衍射、吸收和荧光等分枝技术向微区和高维的方向发展。如高灵敏度(~1ppb =

10⁻¹⁰克)和高空间分辨率(~1—0.1微米)的微探针荧光,可进行杂质和迹线元素分析;微区计算机控制断层(CT)扫描技术能给出元素三维分布信息;谱学显微术可对样品中不同的化学态和电子态进行高空间分辨率成像;微束扫描显微术能给出晶格应力的空间分布情况;微束XAFS能给出非晶样品的微区结构和元素化学态分布。应用吸收边化学移动或差异,还可对不同的化学态进行成像;用圆偏振X射线扫描显微术(即磁X射线显微术),则可对样品的铁磁畴和畴壁等进行观察和研究。

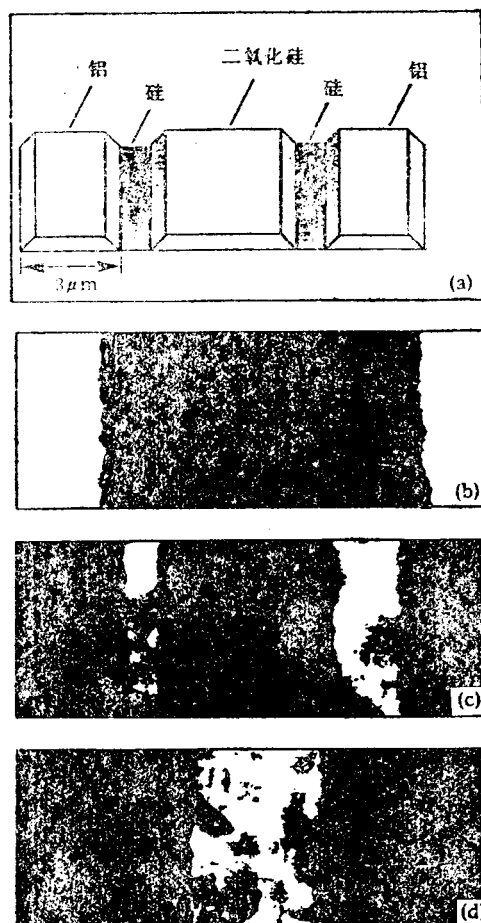


图 2

图2显示了用同步辐射上的光电子谱学显微术成像方法获得的一个微加工器件样品中元素的不同化学键合态的空间分布图。图2(a)为被测样品的结构示意图,即在Si衬底上布有

互相交替的 SiO_2 和 Al 条带；图 2(b) 为对 Al 条带成像的结果；图 2(c) 为对 Si 条带成像的结果；图 2(d) 为对 SiO_2 条带成像的结果^[4]。

图 3 为用同步辐射微探针荧光技术，对碳化硅陶瓷样品中的铁杂质进行高空间分辨的迹线元素分析的结果。从此三维图上，可定量地获得铁杂质的含量和空间分布。实验中，照射到样品上的 X 射线的束斑直径大小约 $2\mu\text{m}$ ^[5]。

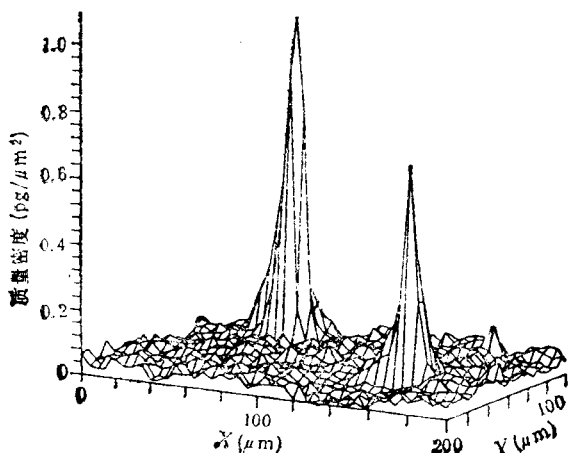


图 3

3 磁性材料的研究

磁性材料的研究对磁记录器件的发展起着至关重要的作用。只有几个原子层厚的磁性薄膜，对记录磁头、记录介质、磁敏感元件、延时器件等都是必不可少的，因而其研究和未来发展与未来计算机和存储技术的应用和发展密切相关。

历史上，中子被认为是研究磁性材料中的原子结构和相互作用的最有力工具。然而，本世纪 70 年代，人们从理论上证明了用 X 射线也能对材料的磁结构进行研究。80 年代，随着高亮度的第三代同步辐射光的应用，X 射线开始用于对材料磁性的研究，并获得关于磁性的新信息。现在，第三代同步辐射已成为材料磁性研究的最有力工具，具有许多其他手段不能比拟的优点^[6]。

X 射线可对极小样品的磁性进行研究，而中子却需要相对较大的样品才能研究。X 射线

的分辨率高，即使非常小的结构畸变，它也可以敏感地反映出来。最重要的是，X 射线的偏振态和能量可以任意选择，这满足了大量特殊实验的要求。例如，圆偏振 X 射线对磁性材料中的电子自旋特别敏感，通过测量散射 X 射线的强度和偏振性，就可获得关于电子自旋和轨道运动对磁动量的不同贡献，这对磁性材料功能的了解是非常重要的。在第三代同步辐射装置上，现已发展的磁性材料研究的方法和技术主要有以下几类：(1) 自旋极化光发射；(2) 磁圆二色谱；(3) 法拉第效应；(4) 磁反射率测量；(5) 自旋分辨 X 射线吸收精细结构；(6) 磁布拉格散射和磁共振散射；(7) 核共振散射(穆斯堡尔效应)。用这些方法和技术，可对固体、金属、薄膜或多层膜材料的表面磁性、磁矩及磁矩分布、核磁矩、铁磁畴或畴壁 (Bloch 壁) 以及过渡族金属和稀土元素的电子轨道和自旋对磁矩的不同贡献等进行研究。

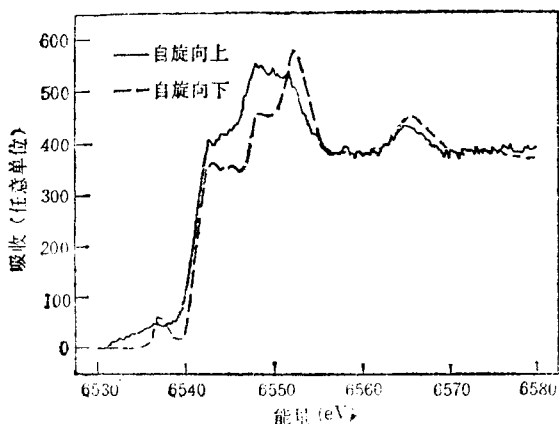


图 4

图 4 给出的是用自旋分辨 X 射线吸收精细结构方法对一个氟化锰样品测量的结果。图中实线和虚线分别表明样品中自旋向上和向下的电子态对光子的不同吸收，由此可确定出材料中的磁化态的分布^[7]。

4 微小晶粒结构的研究

由于新材料大多都是通过特殊的制备方法和工艺过程制备的，因此第一次制出的新材料，

如人造金刚石、超导陶瓷、准晶等，其晶粒尺寸往往都是很小的，即微米、亚微米，甚至是纳米量级的；此外，很多新材料都是与细小晶粒相联系的，如粉末冶金、超细金属颗粒等，这些都要求对微米、亚微米级大小晶粒的结构、表面性状进行研究。而这种小尺寸晶粒结构的研究，用通常的结构分析方法都是很困难的。因为它要求极细的X射线束，这就要求光源的亮度很高，而发射度又要很小，才能保证收集的数据有足够高的信噪比。只有在同步辐射光源上，才可能建立极小晶体结构的研究手段。到目前为止，在同步辐射装置上成功研究的最小晶粒是体积为 $0.02\mu\text{m}^3$ 的钼颗粒，这个体积相当于边长为 270nm 的立方体^[8]。

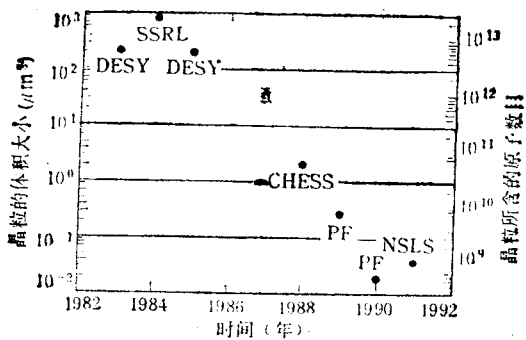


图 5

图 5 给出了用同步辐射研究微小晶粒的历史。图中右边的纵坐标表明了晶粒所含的原子数，左边的纵坐标为相应的体积。横坐标标明了年份。图中 SSRL, CHES 和 NSLS 为美国的三个同步辐射装置，DESY 为德国的一个同步辐射装置，PF (光子工厂) 为日本的同步辐射装置^[9]。

5 材料表面、界面和薄膜结构的研究

利用同步辐射掠入射 X 射线散射技术，如掠入射衍射、反射、形貌等技术，可获得大量的关于表面和薄膜的结构信息。在掠入射技术中，入射 X 射线同表面夹角在全反射临界角附近，消光距离显著降低。选用不同波长的入射

光并改变掠入射角，其贯穿深度可控制在 nm 至 μm 量级，使得表面信号增大几个量级，且信噪比大大提高，从而可探测出少量的表面原子的散射。更重要的是这些实验不需要高真空样品室，可在样品的反应环境下进行。用这类方法，可获得表面和界面重构、弛豫、粗糙度、原子扩散和迁移以及畴结构和缺陷等的信息。如反射率测量技术，在垂直于薄膜表面的方向具有约 1nm 的分辨率，可以很容易探测出表面和界面的原子扩散和迁移，对表面和界面粗糙度也非常敏感。此外，对多层膜材料还可获得层厚和成分的信息。

同步辐射驻波技术是能够给出表面和界面附近外来原子(杂质原子)的晶格位置信息的少有的几种方法之一。其对外来原子位置测量的精度可达晶格间距的百分之几，特别适用于晶体和薄膜表面和界面结构的研究^[10]。

在同步辐射上，几乎所有用于块体样品的衍射技术都可用来研究表面和薄膜，如表面 XAFS、谱学显微术、反常散射等等。用这些技术，可对金属和半导体表面的吸附层及重构表面的结构、化学态、磁性及表面反应动力学等进行研究。对多晶薄膜，则可研究其晶格参数、晶相、晶粒尺寸和应力状况等；对非晶薄膜，可研究其原子占位和排列以及电子和化学态分布的情况。

参 考 文 献

- [1] S. J. Barnett et al., *J. Phy. D*, **A26**(1993),45.
- [2] K. J. Roberts et al., *J. Phy. D*, **A26** (1993), 107.
- [3] B. S. Clausen et al., *Synchrotron Radiation News*, **7-1** (1994), 32.
- [4] Advanced Light Source: Ultraviolet and Soft X-Ray Beams for Research, Lawrence Berkeley Laboratory, U. S. A., (1993).
- [5] Advanced Light Source: New Opportunities for Industrial R & D, Lawrence Berkeley Laboratory, U. S. A., (1991).
- [6] Handbook on Synchrotron Radiation, Vol. 3, ed. by G. S. Brown and D. E. Moncton, North-Holland, Amsterdam, (1991).
- [7] Studies of Magnetism at the National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory, U. S. A., (1994).

[8] K. Ohsumi et al., 28th IGC, Washington, USA, Abstr., 2(3)(1989), 541.
 [9] The Tristan Super Light Facility Conceptual Design Report 1992, KEK Progress Report 92-1*

December 1992, A/M, National Laboratory for High Energy Physics.
 [10] M. J. Bedzyk, *Synchrotron Radiation News*, 3-5 (1990), 25.

北京同步辐射光源的微区X射线荧光分析¹⁾

潘巨祥 吴应荣 肖延安

(中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

摘要 介绍了同步辐射微区荧光分析的特点, 北京正负电子对撞机国家实验室同步辐射荧光实验站的仪器设备及开展的研究工作。

关键词 X射线荧光分析, 微区分析, 同步辐射

同步辐射微区X射线荧光分析法是在传统的X射线荧光分析法的基础上发展起来的。由于同步辐射光源的高亮度和极化性、准直性等特点, 与传统X射线荧光分析相比, 同步辐射X射线荧光分析法具有高得多的灵敏度和良好的空间分辨率, 因此在很多学科领域中获得了广泛的应用。

1 基本原理及同步辐射X射线荧光分析的特点

X射线荧光分析(XRF)的原理简单: 原子的电子按能量依次分布在K, L, M和N等壳层中, 当用X射线轰击试样中的待测原子(也就

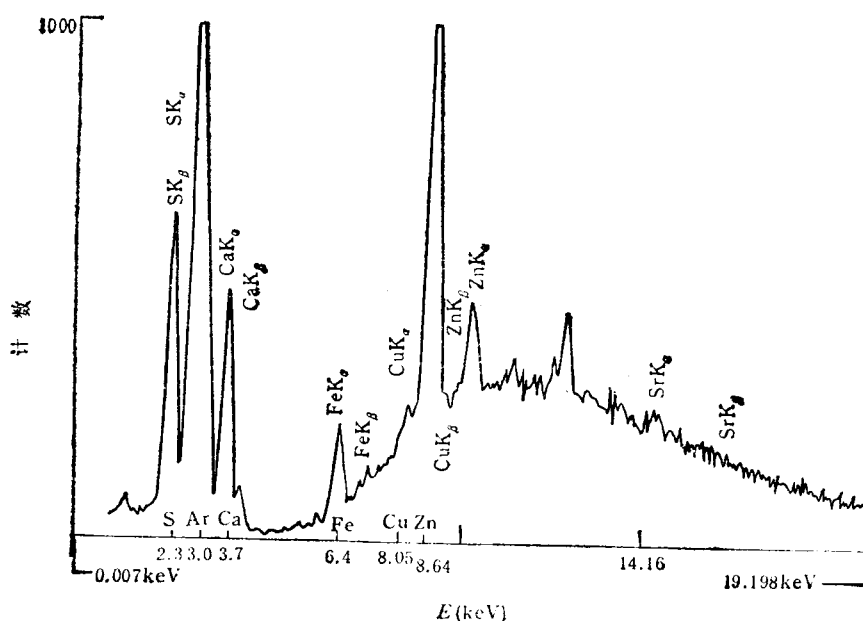


图1 同步辐射辐照头发30s收集的X射线荧光能谱图

是要测试的样品中的元素)时, 其内层轨道电子被逐出, 形成的空穴为外壳层电子填充, 会发射

1) 1995年7月3日收到。