

# 合金的解剖

## ——场离子显微镜原子探针材料分析

沙 维

(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

场离子显微镜原子探针是进行材料原子尺度微观组织结构分析的极有力工具。应用该技术可研究非常广泛的冶金与半导体问题。本文概要地描述了场离子显微镜原子探针的组成、类型、特性和工作方式;并以马氏体时效钢与高温超导体研究为例,讨论了该种技术在材料科学中的应用。

日常应用的许多材料的性能取决于其原子尺度的化学组成,然而微观结构经常是非常细小的,难以采用常规方法来观察和鉴定。场离子显微镜原子探针可用于研究非常小体积内材料的原子组成<sup>[1]</sup>。它相当于一个原子尺度的“解剖手术刀”,用来解剖观察材料内部的组织变化情况。实验中,是将试样做成非常细的针尖,加以高电压,在尖端便产生一个极强的电场,有了这个电场,通过惰性气体的电离便可以观察试样表面的原子排列情况,同时还可以控制场蒸发(试样上的原子以离子形式蒸发出表面)。采用飞行时间质谱仪,可以测定场蒸发离子的质量。通过探测孔或位置灵敏探测器,可判别离子在试样表面上的位置。根据这些数据,就可以重构材料内部的原始成分变化情况。

### 一、场离子显微镜原子探针的发展历史

场离子显微镜原子探针的起源要追溯到1936年 E. W. Müller 发明场发射显微镜<sup>[2]</sup>。十几年之后, Müller 在试样上加正电压,又在真空系统中引进氢气,这样就发明了场离子显微镜<sup>[3]</sup>。不过,只是到了60年代初,场离子显微镜才被真正应用于研究冶金问题。由于仪器水平所限,那时的研究仅限于难熔金属。直到60年代末期,两个大飞跃——一个是概念上

的,一个是仪器上的——大大地扩展了场离子显微镜的应用范围。1967年, Müller 等第一次引入了原子探针的概念,这使化学鉴定场离子显微镜中所观察到的原子种类成为可能<sup>[4,5]</sup>;第二个发展是1968年通道板像增强器实现商业化,这样非难熔金属以至半导体都可以观察研究了。其后,原子探针的商业化使得这种技术得到了更广泛的应用。

### 二、原子探针的几种类型

原子探针自从发明以来已有好几种类型问世。近年来出现的许多飞行时间原子探针,都是在质谱仪中采用了一个能量补偿装置,其设计思想是 Poschenrieder 提出来的<sup>[6,7]</sup>,目的在于聚焦飞行离子,提高质量分辨率。图1为 Poschenrieder 能量补偿装置的构造示意图<sup>[8]</sup>。

1987年,英国牛津大学场离子显微镜原子探针实验室的研究人员将位置灵敏探测器安装到原子探针上,得到了可在三维空间重现材料内部结构的最新型原子探针——位置灵敏原子探针<sup>[9,10]</sup>。位置灵敏探测器装于对应原先成像原子探针通道板的位置,因而分析范围大大增加了,由原先的1—4nm增至40nm。将试样表面原子一层一层地通过场蒸发剥离,便可得到材料内三维元素分布。采用位置灵敏原子探针分析,有效数据量大大增加,可使薄膜材料或界

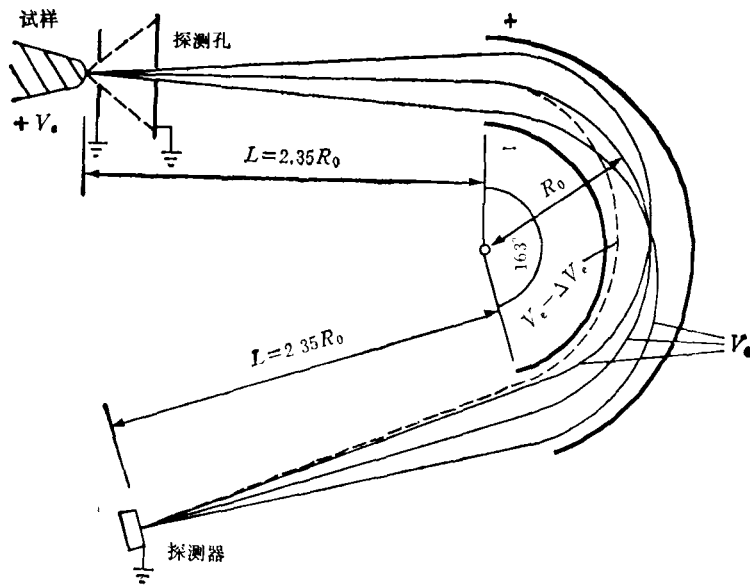


图1 163° 折射能量聚焦飞行时间原子探针示意图

[穿过一个较大光阑的单能量离子,经过折射器的中等分点(实线轨迹),等时地聚焦在探测器上;图中还显示了具有稍低初始能量离子的轨迹(虚线);离子由于得到更多的加速,也被等时地聚焦到探测器上]

面的化学分析更加准确,更适于研究偏析等问题。此外,位置灵敏原子探针要求在较低的电场下工作,减小了试样在高电场下断裂的可能性,这样便可在低至30K的试样温度下进行分析,使由于不同物相蒸发电场不同而导致的离子轨迹畸变减弱,甚至消失。

还有一种最新应用于原子探针研究的装置,叫做折射器(reflectron)能量补偿透镜,苏联、美国、英国和德国的科学家们,正在开始在他们的原子探针上装备这种具有聚焦离子作用但又比普通Poschenrieder能量补偿器便宜得多的装置<sup>[11]</sup>。预期折射器的能量补偿功能将近乎甚至超过目前使用的装置。可以将一级能量校正折射器透镜,直接放在直线飞行时间原子

探针探测器位置后面工作。初步实验表明,经折射器作用,飞行时间分辨率可由直线式原子探针的 $2t/\Delta t = 150$ 提高到700以上。图2是这种折射器透镜的原理图。

### 三、场离子显微镜原子探针在材料研究中的应用示例

本节以采用场离子显微镜原子探针研究马氏体时效钢和高温超导材料的微观组织结构为例,介绍这种尖端技术在材料科学中的应用。

#### 1. 马氏体时效钢

马氏体时效钢是一种超高强度钢,其强度是由析出金属间化合物产生的。这种钢经时效产生很细密、复杂的微观结构,很难用透射电镜、X射线或电子能量损失谱观察分析。至今人们对马氏体时效钢的时效析出过程及各合金元素的作用都不甚了解。只有采用高质量分辨率的能量补偿式原子探针,才能定量地确定它的微区化学成分。

实验研究中采用了两种马氏体时效钢:C-300(Fe-18.5% Ni-9.0% Co-4.8% Mo-0.6%

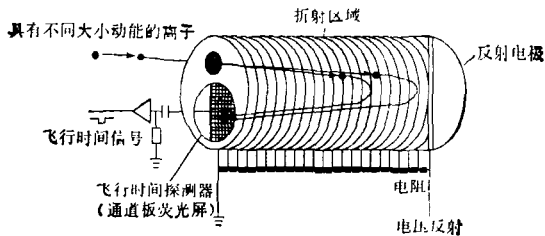


图2 折射器透镜原理示意图

Ti) 和 T-300(Fe-18.5% Ni-4.0% Mo-1.85% Ti) (wt%)<sup>[10,12]</sup>。根据场离子显微像中析出物与周围基体原子面间的连续性, 可以确定析出物与马氏体基体间有一定共格性。实验发现, 在时效试样中存在两种析出物—— $Fe_7Mo_6$  与  $Ni_3Ti$ 。在无 Co 的 T-300 中, 尽管基体的含 Mo 量比 C-300 中高一些, 可是高 Mo 的  $Fe_7Mo_6$  相却只在时效后期形成。同时 T-300 中  $Ni_3Ti$  析出物内的含 Mo 量也很低。这些说明了 Co 在马氏体时效钢中的作用, 在于降低 Mo 在马氏体中的固溶度, 从而得到更为细密的析出物, 提高了强度。图 3 为原子探针分析得到的 C-300 钢经 510°C 时效 4h 后的成分剖面图, 显示了两种析出物共存的状态。这对于揭示这类材料的时效反应过程有特殊的意义。实验还发现, C-300 马氏体时效钢的时效初期反应始于 Ti 偏析(图 4)。

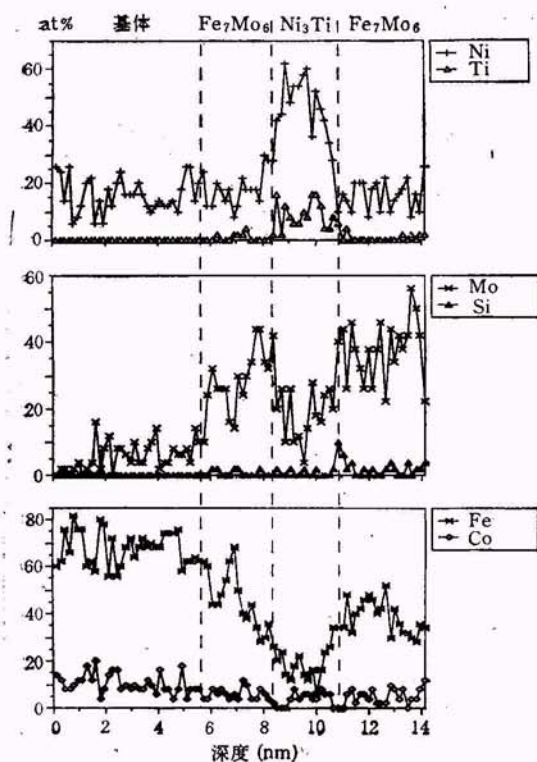


图 3 经 510°C 时效 4h 的 C-300 马氏体时效钢的一维成分剖面图(探测孔直径 3.5nm)

## 2. 高温超导陶瓷氧化物

制备超导样品, 需采用机械方法将块状材

物理

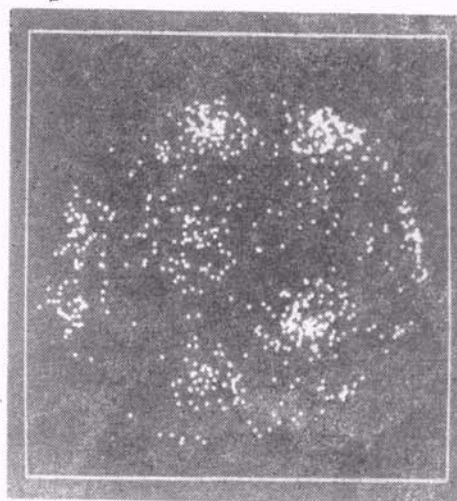


图 4 经 510°C 时效 460s 的 C-300 马氏体时效钢的位置灵敏原子探针像

(数据取自约 2nm 厚的金属层, 成像范围直径 25nm, 图中的每一点代表探测到的一个 Ti 原子)

料砸碎, 精心挑选尖锐的小碎片将其胶合到金属针尖上。Melmed 有趣地称这种方法为 Moss 方法 (method of sharp-pointed shards)<sup>[13]</sup>。Melmed 等研究了  $GaBa_2Cu_3O_{7-x}$  氧化物超导体, 在场离子像中发现了非常明显的层状结构<sup>[14]</sup>。Melmed 认为, 超导体的成像结果与成像条件(特别是成像气体)很有关系。某些成像气体可能只对一、两种元素成像, 而另外一些成像气体可能对所有元素成像。由于超导体至少含有四种很不相同的元素, 结构又比一般金属合金复杂得多, 所以换用不同气体, 成像结果有可能大不相同。例如,  $LaBa_2Cu_3O_{7-x}$  化合物的场离子显微像中存在低指数晶体学面所特有的环状结构<sup>[15]</sup>。但是, 这些像都只是在特种成像条件下的场离子显微像, 不能由此认为某些超导体必然有层状结构像, 另外一些超导体必然有环状结构像。由于采用场离子显微镜观察材料表面面积有限, 一次实验中可能只观察到了一个晶体学取向的原子排列, 所以根据场离子显微像所示的层状或环状结构, 还不能直接确定超导体的晶体结构。当然, 采用场离子显微技术可以直接清楚地观察超导体中原子排列, 这是无可置疑的。

(下转第 432 页)