

核科学百年讲座

第七讲 核科学技术在材料科学中的应用*

裴俊琛 许甫荣[†] 郑春开

(北京大学物理学院技术物理系 北京 100871)

摘 要 核科学技术和材料科学的结合产生了一门新兴的交叉学科——核材料(也称核固体),主要指核技术在材料分析、物质改性和新材料研制合成中的应用.文章介绍核技术在材料科学中的应用历史、现状及其前景,包括基本物理原理.

关键词 核技术 应用 材料科学

Nuclear science in the 20th century ——nuclear technology applications in material science

PEI Jun-Chen XU Fu-Rong[†] ZHENG Chun-Kai

(Department of Technical Physics, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract The application of nuclear technology to material science has led to a new cross subject, nuclear material science(also named nuclear solid physics) which covers material analysis, material modification and new material synthesis. This paper reviews the development of nuclear technical applications in material science and the basic physics involved.

Key words nuclear technology, application, material science

1 引言

20 世纪初人类在探索物质世界更深层次的奥秘时,形成了比以往更微观的学科——核科学.广泛深刻的核科学在发展中形成了当代最主要的尖端技术之一——核技术.核技术是指利用原子核放出的射线或加速器产生的带电粒子束流,通过射线与物质相互作用来研究和改造物质的技术.核技术的应用,把人们的视野进一步推向微观,从而使人们从分子水平、原子水平和原子核水平动态了解自然现象.核技术在材料科学中的应用是原子核物理和固体物理之间新兴的交叉学科,它主要研究荷电粒子或射线束与固体表面及晶格的作用,用于材料的结构、组分和状态的分析及新材料的制备^[1].

核射线很早就用来探索物质结构.1911 年,物

理学家卢瑟福和他的学生们用 α 射线轰击金属薄膜,来观测穿过金属膜后粒子飞行方向的分布,提出了著名的卢瑟福原子核式结构模型,开创了用射线束来研究物质结构的新途径.晶体 X 射线衍射是上世纪初固体物理的重大发现,1912 年由弗里德里希(Friedrich W)和尼平(Knipping P)在实验上观察到,它证实了晶格结构这一物理图像,开创了核技术在材料研究中的应用的先河.核射线与物质的相互作用是核材料研究与应用的基础,在此基础上扩展到材料、考古、生物和环境等众多领域.核技术在材料科学中的应用和发展不仅为研究材料的结构和特性提供了强有力的工具和技术,而且还为工业、农业、

* 国家自然科学基金(批准号 10075070)资助项目

2002-11-19 收到初稿 2003-01-14 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: frxu@pku.edu.cn

国防、现代科学技术及人类生活提供了众多的新型材料。从 20 世纪 60 年代中期开始,各种低能加速器转向这方面的研究,使得这一领域得到了迅猛的发展。如今,离子束已从单一的离子扩展到原子、分子离子、团簇。所研究的材料已发展到高分子材料、绝缘材料、生物材料及复合材料等^[2]。核材料科学已是跨越核物理、原子物理、固体材料物理及表面物理等众多领域的交叉学科,成为当前一个引人注目的领域。

2 材料科学中的核分析技术

核分析就是用核物理手段进行材料分析,利用探测物与被探测物之间的相互作用来获取被探测物的成分、结构、物理与化学性质的信息。一个著名的实验是 20 世纪 60 年代用核分析技术成功地分析了月球土壤,记录下了世界瞩目的月球探索所带来的珍贵资料。现代的核分析技术与传统的手段相比,具有超微量、高精度和极表面的特点,而且还能提供一些独特的物理信息。常用于材料科学的核分析技术包括离子束分析(ion beam analysis)、超精细相互作用核分析(hyperfine effect analysis)和活化分析(activation analysis)等技术。

2.1 超精细相互作用核分析

原子核的磁矩和电四极矩与周围电磁场之间的相互作用称为超精细相互作用。分析超精细相互作用引起核能级的移动和分裂,可以获得周围环境的信息,从而来探测物质的微观结构^[3]。主要的超精细相互作用核分析有穆斯堡尔效应、核磁共振技术、正电子湮没技术和中子散射技术等。

穆斯堡尔效应(Mössbauer effect)是 1957 年德国青年科学家穆斯堡尔(Mössbauer R L)首次发现的,也称原子核无反冲 γ 共振吸收或共振散射。它对 γ 射线能量的依赖关系非常敏感,因此可以用穆斯堡尔效应来探测由于共振原子核附近的物理和化学环境变化而引起的共振 γ 射线能量的变化。一个生动的例子就是砷化镓半导体中注入锡,到底锡是处于砷位还是镓位,这只能由穆斯堡尔效应告诉我们。

核磁共振现象(NMR)是 1945 年美国 Bloch F 小组和 Purcell E M 小组分别发现的。核磁共振是指原子核在进动中吸收外界能量产生的一种能级跃迁现象。这里外界能量是指一个高频磁场,根据 γ 跃迁选择定则,只在相邻的能级之间发生跃迁,同时出

现强烈的能量共振吸收。与前种技术相比,其可探测的核要多很多,精度也非常高。近年来发展的固体高分辨核磁共振技术,最大的特点是能反映各种相互作用和各向异性,例如对高聚物和液晶的研究可得到其他技术不可替代的结构信息。

正电子湮没技术(positron-annihilation technique,简称 PAT):正电子是电子的反粒子,是由狄拉克预言、安德森(Anderson A D)于 1932 年发现的。由源发出的正电子遇到电子会湮没成两个光子,即一对 γ 射线。通过对湮没寿命的测量、 γ 湮没关联测量和 γ 射线的多普勒增宽能谱测量可研究材料的结构。正电子湮没技术的应用是从 50 年代开始的,目前国际上最多的 PAT 应用还是对金属和合金材料的研究。

中子散射(neutron scattering):1932 年,英国物理学家查德威克(Chadwick J)发现中子以来,中子散射技术已成为固体结构研究的另一种手段。平均动能为 0.025eV 的热中子,相应的波长为 0.1—1nm,这正好接近物质结构中原子运动的能量和原子间的距离。热中子散射既可以用于研究物质的静态性质,也可以研究其动态性质。近年来发展起来的冷中子(能量小于 0.1eV)散射是研究凝聚态物质、聚合物和大分子的有力工具。

2.2 离子束分析

离子束分析(ion-beam analysis,简称 IBA)是指用一定能量的带电离子轰击靶物质并与之发生相互作用,从而靶材和离子束状态发生变化,产生各种次级效应。通过分析和测定这些次级效应来研究被轰击材料的结构和性质。离子束分析技术于 1968 年问世,是一种重要的表面分析方法。主要的离子束分析技术包括卢瑟福背散射分析、核反应分析、质子荧光分析、加速器质谱分析和沟道技术等。

卢瑟福背散射(Rutherford backscattering spectrum,简称 RBS)和弹性前冲分析(简称 EDR)统称为带电粒子弹性散射分析。入射离子和靶原子由于库仑相互作用而被散射,这就是卢瑟福弹性散射过程。通过测量散射离子能谱和进行运动学的分析可对靶元素作定性、定量和深度分析。RBS 探测重元素灵敏度很高,对半导体材料和冶金材料尤为适用。

核反应分析(nuclear reaction analysis,简称 NRA)与 RBS 不同之处在于入射离子的能量很高,可以穿过靶核的库仑势垒而进入核内并与之发生核相互作用。根据核反应产物的放射性寿命的长短,可分为带电离子核反应缓发分析(带电离子活化分

析)和带电离子核反应瞬发分析(PNR).核反应分析灵敏度高,能够区分不同的同位素,特别是能给出轻元素的浓度分布.

质子荧光分析(particle induced X-ray emission,简称PIXE)就是用一定能量的质子、X射线或重离子轰击样品,从样品原子中激发出特征X谱线,测量这些特征X谱线的波长、能量和强度等来确定样品各元素的种类和含量.

加速器质谱学(accelerator mass spectrometry,简称AMS)与常规的质谱分析相比,AMS又叫超灵敏质谱分析.它能测定同位素比十分低的元素,能采用毫克的样品进行分析.加速器质谱分析主要测量 ^{14}C 、 ^{26}Al 、 ^{10}Be 、 ^{36}Cl 等宇宙成因核素的同位素丰度,它是20世纪70年代中期发展起来的,已被广泛应用于地球科学、考古学、环境科学、生命科学、材料科学、核物理与天体物理等众多领域^[1].

沟道效应分析(channeling technology,简称CT)是利用带电离子与单晶体的相互作用来研究物质微观结构的一种分析技术.带电离子入射到单晶上时,由于原子列或原子面通过一系列相关联且和缓的小角度碰撞对高能离子起“导向”作用,使得单晶靶的晶向相对入射束变化时,背散射粒子的产额由于沟道效应而发生明显变化.沟道效应分析可以用于测量晶格损伤程度及深度分布、杂质原子在晶格中的位置以及无定形表面层的组成与厚度等.

3 离子注入与材料改性

离子注入材料改性是指用离子、分子、团簇等轰击固体材料,使其表面形成一定深度的注入层,从而使材料表面的物理性质、化学组成的结构发生变化,最终导致材料改性^[4].离子注入与其他表面加工技术相比,有很多独特的优点.注入层与靶材无明显分界面,注入只改变材料的表面性质而不影响其内部结构,此外注入离子的种类、深度、浓度及分布等易于控制.由于离子注入技术给新材料的制备带来了突破,所以其迅速在半导体、金属、陶瓷、聚合物及生物材料等各个领域得到了应用.

3.1 半导体材料加工

离子注入在半导体加工中应用最为广泛,其主要应用包括大规模集成电路、微波、激光和红外集成元件与电路.离子注入技术于60年代应用于半导体领域,形成了精细掺杂工艺和微细加工技术.离子注入可以精确控制掺杂量和注入深度,特别适于小于 $1\mu\text{m}$ 的亚微米加工和实现多层复杂注入,因而促进

了大规模集成电路的产生,推动了超大规模集成电路的发展.硅中的离子注入工艺已经进入实际的生产阶段,成为半导体工业的基本工艺之一,如中子嬗变掺杂单晶硅,高能中子注入单晶硅中使硅嬗变为磷,而均匀掺杂形成半导体,已形成产业规模.用高量氧在高温下注入硅则可以在硅表面下形成埋层二氧化硅隔离层,这种结构称为SOI结构.SOI材料是21世纪超大规模集成电路主流材料,可应用于抗辐射电路、低压低功耗电路和高温下的电路.另外,离子注入是微电子加工的主要手段.离子束蚀刻可能代替传统的电子和光束蚀刻,因为它具有更高的分辨率和更短的曝光时间.

3.2 金属改性与离子束冶金学

20世纪70年代初以来,离子注入金属中的应用已得到广泛开展.首先是金属的表面改性研究.金属表面注入某些离子,可以获得一般冶金工艺难以得到的表面合金相,从而对金属表面的硬度、抗腐蚀性、耐磨性以及催化性能等有显著的影响.特别是抗腐蚀、抗氧化和耐磨性的改善,在工业和国防应用中占有十分重要的地位.从大量的实验结果来看,在钢制金属切削工具、热挤压模和精密运动部件等产品中取得了延寿3—20倍的优异效果.离子注入技术还使得一些原来难以产生的合金得以生成,并形成了一门新的学科——离子束冶金学.现在,通过离子注入可以把周期表中任一稳定元素注入到任意金属表面,这样形成的亚稳态合金不仅具有潜在的经济价值,而且对于金属的基础研究也有十分重要的意义^[5].

3.3 无机非金属材料改性

无机非金属材料主要包括玻璃、氧化物、晶体和陶瓷材料.由于离子注入可以广泛改变其物理、化学、电学、光学、机械和磁性特性,因而这些材料的改性研究也越来越受到重视.离子注入光学材料,改变其光学性质(如折射率)已是集成光学一项重要技术.离子注入 SiO_2 玻璃,可使其折射率改变1%,注入金属杂质可得到更大的改变.二氧化硅玻璃折射系数的局域改性可用于制作波导、定向耦合器等.离子注入陶瓷,可以改变其表面的机械性质(如耐磨性),延长部件的寿命.把氮N和硼B注入到金刚石中可以增加其耐磨性、硬度及防止表面破裂.离子注入 Al_2O_3 ,引起其光学特性和结构的变化,使其成为一种具有广泛应用前景的陶瓷材料^[6].

3.4 高分子材料改性

离子和团簇注入高分子材料的改性研究是近年

来一个非常活跃的领域. 荷能离子注入聚合物引起化学结构改变在当今微电子领域是十分有用的, 如: 延长离子轰击时间, 聚合物表面的“石墨”化现象, 可用作高质量的掩膜, 离子辐照有机硅产生 SiC 膜, 离子轰击聚合物产生具有电阻性质的“金属”碳等是集成电路技术中具有应用前景的领域. 离子注入聚合物还可以改变其光学特性. 随着注入量、能量、离子种类和聚合物的不同, 聚合物的颜色会发生明显变化. 此外离子注入聚合物还会引起表面的硬度、抗磨损特性、抗氧化特性和抗化学腐蚀特性的变化, 如离子注入聚合物引起表面硬度的增加, 已广泛用于人造关节、深水仪器等领域. 当集成电路的线条小于 $0.1\mu\text{m}$ 时, 存储器线条进入分子尺寸, 于是高分子存储器、分子电子学被提出来, 可以设想离子束加工将是十分理想的技术^[6].

3.5 新型生物材料的研制

离子注入医用材料的改性对象主要有钛合金、Co-Cr 合金、不锈钢、高分子聚合物及医用陶瓷材料等. 从 80 年代后期开始, 人们对离子束改善医用假肢、医用植入体和医疗器械的表面处理变得十分关注. 离子注入和离子束加工在医用材料的加工中也有它独特的优点: 不改变假肢的表面形貌、尺寸和颜色; 不损坏其抛光表面和光洁度; 真空的加工环境不会带来污染; 高的使用寿命和低的成本等等. 这些都表明离子注入和离子束技术是生物材料改性的一种非常理想的手段. 常用的有离子注入钛合金关节和聚合物臼, 可以改善二者抗磨损和抗腐蚀性能, 明显提高使用寿命. 在大规模工业生产中, 离子注入人造假肢是一个典型的例子^[6]. 1987 年, 美国离子束改善医用假肢每年的加工量为几千只, 到 1994 年猛增到 10 万只, 可以看出这个新型领域发展十分迅速, 有着诱人的市场前景.

3.6 纳米材料的研制

纳米材料是当今材料科学研究的热点. 核技术已成为纳米材料研制的一种有效手段. 用同位素分离器使具有一定能量的离子硬嵌在某一与它固态不相溶的衬底中, 然后加热退火, 让它偏析出来. 通过改变注入离子的能量和剂量, 以及退火温度可以控制形成的纳米微晶在靶材中的深度分布和颗粒大小. 国内较早地实现了离子注入退火形成纳米颗粒的技术^[7]. 1996 年, 国外报道了离子辐照碳灰生成碳纳米管, 随后 1998 年国内也报道了 Ar 离子轰击石墨过程中有碳纳米管的生成^[8]. 离子注入纳米材料可以使纳米材料成为晶体, 也能使它无定形化, 纳

米材料的改性研究也是人们研究的热点. 80 年代扫描探针显微学(包括 STM 和 AFM)的突破性进展导致了纳米蚀刻术的诞生. 用 STM 针尖和表面相互作用的原理可以进行纳米量级的蚀刻, 可望在 21 世纪实现实用化、产业化^[7].

4 其他核技术在材料科学中的应用

4.1 等离子体技术在材料改性中的应用

等离子体作为物质存在的第四状态是指部分或完全电离的气体. 在材料改性中用到的是低温等离子体技术, 其应用主要体现在半导体芯片加工和薄膜涂层. 等离子体工艺逐渐成为沉积涂层所选择的技术, 所用技术包括热等离子体喷涂、等离子体辅助化学气相沉积和束溅射等. 几乎任何能被熔化或溅射而不会分解的元素、材料都能用来形成涂层. 等离子蚀刻是指从离子源引出一定能量和活性的原子、原子团、离子等基团, 通过化学反应和物理轰击进行腐蚀, 从而达到图形转移的效果, 具有很高的各向异性度和很小的腐蚀残余物. 在接近硅极限的如今, 等离子蚀刻是必然趋势. 在制造电路中大约 40% 的步骤使用等离子体加工, 未来所有的超大规模集成电路, 都将依靠等离子体加工.

4.2 同步辐射技术在材料科学中的应用

在电子同步加速器中, 当接近光速的电子沿弯曲的轨道运行时, 会沿切线方向放出强烈的电磁辐射, 被称为同步辐射. 同步辐射在材料科学中的主要应用是结构分析和软 X 射线光刻术. 同步辐射光源具有亮度高、宽频谱可调和优异的偏振性等优点, 是世界上近 20 年来急剧发展起来的新光源. 80 年代, 美国、日本相继建立国家同步辐射装置, 用于光刻技术的研究. 利用高曝光强度的光刻束开展亚微米器件的工艺研究, 如 X 射线掩膜研制、X 光刻胶对 X 射线吸收过程的研究和多次 X 射线套刻技术等. X 射线衍射分析材料这种古老的分析手段也由于同步光源的出现而得到更大的发展. 由于同步辐射在材料研究和工艺中有着重要的作用, 我国已在北京、合肥建有同步装置, 上海也拟建造第三代同步装置, 这些同步装置的应用目的主要是面向材料科学和生命科学领域.

5 结束语

核科学技术在材料科学中应用广泛, 涉及信息、能源、国防和工农生产的各个方面. 同时核材料科学还是一个发展中的概念. 它的物理基础是离子和

固体的相互作用. 随着研究范围的扩大, 这种机制还需要进行理论研究. 另外, 与其他领域的交叉也正带给核材料科学新的生长点, 将来对人类日常生活必定产生更大的影响.

致谢 感谢中国科学院上海原子核研究所沈文庆院士、中国原子能科学研究院张焕乔院士提出的建议和意见.

参 考 文 献

[1] 刘洪涛等编. 人类生存发展与核科学. 北京: 北京大学出版社, 2001 [Liu H T *et al.* Nuclear Science and its Impact on the World. Beijing: Peking University Press, 2001 (in Chinese)]
 [2] 范湘军. 核技术, 2000, 23 (1) : 61 [Fan X J. Nuclear Technology, 2000, 23 (1) : 61 (in Chinese)]
 [3] 夏元复. 核物理动态, 1995, 12 (2) : 47 [Xia Y F. Trends in Nuclear Physics, 1995, 12 (2) : 47 (in Chinese)]

[4] 国家自然科学基金委员会. 核技术. 北京: 科学出版社, 1991 [NSFC. Nuclear Technology. Beijing: Beijing Science Press, 1991, (in Chinese)]
 [5] 李恒德编. 核技术在材料科学中的应用. 北京: 科学出版社, 1986 [Li H D. Application of Nuclear Technology in Material Science. Beijing: Science Press, 1986 (in Chinese)]
 [6] 张通和, 吴瑜光. 离子束材料改性科学和应用. 北京: 科学出版社, 1999 [Zhang T H, Wu Y G. Ion Beam Technology and its Application to Material Modification. Beijing: Science Press, 1999 (in Chinese)]
 [7] 徐洪杰等. 核物理动态, 1994, 11 (4) : 21 [Xu H J *et al.* Trends in Nuclear Physics, 1994, 11 (4) : 21 (in Chinese)]
 [8] 王震遐等. 高能物理与核物理, 1998, 22 (12) : 1182 [Wang Z X *et al.* High Energy Physics and Nuclear Physics, 1998, 22 (12) : 1182 (in Chinese)]



· 书评和书讯 ·

科学出版社物理类图书精品推荐

书 名	作(译)者	定价	出版日期	发行号
拉曼布里渊散射原理及应用	程光照	¥48.00	2000年12月	0-1301
应用力学对偶体系	钟万勰	¥42.00	2002年3月	0-1542
先进光学制造技术	杨 力	¥48.00	2001年9月	0-1343
光学信息论	陶纯堪	¥42.00	1999年3月	0-1039
材料科学中的介电谱技术	倪尔瑚	¥30.00	1999年9月	0-1080
广义相对论和引力场理论	胡 宁	¥15.00	1999年3月	0-1157
激光的衍射及热作用计算	李俊昌	¥34.00	2002年3月	0-1553
高激发原子	詹明生	¥35.00	2003年2月	0-1683
微米纳米尺度传热学	刘 静	¥23.00	2002年3月	0-1289
浮区对流-晶体生长模型化研究	胡文瑞	¥80.00	2003年2月	0-1673
半导体光谱和光学性质	沈学础	¥88.00	2003年4月	0-0507

欢迎各界人士邮购科学出版社各类图书. 凡购书者均免邮费并可享受优惠, 请按以下方式和我们联系, 同时欢迎访问科学出版社网址 <http://www.sciencep.com>

电 话: 010-64017957 64033515 电子邮件: dpyan@cspg.net 或 mlhukai@yahoo.com.cn

通讯地址: 北京东黄城根北街16号 科学出版社 邮政编码: 100717 联系人: 鄢德平 胡凯



封 面 说 明

新型层状水合物超导体 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 具有和高温超导体类似的层状结构, 其晶体结构是由载流子库层 ($\text{Na}-\text{H}_2\text{O}$) 和具有正六角结构的 CoO_6 超导层组成. 该超导体很容易在空气中失去晶格内的水分子从而失去超导电性, 实验证明了水在该超导体中起着关键作用, 这在超导材料研究中尚属首例; 并且由于它在超导电性和结构上都类似于高临界温度超导体, 所以引起了科学界的广泛关注.

封面大图为 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ 超导体的扫描电子显微镜 (SEM) 图, 该图清楚地显示沿 c 轴方向超导材料呈现层状结构特征. 小图是该样品的会聚束电子衍射图, 表明该超导体的六角对称性.

(中国科学院物理研究所 李建奇)