

原子探针显微学

Atom Probe Microscopy

Baptiste Gault Michael P. Moody

著

Julie M. Cairney Simon P. Ringer

刘金来 何立子 金涛 译



科学出版社

食 营 寓 内

原子探针显微学

Atom Probe Microscopy

Baptiste Gault Michael P. Moody 著
Julie M. Cairney Simon P. Ringer

刘金来 何立子 金涛 译



本书第1~3章由吴忠华、李海英、孙立英等译，第4~6章由吴忠华、李海英、孙立英等译，第7~9章由刘金来译，全书由刘立生校。高、长爱丽丝、徐惠恩、蒋中海等。

在翻译本书的过程中，得到了中国科学院金属研究所高福国会金部和东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室的大力支持和帮助，在此一并表示感谢。

限于译者水平，难免存在错误，敬请专家批评指正。
译者：刘立生、吴忠华、孙立英、李海英、刘金来、何立子、金涛

科学出版社

北京

(方圆青瓦并列，圆筒墨刻竖白首歌)

译者
2013年10月

内 容 简 介

本书包括原子探针的理论基础、实用方法和在材料科学中的应用三方面内容。讲述原子探针技术的发展历程和工作原理、图像解释等基本理论，以及原子探针样品制备的各种方法如抛光法、沉积法、高分子样品的制备方法。讲述原子探针层析术的实验方案和数据的重构技术、原子探针层析分析物质组成和结构的原理和技术。介绍原子探针在研究材料学基本问题中的应用。附录中介绍样品制备的抛光条件、元素识别的技术细节等内容。

本书可供材料专业高年级本科生、研究生及科研人员阅读参考。

Translation from English language edition: Atom Probe Microscopy by Baptiste Gault, Michael P. Moody, Julie M. Cairney and Simon P. Ringer-Copyright © Springer Science+Business Media, LLC 2012.

All Rights Reserved.

图书在版编目(CIP)数据

原子探针显微学/(加)高特(Gault, B.)等著;刘金来,何立子,金涛译.—北京:科学出版社,2016.3

书名原文:Atom Probe Microscopy

ISBN 978-7-03-047426-1

I. ①原… II. ①高… ②刘… ③何… ④金… III. ①离子微探针分析 IV. ①TG115,21

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 040254 号

责任编辑:张艳芬 罗娟 / 责任校对:桂伟利

责任印制:张倩 / 封面设计:蓝正

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 3 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2016 年 3 月第一次印刷 印张:21 3/4

字数: 410 000

定价: 135.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

译者序

原子探针是一种原子尺度的材料表征技术,与透射电镜具有极强的互补作用。其在国际上已成为一种主流的微观分析技术,如局域电极原子探针、激光脉冲技术等在近年来获得了巨大发展。我国目前只有极少数研究机构购置了相关设备,可以预计不久的将来,原子探针在我国会得到快速发展,因此非常需要一部介绍相关基础知识和最新进展的专著,鉴于此本书应运而生。

本书内容包括原子探针的理论基础、实用方法和在材料科学中的应用三部分。第一部分综述原子探针技术的发展历程;介绍原子探针的原型设备场离子显微镜的工作原理、图像解释等基本理论;重点讲述原子探针层析的最新发展如高压脉冲、激光脉冲和能量补偿等相关技术。第二部分首先讲述原子探针样品制备的各种方法如抛光法、沉积法、高分子样品的制备方法,重点讲述聚焦离子束技术在制备样品中应用;然后详细讲述原子探针层析术的实验方案和原子探针数据的重构技术。实验方案包括离子探测和元素识别的原理及操作参数的选择和设置,重构包括各种重构草案的介绍、重构的校正方法、常见假象的成因及其影响、重构技术的展望及原子探针的空间分辨率。第三部分首先讲述原子探针层析分析物质组成和结构的原理及技术,包括质谱表征、计数统计方法、原子分布规律的描述方法如径向分布函数和短程有序参数、结构分析技术如傅里叶变换和空间分布图等;然后介绍原子探针在研究材料学基本问题如相组成、晶体缺陷、析出反应、长程有序、调幅分解、界面等现象中的应用。此外附录中介绍样品制备的抛光条件、元素识别的技术细节等内容。

本书第1~3章由金涛翻译,第4~6章和附录由何立子翻译,第7~9章由刘金来翻译,全书由刘金来统稿。

在翻译本书的过程中,得到了中国科学院金属研究所高温合金部和东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室的资助及诸多同事的支持和帮助,在此一并表示感谢。

限于译者水平,难免存在不足之处,恳请读者批评指正。

译者
2015年10月

原书序

本书的写作目标是给材料专业的科研人员提供一个了解原子探针显微学能力和用途的指南,尤其是原子探针层析方面,同时给初学者提供严格的基础知识和成功进行实验所必需的实用信息。有经验的实践者可以将本书视作最新的资源,其中含有支持和实现其研究的增补知识。本书力求均衡提供主要理论的基本结构、实用的实验指导和有价值的文献资源。

在过去的 20 年中,原子探针技术处于原子尺度显微镜的前沿,该技术提供了独有的材料在小体积内原子分辨率的元素分布层析图,但分析体积在持续增大,且其用途正在显著并稳定扩展。在可能或适当的时候,我们也讨论了其他原子分辨水平的显微技术,强调了原子探针显微镜可提供具有技术和科学价值的材料结构和成分的独特洞察。其应用范围从发电厂用钢到半导体纳米电子器件,并逐渐扩展到有机和生物材料。

在此书的适当位置我们引导读者关注几种经典的教科书,这些书提供了我们没有顾及的特殊理论和实践的细节。在过去的十年中,微电极系统和宽视场探测器的运用及脉冲激光原子探针方法的复兴,使得原子探针显微镜的性能大为改观。这使得此技术进入显微镜的主流,并被广泛应用于材料科学领域。我们认为这种情况下需要一本最新的教科书以提供关于大量新进展的知识框架,并重点叙述有关仪器原理、实验方法、层析重构、数据分析和模拟的内容。

Toruoki Horio, Alexandre Le Pontain, Ross Marshall, Leigh Stephenson,
Wei-Kung Yeh, Timothy Peterson, David Hales
Hamilton, ON, Canada Baptiste Gault
Peter Liddicoat, Gang Shi, Rongkun Li, David Hales
Oxford, Oxon, UK Michael P. Moody
及许多 Takanori Sato, Adam Stoyne, David Hales
Sydney, NSW, Australia Julie M. Cairney
Kazuyuki Kawata
Sydney, NSW, Australia Simon P. Ringer

感谢我们的国际同行,他们向本书给予了无私帮助,主要是通过广泛的且愉快的讨论和会议中分享极有价值的知识。特别感谢 Frédéric de Groot, Alain Basile, William Lefebvre, Benoît Decobert, Emmanuelle Marquis, Dominique Mangeney, Klaud Hrenjanec, Susumu Hono, Richard Forbes, Alfred Cervený, Mike Miller, George Smith, Norbert Krause, François Vanquillat, Frédéric Baratay, 以及他们付出了各种艰苦的努力来获得离子显微图像。此外,感谢 Geralda da Costa 为本书提供了壁挂叶片检测计算软件。

感谢 Cameca 和 Ne Ionics 公司的小型,特别是 Brian Gleiter, Tom Kelly, 以及

致 谢

感谢来自世界各地的科学家,以及我的学生、朋友和家人在此书写作过程中提供的支持和帮助。

首先,感谢并致意埃奥拉(Eora)民族的加迪戈(Gadigal)人,他们是这块土地的传统主人,本书的大部分内容是在这块土地上撰写的,悉尼大学也是在他们的土地上建起来的。

感谢悉尼大学的澳大利亚显微镜和显微分析中心(ACMM)的支持,它为本书写作提供了鼓励和支持。ACMM是连接澳大利亚境内显微镜实验室庞大网络(澳大利亚显微镜和显微分析研究中心(AMMRF))的一个结点。确实,原子探针是AMMRF的旗舰设备,且此网络将一系列令人兴奋的研究创意和挑战带到了我们身边,正是这些激发了本书的写作。我们非常感激Kyle Ratinac博士,他对本书的写作提供了宝贵建议和帮助,并承担了书稿的审阅和编辑工作。

特别感谢ACMM的职员和学生:Andrew Breen, Anna Ceguerra, Saritha Samudrala, Sachin Shrestha, Kelvin Xie, Lan-Lance-Yao,他们慷慨地奉献出时间来帮助我们编写附录中的信息。

ACMM的其他同事(以前的和现在的)均给予了支持,包括提供对本书有贡献的样品、数据和插图,或者提供鼓励和建议,帮助我们最终完成了本书。感谢Vicente Araullo-Peters, Shyeh Tjing-Cleo-Loi, Peter Felfer, Daniel Haley, Tomoyuki Honma, Alexandre La Fontaine, Ross Marceau, Leigh Stephenson, Wai-Kong Yeoh, Timothy Petersen, David Saxy, Fengzai Tang, Talukder Alam, Peter Liddicoat, Gang Sha, Rongkun Zheng, Chen Zhu。感谢提供了技术投入和支持的Takanori Sato, Adam Sikorski, Patrick Trimby, Steve Moody, Toshi Arakawa。

感激我们的国际同行,他们对本书给予了无私帮助,主要通过在广泛且愉快的讨论和争论中分享极有价值的知识。特别感谢Frederic de Geuser, Alain Bostel, Williams Lefebvre, Bernard Deconihout, Emmanuelle Marquis, Dominique Mangelinck, Khalid Hoummada, Kazuhiro Hono, Richard Forbes, Alfred Cerezo, Mike Miller, George Smith, Norbert Kruze, Francois Vurpillot. Frederic Danoix,因为他们付出了各种艰苦的努力来搜寻场离子显微图像。此外,感谢Gerald da Costa为本书提供了傅里叶变换计算软件。

感谢Cameca和Ne Imago公司的小组,特别是Brian Geiser, Tom Kelly, Da-

关键词	英文全称
(GM-)SRO	(generalised multi-component-) short-range order
3DMF	3D Markov field
3DAP	3D atom probe
APM	atom probe microscopy
APT	atom probe tomography
BIF	best image field
BIV	best image voltage
COM	centre-of-mass
CW	continuous wave
DBSCAN	density-based scanning
DC	direct current
EDS	energy dispersive X-ray spectroscopy
EELS	electron energy loss spectrometry
eFIM	digital-FIM
FDM	field desorption microscopy
FEEM	field electron emission microscopy
FEM	finite-element method
FFT	fast Fourier transform
FIB	focused ion-beam
FIM	field ion microscopy
FW1%M	full-width at 1%-maximum
FW9/10M	full-width at nine tenths maximum
FWHM	full-width at half-maximum
FWTM	full-width at tenth-maximum
hcp, bcc, fcc, dc	Hexagonal close-packed, body-centred cubic, face-centred cubic, diamond cubic
HV	high voltage
IAP	imaging atom probe

ICF	image compression factor
ICME	integrated computational materials engineering
LE	local-electrode
LEAP	local-electrode atom probe
MCP	microchannel plate
MSDS	material safety data sheets
NN, 1NN, kNN	nearest neighbour, first NN, k th NN
PoSAP	position sensitive atom probe
ppb	part per billion
ppm	part per million
PSF	point-spread function
RDF	radial distribution function
ROI	region-of-interest
SDM	spatial distribution map
SEM	scanning electron microscope
SEM-FIB	scanning electron microscope-focused ion-beam
SIMS	secondary-ion mass spectrometry
SNIP	sensitive nonlinear iterative peak
SPM	scanning probe microscopy
SRIM	stopping range of ions in matter
STEM	scanning transmission electron microscope
TAP	tomographic atom probe
TEM	transmission electron microscope
tof-SIMS	time-of-flight SIMS

	符 号 表
L_x	团簇的固有半径
$L_x L_y L_z$	团簇的物理尺寸
$L_x d_x L_z$	团簇为块状时的堆积密度
m	样品质量
M	质量比
$\langle \rho^2 \rangle$	表面位移平方均值
α	样品锥度角
α_p	表面原子极化
α_T	热扩散率
c	光速
χ_e^2	意义测试的 χ^2 实验值
c_p	比热
D	屏幕或探测器上结构特征的间距
δ	深度分辨率
$d(p, p^{kNN})$	溶质原子 p 与其 kNN 的间距
$d(p, q)$	两个溶质原子 p 和 q 的间距
$\delta(r - r_i)$	狄拉克 δ 函数
$d(\xi, \psi)$	霍夫变换计算中的原子位置柱状图
δ_0	电离区的尺寸
D_0	表面扩散率
D_a	分析深度
d_{diff}	热扩散距离
d_{erode}	腐蚀算法的最小腐蚀距离
d_{kNN}	某原子与其第 k 阶 NN 的间距
d_{link}	核心连接算法中一个团簇内核心原子和连接原子的间距
d_{max}	同一团簇内两溶质原子间距的最大值
d_p	静电场的最大穿透距离
δ_s	皮深
ΔT_{rise}	激光照明诱发的最大温升
dz	深度增量
e	基本电荷
$e(n)$	实验测量的体元数目
ϵ_0	真空介电常数

E_C	动能
ϵ_D	探测效率
E_F	费米能级
ϵ_N	垂直于样品轴向的吸收系数
E_P	势能
ϵ_P	平行于样品轴向的吸收系数
F	电场
$f(M), g(M), h(M)$	分别为物函数、点扩展函数和像函数
$f(r), F(R), I(R)$	分别为结构函数、傅里叶变换和强度
$f_b(n)$	预期的块数目, 每个块中含有 n 个给定元素的原子
$f_{CT}(n_i)$	预期的相依表
Φ_e	功函数
F_{evap}	某物种的蒸发场
Φ_{evap}	场蒸发速率
F_i	电磁波的内禀电场
$f_{\text{LBM}}(n)$	LBM 模型的频率分布
$f_{\text{Pa}}(n)$	正弦模型的频率分布
$f_{\text{Sq}}(n)$	方波模型的频率分布
$g_{AB}(r)$	A-B 对关联函数在距 A 原子 r 处的值
η	检测效率
\hbar	普朗克常量
I	光强度
I_0	第一电离能
I_n	第 n 电离能
κ	热导率
k_B	玻尔兹曼常量
k_t	电场因子
L	飞行路径
λ	横向分辨率
Λ	升华能
L_1, L_2, L_3	$L_1 > L_2 > L_3$ 团簇的最佳拟合椭球的特征长度
λ_e	电子平均自由程
L_{erode}	在执行腐蚀算法之前用于包含基体原子的球的半径
L_{flight}	飞行距离

l_g	团簇的回转半径
$L_x/L_y/L_w$	延迟线的物理长度
l_x, l_y, l_z	分别为块在 x, y, z 方向的长度
m	原子质量
M	质荷比
μ	Pearson 系数
μ_e	磁导率
M_{proj}	放大倍数
n	给定块中含有的给定物种的数目
N	块数目
n_{Ai}	第 i 个块中 A 原子的数目
N_{at}	样品表面的成像原子的数目
n_b	占据某个块的原子数目
n_d	检测到的原子数目
N_{diff}	表面扩散相关的跳跃次数
N_{double}	导致双事件的样品蒸发原子的数目
n_e	电子密度
n_{evap}	场蒸发原子的数目
N_I	同位素的数目
n_i	第 i 个块中的原子数目
N_{\min}	团簇中原子数目的最小值
N_R	范围的数目
$n_{\text{RDF}}(r)$	每个原子周围距离 r 处壳层内的平均原子数目
N_{spec}, N_C	样品中团簇内的原子数和检测到的原子数
P_a	成分起伏的两峰间的幅度
$P_b(n)$	根据二项式分布得出的某块中含有某给定元素 n 个原子的概率
P_{evap}	场蒸发概率
$P_k(r, \rho)$	原子密度为 ρ 时在 r 处发现第 k 阶 NN 的概率分布
$P_k(r, \rho, \alpha)$	原子密度为 ρ 且相对权重为 α 时在 r 处发现第 k 阶 NN 的概率分布
$Q(F)$	电场中场蒸发的能垒
Q_0	无电场时场蒸发的能垒
θ_{crys}	两套晶面间的夹角

Q_{diff}	表面扩散的能量
θ_{obs}	两套晶面间的观察角
R	曲率半径
ρ	材料原子密度
ρ_{average}	平均原子密度
$\text{RDF}(r)$	距中心原子 r 处的 RDF 值
ρ_{filter}	用于密度过滤的 $\rho_{k\text{NN}}$ 门限值
r_{filter}	用于密度过滤的 $d_{k\text{NN}}$ 门限值
ρ_i	第 i 个块中的原子密度
$\rho_{k\text{NN}}$	从第 k 阶 NN 分布导出的原子密度
r_{sphere}	根据回转半径导出的球形团簇的半径
σ	高斯函数的标准差
S_a	分析面积
σ_e	电导率
σ_{heat}	高斯形加热区的尺寸
σ_v	电场引起的表面正应力
σ_q	表面电荷密度
σ_{spot}	激光斑直径
T	绝对温度
t_0	飞行时间测量的时间平移
τ_0	表面扩散实验的观察时间
T_{apex}	样品顶点的温度
t_d	离子脱离表面的时刻
t_{flight}	飞行时间
τ_p	激光脉冲持续期
$T_{\text{p}_x}/T_{\text{p}_y}/T_{\text{p}_w}$	沿着延迟线的总体传播时间
$T_{x_{1-2}}/T_{y_{1-2}}/T_{z_{1-2}}$	在延迟线末端的传播时间
V	高电压
v	离子速度
V_{evap}	场蒸发体积
V_i	第 i 个块的体积
$v_p(i)$	SNIP 方法的质谱直方图
Ω	原子体积
ω	波脉冲

$w_R(z)$	描述分析过程中样品半径变化的函数
$w_V(z)$	描述分析过程中分析体积增加的函数
ξ	图像压缩因子
x, y, z	层析术重构中的原子坐标
$X_{A/Bi}$	第 i 个块中与 B 原子相关的 A 原子浓度
X_{Ai}	第 i 个块中的 A 原子浓度
x_c	电离的临界距离
$x_{COM}, y_{COM}, z_{COM}$	层析术重构中团簇的质心坐标
X_D, Y_D	探测器坐标
$x_i, x_{\max}, \Delta x$	分别为成分谱线上第 i 个方柱的位置、谱线的整体长度和取样方柱的宽度
ζ, ϕ	分别为计算霍夫变换时绕 z 轴和 y 轴的旋转角度
z_{tip}	真实表面深度
Δr	RDF 计算时的壳层厚度
Δz	用于计算 SDM 的原子间的 z 坐标补偿
$\Delta z'(\phi, \theta)$	用于计算 SDM 的绕 x 轴和 y 轴旋转后的原子间的补偿 z 坐标
v_0	表面原子的振动频率
ϕ, θ	分别为数据集绕 x 轴和 y 轴旋转时的角度

非国际标准单位和常数列表

描述	符号	数值
埃	\AA	10^{-10} m
原子质量单位	amu	$1.660 \times 10^{-27} \text{ kg}$
玻尔兹曼常量	k_B	$1.380 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
道尔顿	Da	$1 \text{ amu} \cdot \text{C}^{-1}$
真空介电常数	ϵ_0	$8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
基本电荷	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
普朗克常量	\hbar	$6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
托里拆利	Torr	$1 \text{ Torr} = 133.322 \text{ Pa}$

目 录

译者序	原子探针层析的实验方法
原书序	样品制备
致谢	主要贡献
关键词列表	语言风格
符号表	引言
第1章 概述	1
参考文献	4
第2章 场离子显微镜	5
2.1 原理	5
2.1.1 场致电离理论	5
2.1.2 “看见”原子：场离子显微镜	7
2.1.3 FIM 的空间分辨率	10
2.2 FIM 的设备和技术	12
2.2.1 FIM 设备	12
2.2.2 电子 FIM 和数字 FIM	13
2.2.3 层析 FIM 技术	14
2.3 FIM 图像的解释	15
2.3.1 纯材料图像的解释	15
2.3.2 合金图像的解释	16
2.3.3 FIM 的部分应用	16
2.3.4 总结	19
参考文献	19
第3章 从场解吸显微镜到原子探针层析	22
3.1 原理	22
3.1.1 场蒸发理论	22
3.1.2 逐个分析原子：原子探针层析	30
3.2 APT 的设备和技术	33
3.2.1 实验设置	33
3.2.2 场解吸显微镜	36

3.2.3 高压脉冲技术	39
3.2.4 激光脉冲技术	41
3.2.5 能量补偿技术	49
参考文献	50
第4章 样品制备	56
4.1 简介	56
4.1.1 样品取样	56
4.1.2 试样要求	58
4.2 抛光方法	58
4.2.1 电解抛光过程	58
4.2.2 化学抛光	62
4.2.3 安全	62
4.2.4 优势和局限性	63
4.3 宽离子束技术	64
4.4 聚焦离子束技术	65
4.4.1 切取法	66
4.4.2 挖取法	69
4.4.3 聚焦离子束制备样品的最终阶段	76
4.4.4 减少离子损伤和造成假象的方法	77
4.5 制备镀膜和薄膜的沉积方法	80
4.6 制备有机材料的方法	80
4.6.1 聚合物微针尖	81
4.6.2 自组装单分子膜	81
4.6.3 低温制备	82
4.7 其他方法	83
4.7.1 浸入法	83
4.7.2 直接生长法	83
4.8 与样品几何形状相关的问题	83
4.9 选择最优样品制备方法指南	84
参考文献	85
第5章 场离子显微镜	89
5.1 FIM 操作步骤	90
5.2 场离子显微镜的操作空间	91
5.2.1 成像气体	91

5.2.2 温度	93
5.2.3 最佳成像场	93
5.2.4 其他参数	94
5.3 总结	96
参考文献	96
第6章 原子探针层析的实验方案	98
6.1 样品对准	98
6.2 质谱仪	99
6.2.1 离子的探测	100
6.2.2 质谱	101
6.2.3 质谱的形成	102
6.2.4 质量分辨率	104
6.2.5 常见假象	105
6.2.6 元素识别	107
6.2.7 成分测量	110
6.2.8 可探测性	110
6.3 操作空间	111
6.3.1 飞行路径	111
6.3.2 脉冲分数和基体温度	111
6.3.3 选择脉冲模式	113
6.3.4 脉冲率	114
6.3.5 检测率	114
6.4 样品失效	115
6.5 数据质量评价	117
6.5.1 场解吸图	117
6.5.2 质谱	119
6.5.3 多事件	121
6.6 讨论	123
参考文献	124
第7章 层析重构	127
7.1 离子的投影	127
7.1.1 电场估算	127
7.1.2 电场分布	128
7.1.3 离子轨迹	129