

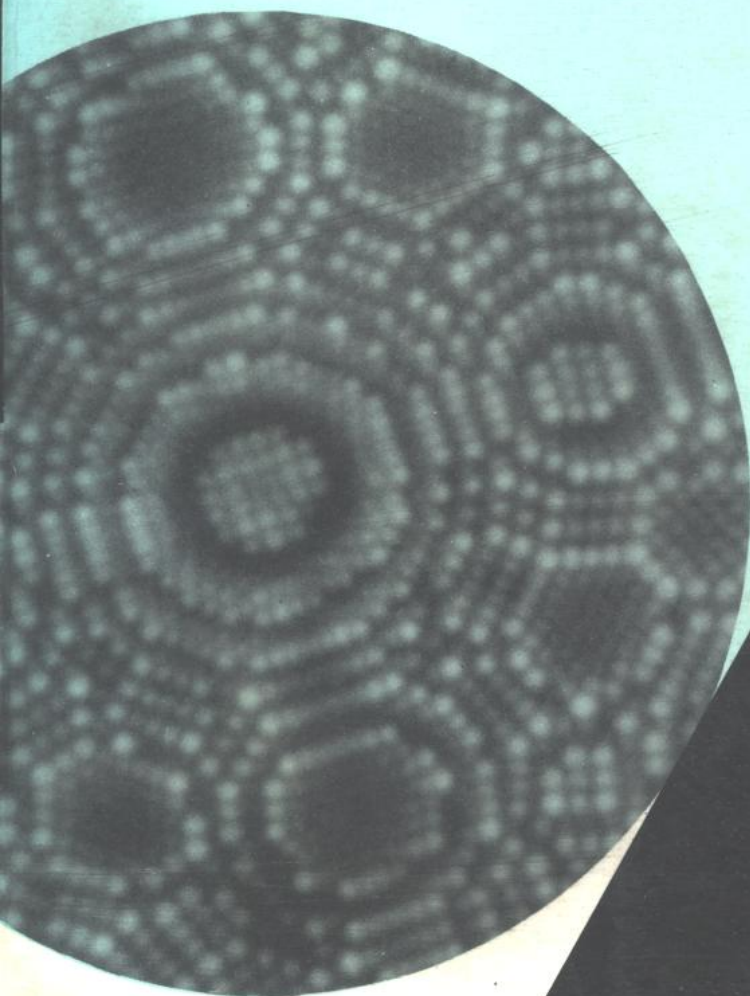
原子探针显微分析

——原理和应用

[美] M. K. 米勒 [英] G. D. W. 史密斯 著

巩运明 沙 维 译

薛增泉 校



北京大学出版社

DF 47/06

原子探针显微分析

—原理和应用—

〔美〕M. K. 米勒 〔英〕G. D. W. 史密斯 著

巩运明 沙 维 译

薛增泉 校

北京大学出版社

• 北京 •

新登字(京)159 号

图书在版编目(CIP)数据

原子探针显微分析:原理和应用/(美)米勒(Miller, M. K.), (英)史密斯(Smith, G. D. W.)著;巩运明,沙维译. —北京:北京大学出版社, 1993. 11

书名原文: Atom Probe Microanalysis: Principle and Applications to Materials Problems

ISBN 7-301-02260-3

I. 原…

II. ①米… ②史… ③巩… ④沙…

III. 微探针分析

IV. TH87

出版者地址: 北京大学校内

邮政编码: 100871

排印者: 北京大学印刷厂

发行者: 北京大学出版社

经销者: 新华书店

850×1168 毫米 32 开本 9.25 印张 238 千字

1993 年 11 月第 1 版 1993 年 11 月第 1 次印刷

印数: 00001—800 册

定 价: 28.00 元

78.872
1

内 容 简 介

本书简要论述场离子显微镜和原子探针的基本原理,系统地介绍其在原子级材料科学研究技术中的应用,并详细叙述了实验数据的处理、分析和科学解释。

本书可供从事表面科学、材料科学等工作的科技人员和高等院校有关专业的师生参考。

ATOM PROBE MICROANALYSIS:

Principles and Applications to Materials Problems

M. K. Miller and G. D. W. Smith

本书原英文版权(1989)属材料研究学会(美国)。此中译本征得了材料研究学会出版商的许可,并根据其英文原版译成。材料研究学会的通讯地址为

The Materials Research Society
9800 McKnight Road, Pittsburgh
Pennsylvania 15237, USA
Telephone: (412) 367-3003

中 译 本 序

这本书讲的是一个探索空间的故事。这个空间不是远方的星外空间,而是分子、原子世界的物质内部空间。这个世界极其微小,以至于其中的成员要放大上百万倍人眼才看得到。为完成我们的探索需要一艘独特的航船——一个能将这个新世界投影到我们眼前的特殊的显微镜。我们的航船叫作原子探针场离子显微镜。其原理简单精巧,且令人叹服。这需要一个聪颖非凡的人才能发明它,这个人就是 Erwin Müller 教授。这艘航船是由离子推进的(就如同一些外空航船一样)。这些离子有两个作用:一使我们能看到原子世界;二还使我们能从化学上鉴定所看到的東西是什么。用 Müller 的话说就是:“现在我们不仅能看到原子,我们还能知道它们的名字。”

本书的作者分别在 20 世纪 60 年代 (Smith) 与 70 年代 (Miller) 加入了这场向物质内部空间进军的长征。本书的翻译者则从 1978 年 (巩) 与 1988 年 (沙) 开始参与了这场探险。我们衷心地欢迎他们,并且希望经他们的努力,我们的探险故事可以传播给更广泛的读者。这个探险从一开始就是国际性的。很遗憾的是,长时间来,东方与西方的探险者们相互会面交流的机会非常有限。当今国际上正有着一一种新的和平趋向,值此机会,我们愿将本书的译本奉献给同行探险者们,以使我们能够共同在未来的岁月里和平自由地继续我们的航程。

Michael K. Miller (美国橡树岭国家实验室)

George D. W. Smith (英国牛津大学)

1993 年 2 月 15 日

前言

本专著旨在提供对原子探针显微分析的实践指导和在原子级材料研究技术中的应用。本书是我们在材料研究学会 1987 年秋美国波士顿短训班课程的基础上发展而成。希望它对这一领域的非专家们是一个有用的和最新的介绍,同时也为已经工作在这一领域的专家们提供一本有帮助的参考书。

本书第一章包括对场离子显微镜和原子探针的介绍以及与场电离、场蒸发相关的物理过程的描述。第二章是不同材料的样品制备所需要的特种工艺技术。第三章概述了从分析样品有趣的形貌得到的成像技巧,例如晶格缺陷、界面、第二相粒子、相转换结构和有序畴等。第四章简述了引伸发展的各种形式的原子探针的设计原理,并指出每一种仪器最适宜的研究课题的类型。

在原始的飞行时间原子探针中,每一个离子的飞行时间是从存储示波器的扫描径迹来测量的。在现代的仪器中,示波器已完全被高速的数字化计时系统所替代,数字化计时的发展还伴随着引进计算机控制系统。现行的仪器设备的细节将在第五章中介绍。

近年来,计算机功能的迅速提高,在原子探针可利用的计算机软件方面以及在可能的实验结果的统计分析的深度方面,已经取得了重要进展。在第六章中叙述了对于数据处理和分析有用的方法。第七章给出了最佳操作和保证结果的定量准确度所需要的程序。第八章细致地描写了对实验数据的解释。第六、七、八章论述了现在人们所从事的原子级化学研究的适用范围和复杂性。在一系列的附录资料中还提供了结晶学、成像模拟、界面特性、场蒸发性质和同位素丰度等相关的基本数据。

读者首先从第一、三、四、六、八章可以得到对本书一般的了

1107072

· 1 ·

解,然后,中间的几章可依任意的次序去读,这几章提供了具有一定深度的各方面课题的信息。希望本书传播我们已经感受到的某些有激励意义的东西,使人们更广泛地意识到原子探针技术能够揭示材料原子级微细化学的结构。

M. K. Miller G. D. W. Smith

1989 年 5 月

目 录

前言	(1)
----------	-----

第一章 基本原理

§ 1.1 引言	(1)
§ 1.2 场离子显微镜基本原理	(2)
§ 1.3 原子探针基本原理	(7)
§ 1.4 场电离和场吸附理论	(9)
1.4.1 场电离	(9)
1.4.2 场吸附	(12)
1.4.3 气体供给函数	(13)
1.4.4 全电离过程	(14)
§ 1.5 场蒸发和场解吸理论	(15)
1.5.1 成像势垒模型	(16)
1.5.2 电荷交换(或交叉)模型	(18)
1.5.3 原子或离子隧穿	(19)
1.5.4 高荷电态的后电离理论	(20)
1.5.5 合金的场蒸发	(20)
1.5.6 场腐蚀	(21)
1.5.7 惰性气体对场蒸发速率的影响	(22)
1.5.8 场蒸发速率对电场和温度的依赖性	(23)
§ 1.6 离子光学和一些有关问题	(26)
1.6.1 电场分布	(26)
1.6.2 离子轨迹	(28)

1.6.3 放大率	(30)
1.6.4 成像投影	(32)
1.6.5 成像分辨率	(33)
1.6.6 机械应力	(33)
1.6.7 FIM 的工作范围	(34)
参考文献	(35)

第二章 样品制备技术

§ 2.1 一般考虑因素	(41)
§ 2.2 基料制备	(42)
2.2.1 金属丝	(43)
2.2.2 金属胡须	(45)
2.2.3 片、带及表面层	(45)
2.2.4 连接安装	(47)
§ 2.3 电化学及化学抛光法	(48)
§ 2.4 微抛光及脉冲抛光	(52)
§ 2.5 离子研磨	(54)
2.5.1 一般离子研磨法	(54)
2.5.2 精密离子研磨	(56)
2.5.3 场离子显微镜中的原位重磨	(56)
§ 2.6 其它方法	(56)
2.6.1 用外延层制备样品	(56)
2.6.2 火焰抛光	(57)
2.6.3 机械法	(58)
§ 2.7 清洁和除气过程	(58)
§ 2.8 FIM 样品表面层的形成	(59)
§ 2.9 注入及辐照材料	(60)
§ 2.10 光学及电子显微镜检验	(61)
参考文献	(62)

第三章 场离子显微镜

§ 3.1 引言	(67)
§ 3.2 图像译释	(67)
3.2.1 纯元素	(67)
3.2.2 有序合金和化合物	(74)
3.2.3 无序固溶体	(77)
3.2.4 不同相的衬度	(80)
3.2.5 三维剖析	(86)
§ 3.3 晶格缺陷产生的衬度	(88)
3.3.1 点缺陷	(88)
3.3.2 位错和堆积缺陷	(89)
3.3.3 界面	(91)
3.3.4 空位和微孔	(94)
§ 3.4 人工形成物	(96)
§ 3.5 计算机模拟	(98)
3.5.1 薄壳模型和键模型	(99)
3.5.2 调制微结构特征尺寸的测量	(100)
参考文献	(101)

第四章 原子探针类型

§ 4.1 引言	(104)
§ 4.2 飞行时间原子探针	(104)
§ 4.3 能量补偿原子探针	(109)
§ 4.4 磁偏转扇形原子探针	(113)
§ 4.5 成像原子探针	(115)
4.5.1 场离子模式	(121)
4.5.2 质谱模式	(121)
4.5.3 场解吸模式	(122)
4.5.4 时间选通模式	(123)

4.5.5 斜坡模式	(124)
4.5.6 场离子层面图	(124)
§ 4.6 脉冲激光原子探针	(125)
§ 4.7 三维原子探针	(128)
§ 4.8 组合装置	(133)
参考文献	(134)

第五章 仪器

§ 5.1 引言	(136)
§ 5.2 真空系统	(138)
5.2.1 真空与真空泵系统	(138)
5.2.2 样品传递系统	(138)
5.2.3 成像气体	(138)
§ 5.3 样品架	(140)
§ 5.4 样品冷却系统	(141)
§ 5.5 高电压系统	(142)
5.5.1 高压脉冲源	(144)
5.5.2 50Ω 负载及其输出	(147)
§ 5.6 场离子成像系统	(149)
5.6.1 微通道板和荧光屏	(149)
5.6.2 探孔	(151)
5.6.3 像记录与处理	(151)
§ 5.7 静电透镜	(152)
5.7.1 Einzel 透镜	(152)
5.7.2 能量补偿(或称 Poschenrieder)透镜	(152)
§ 5.8 单原子检测器	(156)
5.8.1 微通道板检测器	(156)
5.8.2 通道电子倍增检测器	(158)
5.8.3 铜-铍栅检测器	(159)
§ 5.9 成像原子探针检测器	(159)

§ 5.10	前置放大-甄别器	(159)
§ 5.11	高速数字计时系统	(160)
§ 5.12	微机控制计时系统	(161)
§ 5.13	成像原子探针时间选通系统	(161)
§ 5.14	脉冲激光原子探针结构	(164)
	参考文献	(166)

第六章 原子探针分析方法及数据表示

§ 6.1	引言	(168)
§ 6.2	原子探针分析法	(168)
6.2.1	单原子识别	(168)
6.2.2	选区分析	(170)
6.2.3	随机区域分析	(171)
6.2.4	几何考虑	(171)
§ 6.3	空间分辨率	(173)
6.3.1	水平方向分辨率	(173)
6.3.2	纵深方向分辨率	(176)
§ 6.4	数据表示	(177)
6.4.1	逐个离子的质荷比显示	(178)
6.4.2	质谱	(178)
6.4.3	时谱	(179)
6.4.4	符号图	(180)
6.4.5	成分剖析	(181)
6.4.6	梯形图	(181)
6.4.7	累积剖析	(183)
§ 6.5	其它参数	(184)
6.5.1	离化率监测	(184)
6.5.2	蒸发率监测	(184)
	参考文献	(185)

第七章 影响仪器性能的因素

§ 7.1 引言	(186)
§ 7.2 电压与温度	(186)
7.2.1 原子的选择性蒸发与滞留	(186)
§ 7.3 电压脉冲条件	(191)
7.3.1 离子加速计算	(191)
7.3.2 电压脉冲最佳条件	(194)
§ 7.4 激光脉冲条件	(195)
7.4.1 激光加热 FIM 样品过程的计算	(195)
7.4.2 激光脉冲最佳条件	(196)
§ 7.5 离子积累	(198)
§ 7.6 蒸发速率	(198)
§ 7.7 脉冲重复频率	(199)
§ 7.8 氢化物、复合物及分子离子的形成	(199)
§ 7.9 成像气体的作用	(200)
§ 7.10 质谱仪的对中	(201)
§ 7.11 直线飞行时间原子探针质谱峰的解谱步骤	(202)
§ 7.12 质量校准	(202)
§ 7.13 元素含量最低检测极限	(205)
参考文献	(205)

第八章 原子探针数据处理

§ 8.1 引言	(208)
§ 8.2 成分确定	(209)
8.2.1 一般考虑	(209)
8.2.2 重叠同位素解谱	(210)
§ 8.3 成分剖析图	(211)
8.3.1 单元尺寸的选择	(212)
8.3.2 可变平均数平滑	(214)

§ 8.4 时间序列分析	(214)
8.4.1 频率分布	(215)
8.4.2 Johnson-Klotz Markov 链法	(216)
8.4.3 平均间隔法	(220)
8.4.4 统计联列表	(220)
8.4.5 互相关	(224)
8.4.6 功率谱	(224)
8.4.7 自相关	(226)
§ 8.5 不同统计法比较	(228)
§ 8.6 特殊分析方法	(230)
8.6.1 有序度的测定	(233)
8.6.2 位置占据率的测定	(234)
参考文献	(236)

附录

附录一 常见英文缩写	(238)
附录二 常用常数与变换	(239)
附录三 立体像投影与场离子像模拟	(240)
附录四 面间距与相对面距离	(250)
附录五 立方晶系面间角	(251)
附录六 立方晶系重叠位晶格(CSL)取向关系中 24 个角-轴对的一般形式	(253)
附录七 20℃时元素晶体结构与晶格常数	(261)
附录八 常见场蒸发离子荷电态	(262)
附录九 复合离子示例	(264)
附录十 由成像势垒模型预测元素低温蒸发场、 荷电态及实验结果	(265)
附录十一 由后电离模型预测元素在不同场强下 的荷电态	(268)
附录十二 环形棱柱电极上的电势	(272)

附录十三	二次/三次方与四次/五次方可变平 均数平滑系数	(275)
附录十四	χ^2 分布的上限临界值表	(276)
附录十五	同位素丰度表	(278)

第一章 基本原理

§ 1.1 引言

原子探针是场离子显微镜和单离子灵敏质谱仪的组合物。在场离子显微镜中,由场电离作用产生的正电荷气体离子被用来生成固体样品表面原子的图像。通过场蒸发,样品表面的原子层可以逐层被电离和剥落。这能将材料原子细节的三维结构成像,同时也提供了质谱分析的离子源。从同一区域产生的场电离和场蒸发的离子的径迹几乎是相同的,因此,样品的选区的化学分析能够实现。样品被固定在方向可调的装置上,成像荧光屏中心所开的小孔将场离子显微镜和质谱仪连为一体,正是这样的设计安排,才可能鉴别单个成像的原子。

场离子显微镜和原子探针技术几乎都是 E. Müller 教授个人的天才发明,他早期在德国工作,后来到美国宾夕法尼亚州立大学。这一历史性的创造发明在 Müller 和郑天佐^[1-4]等的专著、文章以及 Drechsler^[5]所写的传记评述中已描述过。场离子显微镜,特别是原子探针已经有了迅速的发展,最近几年,在冶金^[6-11]、半导体材料和表面科学^[11-15]等领域的应用已发表了一些评述文章。包括直到 1978 年^[16]和 1978—1987 年^[17]的研究资料文献目录已编辑出来,每年还出版国际场发射学术讨论会文集^[18-23]。

在这一章中,将介绍场离子显微镜和原子探针运行的基本现象,关于场电离和场蒸发的更深入的描述可以在另外的文献^[3,4,24-28]里找到。

§ 1.2 场离子显微镜基本原理

场离子显微镜的基本结构示于图 1.1 中,显微镜基本上是由一个真空容器构成的,真空容器的一端是典型尺寸为直径 75mm 的荧光屏。被研究材料的样品制成为针尖形状,其顶端曲率半径的典型数值为 50—100nm,并被固定在沿真空容器的轴线、离荧光屏大约 50mm 的位置。样品保持低温并装在电绝缘体上,以便样品上能加以正高压(3—30kV)。在显微镜的容器中充以低压的惰性气体(大约 10^{-3} Pa),通常是氦气或氖气。当样品上的电势增高

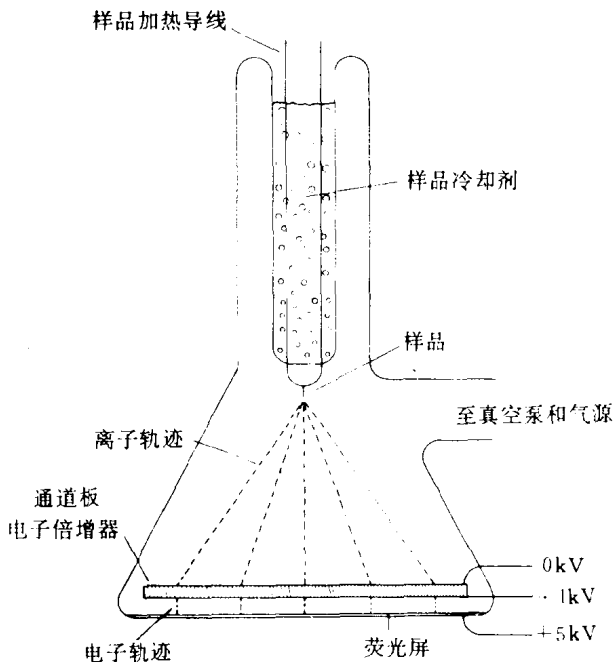


图 1.1 场离子显微镜示意图(G. K. L. Cranstoun 提供)