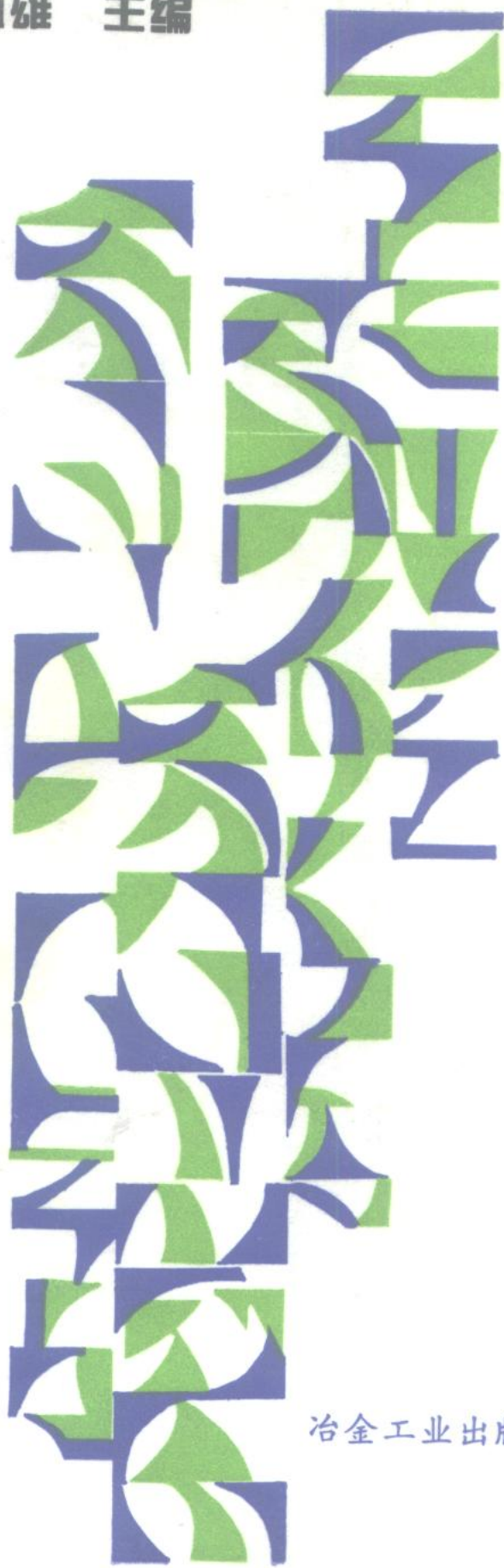


● 马如璋 徐祖雄 主编

材料物理现代研究方法



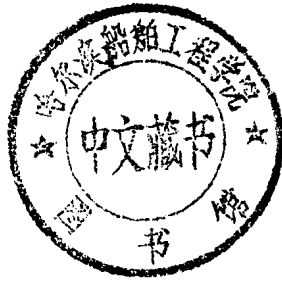
冶金工业出版社



437200

材料物理现代研究方法

马如璋 徐祖雄 主编



北京
冶金工业出版社
1997

1997/8

内 容 简 介

本书是一本关于材料物理实验方法的专著和重要的教学参考用书。书中有关分析电子显微镜、扫描隧道显微镜和场离子显微镜的论述反映了显微学的最新进展；用扩展X射线吸收细结构和中子衍射的内容表述了衍射学和X射线学的新技术；在表面和界面分析方面深入地阐述了俄歇电子谱、X射线光电子谱、二次质谱、卢瑟福背散射、载能束与物质的作用等内容；对于最新核物理方法则着重撰写了穆斯堡尔谱学、正电子湮没技术、核磁共振谱学、中子活化分析、扰动角关联等的原理、实验、仪器和应用；论述了同步辐射和激光探针新技术在材料物理研究中的应用。在撰写方法上具有理论与应用并重，努力做到深入浅出，使具有大专水平的人都可顺利阅读、理解方法的实质和应用的主要领域和要点。本书对于从事材料物理的教学、研究、开发和生产人员，从事物理、化学、地矿的教学和研究人員都有重要应用价值；对于生物、医学、考古、物质表征检测有重要参考意义。

图书在版编目 (CIP) 数据

材料物理现代研究方法/马如璋, 徐祖雄主编. —北京:
冶金工业出版社, 1997
ISBN 7-5024-1995-0

I. 材… I. ①马… ②徐… III. 工程材料-物理性能-
研究方法 IV. TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 24961 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)
中国人民警官大学印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销
1997 年 8 月第 1 版, 1997 年 8 月第 1 次印刷
787mm×1092mm 1/16; 35 印张; 852 千字; 551 页; 1-800 册
69.00 元

前 言

随着科学技术的发展,人们对材料使用性能的要求日益广泛和苛刻,所以对材料性能的测试也越来越深入和多样化。按使用性能把材料分为结构材料和功能材料是一种非常简化了的一分为二的分类方法。从物理性质的角度,它们可分为以力学性质要求为主的材料和要求力学以外其他性质为主的材料。例如不锈钢的特点是抗腐蚀性,但使用时还是把力学性能放在重要的地位,因之习惯上仍是把它归属到结构材料方面去。而催化剂材料、生物医学中应用的材料(如形状记忆合金等)、传感器中的气敏材料等都要满足非传统物理性能的一些要求。从这里可以看出,对材料的研究、生产和开发需要使用多种方法来测试、研究和表征材料的状态和性质。

对这些方法的分类是多方面的,如现代方法和传统方法,物理方法和化学方法等。本书将采用前者,如X射线学、电子显微学和物理测量都是材料的重要的传统的、表征和测试方法,在本书中介绍的方法基本是这些传统方法以外的方法。当然所谓传统方法或现代方法也只有相对意义,如电子显微学就发展很快,有许多现代研究方法是和它密切结合,或从它发展起来的。它本身进步也很快。本书介绍了分析电子显微学、扫描隧道显微学、中子散射和X射线吸收细结构等内容,也是希望能够反映这种关系,表示衍射学和显微学的快速发展。

现代研究方法种类极其繁多,在一本书中很难做到全面介绍。本书挑选了十余种方法,这些方法较为重要,使用的仪器设备价格较低,并且较容易实现测试。其他方法限于篇幅或其他原因没有能够编入。

本书内容是在北京科技大学材料物理系研究生同名课程的教材基础上编写的。但在编写时既注意了教学也考虑了科研的需要,并且添加了一些在课程中没有讲过的内容。

现代科学技术发展很快,一个人要想对各种研究方法都精通是很难的,所以本书采用集体编著的形式。各篇章都是请对该方法有较深理解和研究的专家撰写的。本书由马如璋、徐祖雄主编。参加编写的人有:马如璋、李阳(第1章),徐祖雄、刘涛(第2章),常香荣、马如璋(第3章),朱逢吾(第4章),王佩璇(第5~8章,第13章),贺信莱(第9章),王瑞萍(第10章),吴忠华、方正知(第11章),杨继廉、潘树明(第12章),柳得槽(第14章),徐祖雄、吕荣邦(第15章),平爵云、马如璋(第16章),张跃、白春礼(第17章)。即使是一种方法由于篇幅、经验等的限制,有一些内容没有纳入。总之本书的取材不免有一定的个人见解的烙印,有不当之处,竭诚欢迎专家和广大读者批评指正。

本书的出版得到了北京科技大学的部分资金资助,在此对他们表示深深的谢意。材料物理系的同事们对本书的编著出版表现出了很大的热情和关切,并给予了一些具体帮助。各作者的相关单位也给予了支持,在此一并致谢。

编者

1996年2月

目 录

1 绪论	(1)
1.1 实验在科学发展中的重要作用	(1)
1.2 实验方法的选择	(2)
参考文献	(15)
2 核磁共振 (NMR) 谱学	(17)
2.1 概述	(17)
2.2 基本原理	(17)
2.3 实验方法和新技术	(24)
2.4 NMR 在材料科学中的应用	(28)
参考文献	(49)
3 正电子湮没技术 (PAT)	(52)
3.1 PAT 的基础知识	(52)
3.2 实验方法	(62)
3.3 正电子湮没技术的应用	(72)
3.4 正电子素	(86)
3.5 结束语	(88)
参考文献	(88)
4 原子探针——场离子显微镜 (AP—FIM)	(95)
4.1 场离子显微术原理	(96)
4.2 原子探针 (AP)	(110)
4.3 AP-FIM 的应用	(122)
参考文献	(132)
5 卢瑟福背散射谱学	(137)
5.1 实验方法及基本设备	(137)
5.2 基本原理	(138)
5.3 背散射谱的分析方法	(144)
5.4 沟道效应	(151)
5.5 应用举例	(155)
5.6 总结	(161)
参考文献	(162)
6 二次离子质谱学	(164)
6.1 基本物理过程	(164)
6.2 基本装置及实验方法	(170)
6.3 SIMS 分析实例	(176)

6.4 SIMS 方法的特点和局限性	(180)
参考文献	(181)
7 俄歇电子能谱学	(182)
7.1 基本原理	(182)
7.2 基本装置与实验方法	(189)
7.3 应用实例	(195)
参考文献	(203)
8 X 射线光电子能谱学	(204)
8.1 基本原理	(204)
8.2 基本装置	(205)
8.3 XPS 谱	(206)
8.4 分析方法	(215)
8.5 应用	(217)
8.6 XPS 与 SIMS、AES 的特点对比	(223)
参考文献	(224)
9 中子活化分析	(226)
9.1 概述	(226)
9.2 中子活化分析的基本原理	(229)
9.3 核蜕变和辐射的探测	(234)
9.4 中子活化方法一般应用及实例	(238)
9.5 活化技术在材料物理中的应用	(242)
参考文献	(261)
10 扰动角关联	(262)
10.1 扰动角关联技术	(262)
10.2 扰动角关联在材料研究中的应用	(270)
10.3 结束语	(291)
参考文献	(292)
11 X 射线吸收精细结构 (XAFS) 谱	(294)
11.1 XAFS 原理	(294)
11.2 XAFS 理论	(298)
11.3 XAFS 实验	(301)
11.4 XAFS 数据分析方法	(306)
11.5 XAFS 误差分析和国际规范	(310)
11.6 XAFS 应用及发展	(312)
参考文献	(319)
12 中子散射技术	(323)
12.1 概述	(323)
12.2 中子的基本性质、中子的产生、中子的探测及其防护	(324)
12.3 中子散射的基本原理与方法	(328)

12.4	中子散射的基本实验设备简述	(339)
12.5	中子散射的应用	(342)
	参考文献	(362)
13	核反应分析及质子荧光 X 射线分析	(364)
13.1	核反应分析基本原理	(364)
13.2	核反应分析技术	(366)
13.3	核反应分析应用举例	(367)
13.4	核反应分析的特点	(371)
13.5	质子 X 射线荧光分析基本原理	(372)
13.6	PIXE 分析技术	(375)
13.7	PIXE 的应用	(378)
13.8	PIXE 分析的特点	(380)
	参考文献	(381)
14	分析电子显微镜技术	(382)
14.1	概述	(382)
14.2	分析电子显微镜基本原理	(383)
14.3	X 射线能谱分析 (XEDS)	(393)
14.4	电子能量损失谱分析的原理和应用	(418)
14.5	微区电子衍射	(433)
	参考文献	(443)
15	激光和同步辐射技术	(445)
15.1	激光测试技术	(445)
15.2	同步辐射技术	(450)
	参考文献	(456)
16	穆斯堡尔谱学	(458)
16.1	原理	(458)
16.2	实验方法及数据处理	(467)
16.3	超精细相互作用	(476)
16.4	穆斯堡尔效应在材料物理中的应用	(489)
	参考文献	(499)
17	扫描隧道显微镜 (STM)	(502)
17.1	概述	(502)
17.2	STM 原理及基本理论	(503)
17.3	STM 系统简介	(509)
17.4	实验方法	(512)
17.5	STM 的应用	(518)
	参考文献	(530)
	附录一	(534)
	附录二	(536)

附录三.....	(538)
编者通讯录.....	(539)

1 绪 论

研究方法包括实验方法、逻辑分析方法和数学分析方法等。本书所说的研究方法是指实验方法，包括少量的数据处理方法。所谓实验方法是指科学上为阐明某一现象而创造的特定的条件以观察它的变化和结果的过程。而所谓特定的条件就包括仪器设备和样品物质在其中被加上的各种环境（如真空和气氛）、条件（如温度和压力）和作用（如电、磁、力、声、光、载能粒子的和化学的等）。而在教学中的实验，其正确结果是已知的。试验是为了观察某事的结果或某事的性质而从事的某种活动。对于科学、技术和生产等广义的自然科学活动领域，试验的结果是未知的或不完全准确知道的。但对于教学的和科研的实验，为了进行试验而从事某活动的条件和为了试验而创造的条件大体上性质是相同的。有时进行试验的仪器设备及其他科研上的条件要比教学上的实验要求高一些。在本书中不对实验和试验作认真的区别，二者常用来表示接近或相同的意义。本章分为两部分，即实验的重要性、实验方法的选择和一些方法的简略介绍。

1.1 实验在科学发展中的重要作用

中华文化自古就是非常重视实验的。在远古神话时代便有神农氏尝百草以疗疾病的传奇性记载。当然同世界其他民族文化一样，也都必须有理性认识与之并行发展和交互影响，使人们对客观世界的认识逐步提高和深化。我国的阴阳说、五行说等都是这样理性分析的表现。

在物理学的发展中实验起到了非常重要的作用。多年来我国学者对此已有相当深刻的共同认识，并有这方面的著作问世^[1.1,1.2]。张文裕在文献[1.1]的序言中指出：“科学实验是科学理论的源泉，是自然科学的根本，也是工程技术的基础。物理学研究的对象是‘物’，要研究‘物’就必须变革‘物’，并观察其变革后的反应。这样，既要‘变革’又要‘观测’，自然需要进行科学实验。”

吴健雄、袁家骝对记者表示，中国古代科学家一直重视实验、观测，既用脑又用手，成绩辉煌。可是后来由于种种社会的、历史的原因，我们把科学实验丢掉了^[1.3]。

杨振宁指出：“四大力学是不是重要呢？没有人否认它是重要的，是物理学的骨干。可是只有骨干的物理是骷髅。有骨干又有有血有肉的活的物理才是真正的物理学……。我希望大家多注意物理现象，多注意新的东西，多注意实验，这就跟真正的活的物理比较接近了。”^[1.4]

李远哲认为：“中国目前的一些提法似乎不太对，如国内科学界的标兵大多数是搞理论研究的，做实验的很少。对一个人的评价只看它发表几篇文章的倾向会影响一些知识分子，起到鼓励他们搞小摊子的作用。中国需要理论，但更需要新的技术。搞实验需要的时间长，又难以出文章，在装置设备方面更需要花费很大力量，……。”^[1.5]据说李远哲有专注的实验精神，能把全部精力贯注于实验之中，有一次实验连作了三天三夜，竟忘记了日出日落。

在高新技术领域存在着几个最重要的群体，如信息技术群体、新能源技术群体、新材料

技术群体、生物技术群体、海洋技术群体和空间技术群体。简略的说新材料技术群体中包括非晶态、纳米材料、多晶薄膜、多层膜、碳纤维、结构陶瓷、超导体、生物材料、分离膜、记忆合金等各种功能材料、复合材料、人造超晶格和杂化材料等等，也包括传统材料的性能提高和创新，如超硬材料和超纯材料。

在新材料领域中实验的地位比在物理学和化学等基础学科中更显得重要。近年来在材料科学中数学（计算机）模拟受到了重视并取得了明显的进展。不过材料科学以实验为基础的特征丝毫没有改变。各国对于发展材料的实验方法都很重视。例如新材料中涉及的表面问题较多，于是表面和界面的性质与特点便受到了重视，而相应的研究方法便应运而生，并各有专著发表，作深入的介绍^[1.6~1.10]。在David的《表面表征的先进方法》中还特地提到了用激光探针和同步辐射装置研究表面的方法^[1.9]。

我国学者不但重视表面的实验分析，并且在我国条件下研制并组装出多种研究表面的仪器设备，如原子力显微镜、扫描隧道显微镜等等。但一般说来，我国在实验方法方面的著作还不够多，仪器设备与世界先进水平也有差距。

1.2 实验方法的选择

实验方法的数量随着科学技术的高速发展而急速增加。例如Gonser列举了约100种实验方法^[1.11]。而Clauber列出实验方法缩写字表则有约200项^[1.12]。当然这些还都是偏于科研领域的部分方法举例。所以在进行研究时，研究者经常要遇到挑选什么方法来达到研究目的的问题。而编写有关实验研究方法的著作的人，则不可避免地首先要解决在大量的实验方法中，究竟挑有限数量的哪些方法来描述，以最大限度的满足特定领域中广大人员最迫切的需要，同时篇幅要比较小。

对于材料物理来说，除了物理性能测量方法以外，最广泛使用的方法有：衍射方法（中子衍射、X射线衍射、电子衍射、穆斯堡尔谱、 γ 射线衍射等）和显微方法（光学显微镜、电子显微镜、扫描隧道显微镜、场离子显微镜、原子力显微镜等）。这些年来涌现了大量现代实验研究方法。所谓现代并没有什么明确的定义和范围，在不同研究领域里，挑选不同的“现代”方法。例如对考古学、腐蚀学、表面与界面等都有关于“现代”方法的著作。物理现代方法大多包括多种波谱学和核物理方法，这可以说是各书中的共同点。激光实验方法、同步辐射方法也已日益受到重视。

本书分十七章着重介绍十余种方法，事实上所谓一种方法经常又包括多种方法，例如穆斯堡尔谱学方法除大家熟知的透射方法外，还包括背散射的电子内转换法、X射线内转换法、同步辐射法（库仑激发）等。研究者在挑选方法时，首先是考虑采用什么方法才能得到自己需要的参数，同时还需要考虑所需的信息是整体统计性的还是局域性的，是宏观尺度的、纳米尺度的还是原子尺度的，是单项的还是综合的。每种实验方法常具有提供某种高质量信息的特性，但同时也应该想到不仅一种方法能提供同种质量信息的现实。有时某种信息看来好像是必不可少的，但仔细考虑后有可能绕过它而用某种或某几种其他信息的组合来满足要求。虽然本书描述方法中有属于衍射法、显微镜法、波谱法和核物理方法的内容，但是这些还毕竟只是大量实验方法中的一小部分。为了帮助研究者在更广泛的范围里对实验方法作初步选择，我们对几十种方法作了简单的描述，以便读者比较后作出自己采用何种方法的选择。

1.2.1 表面扩展 X 射线吸收超精细结构和近边 X 射线吸收超精细结构 (SEXAFS/NEXAFS)

表面扩展 X 射线吸收超精细结构和近边 X 射线吸收超精细结构的分析中,处于超高真空中的固体样品受到来自同步辐射源的可调 X 射线照射。通过改变 X 射线的光子能量和测量出射电子或荧光的产额来采集吸收谱。对观察谱的波动峰 (SEXAFS 的特征峰) 的分析可以提供样品表面的近邻原子键长和配位数的信息。近吸收边 (NEXAFS) 的特征常常给出局域配位 (四配位、八配位等等) 或氧化态性质的信息。对于分子吸收, NEXAFS 共振可以测定键合的种类。在样品的平滑表面上, 由共振强度的角分布可以测定分子的取向。

1.2.2 场离子显微镜 (FIM)

中性的惰性气体分子以原子尺度靠近带几千伏特正电压的固体针尖时, 电子很可能从惰性气体分子隧穿至固体, 从而产生一个阳离子。电场使电子远离针尖沿直线加速, 如果给荧光屏加负电压, 电子将撞击荧光屏使其发光。可以通过电化学刻蚀制作半径约 50nm 的针尖, 并在针尖和荧光屏之间加约 5kV 的电压。利用氦、氖等惰性气体产生的离化, 通过使用场离子显微镜可以研究吸附原子或空位、间隙原子等点缺陷以及位错、晶界这样的扩展缺陷。场退吸谱 (FDS) 和原子探针退吸是场离子显微镜的变种, 这里利用时间飞行质量分析技术可以确定来自高电场表面的退吸物质的元素和分子种类。

1.2.3 磁光克尔效应 (MOKE)

磁光克尔效应是一种测定磁性材料近表面净磁矩方向和相对大小的光学技术。测量原理是基于材料的净磁化强度 M 与从表面反射的可见光的偏振变化有比例关系。磁化方向由起始位置和旋转信号 (偏振) 决定。也可以测量材料在连续变化的外磁场下的磁光克尔效应。这样给出了一种测量材料的磁滞回线的方法。磁光克尔效应的测量可以在兆赫兹频率下和在直流下测量, 这使得测量磁畴动力学或静畴像成为可能。

1.2.4 低能电子显微镜 (LEEM)

低能电子显微镜是低能电子衍射 (LEED) 的一个变种, 二者的关系类似于电子衍射与透射电镜 (TEM)。在透射电镜中, 如果感兴趣的是材料的晶体结构, 应该调整透镜以避免放大穿透样品的电子束, 衍射花样呈现在透射电镜的荧光屏上。如果对微观结构感兴趣, 衍射束的一部分被放大, 以便观察由于晶体的吸收或衍射导致的衬度。低能电子显微镜与低能电子衍射的关系与此相同。在低能电子衍射中, 电子被固体表面所散射并经过相长干涉或相消干涉后形成衍射花样。如果衍射束在经过样品之后而在荧光屏成像之前被放大, 则表面的细节通过形貌衬度、几何相衬度或衍射衬度被描述。在另一方法中, 一束被散射的细聚焦的低能电子束的强度也可以用来对表面成像。这两种方法均被称为低能电子显微技术。

1.2.5 低能电子衍射 (LEED)

在低能电子衍射中, 一束平行的单色电子束被样品表面所衍射。实验在真空中进行。电

子束的能量范围在 $10\sim 1000\text{eV}$ ，在这个能量范围里，电子的平均自由程只有几个埃，因此对表面十分敏感。衍射花样可以用来分析干净的表面或涂层结构。对衍射强度的分析可以确定表面原子之间的相对位置及它们相对下层原子的位置。对不同角度的衍射束的分析可以提供表面无序程度的信息。这种方法可以用来研究表面晶体的微观晶体结构和组织及相关现象。

1.2.6 电子探针 X 射线显微分析 (EPMA)

电子探针 X 射线显微分析是一种元素分析技术，它的原理是利用一束会聚的高能 ($5\sim 30\text{keV}$) 电子束轰击样品从而导致样品发射出特征 X 射线 (能量范围 $0.1\sim 15\text{keV}$)。X 射线通常用能量色散 (简称能谱) 或波长色散 X 射线谱仪 (简称波谱仪) 测量。对元素间的定量修正过程是基于第一原理的，这样为研究未知样品的任何成分组成提供了很大的灵活性，标样系列包括纯元素或二元化合物等。在使用纯元素标样分析浓度时相对浓度误差在 4% 以内的几率为 0.95 。元素的空间分布可以用 X 射线区域扫描定性观察，并通过数字成分图来定量表示。

1.2.7 电子自旋共振 (ESR)

电子自旋共振也叫电子顺磁共振 (EPR)。电子自旋共振的测量设备通常称为电子自旋共振波谱仪。它包括电磁辐射源、可调电磁铁、样品支架、检测仪和一套读数装置。在被研究的物质中，若有未成对电子，则这种物质 (分子) 便具有未抵消的磁矩，表现出顺磁性。电子自旋磁矩在外磁场中会具有分立的能级，因而会有共振现象。根据电子顺磁共振谱，可以探讨自旋未成对电子与一些核噪音的强弱，给出分子中电子结构状态的信息，如顺磁离子的氧化态、电子组态和配位数；顺磁离子的基态 d 轨道、格位对称性及所发生的任何结构畸变。在成分分析方面可以定性的或定量的测量。另外 ESR 还可以用于研究化学键的性质、电子与声子的相互作用、电子自旋哈密顿参数、 g 因子值以及具有未成对电子的晶体缺陷等。

1.2.8 动态二次离子质谱 (DSIMS)

在二次离子质谱分析中，固态样品置于真空中并用细离子束轰击，此入射离子被称作初级离子，它们有足够的能量使样品照射区的原子或小原子团逸出。以离子形式发射的原子或原子团被称为二次离子。二次离子在质谱仪中加速后，根据它们的荷质比不同被分离并分别计数。二次离子的相对量可以转换成浓度，通过与标样比较可以展示样品成分和痕量杂质的浓度随轰击时间 (表示距样品表面深度) 的变化情况。

1.2.9 俄歇电子谱 (AES)

俄歇电子是用一束会聚电子束照射固体后在表面附近所产生的二次电子。俄歇电子反映元素的能量特征，在许多情况下反映了释放出俄歇电子的原子的化学键特征。由于俄歇电子在从样品浅层表面逃逸过程中没有能量损耗，因此利用俄歇电子的特征能量可以确定样品元素的成分，同时能确定样品表面的化学性质。如果同时结合离子轰击，逐层剥离表面技术，还可以表征样品在表面下不同深度上的化学性质。由于电子束的高空间分辨，故

可以进行样品的三维区域的微观分析。俄歇电子谱的特征包括高横向分辨率、高灵敏度、无标样半定量分析并且在某些情况下给出化学键信息。

1.2.10 反射电子能量损失谱 (REELS)

在进行反射电子能量损失谱实验时,将固体样品置于真空中,用一束细电子束辐照,电子束的能量相当高,足以导致原子或原子团的电子激发。部分入射电子从样品中射出时,相对于入射能量 E_0 损失了一特定能量。通过电子能量分析器可以测量反射电子的数量、方向 k 和能量。经过与标样比较,从逸出电子能量损失谱的强度和线形能够得到有关样品表面成分、晶体结构和化学键的信息。

1.2.11 反射高能电子衍射 (RHEED)

在进行反射高能电子衍射实验时,一束高能电子(能量为 $5\sim 50\text{keV}$)被加速射向接地的导体样品或半导体样品的表面。入射电子束以 $1^\circ\sim 5^\circ$ 的掠射角照射样品,并被其散射。其中一些是弹性散射。由于电子束的波长比原子间距短,这些电子被样品表面有序的原子阵列所衍射。散射的电子被集中在一个特定方向上,此方向依赖于原子阵列间距。散射电子束打到与电子枪相对的荧光屏上,使荧光屏上的磷粉发光。荧光屏上显示的图像被称之为反射高能电子衍射花样,此衍射花样能用照相、电视或其他方法记录下来。反射高能电子衍射花样中的明亮条纹的对称性和间距可以给出表面对称性、晶格常数和完整性的信息。

1.2.12 富里叶变换红外光谱 (FTIR)

一些物质的化学键合的振动频率常处于红外波段。样品中具有一定振动模式的振动将与入射的红外电磁波相互作用,并当发生共振时与其交换能量。在红外实验中,通过测量红外电磁波在与样品作用前后的光强,可以得到随频率变化的光强比 I/I_0 ,这类红外光谱测量可以得到化学键的种类、周围环境和浓度等信息。

1.2.13 感应耦合等离子-光发射谱 (ICP-OES)

对于感应耦合等离子-光发射谱,气态、固态和液态样品被放入过热的等离子体中心,样品在等离子体中被气化、原子化和部分离子化。原子被激发后发出具有特征波长的紫外光和可见光。发射的光谱线强度正比于样品中的各元素的浓度。用光栅分光仪可作多元素的同步和连续分析。每个元素的浓度是通过所测量光强与标样的比较确定的。

1.2.14 感应耦合等离子质谱 (ICPMS)

感应耦合等离子质谱的原理是利用一个感应耦合等离子体产生离子,再对这些离子用质谱仪进行分析。等离子体是一个高效离子源,它提供的探测极限对于大多数元素低于十亿分之一 (10^{-9})。此技术可以提供定量分析和半定量分析。测试使用的通常是液态样品,但最近发展的激光蒸发 ICPMS 技术可以直接使用固态样品。并可以使用特殊的喷灯设计对气体和蒸气进行分析。然而固体和薄膜通常是先被溶解在溶液中,然后再作分析。

1.2.15 高分辨电子能量损失谱 (HREELS)

在高分辨电子能量损失谱中,一束高度单色的低能(1~10eV)电子束被聚焦在样品表面,并对散射电子的散射能量和散射角进行高分辨分析。由于表面原子和分子的振动激发,一些散射电子具有较小的特征能量损失。通过测量电子数和相对于弹性散射电子束的电子能量损失可以得到振动谱。这种谱分析主要是用来确定表面第一层的化学物质(官能团)。通常在这一层中包含被固体吸附的官能团。

1.2.16 光电子发射显微技术 (PEEM)

光电子发射显微技术是X射线光电子谱的一个变种,通过使用具有不同放大率的物镜组合和一个微通道平面二次电子放大器,可使样品表面发射中心的空间分布在荧光屏上成像。荧光屏上的光强分布通常是用光导摄像管照相机或阴极射线管显示器加取景器来记录的。用微机进行数字图像存储。在低分辨情况下,通过将入射光源聚焦到一点,并利用这一小光点在整个样品表面扫描,或用样品对处于静止状态的光点扫描。这样得到的空间分辨率可达0.1mm。通过调节物镜,成像范围可低至10 μ m,这时物镜通常是浸没透镜。通过改变样品上的偏压和透镜电压,我们可以分析在透镜上成像的电子能量。

1.2.17 光声谱 (PAS)

在光声谱中,用一束调制光照射样品,光吸收引起了样品温度变化,所导致的样品膨胀又引起了空气中的压力波(声波)。在样品附近放一个探测器以记录声波的强度和频率。当样品表面的条件变化时,例如样品吸附气体或形成氧化层后,光吸收发生了变化,影响了样品加热和膨胀过程,从而影响了声波的强度。因此声波可以用来表征气体吸附程度或表面反应层的份量。在表面上的吸收和反射是光波长的函数。再通过对调制光的波长的变化,声波强度将发生改变,这样提供了有关表面上吸附物的种类和吸附量以及表面上薄膜生长的额外信息。

1.2.18 光学二次谐振 (SHG)

当光子从固体表面反射时,由于近表面的非线性响应,从固体表面上反射波的频率可能是入射波的数倍。尽管光学反射同时具有总体性质和表面(界面)性质,光学二次谐振(SHG)特别适用于表面研究。在电偶极子近似下,二次谐振在中心对称介质中是对称禁止的。但是在表面对称破缺,二次谐振的发生是局域性的而且信号强度相当大。由于磁偶极子和电四极子相互作用,在有中心对称的材料体内也可以发生二次谐振,但其强度小于表面的二次谐振。此外二次谐振常常用来比较材料表面在进行特殊处理前后的二次谐振信号的差别。Shen等人研究了二次谐振对表面上亚单原子层的灵敏度^[1-13],Hollering等人证明二次谐振信号对表面的清洁度十分敏感^[1-14]。

二次谐振信号的获得通常需要用激光器来激发表面振动膜,常用的是近红外波长,除激光外也可以利用宽频激发源,但常常受到小信噪比的困扰。经常利用相敏感探测器来改善二次谐振的排除噪音和恢复信号能力。

1.2.19 光学显微反射仪 (OMR) 和差动反射仪 (DR)

光学反射谱是通过两种不同光学介质（如固体和真空或空气）的光学常数得到的。反射光的强弱由光波长和两介质的常数的实部和虚部以及吸收介质的涂层厚度所控制。虽然光反射对不同光学介质的界面很敏感，但它一般不用于作表面分析，这是由于它对表面欠灵敏。然而 Remond 等^[1.15]和 Hummel 等^[1.16]已经证明光反射对表面上厚度低于 0.5nm 的薄膜十分敏感。反射可以在 10 μ m 的范围里测量，它对表面的化学键合十分敏感，因为光学常数与化学键有依赖关系。这样光反射可以用来分析表面。

为了使用光反射分析表面，需要测量从表面非常小面积上反射的单色光强度和波长的关系，或测量从整个表面或待测样品与参考样品界面上反射光。反射强度对表面很敏感，但它不能分辨元素，因此测量应结合其他能分辨元素的方法（如俄歇电子谱或 X 射线光电子谱）。我们可以利用已知材料的波长与光学常数的关系调整反射量与波长的关系，然后将实验数据与理论计算加以拟合，以确定表面层是什么化合物及其厚度。

1.2.20 光致荧光 (PL)

在光致荧光测量中，光子导致了样品物质的激发电子态，通过分析激发态在恢复到基态过程的光发射来测量材料的物理和化学性质。为了获得激发态，通常让光直接照射到样品上，所发出的光致荧光通过透镜和光探测器上的光谱仪来采集。发射光的光谱分布和时间依赖关系与电子的跃迁几率有关，它能提供定性的，有时是定量的有关化学成分、结构（如键合、无序态、界面和量子阱等）、杂质、动力学过程和能量传递。

1.2.21 核磁共振 (NMR)

用于核磁共振研究的样品可以是气体、液体或固体。但对于材料物质研究，样品通常都是固体的，可以称为固态核磁共振。固态核磁共振用以研究核磁矩与射频电磁波的相互作用。在实验中，固态样品（晶体或非晶，排列有序或无序）被放在 1~14T 强磁场下，磁场使具有自旋 I 的基态采取 $(2I+1)$ 个取向，每种取向代表一个能级；当用强射频脉冲辐照，其频率范围能使特定原子核在基态的能级间跃迁，产生 NMR 信号。利用电磁感应和富利叶变换得到信号强度与频率的关系。这样得到的谱通过与标样对比，可以确定原子种类及其含量。同时它还是一个对结构和化学性质十分灵敏的探测器。核磁共振可以用来作相分析及研究无序材料的局域键合性质。

1.2.22 核反应分析 (NRA)

核反应分析 (NRA) 是利用由反应堆产生并加速的能量在几百千电子伏特至几兆电子伏特的带电粒子来轰击样品表面。这样诱导了样品中轻原子核与入射离子的核反应。核反应的产物（如质子、氘、氚、氦、 α 粒子和 γ 射线）可以被探测到，从而得到粒子产额随能量变化的谱图。通过对入射粒子和从样品中出射粒子的能量损失速率研究可以得到有关样品不同深度的信息。可通过实验参数和核反应截面将粒子产额转化为元素浓度。

1.2.23 辉光-放电质谱 (GDMS)

辉光-放电质谱是对从阴极溅射到辉光-放电等离子体中的材料所进行的质谱分析。从样品表面溅射出来的原子通过彭宁效应和电子碰撞过程在等离子体中被离子化。得到的离子产额与基体无关并且对所有的元素都非常类似。溅射剥离速率大约是每分钟 $1\mu\text{m}$ 而且离子流非常高,探测极限在亚 ppbw。这样辉光-放电质谱提供了一种精确测量浓度随深度变化的方法,这种方法可以对周期表中所有的元素进行大量分析和超痕量分析。

1.2.24 激光电离表面分析 (SALI)

在激光电离表面分析中,利用一探测束(如离子束、电子束或激光)直接照射到表面来轰击样品。用一束不转动的强激光紧贴样品表面平行照射。由于激光强度很大,因此在被激光照射的蒸发样品区域内导致了大量的非共振的,因此也就是非选择性的光电离。然后对非选择性电离的样品作质谱分析以确定未知样品的性质。激光电离表面分析谱能精确地反映表面的成分,如果与时间飞行质谱仪结合可以提供快速、有效、灵敏的分析结果。

1.2.25 激光电离质谱 (LIMS)

对于激光电离质谱,是利用短脉冲(10ns)紫外激光照射固体样品。激光脉冲使样品的某一微区蒸发,蒸发样品的一部分被电离并加速进入飞行时间质谱仪,它可以测量不同质量离子所发出的信号强度。对于每一激光脉冲,可得 $0\sim 250\text{u}$ 范围的质谱。用这个方法可以对样品作探测分析,通过与标样比较信号强度可以转换成浓度,利用标样可以作定量或半定量分析。

1.2.26 溅射中性质谱 (SNMS)

溅射中性质谱是对在高能离子束轰击下固体表面的溅射原子所进行的质谱分析。对于质谱分析,利用机械分离方法使溅射出来的原子游离化。溅射中性质谱是二次离子质谱的补充,与溅射原子不同的是,二次离子质谱是针对溅射离子的质谱分析。与二次离子质谱相比,溅射中性质谱的特点是能够精确测量化学成分复杂的薄膜和界面的浓度沿深度变化的情况,这种测量能得到很好的深度分辨和痕量分析结果。一般说来,激光电离表面分析和流动放电质谱都是溅射中性质谱的特例。

1.2.27 静态二次离子质谱 (DSIMS)

静态二次离子质谱利用能量在 $1\sim 10\text{keV}$ 范围的带电或不带电的离子束轰击样品,由于入射离子束与样品的相互作用,这样就有被离化的样品碎片溅射,这些被溅射的碎片称为二次离子,它们是静态二次离子质谱的分析信号。

在静态二次离子质谱的分析过程中,使用低剂量的入射粒子束(一般小于 5×10^{12} 原子/ cm^2)是保证样品表面化学完整性的关键。质谱仪根据荷质比不同将二次离子分类,因此可以提供包含样品表面各种官能团或化合物的碎片离子的质谱。静态二次离子质谱可以对样品最外几层进行化学分析,能获取表面化学信息是静态二次离子质谱和动态二次离子质谱的区别。而动态二次离子质谱能迅速得到样品的成分分布并破坏样品的化学完整性。

1.2.28 具有通道和阻断的中能粒子散射 (MEIS)

具有通道和阻断的中能离子散射技术可以用来研究表面和埋在表面下几层原子深度上的界面的结构与成分。这种技术的特点是实空间上的无损伤定量分析。结构分析需要使用单晶或外延生长的样品。被测量的基本参数是在 50~400keV 能量范围内的背散射离子的能量和角分布。这种技术对元素和深度很敏感。离子的角分布与表面层的原子相对位置密切相关。具有通道和阻断的中能粒子散射技术与其他表面离子谱技术相比, 它的设备更加复杂, 对表面也更加敏感, 物理解释更加直接。此技术可以对所有能存在于高真空环境中的固体特别是金属、半导体和表面涂层(亚单层吸附物浓度、薄膜和硅化物)进行分析。

1.2.29 可变角度的光谱椭圆仪 (VASE)

在可变角度的光谱椭圆仪中, 用偏振光照射到样品表面后, 利用检偏器对反射光进行分析。用平行的单色光束以一倾角照射样品, 对于每个入射角和波长, 测量反射光强与偏振角的关系, 从而得到了重要的椭圆仪参数。利用一组最优化的入射角和波长的组合可以得到最大的测量灵敏度和有关信息。从测量参数导出的物理量包括块体或薄膜介质的光学常数、薄膜厚度(从一到几百纳米)和多组份薄膜的显微组织成分。一般说来, 只有材料具有平行表面且在十分之一入射波长能量范围内有结构和化学的不均匀性时才能使用椭圆仪测量。

1.2.30 扩展 X 射线吸收细结构 (EXAFS)

对于扩展 X 射线吸收细结构分析, 利用一个来自同步辐射源的可调单色 X 射线辐照样品。当 X 射线的能量从稍低于样品中选定元素原子内壳层电子结合能(例如 K 或 L 电子)到远高于此能量扫描时, 会发生 X 射线吸收, 并可观察到一个极陡的吸收边。当入射 X 射线的能量大于结合能时, 可以观察到一系列吸收振荡。扩展 X 射线吸收细结构能够反映 X 射线吸收原子 0.5nm 附近的原子结构分布情况。扩展 X 射线吸收细结构的频率与吸收原子和其近邻原子间距有关, 而 EXAFS 的强度则与近邻原子的种类、数量和有序度有关。

1.2.31 超导量子干涉仪 (SQUID)

超导量子干涉仪由含有一个叫做弱联结的绝缘层的超导环组成。这里的“弱联结”也叫做 Josephson 结。现在, SQUID 是测量磁场最灵敏的仪器, 分辨本领可达 10^{-14} T (合 10^{-10} Gs)。当超导环处于超导状态时, 弱联结使得通过超导环的磁通是量子化了的, 即磁通变化是不连续的, 磁通跃变值 $\Delta\Phi = 2.067 \times 10^{-15}$ Wb (即磁通量子 Φ_0)。所以此设备可以用于测量很小的磁通变化。如果绕此超导环放一线圈, 则磁通每跃变一个量便在线圈中感生一个电压脉冲。此电压脉冲就可以用来测量加放的磁场。若没有弱联结存在, 则由于超导的完全抗磁性, 磁通是不能进入超导环的, 若弱联结层太厚, 就不能有超导电流流过, 那时通过此环中的磁通量就会与外加磁场在非超导物质中应引起的磁通量一样。通常把 SQUID 应用于磁场和磁感应强度的实际测量时, SQUID 是在一个反馈线路中充当一个指零仪表。