

# 材料化学分析的物理方法( II )\*

曹则贤<sup>†</sup>

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

## 3 核磁共振

原子核由一定数量的自旋为  $1/2$  的质子和中子组成,其总自旋视原子核的构成而各异.自旋的原子核象个小磁体.无外加磁场时,原子核的自旋取向是随机分布的.加上一外磁场,则原子核的自旋取向受磁场的约束出现有规则分布.以  $1\text{H}^1$  原子核为例,自旋  $I=1/2$ ,在磁场下分为自旋为  $1/2$  和  $-1/2$  的两个分量,能量相差

$$\Delta E = h\gamma B, \quad (6)$$

其中  $B$  是磁场强度,  $\gamma$  是旋磁比,是原子核的特征量.测量了旋磁比,就可以确定样品中的元素.这种方法可以非常灵敏地区分不同的同位素.缺点是某些原子核如  $6\text{C}^{12}$  核自旋为零,不能够被探测到.

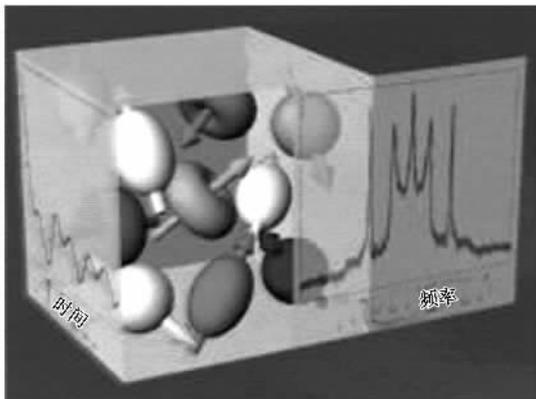


图 11 NMR 原理图解. 磁场下自旋的原子核吸收射频电磁波. 当电磁波的能量量子对应磁能级之差时,发生共振吸收

核磁共振谱探测磁场下原子核对电磁波的吸收,探测方式既可以在固定磁场下连续改变电磁波的频率,也可以使用固定频率的电磁波但改变磁场强度.样品一般应放在液氮环境甚至置于更低温度下,这是为了降低原子核热涨落引起的能级展宽,提高分辨率.当电磁波对应的能量量子激发了核自旋

能级间的跃迁时,发生共振吸收(resonant absorption),表现为吸收曲线上的强峰.仍以  $1\text{H}^1$  原子核为例,  $1.41\text{T}$  磁场下,共振吸收频率为  $60\text{MHz}$ .

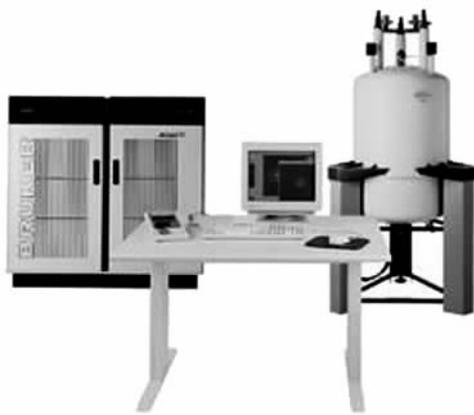


图 12 商用核磁共振仪. 样品、磁铁和电磁波探头都放置在磁屏蔽的低温环境中

核磁共振作为一种分析化学技术,既可以分析成分也可以分析分子结构.由于精确的共振吸收频率依赖于原子核处局域的有效磁场,但这个磁场会被附近的电荷屏蔽,所以对化学环境敏感.不同分子中的或同一分子不同配位的同一种原子核,在 NMR 谱上会表现为化学位移,且原子核越是电正性的位移越大.原子核附近的磁场还包括来自其他原子核的贡献.原子核之间的相互影响称为自旋-自旋耦合(spin-spin coupling),会引起吸收峰的分裂(见图 13).

## 4 质谱学方法

### 4.1 质谱

原子的最显著最直观的特征是原子的质量,虽

\* 2003-07-10 收到初稿,2003-11-11 修回,第 I 部分刊登在《物理》2004 年第 4 期第 282 页

† E-mail: zxcao@aphy.iphy.ac.cn

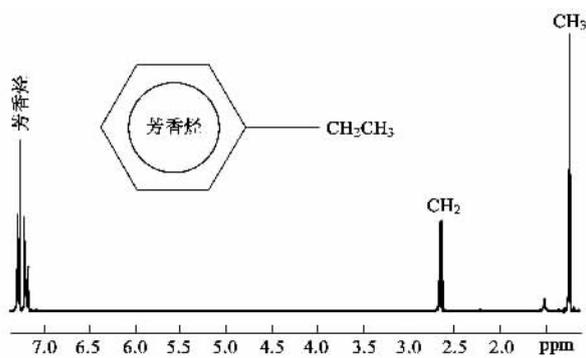


图13 苯乙烷分子中C原子核的NMR谱. 化学位移和自旋-自旋耦合引起的分裂都可以清晰地分辨. 注意x轴是频率位移和主吸收频率的比值, 单位ppm

然一种元素可以有数种同位素, 但同位素分布窄, 且多数情况下只有一个质量数的同位素丰度( abundance )很大, 所以一般地仍允许明晰地辨别原子. 利用原子质量辨别元素的方法可统归于质谱学. 具体操作可分为两类. 一类是样品的原子直接进入分析器做质量分析, 这类方法包括气体的质谱分析, 分析固体的二次离子质谱和溅射中性粒子质谱; 另一类使用离子探针, 通过探测探针离子的特征能量损失和分布, 分析样品的化学甚至结构的离子散射谱学( ion scattering spectrometry, ISS ), 包括低能( LEIS ), 中等能量( MEIS ), 高能( HEIS )离子散射谱以及卢瑟福背散射谱( Rutherford back-scattering, RBS ).

各种质谱技术的核心是测定离子质量的质谱仪. 早先的质谱仪多为静电质谱仪或扇形磁质谱仪, 其原理非常简单, 都是根据离子在电磁场中的偏转来计算离子的荷质比. 后来有了复杂一些的四极质谱仪( quadrupole mass spectrometer, QMS )和利用离子回旋共振的傅里叶变换质谱仪, 大大提高了质量分辨率(  $M/\Delta M > 1000$  ); 离子阱质谱仪则提高了信噪比. 近年来, 飞行时间质谱仪( time-of-flight mass spectrometer, TOF-MS )得到了越来越广泛的应用. 在介绍各种质谱技术之前我们先简单阐述常见的四极质谱仪和飞行时间质谱仪的工作原理.

四极质谱仪由四根两两相对的半球面( 也有采用其他几何的 )的电极构成( 见图14 ), 其中一对电极上加电压  $[ U + V\cos(\omega t) ]$ , 另一对电极上加电压  $-[ U + V\cos(\omega t) ]$ ,  $\omega$  是射频电压的频率. 一定动能的离子( 设若都是一价的 )进入极板内, 其运动轨迹由 Mathew's 方程描述. 对于给定的参数, 当且仅当  $e/m$  落在一个很小的范围内时, 离子才能穿过极板区到达探测器, 因此实现了质量选择. 四极质谱仪有

两种运行模式, 一是保持  $U$  和  $V$  恒定而改变  $\omega$ , 实用的选择是  $\omega$  恒定模式( 一般为 27.12MHz 或 60MHz ); 即改变  $U$  和  $V$  但  $U/V$  不变.

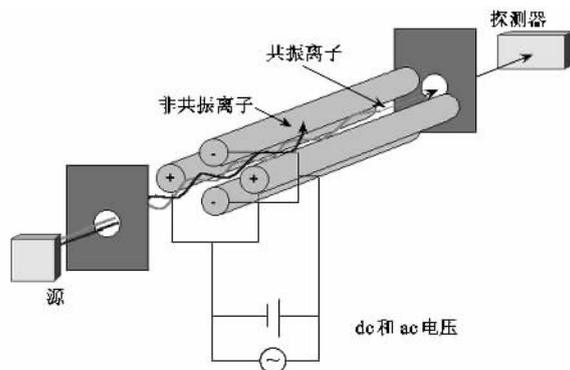


图14 四极质谱仪的构造. 实际电极的几何还有其他多种选择

飞行时间质谱仪利用动能相同但质量各异的离子飞过零场漂移区渡越时间的不同实现质量选择. 从固体表面产生的离子束脉冲被一偏压加速后进入漂移区. 离子通过加速获得的动能在 1000eV 范围, 因此离子飞离固体表面时动能(  $< 10\text{eV}$  )的差别可以忽略. 离子的飞行速度为  $v = \sqrt{2eV/m_i}$ , 可见轻离子速度快而重离子速度慢. 测量该脉冲的离子流的时间谱即可换算为质谱. 飞行时间质谱仪的优点是可以平行探测所有出现的离子, 大大提高了探测效率.

质谱分析中经常会遇到干涉问题, 即一个质量峰来自不同的贡献, 包括相邻元素的同位素, 质量正好重合的其他分子或团簇; 多重离化的重元素, 等等. 比如分析 FeSi 样品, 质谱上质量为 56 的峰可能来自样品中的 Fe 或是杂质 Ni 的同位素, 也可能是  $\text{Si}_2$  分子, 而二重离化的 Fe 则被计入在质量为 28 的 Si 峰. 遇到这些情况应做具体的分析, 首先应准备尽可能干净的样品, 或改变实验参数抑制某些种类离子的产生. 实际上, 上述例子涉及的离子的质量还是有区别的, 使用高分辨的现代质谱仪可以将它们区分开来.

#### 4.1.1 二次离子质谱

固体内的原子( 包括分子和团簇 )如果离开固体并以离子化状态进入质谱仪, 就可以确定其质量, 并由此确定其原子种类或分子构成. 如果离子是由入射离子束溅射引起的( 见图16 ), 则被称为二次离子, 这样的谱分析方法就是二次离子质谱( secondary ion mass spectrometry, SIMS ).

二次离子质谱仪由一台溅射用离子枪和一台质

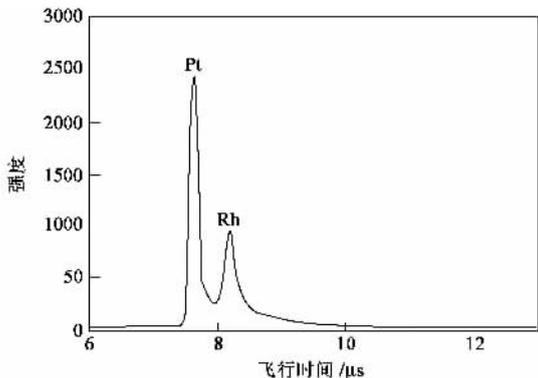


图 15 铂铑合金单晶的飞行时间质谱. 离子初始能量 1keV

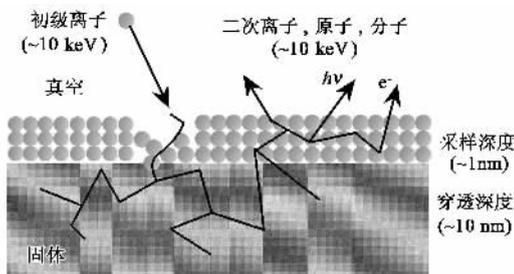


图 16 离子溅射固体表面引起光子、电子和二次离子的发射

方法,可以很容易达到 1.0ppm. SIMS 的初级离子束可以聚焦到 1 微米的大小,因此 SIMS 是一种微区分析技术. 扫描初级离子束可以对材料表面元素分布做二维成像,配合固体深度剖析甚至可以获得三维成像. 今天, SIMS 技术痕量元素分析已广泛用于矿物分析,半导体材料和半导体器件质量的在线检测 (这是为什么大部分 SIMS 谱仪安装在半导体生产线上的原因)等等领域.



图 17 Cameca IV型飞行时间二次离子质谱仪

谱仪构成. 常用的离子枪的能量一般为几个 keV,使用惰性气体源,这样的离子枪造价低,容易操作. 这种情况下,溅射产率基本在 1 这个量级,溅射产物中离子的含量在 1% 左右,显然有时不能满足分析的要求. 考虑到溅射产物及产率强烈依赖于所用的离子的性质,为了特定的目的,二次离子质谱仪常常装备特殊的离子枪. 为了增加某些材料特别是金属的溅射产率,会使用腐蚀性气体如氧气,这样的离子枪多为冷阴极结构. 为了增加溅射产物中负离子的数量,人们使用铯离子枪. 铯离子轰击固体表面会注入到浅表层,大大减小表面的逸出功. 这样从表面上被轰击出的大量二次电子就会显著增加负离子的数量. 负离子的探测有利于把某个元素同材料中的其他元素显著区分开来.

SIMS 的广泛应用招致更高的要求. 比如 SIMS 分析有机物薄膜时,这时研究人员关心的不是样品中包含哪些元素,而是已知的碳氢氮等元素的结合方式,即期望出射二次离子包含更多反映原始结构的分子碎片. 现在人们使用金团簇离子和  $\text{C}_{60}^+$  离子做有机材料的 SIMS 分析. 高能大离子大大提高了二次离子中大分子量碎片的比重,但不以对表面造成更严重的溅射损伤为代价.

SIMS 的探测灵敏度远高于 XPS, AES 等电子谱

SIMS 的最大缺点是其数据特别难以量化,因此做材料定量分析很不理想. 这是由于溅射存在基质效应 (matrix effect) 造成的. 大家知道,元素在特定材料中被某一能量的离子轰击,其溅射产率灵敏地依赖于当时的局域环境,不太严格地说即局域组分. 但是,溅射效应,如择优溅射,离子轰击增强偏析等,却会动态改变表面的组分. 即使采用标样比照,其误差有时也是难以接受的.

#### 4. 1. 2 溅射中性粒子质谱

溅射中性粒子质谱学 (sputtered neutral mass spectrometry, SNMS) 由德国的 H. Oechsner 和 W. Gerhard 两位科学家于 1972 年提出的. 不同于 SIMS 探测溅射产生的二次离子, SNMS 探测溅射产生的中性粒子. 如中性粒子在进入质谱仪的途中经过光场、电子气或等离子体,则其大部分会被离化,即发生后离化过程. 后离化的粒子才被质谱仪探测,这样探测效率会提高三个数量级之多,达到 1.0ppb. 另外,溅射产生的中性粒子对固体表面成分的依赖较二次离子为弱,因此量化的可靠性得到改善. 其理论基础是,当长程扩散不严重时,各类粒子溅射产率 (约 99% 为中性粒子)和在溅射达到平衡后材料的体组分成正比的. 同 SIMS 相比,离化过程后推到粒子脱离固体以后,离化效率仅依赖所用的后离化方

法,因而是可控的.因此可以想见,SNMS 相较 SIMS,结构要复杂,多了一个后离化过程.使用激光的后离化可以选择不同原子做共振离化;而使用等离子体的后离化稳定性差一些,且操作太复杂.表面荷电不影响中性粒子的出射,对 SNMS 来说电中和补偿不是必须的.

#### 4.2 离子散射谱

一束离子入射到固体表面,会和固体内的电子与原子核发生强烈的相互作用,产生非常丰富的现象.依赖于入射离子能量与具体的靶材,可能的现象包括入射离子的散射、在固体内的注入(implantation)或通过(Channeling)穿过样品,固体中性原子和二次离子的溅射,碰撞引起的电子和光子的发射,等等.入射粒子的能量越大,散射截面越小,相互作用的数学模型越简单.背散射的和透射的入射离子会经历能量损失,分析离子数随能量的分布可以确定靶材中原子的质量.这就是离子散射谱(ion scattering spectrometry, ISS)的原理.这类仪器的结构由放置在真空室内的离子源、靶台和多道离子能量分析器(有时要求是可移动的)构成.

ISS 可以获得样品的化学信息,一定条件下也可以获得结构信息.有关 ISS 结构分析的内容本文不作介绍.如果只从化学分析的角度来考虑,ISS 的概念非常简单.将一束一定能量的离子束(一般是氦离子)照射到固体表面,在选定的方向上探测散射的离子.散射离子随能量的分布是由入射离子和固体的强烈相互作用造成的,其中一些特征是由同固体原子核的碰撞引起的,计算出该原子核的质量就能判断样品的构成.ISS 原意是指能量很低的离子散射谱,但现在则泛指所有能量的离子散射谱,包括低能(LEISS,能量 < 10keV)、中等能量(MEISS,能量为 10—20keV)和高能(HEISS,能量为 20—200keV)离子散射谱,甚至初始能量为 MeV 的卢瑟福背散射谱.各种 ISS 的原理、仪器结构和图谱基本上是一样的,为了避免重复本文只详细介绍卢瑟福背散射谱.

##### 4.2.1 低能离子散射谱

低能离子受表面原子的散射非常强烈,平均自由程短但中和速率高,对表面很灵敏,因此 LEISS 是一种表面分析技术,它的缺点是多重散射使得散射过程非常复杂.离子通过和表面原子的碰撞而损失部分能量,能量损失直接依赖于散射原子的质量.从表面以下原子层散射的原子还遭受另外的能量损失,这同散射原子的深度有关.合适条件下,即便是

MEISS 也能做到单原子层分辨.

##### 4.2.2 卢瑟福背散射谱

卢瑟福背散射谱(Rutherford backscattering spectrometry, RBS)因最先确立原子核概念的物理学家 Rutherford 而得名.通过分析碰撞后探针离子随能量的分布来分析固体表面层(深达几微米)的化学成分.当一束高能粒子束(质子或  $\alpha$  粒子)入射到固体表面,大部分粒子会被捕获,一部分粒子会和原子核发生直接碰撞从固体表面背散射出去(见图 18).背散射粒子相对入射粒子的能量损失由碰撞前、碰撞和碰撞后三部分构成.同电子碰撞以及和原子核的小角散射是构成固体的制动能力(stopping power)的主要部分.

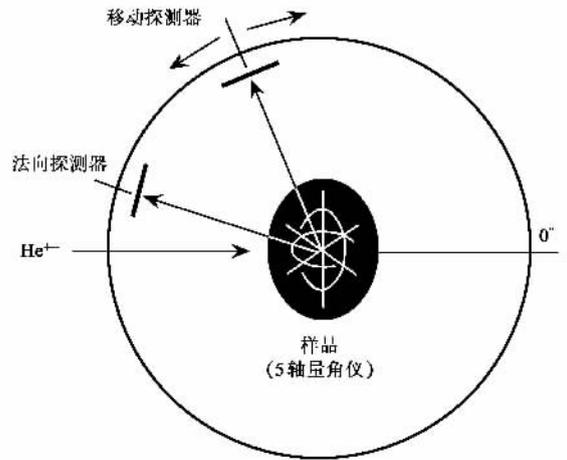


图 18 卢瑟福背散射谱仪示意图

能量为 MeV 的原子核之间的碰撞可以在经典物理学的框架内处理.运动学因子  $\gamma$  定义为碰撞前后能量之比,则有

$$\gamma = 1 - \frac{2m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2}(1 - \cos\theta), \quad (7)$$

其中  $m_1$ 、 $m_2$  是入射离子和固体中原子的质量,  $\theta$  是入射粒子的散射角.由式(7)可见,选择固定的散射角,运动学因子是原子质量的敏感函数.所以不同质量的原子,当质量和入射粒子质量相去不远时,在 RBS 谱(背散射离子计数随能量的分布)上相距很远.在使用的能量范围内,散射截面(离子散射的强烈程度)大致同原子核的质量平方成正比.

RBS 能提供定量的元素深度分布,它有以下特点(1)能同时提供多种元素的深度分布,深度达 1 毫米(2)是一种快速的、非破坏性分析方法,无需样品制备(3)不受原子化学环境的影响,量化不需标样,可靠性高(4)高灵敏度.有报道称 Si 表面

上原子密度为  $10^{11}/\text{cm}^2$  时都能够探测到。

图 19 是薄膜厚度分别为 230nm 和 590nm 的两个 TaSi/Si 样品的 RBS 谱,可以用来说明 RBS 谱的特征. 首先,样品只有两种元素,对应谱上两个分立的峰. Ta 原子量与入射离子相差较大,背散射离子终态的能量也大,所以高能的那个峰是由 Ta 引起的. 离子在散射前后还会遭遇非弹性散射造成的能量损失,因此对应能量最高的那部分原子来自固体表面,而元素分布越深,峰越宽. 来自 Si 衬底的散射粒子遭遇更多的能量损失,且那里 Si 原子密度突然变大,这在 RBS 谱上表现为在较大的能量损失的位置上谱线的突然升高. 这样来自衬底和来自薄膜的 Si 原子很容易被区分开来. 元素特征峰的积分正比于被探测原子的总数,则由 Ta 峰和 Si 峰(只计及薄膜部分的贡献)可以计算出 TaSi 薄膜的组分. 实际上,配合理论计算,如能把能量损失换算成深度,则由 RBS 谱可以直接得到深度轮廓(depth profile).

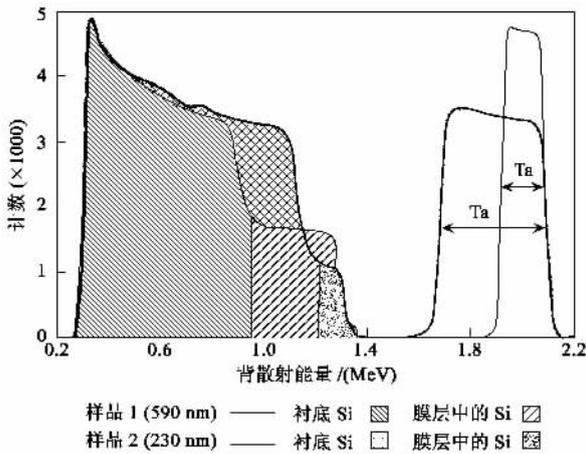


图 19 Si 衬底上 TaSi 薄膜的卢瑟福背散射谱

## 5 扫描隧道谱

扫描隧道显微术(scanning tunneling microscopy, STM)是扫描探针显微术(scanning probe microscopy, SPM)家族的成员之一,自 1982 年被发明以来已被广泛应用于研究各种导体、半导体表面结构和薄膜生长过程,人们甚至通过 STM 的原子操纵技术构造纳米结构. STM 工作原理(图 20)是量子隧穿效应. 当一个金属针尖靠近固体表面时,在给定偏压  $V$  的作用下(一般地小于 10V),二者之间会出现隧穿电流. 隧穿电流  $I$  是针尖状态、固体表面电子态、偏压和距离的复杂函数. 典型情况下当距离改变 0.1nm 时,隧穿电流会有一个数量级的改变,因此

STM 是一个对距离非常灵敏的探测技术,可以实现原子分辨的空间分辨率. 沿固体表面移动针尖,固定隧穿电流的大小而记录针尖距离的变化或控制针尖到固体表面的距离而记录隧穿电流,就可以得到二维的 STM 图像. 需要指出的是,STM 获得的图像并非直接表达表面上的原子分布. STM 图像的解释需要理论计算的支持. 由于隧穿电流涉及的电子态处于固体费米能级附近,几乎不具有可用作辨识原子的特征,因而长期以来 STM 未能辨识原子一直是其一大遗憾.

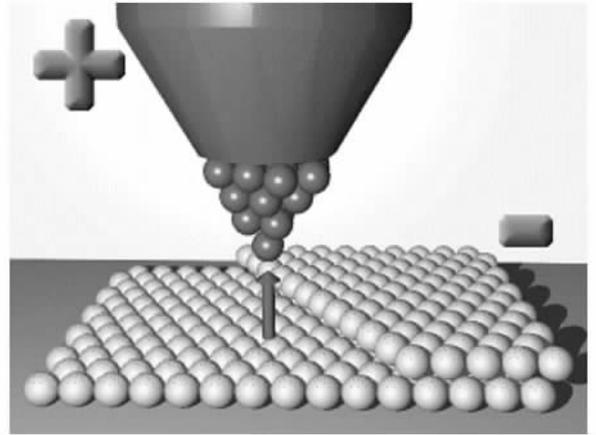


图 20 STM 工作原理示意图

在研究 STM 用做元素分析的可能性方面,人们做了大量艰苦细致的工作. 研究表明,在某些特定的条件下,STM 图像能够提供元素的信息,但却不那么直观,需要大量的探索,有时并需要理论计算或其他手段的配和. 可以想见,STM 元素分析能够达到其他技术无可比拟的空间分辨率. 这里我们不作详细的讨论,而只借助两个例子给以简单的描述.

在半导体表面附近上的原子,其费米能级附近电子态的空间分布在不同原子(包括不同类的原子和处于不同几何位置的同种原子)的周围差别是很大的,是局域化的,因此在特定的偏压下其隧穿电流衬度是明显的,可以用来区分原子. 图 21 是偏压为 +2.0V 时用电流恒定模式获得的 Al 吸附在 Si(111)表面上的 STM 形貌像. 由于所选偏压增强了 Si 的断键轨道,从而形成了 Si 原子和 Al 原子强烈的对比. 亮点来自 Si 原子,暗点来自 Al 原子(图中 S 所示位置),更暗的区域(图中用 V 标识的地方)则是由 Si 空位造成的.

与半导体相比,金属原子的价电子是非局域的 s, p 态的电子,但相应的表面态或共振态可用作 STM 成像从而实现元素的辨识. 图 22 给出偏压为

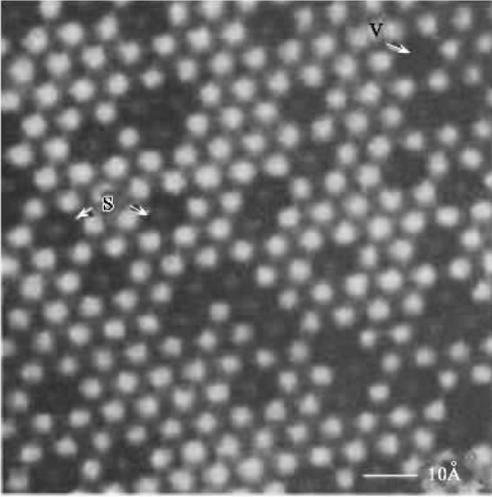


图21 Al在Si(111)表面上的STM形貌图. 偏压为+2.0V

+5.0V时,对应 $n=1$ 的Cu在Mo(110)镜像共振态,得到的Cu生长在Mo(110)邻接面的STM图像,Cu表现为台阶边上的亮条纹.虽然这时的空间分辨率为约1nm,但这足以研究金属在单晶金属面上的生长模式提供结论性的信息.

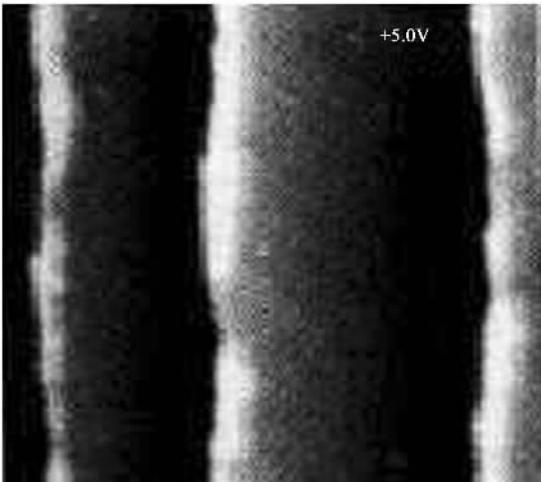


图22 Cu在Mo(110)表面上的STM形貌图偏压为+5.0V

STM的一个功能是能够在表面上定点做扫描隧道谱(scanning tunneling spectroscopy, STS)分析.给定针尖到表面的距离,扫描偏压并记录隧穿电流,作为一级近似,量 $d(\ln I)/d(\ln V)$ 可看作是样品表面的局域态密度.扫描偏压从正值到负值,则 $d(\ln I)/d(\ln V)$ 给出该点费米能级附近从空态到占

据态的态密度.态密度是表面上元素种类、同一种元素原子的不同占位,甚至分子的形状的一个非常敏感的函数.只有当确信某些态密度的衬度是由不同元素的原子引起的时,STS才有可能区分不同的原子.这种技术难度较高,具体分析时情况比较复杂,这里不做详细介绍.

强调一下,即使STM能够分辨元素,它也是非常间接的方法,且只能探测到样品最外层的原子.因此,它不是常规意义下的化学分析方法.

## 6 结束语

上文简单介绍了一些用于化学分析的常见的物理方法.由于时间和作者水平所限,不得不忽略许多其他的诸如红外谱、拉曼谱、ICP光谱法等分析方法,尤其非常遗憾的是故意忽略了许多方法分析微结构的功能.因此,特别提醒读者尤其是年轻的研究生朋友们,本文涉及的每一种分析方法其原理、仪器和具体的应用都包涵丰富的物理内容,每一种方法的一个方面(比如四极质谱仪的设计)都足以称得上的一本厚厚的专著,也确实都有这样的专著.每一种方法应用的产出,都端赖研究者本人在这方面的知识的深度与广度.虽然许多方法已经非常成熟,但材料化学分析方法一直是一个不断丰富自己,不断产出新思想的科学领域.随着相关学科的发展和要求的提高,各种分析方法都在不断改进和提高其分析能力,不断扩展其应用范围.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Ley L, Cardona M eds. Photoemission in Solids. Berlin: Springer-Verlag, 1979
- [ 2 ] Wiesendanger R ed. Scanning Probe Microscopy. Berlin: Springer, 1998
- [ 3 ] Behrisch R ed. Sputtering by Particle Bombardment. Berlin: Springer, 1983
- [ 4 ] Ertl G. Low Energy Electrons and Surface Chemistry. Weinheim: VCH, 1985
- [ 5 ] Briggs D, Seah M P eds. Practical Surface Analysis. Weinheim: Wiley, 1992
- [ 6 ] Guetz G, Gaertner K eds. High Energy Ion Beam Analysis of Solids. Berlin: Akademie-Verlag, 1980
- [ 7 ] Fuggle J C, Inglesfield J E eds. Unoccupied Electronic States. Berlin: Springer-Verlag, 1992

(全文完)