

场离子显微镜和飞行时间原子探针及其在定量研究固体表面原子微观过程中的应用(一)

汪世才* T. T. Tsong**

〔摘要〕具有原子分辨率和单原子鉴别本领的场离子显微镜(FIM)和飞行时间原子探针(TOF原子探针),已广泛用于研究固体表面单原子的行为和特性以及鉴别表面层的绝对化学成份。能用这两种仪器进行研究的材料,包括从Be到U的绝大多数金属以及一些半导体和离子化合物。固体表面吸附原子的表面扩散参量、吸附原子之间或吸附原子和基底杂质原子之间的相互作用能、表面诱导偶极矩和单原子极化率等都可以在FIM定量研究中得到。而TOF原子探针则可以相当准确地鉴别表面层的绝对化学成份。综合应用二者对金属硅化物形成的研究已取得初步成果。最近发展起来的激光脉冲原子探针,使表面吸附气体原子和表面原子的相互作用以及吸附和解吸等现象的研究获得较大进展。本文简要介绍FIM和TOF原子探针的原理和结构以及定量单原子实验的技术和原则。

一、概 述

过去十几年间,研究固体表面的技术迅速发展。采用场发射体作为电子源以及电子透镜的改进,大大提高了各种类型电子显微镜的分辨率,在电子显微镜中看到单个原子已成为现实。但是,即使在特定的良好物理条件下,用电子显微镜进行单原子的定量研究,目前还难以实现。由E. W. Müller在五十年代初发明的FIM,至今仍然是研究单原子微观过程的最简单和最有效的工具^[1, 2]。1967年, Müller把FIM和TOF质谱计结合起来,创建了TOF原子探针,大大扩展了FIM的应用范围,可以直接观测表面原子的动态,也能确认表面层的绝对化学成份。FIM和TOF原子探针的优点,不仅在于它的原子分辨率和单原子灵敏度,而且在于场蒸发可以提供原子清洁完整的表面,这是进行表面研究十分重要的先决条件。

不少人误认为FIM和TOF原子探针只适用于对耐熔金属的研究,事实上,三十年来,许多学者已用FIM和TOF原子探针等一系列金属材料,如Be、Al、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt、Au和U等及其合金进行了大量的初步研究。一些非金属材料,如半导体硅和离子化合物LaB₆的场离子象(FI象)也已得到^[3]。甚至对淀积在金属表面上的Si原子的扩散和对吸附超结构形成的定量研究也获得成功^[4]。最近, Nishikawa和我们各自应用FIM和TOF原子探针对W、Ni和Pt表面上硅化物

1983年4月12日收

* 陕西师范大学物理系访问学者

** 郑天佐教授, 美国宾夕法尼亚州立大学物理系场发射实验室主任

的形成作了初步研究^[5, 6]。新近发展起来的激光脉冲原子探针, 开辟了详细研究气体表面原子相互作用、吸附和解吸现象以及一系列简单化学反应的新领域^[7]。用FIM和TOF原子探针研究有机分子, 目前虽还处在探索阶段^[8], 但也有可能发展成一个新的应用领域。

二、场离子成象原理和FIM分辨率

在FIM和TOF原子探针中, 样品用电化学腐蚀法做成针尖状, 从原子角度看, 其表面是十分粗糙的。但是, 在FIM中, 在若干V/Å的电场作用下, 样品表面粗糙部位的原子容易被场蒸发, 因而随着电压逐渐升高, 表面逐渐光滑, 形成半球形场发射体。这种靠场蒸发自行光滑的过程同时也是表面自行清洁的过程。不仅如此, 这种场蒸发还能逐层剥离表面层, 从而暴露样品的体结构。

在压强为 $10^{-5}-10^{-4}$ 托的成象气体中(常为惰性气体He、Ne、Ar等, 这里以He为例), 由于电场诱导引起的样品表面原子和He原子的极化相互作用, 一些He原子被样品表面处于较突出部位的原子(如纽结位置的原子和高指数面的表面原子)所吸附。在样品表面周围跳动的别的He原子到达已吸附于样品表面的He原子的场离子化盘时, 就有被电离的可能(图1)。这些He原子一旦被电离, 立刻被电场加速到微通道板倍增放大, 在荧光屏上形成表面原子图象, 即FI象。图2是Ir的FI象, He为成象气体, 样品温度21K。

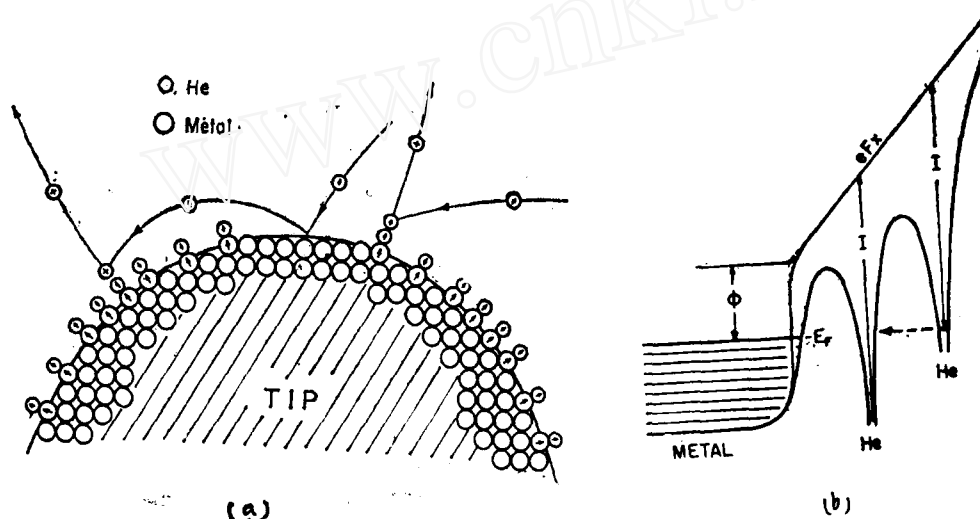


图1 场离子成象原理

对任何类型显微镜, 分辨率是最重要的参数之一。场离子显微镜具有的原子分辨率, 是指它具有分辨和确认表面单个原子的能力。以 δ 表示FIM的分辨率, 则^[1]

$$\delta \approx \delta_0 + \left\{ 4 \left(\frac{\beta^2 r_t h^2}{2keMF_0} \right)^{1/2} + 16 \left(\frac{\beta^2 r_t kT}{keF_0} \right) \right\}^{1/2} \quad (2.1)$$

δ_0 为表面原子场离子化盘大小, 一般假设约等于成象气体分子直径; r_t 为样品尖端的曲率半径; β 为象压缩因子, 取1.5; k 是联系电场 F_0 和所加电压的几何因子($F_0 = V/k r_t$); T 为样品温度; M 为成象气体分子量。按公式(2.1)计算, 以He为成象气体, 在不同条件下的

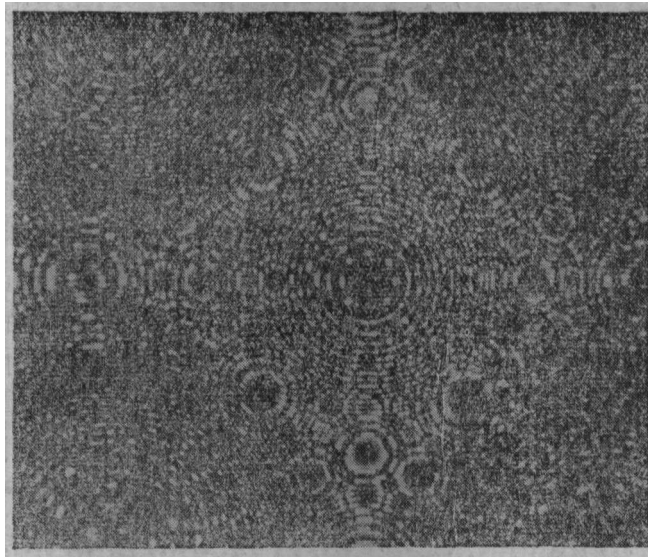


图2 Ir样品FIM象(成象气体He, 温度21K)

FIM分辨率曲线见图3。显见, FIM分辨率很大程度取决于 T 和 r_t , 但也与成象气体的种类有关。由图可见, 在一般工作条件下(He为成象气体, $r_t < 300 \text{ \AA}$, 液氮冷却), FIM分辨率约为 $3 \text{ \AA}$, 足以分辨固体表面的原子。

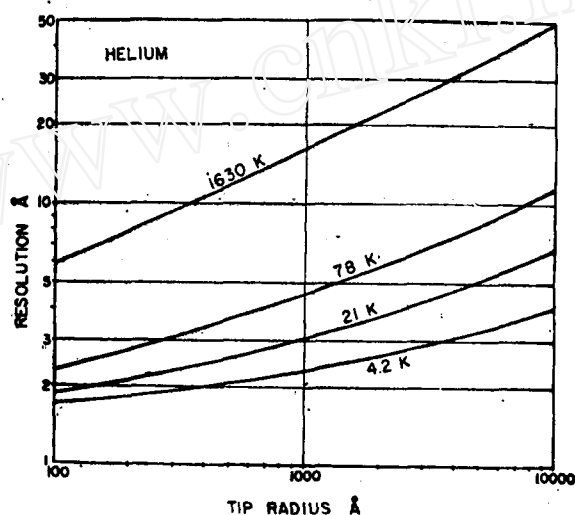


图3 FIM图象分辨与样品尖端曲率半径和温度的关系

三、FIM和TOF原子探针的结构和原理

1. FIM的结构和实验条件

FIM的结构很简单, 图4示其原理。针状样品通常点焊在直径约 0.13 mm 的U形铂引线中部, 并带两根直径约 0.03 mm 的铂温度测量引线。这些引线分别紧固在兰宝石上的四个小孔内的细镍管中, 通过引线与四接线柱相联。用三个螺钉把兰宝石顶紧在冷却筒底部以保证样品和冷却筒良好的热接触。用于增强图象的微通道板位于距样品尖端约 10 cm 处。如果样品处在正电压, 锥形负电极可以不用。但为了便于准确控制样品温度, 要求样品电位为零,

而微通道板处于负电位，这时要用锥形负电极以避免用过高的电压去建立成像电场。淀积源（细金属螺环或薄硅片等）安放在靠近样品顶端的锥形负电极窗口处并能通电加热，其热蒸发原子可以直接淀积在样品表面上。

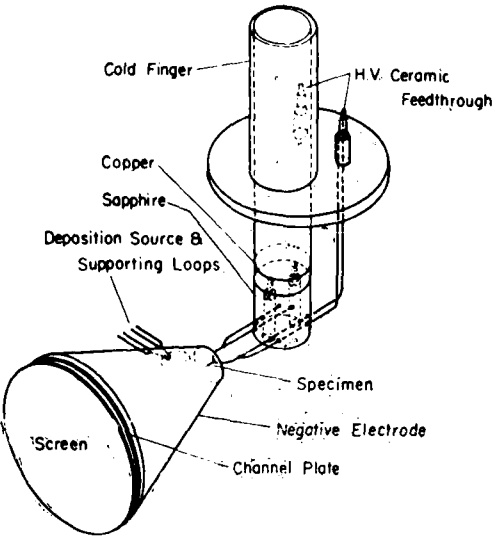


图4 FIM原理图

象增强器和样品所需直流高压分别由两套高压电源提供。样品通过兰宝石和冷却筒保持良好热接触，样品在成像过程中始终保持78 K左右（液氮冷却）。用一个高稳定直流电源加热铂引线以控制样品温度。样品温度的测量误差约为 $\pm 0.5\text{K}$ ，实验前必须对样品仔细进行温度校正。

为一般场离子成像，FIM要求本底真空为 10^{-8} — 10^{-9} 托。成像气体由针阀导入，压强一般为 10^{-4} — 10^{-5} 托。对于单原子扩散实验，要求本底真空高于 10^{-11} 托的超高真空条件，为此需对系统内各部件，如钛升华泵、淀积源、真空离子规和微通道板等反复进行除气，光谱纯成像气体还要超纯净化^[1]。

2. 高压脉冲TOF原子探针

各种类型高压脉冲TOF原子探针的结构原理大体相同。作者实验室用的高分辨能量聚焦TOF原子探针见图5(a)、(b)。

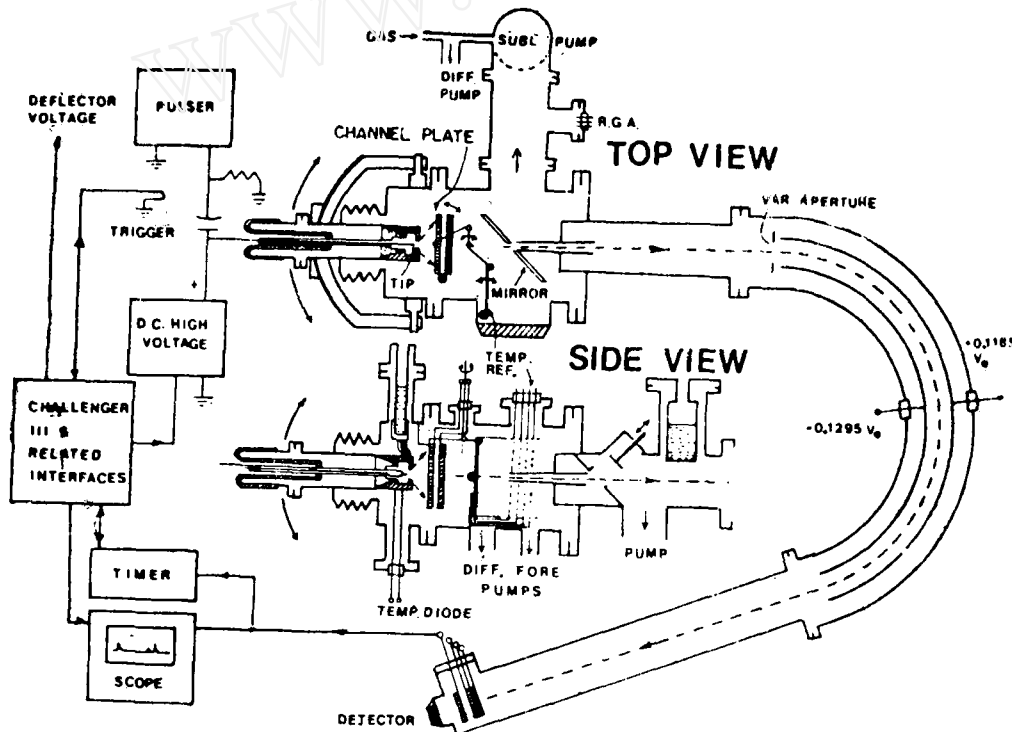


图5(a) 能量聚焦TOF原子探针原理图

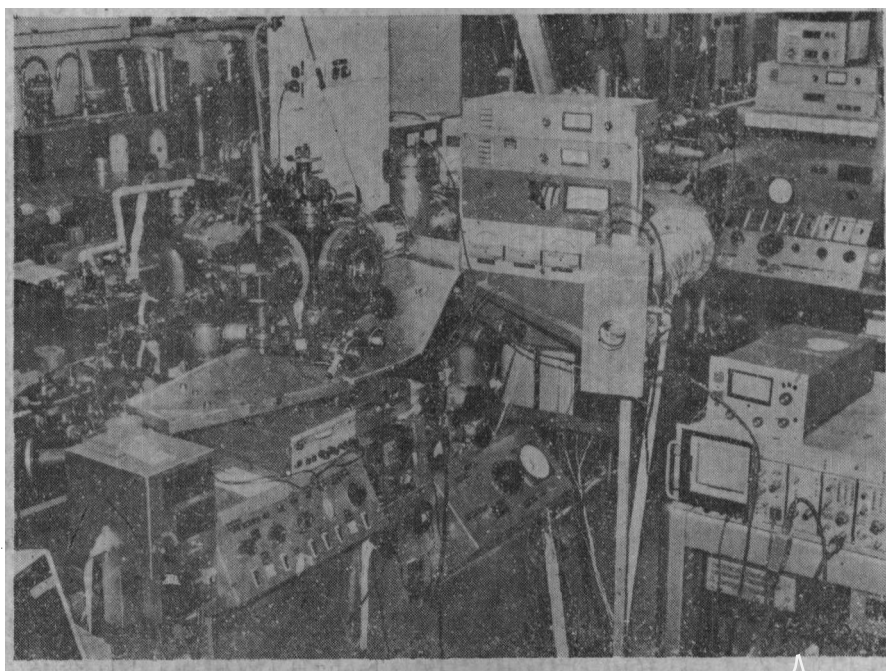


图5(b) 能量聚焦TOF原子探针

样品组件固定于可在真空室外调节方位的转向系统上,冷却筒和钨电极用一条宽铜瓣联结,固定样品的兰宝石紧顶铜电极,保持良好的接触以便样品冷却。FIM真空室和离子飞行管道通过作为探针的细管道连通,该管道前端固定一个倾斜 45° 的反射镜,供从侧面窗口观察FI象。象增强器可旋转移开,使场蒸发离子到达探针孔。调节样品方位使待分析原子的FI象对准探针孔。当加直流和脉冲高压时,分析原子被场蒸发,场蒸发离子通过探针孔进入飞行管道到达另一端的离子探测器,此探测器是一个Chevron双重微通导板,探测效率可达50%。离子飞行时间是用电子计时器测量的,时间分辨为 $\pm 5\text{ns}$ 。由飞行时间很易推算出质荷比,从而确定其化学成份。 163° 环形电分析器用以补偿由于高压脉冲引起的能量发散。该仪器的质量分辨主要受高压脉冲宽度和计时器的时间分辨所限,在质荷比为0—406时,质量分辨可达1,000。当探测器处于高灵敏度工作状态时,可能出现噪声干扰,该仪器的信噪比大于 10^5 ,噪声干扰可略。如果仪器经过严格准直,离子传送效率可达100%。所有数据是用微计算机处理的。

在一般表面层成份分析中,对仪器的基本要求是能够把所有元素的同位素完全分开。图6是用该仪器得到的W和Mo质谱图^[10]。

3. 激光脉冲TOF原子探针

高压脉冲TOF原子探针是微观分析中最灵敏的仪器之一,已广泛用于各种科技研究。例如,稀释合金表面偏析的成份深度分布^[10]、金属的辐照损伤、等离子体与器壁的相互作用^[11,12]、界面偏析^[13,14]、合金淀积成份、吸附原子和基底原子的相互扩散^[15]以及金属-半导体界面成份^[5,6]等。但是,高压脉冲场蒸发会引起大于200eV的能量发散^[16],使质量分辨在50%峰高只达200,不能使较重元素的同位素完全分开,虽然采取能量和时间聚焦的办法可以补偿能量发散损失^[9],但设计和制造都较困难,而且对于非导体或半导体材料(如高纯硅),高压脉冲难于到达样品尖端,无法激起场蒸发,这就严重限制了高压脉冲TOF原子探针的应用范围。

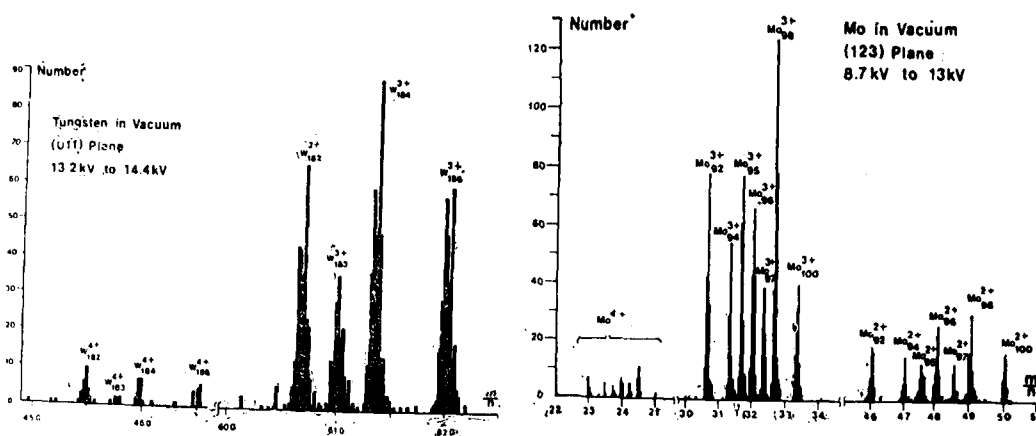


图6 W和Mo质谱图

Tsong等人在研究光激发场电离过程中,发现了用激光脉冲控制表面层场蒸发的可能性^[17],提出在TOF原子探针中采用激光脉冲的建议并指出可能产生的优点^[18]。接着,Kellogg和Tsong^[19]以及Drachsel^[20]等人分别研制了13.5和30cm飞行管道光激发场电离质谱仪,但这些早期工作并未达到预期的效果。去年,Tsong等人又研制了飞行管道为425和200cm的激光脉冲FOF原子探针(图7),质量分辨略超过前述能量聚焦原子探针,但设计和技术却简单得多。

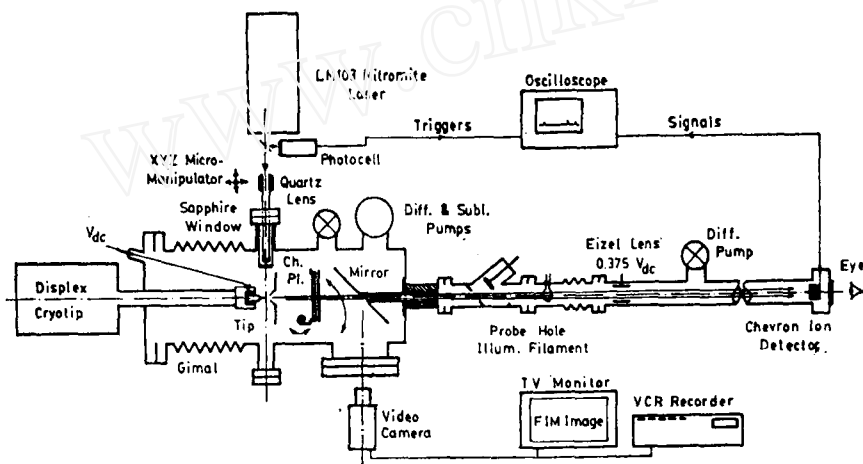


图7 激光脉冲TOF原子探针原理图

为简化从飞行时间计算质荷比,将一个孔径2.5mm的锥形接地电极安装在离样品尖端约1mm处,使场蒸发离子能在短距离内达到它的最后能量,这个电极还同时作为校正样品方位的参考点。样品调节系统、象增强器、反射镜和探针针孔等都和FIM类似。作为探针孔的锥形管前端管内径为4mm,锥度1.4°。飞行管近探针孔处装一环状灯丝,从管另一端的荧光屏上的灯丝象可以校准管的位置。Einzel聚焦透镜装在离样品尖端82.5cm处,聚焦电压分别为样品电压的0.375倍(对425cm飞行管)和0.42倍(对200cm飞行管)。作为离子探测器的Chevron微通道板有效直径为2.5cm。系统的准直度是非常重要的,但不难校准:先使低功率He-Ne激光束对准接地电极中心,然后调整透镜、反射镜等其它部件,使激光束通过其中心,最后还可根据探测器微通道板上的离子象作进一步的调整。

脉冲激光源是NRG Model 0.5-5-150B或Photochemical Research Model 103 氮激光器。激光束脉冲宽度在单次或5-60Hz时分别为5ns或300ps, 波长337 μ , 能量30至200 μ J/pulse已足够。激光束通过可变光栏、石英透镜和兰宝石窗口落在样品尖端, 用三维测微计调整石英透镜使激光束聚焦。目前暂用Tektronix Model 454 示波器测量离子飞行时间, 以后将用电子计时器。

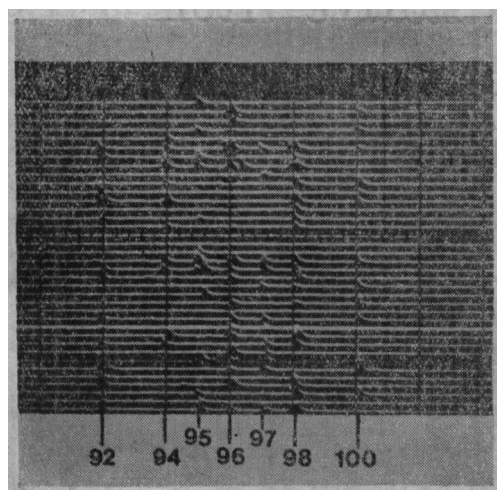


图8 Mo⁺⁺质谱图

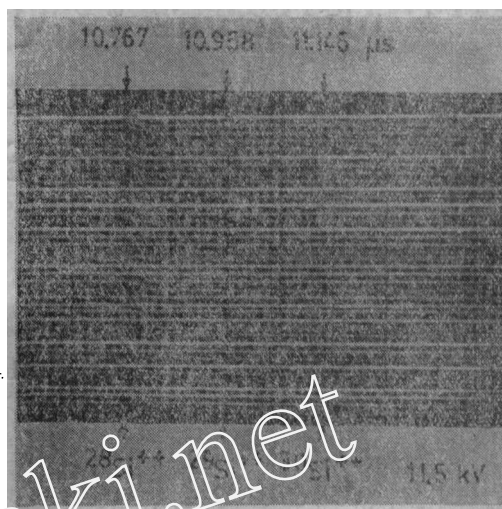


图9 Si⁺⁺质谱图

该仪器的质量分辨足以完全分开大多数元素的同位素。图8是示波记录的Mo⁺⁺质谱图。实验还证实, 对于高纯硅, 即使在30K时, 激光脉冲也能引起场蒸发, 并能达到良好的图象分辨, 图9是Si⁺⁺质谱图。Si的三个同位素²⁸Si⁺⁺、²⁹Si⁺⁺和³⁰Si⁺⁺可完全分开。对于轻元素, 激光脉冲原子探针还能分开He⁺离子(4.0026 amu)和D₂⁺离子(4.0282amu)。

4. 成像原子探针

最初由Panitz研制的成像原子探针, 实际上是一种FIM^[22]。现在采用Chevron微通道板代替原来的微通导板象增强器, 使它具有探测单个离子的能力。在真空中, 场蒸发原子会形成它们自身的解吸象。这种简单仪器的优点是采用时间闸门控制^[22], 使探测器只能探测所需要的元素离子, 从而显示解吸元素的空间分布, 还能大大减少收集数据的时间。缺点是难以进行定量测定, 质量分辨也很差, 这是由于飞行路径太短所致。Kellogy和Tsong曾在Sandia实验室研制了激光脉冲成像原子探针, 对这种仪器作了一些改进^[19]。现在Ai和Tsong已在我们实验室发展类似的系统, 并用于研究气体表面的相互作用。(待续)

Field Ion Microscope and Time-of-Flight Atom Probe and Their Applications to Quantitative Atom Microexamination on Solid Surface(I)

Wang Shicai*, T. T. Tsong**

Received 12 April 1983

Abstract

It is well known that atomically well resolved images of a solid surface can be routinely obtained with the field ion microscope (FIM), and their chemical species identified in the time-of-flight atom probe. These instruments have been widely used in studying the behavior of single atoms on solid surfaces, and in measuring the absolute composition of surface layers. The range of materials accessible to FIM and atom-probe studies include most metals, ranging from Be to U, semiconductors, and some ionic compounds also. Surface diffusion parameters of single atoms, interaction energies between adsorbed atoms and between an adsorbed atom and substitutional impurity atoms, the polarizability and surface induced dipole moment and other properties of single atoms on solid surfaces can now be obtained with the FIM. The absolute composition of surface atomic layers can be analyzed one by one in the atom-probe. Preliminary results have been obtained for the early stages of silicide formation on metal surfaces. Recently a considerable progress has been made in studying the gas-surface interactions, and adsorption and desorption of gases using the newly developed pulsed-laser atom-probe. Here we briefly describe the principles and designs of the FIM and the atom-probe. We also discuss the principles and results of some quantitative FIM single atom experiments.

* Visiting Scholar of The Teachers University, Shaanxi Province, China

** Director of the Field Emission Laboratory of the Physics Department, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, USA

This paper is published in two instalments.