

## 原子探针的发展及其对金属内界面的研究\*

朱逢吾 职任涛 张 媛

(北京科技大学材料物理系 北京 100083)

**摘 要** 简要介绍了原子探针,特别是三维原子探针(3DAP)的最新发展及其特点.3DAP在探测到单个原子位置的同时能鉴别其种类,因而几乎能以原子分辨力显示出材料中大部分原子在实空间中的三维分布.文章举例说明了常规AP和3DAP在研究金属内界面中的应用.

**关键词** 三维原子探针,金属内界面,原子分辨力

### DEVELOPMENT OF THE ATOM PROBE AND ITS APPLICATION TO INTERFACE STUDIES OF METALLIC MATERIALS

Zhu Fengwu Zhi Rentao Zhang Yuan

(Department of Materials Physics, University of Science and Technology of Beijing, Beijing 100083)

**Abstract** Recent progress in the development of atom probes, especially the three dimensional atom probe (3DAP) and their applications to interface studies of metallic materials is briefly reviewed. By employing a 3DAP it is possible to determine the position of a single atom and at the same time to identify its species. Thus 3DAP can map out elemental distribution in real space with almost atomic resolution. Unique features of the atom probe (AP) are demonstrated by describing recent applications of conventional atom probes and the 3DAP to interface chemical analysis of metallic materials.

**Key words** 3DAP, interface of metallic materials, atomic resolution

#### 1 原子探针的最新发展

Muller 等人在 1968 年建立了第一台原子探针(Atom Probe,简称 AP)<sup>[1]</sup>,至今已有 30 年历史.AP 可以鉴别试样表面单个原子的种类,因此人们最初用原子探针-场离子显微镜(APFIM)研究有关表面的一些基本问题,例如:表面原子排列、表面吸附和表面扩散等,取得了不少有意义的结果<sup>[2]</sup>.目前,APFIM 在这方面的研究仍很活跃.

金属物理学家发现,可用 APFIM 解决金

属材料研究中的不少关键问题.80 年代初,世界上有几个研究组开始应用 APFIM 在原子和纳米尺度研究合金的微结构,取得不少用其他方法难以得到的丰硕成果,涉及的主要内容有:晶体缺陷;相变初期动力学,包括形核长大型相变和失稳分解;微量元素在晶界和相界的偏聚以及相变过程中相界面附近元素的分布等,较详细的介绍和更多的文献资料可参阅文献[3].

与此同时,人们也在不断提高 AP 的性能和扩大它的功能.1973 年, Panitz 等设计制造了

\* 国家自然科学基金资助项目

1998-12-21 收到

成像原子探针 (IAP), 可以得到试样表面各种元素的面分布. 1974 年, Muller 提出在常规 AP 中附加一个能量补偿透镜, 把质量分辨力  $\Delta m/m$  由常规 AP 的约 100 提高到 1000 以上, 发展了能量补偿 AP (ECAP). 1980 年, Kellog 等设计了脉冲激光 AP (PLAP), 利用脉冲激光蒸发试样来研究低导电率的半导体材料. 但最具重要意义的是三维 AP (3DAP) 的发展.

## 2 常规 AP 和 3DAP

常规 AP 能逐个地鉴别单个原子的种类, 但只能获得原子在一个方向 (深度方向) 的位置信息, 失去了其他两个方向的位置信息. 1988 年, Cerezo 等人应用位置灵敏探测器, 能以很高的精度同时测定单个原子的种类和位置<sup>[4]</sup>, 是第一台可称为 3DAP 的设备. 这种仪器的缺点是某一瞬间只能记录一个事件, 因此场蒸发速率必须很低, 以确保每个电脉冲最多只产生一个离子. 1993 年, Blavette 等人设计了平行多极探测系统, 可同时探测多个离子, 探测效率大大提高

图 1 (a) 和 (b) 分别为常规 AP 和 Blavette 等设计的 3DAP 原理示意图. 高压电脉冲使试样表面的原子蒸发变为离子. 对带有离子反射型能量补偿装置的 (一维) AP [图 1 (a)], 离子穿过荧光屏的探测小孔经过能量补偿后改变飞行方向到达探测器. 仪器测定离子从试样到探测器的飞行时间, 计算其质/荷比, 从而推断其种类. 但常规 AP 只能确定探测到的离子是从试样最表层蒸发而来, 无法确定该离子原来在表面层上的位置. 当第一层蒸发完后, 记录第二层 (现为第一层) 蒸发出来的离子. 因此常规 AP 只能确定离子沿深度方向的  $z$  坐标, 精确到一个原子面间距, 但失去了离子在表面层位置 ( $x, y$  坐标) 的信息. 由于离子的飞行时间较长, 故常规 AP 的质量分辨力较高.

Blavette 等设计的 3DAP<sup>[5]</sup> 把探测器移到紧靠荧光屏后, 并将其分为  $10 \times 10 = 100$  个平行的互相独立的小探测器 [图 1 (b)], 每个小探

测器均可独立测定到达离子的飞行时间. 仪器的放大倍数由针尖和荧光屏间的距离决定. 调整放大倍数, 使得试样表面相邻原子蒸发出来到达探测器时, 正好落在相邻的两个小探测器上. 逐原子层蒸发试样, 3DAP 可记录下试样中约  $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$  小体积中多数原子的空间位置和种类, 并将这些约数百万至上千万个数据储存在计算机中, 通过画图工作站可画出实空间中元素分布的三维图像, 人们可以根据需要从中取出有关的信息.

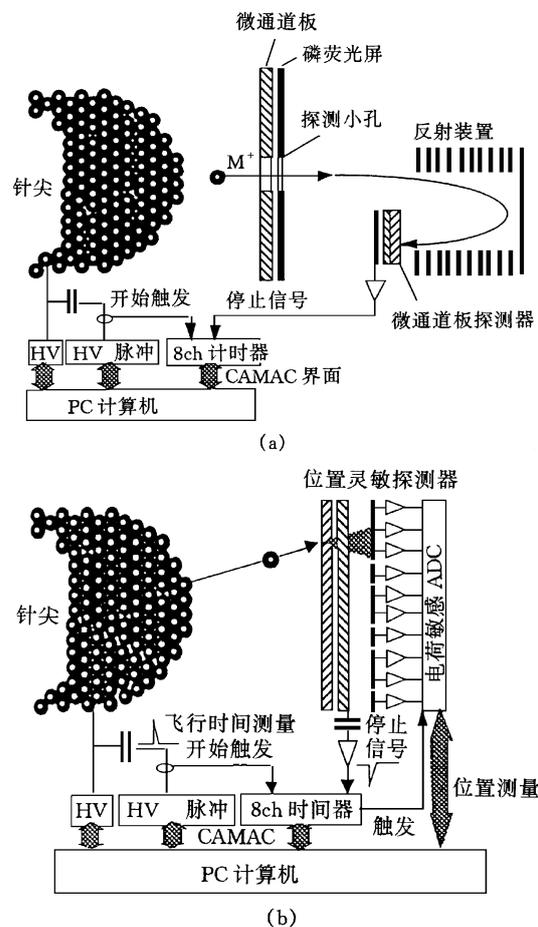


图 1 原子探针原理示意图  
(a) 带有离子反射型能量补偿装置的常规 AP  
(b) 应用位置灵敏探测器的 3DAP

由于飞行距离较短且未采用能量补偿装置, Blavette 等设计的 3DAP 的质量分辨力较低, 难以分辨质/荷比相近的元素. Cerezo 等<sup>[6]</sup> 采用宽接受角的反射型能量补偿装置, 提高了 3DAP 的

质量分辨力,制造出能量补偿位置灵敏探针 (ECPoSAP)的原型.如果能把探测器的效率提高到 100%(目前不到 60%),从原则上讲,有可能把到达探测器的每个原子的位置和种类记录下来,并由计算机重构出原子排列的三维图像.不过应当指出,由于原子在点阵上的热振动以及晶体缺陷的存在,离子飞行轨道会产生一定偏差.理论分析表明,这种偏差不大于 0.2nm,这也是 3DAP 的横向空间分辨力.

3DAP 是目前唯一的能在原子分辨力的基础上把显微镜和探针结合在一起的仪器.由于价格昂贵,目前世界上只有少数实验室拥有 3DAP,不过随着仪器稳定性的提高和价格的下降,将有更多的实验室购置 3DAP,其应用范围将越来越广泛.

### 3 AP 在研究金属内界面中的应用

金属和合金的内界面主要包括晶界、相界、层错和反向畴界等,常被称为面缺陷.它们在晶体中占的比例虽然很少,但对合金的许多性能和合金中发生的许多过程(如扩散和相变等)都有很大影响.数十年来,人们对内界面的研究也逐渐从微米层次深入到纳米和原子水平.

对合金的内界面,人们最感兴趣的是界面结构和界面化学以及它们对合金各种性能的影响.目前在纳米和原子水平上研究内界面的主要方法分两大类,这两类方法的研究结果互相补充.一类方法得到的有关界面原子尺度上的信息(如界面粗糙度和界面成分等),是试样上照射粒子束(光子、电子、离子束等)束斑直径范围内的平均值,例如 X 射线衍射法(及其派生出来的方法)、俄歇电子能谱法和 X 射线光电子能谱法等;另一类方法得到的界面信息则是界面附近或单个原子的像和成分,目前主要有扫描隧道显微镜(STM)以及在此基础上发展起来的其他显微镜(如原子力显微镜等)、高分辨电子显微镜(HREM)和 AP-FIM.STM 等目前只能研究界面在表面的露头,它们与内部界面在结构和成分上有何差别,还是有待解决

的问题.此外 STM 目前还无法分辨原子的种类.HREM 的分辨力高,观察视场较大,是研究界面局部结构的最佳方法.AP-FIM 可逐层剥离试样,在原子水平上获得界面附近元素浓度分布,是目前研究界面化学最精确的手段.在研究晶界偏聚和相变过程中界面成分变化方面已取得不少成果.其缺点是制备试样比较困难.

#### 3.1 常规 AP 的应用举例

AP 具有极佳的横向和深度方向分辨率,分别为 1nm 和 0.2nm.并能鉴别任何种类的原子.进行 AP 分析时,原子逐个从试样表面蒸发出来.通常蒸发一个原子面可收集到穿过探测小孔的 50—100 个原子.把这些原子作为一个数据组,即可得到原子面上各组元的面浓度.逐层蒸发试样,可得到沿深度方向的成分分布,其位置精确度为一个晶面间距.如探测小柱体穿过界面时,可获得界面附近的元素分布.

FeZrB 是 90 年代研制出来的软磁材料<sup>[7]</sup>.该材料经熔融快速凝固成非晶后,在 650℃退火 60min,即可获得最佳软磁性能.透射电镜(TEM)和穆斯堡尔谱仪等方法的研究结果表明,此时材料的微结构为纳米尺寸的  $\alpha$ -Fe 晶体和非晶的混合物.但这些方法无法得到纳米晶区和非晶区中合金元素的分布,因而无法把握合金元素(如硼)和第四添加组元的作用及其对软磁性能的影响,而 AP 可弥补其不足.

图 2 为 AP 对非晶 FeZrB 经 450℃退火 60min 后的实验结果<sup>[8]</sup>.横坐标表示试样的探测深度,纵坐标表示某一组元的浓度,两条垂直虚线之间是  $\alpha$ -Fe 相,其余均为非晶相.从图 2 可清晰地看到,Zr 原子几乎完全被排出  $\alpha$ -Fe,而 B 元素仍过饱和地溶解在  $\alpha$ -Fe 相中,各元素局域浓度的定量值见图 3.图 3 为对应于图 2 的累积成分剖面图,横坐标表示探测到的总原子数,纵坐标为探测到某一种组元的原子数.因此该曲线在各处的斜率即为试样中该处的局域浓度.从图 3 可明确看到,在  $\alpha$ -Fe 与非晶相的界面处,Zr 的局域浓度明显高于非晶相中的浓度,说明 Zr 原子在生长中的  $\alpha$ -Fe 相前沿富集.这表明,大溶质原子的长程扩散有效地控制

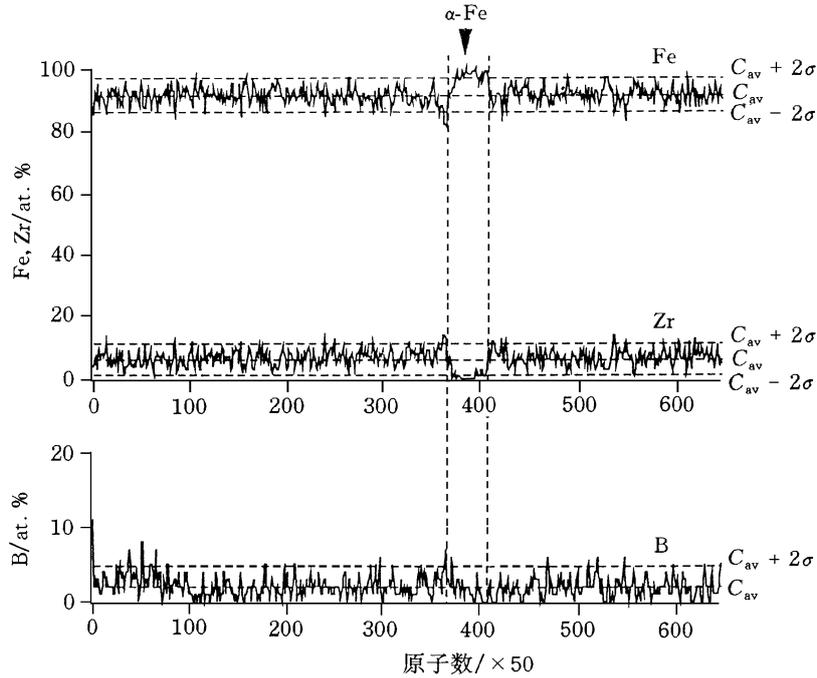


图2 Fe<sub>90</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>3</sub> 在 450 °C 退火 60 min 后的 Fe, Zr 和 B 的浓度随深度的分布图  
(图中  $C_{av}$  为平均浓度,  $\sigma$  为标准偏差)

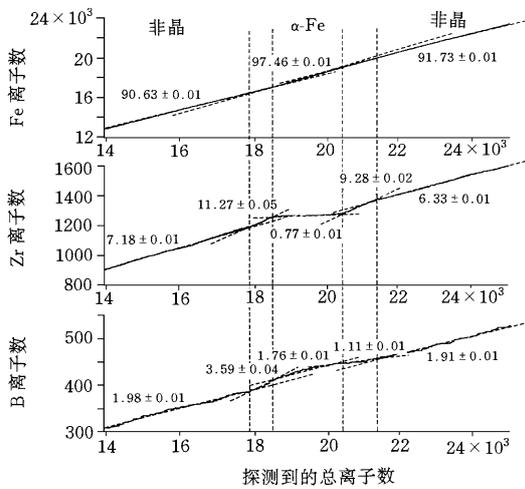


图3 对应于图2的 AP 累积成分剖面图  
(曲线的斜率即为样品中该组元的局域浓度。  
 $\alpha$ -Fe/非晶相界面处 Zr 浓度较高)

着  $\alpha$ -Fe 相的长大, 这是 FeZrB 中形成纳米晶的重要原因之一。

对添加 Cu 的 Fe - 7Zr - 3B - 1Cu 合金, AP 研究结果发现, Cu 原子在  $\alpha$ -Fe 结晶以前形成富 Cu 的原子团簇 (cluster)<sup>[9]</sup>. 在形核生长阶

段,  $\alpha$ -Fe 相紧靠着富 Cu 原子团簇 (图 4), 这表明 Cu 的作用在于增加了  $\alpha$ -Fe 相的形核密度, 细化了  $\alpha$ -Fe 相的晶粒尺寸, 从而提高了软磁性能。

Berkowitz 等<sup>[10]</sup> 在 Cu - Co 颗粒膜中, Wecker 等<sup>[11]</sup> 在 Cu - Co 快凝固薄带中观察

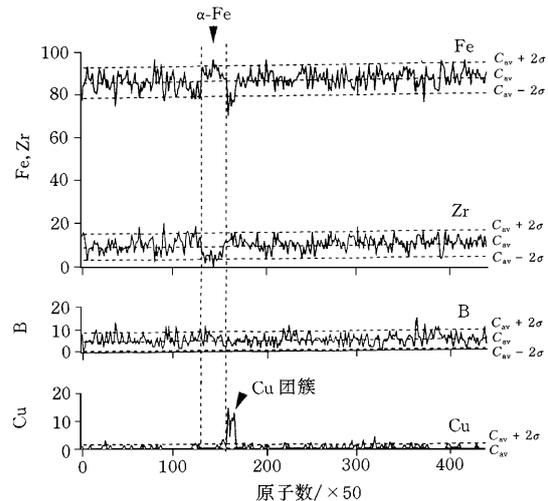


图4 Fe - 7Zr - 3B - 1Cu 经 450 °C 退火 60 min 后, Fe, Zr, B 和 Cu 的浓度随深度的分布 ( $C_{av}$  为平均浓度,  $\sigma$  为标准偏差)

到巨磁电阻(GMR)效应.在这些材料中,富Co的磁性颗粒弥散分布是非磁性的基体中.其磁电阻主要来自传导电子在磁性相/非磁性相界面的自旋相关散射.为定量研究其GMR效应,要求在实验上测定富Co相的形状、尺寸和分布.由于Co和Cu的原子散射因子十分接近,当GMR效应最大时,析出的Co粒子很小,直径不到2nm,它们与基体的失配度又很小,难以用TEM直接观察到.而有些方法(例如小角X射线散射法)所得到的仅是束斑照射区内Co粒子的平均尺寸,无法得到其形状和分布的信息.FIM的成像原理和TEM完全不同.当Co粒子直径为1nm时,FIM像上就可以清晰地看到其衬度,利用AP确定亮斑为富Co相.利用场蒸发技术测定了合金在450℃退火不同时间后球状富Co粒子的尺寸和分布.另一方面基于Zhang-Levy的理论模型,利用实验得到的粒子尺寸分布计算合金的磁电阻比率与粒子尺寸的关系,计算结果和实验测定的磁电阻比率与粒子尺寸的关系符合得很好<sup>[12]</sup>.

### 3.2 3DAP应用举例

Yoshizawa等<sup>[13]</sup>在1988年首次成功地研制出具有极佳导磁率的Fe-Si-B-Nb-Cu纳米晶软磁材料.对Fe-13.5Si-9B-3Nb-1Cu合金,快速凝固成非晶后,再经过550℃、60min热处理,可获得最佳软磁性能.由于加入1%的Cu,明显细化了初晶 $\alpha$ -Fe的晶粒,其平均尺寸约为十几个纳米.关于Cu的作用一直是个谜.1992年,Hono等人<sup>[14]</sup>的APFIM的研究结果表明,Cu形成原子团簇,增加了初晶 $\alpha$ -Fe的非均匀形核中心.

图5为Fe-13.5Si-9B-3Nb-1Cu经550℃、10min退火后,在富Cu区附近3DAP得到的各种元素分布图.图中每个圆点代表一个原子.中间垂直平面的右边为初晶 $\alpha$ -Fe,含较多的Si,少量的B和Nb.左侧为非晶相,含较多的B,Nb,Si和极少量的Cu.从Cu的分布图可看出 $\alpha$ -Fe紧靠着富Cu区.对同样材料经450℃、10min退火后的TEM和AP研究表明,此时已有富Cu的团簇存在,但尚无 $\alpha$ -Fe形

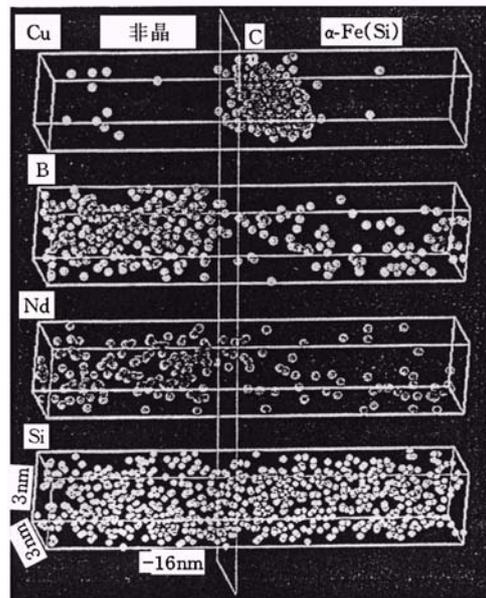


图5 Fe-13.5Si-9B-3Nb-1Cu经550℃、10min退火后,在富铜区附近的3DAP元素分布图(长方体尺寸为 $3 \times 3 \times 16 \text{ nm}^3$ )

成.由此可见,先析出的富Cu区为 $\alpha$ -Fe提供了形核位置,因而进一步细化了 $\alpha$ -Fe的晶粒.

快速凝固的非晶Fe-4.5Nd-18.5B合金晶化时,形成由 $\text{Fe}_3\text{B}$ 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶构成的微结构.前者为具有较高饱和磁化强度的软磁相,后者为具有很高磁晶各向异性的硬磁相,两者以纳米尺度(晶粒尺度小于20nm)混合,可得到高矫顽力和高剩磁的永磁材料.Kanekiyo等报道<sup>[15]</sup>,在Fe-Nd-B基合金中同时添加Co和Ga,可以明显改善其最大磁能积 $(\text{BH})_{\text{max}}$ .加Co和Ga后,材料的晶粒比相应三元系的要小,但晶粒变小的原因却不清楚.

图6为3DAP测得的该材料中各元素的分布图.图6(a)是立方体中的小长方体为所取的浓度分析小柱体.取此小柱体的长度方向正好垂直于 $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 界面,从而可探测到跨越界面时元素的分布.如果应用常规AP,分析柱体很难正好垂直于界面.图6(b)-(e)为选区小长方体中各元素的分布图.从Nd原子的数目密度可清楚看出 $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 界面位置.Co和Ga更多地分布在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相中.图6(f)为界面附近各元素分布的定量结果.Co

物理

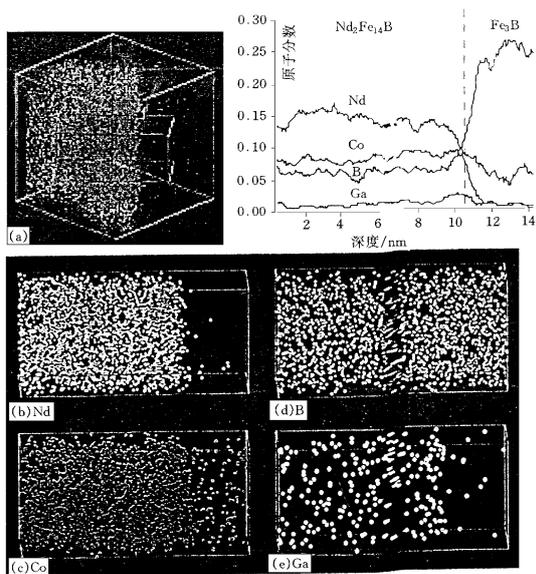


图6 快速凝固 Fe - Nd - B 非晶在 700 °C 退火 10 min 后的 3DAP 元素分布图

(a) Nd 原子的三维分布, 可以看到  $Nd_2Fe_{14}B/Fe_3B$  界面, 分析小长方体垂直界面; (b) - (e) 分别为 Nd, Co, B 和 Ga 的元素分布图; 右上图为穿过界面的各元素浓度分布

和 Ga 还富集在相界面。

对于这种合金,  $Fe_3B$  微晶首先从非晶母相析出, 在  $Fe_3B$  晶粒形核和长大期间, Co 和 Ga 从  $Fe_3B$  初晶相排出到剩余的非晶相中。由于它们在非晶相中的扩散系数较小, Co 和 Ga 富集在  $Fe_3B/$  非晶相界面。可见 Co 和 Ga 的长程扩散控制了界面移动。最后非晶相转变为包围  $Fe_3B$  的  $Nd_2Fe_{14}B$  硬磁相。

(上接第 640 页)

在样品经场冷过程温度降至 0.4 K 之后, 进一步的等温场扫描实验表明: 单纯的场冷过程只能使样品进入亚稳态, 并且只有亚稳态才可能表现出 PME。事实上, 如果撤除对样品空间的电磁屏蔽, 上述亚稳态 ( $M$  较高) 在外部噪声的扰动下最终将弛豫至它所相应的稳态 ( $M$  较低)。稳态只可能表现出正常迈斯纳效应。亚稳态与表面超导电性有关: 当温度降低时, Al 盘中本来均匀分布的磁通量子点阵收缩到样品的中心区, 形成

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Muller E A, Panitz J A, McLane S B. Rev. Sci. Instrum., 1968, 39:83-90
- [ 2 ] Ehrlich G. Surf. Sci., 1991, 246:1-12
- [ 3 ] 朱逢吾. 原子探针 - 场离子显微镜. 见: 马如璋, 徐祖雄. 材料物理现代研究方法. 北京: 冶金工业出版社, 1997. 95-136
- [ 4 ] Cerezo A, Godfrey T J, Smith G D W. Rev. Sci. Instrum., 1988, 59:862-866
- [ 5 ] Blavette D, Deconihout B, Bostel A *et al.* Rev. Sci. Instrum., 1993, 64:2911-2919
- [ 6 ] Miller M K, Cerezo A, Hetherington M G *et al.* Atom Probe Field Ion Microscopy, Oxford: Clarendon Press, 1996
- [ 7 ] Suzuki K, Kataoka N, Inoue A *et al.* Mater. Trans. JIM, 1990, 31:743-746
- [ 8 ] Zhang Y, Hono K, Inoue A *et al.* Acta Mater., 1996, 44:1497-1510
- [ 9 ] Zhang Y, Zhu F, Hono K *et al.* Science in China E, 1998, 41:535-542
- [ 10 ] Berkowitz A E, Mitchell J R, Carey M J *et al.* Phys. Rev. Lett., 1992, 68:3745-3748
- [ 11 ] Wecker J, Helmolt R, Schultz L. Appl. Phys. Lett., 1993, 62:1985-1987
- [ 12 ] Wang W, Zhu F, Lai W *et al.* Appl. Phys. Lett., 1998, 72:1118-1120
- [ 13 ] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K *et al.* J. Appl. Phys., 1988, 64:6044-6046
- [ 14 ] Hono K, Hiraga K, Wang Q *et al.* Acta Mater., 1992, 40:2137-2147
- [ 15 ] Kanekiyo H, Uehara M, Hiroswa S. IEEE Trans. Magn., 1993, 29:2863-2865

一个巨涡旋, 以至于允许超量的磁通穿越圆盘周围的表面进入样品, 从而导致 PME。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Geim A K *et al.* Nature, 1998, 396:144-146
- [ 2 ] Sigrist M. Nature, 1998, 396:110-111

(中国科学院低温技术实验中心 戴闻)