场致发射显微分析综合系统

刘　武
(华中师范大学　场发射实验室)

[摘要] 场致发射显微分析术是基于量子隧道效应工作的显微分析术。自问世以来，在它发展的各个阶段，均为当时分辨率最高的显微分析工具。由于它结构简单，分辨率高，直接给出表面原子在正空间的图象，成为研究分析固体表面界面和微观结构的有力工具，受到各发达国家的充分重视。本文简单地回顾和介绍了该技术的发展历史和当前的发展概况，并重点介绍了我们在国家科学基金委员会等部门的资助下研制的"场致发射显微分析综合系统"和运用它所取得的初步成果。

一

1937年德国年轻科学家 Erwin W.Müller 在他研究金属发射的博士学位工作的基础上，发明了场(电子)发射显微镜(Field Emission Microscope，简称 FEM)。FEM 的结构十分简单：把一根尖端曲率半径小于微米的金属针置入一个超高真空的玻壳中，与针尖相对的玻壳壁涂成荧光屏，在针与屏之间加以数千伏的负高压，在暗房中肉眼就能清楚地看到由明暗不同区域组成的"场发射图象"。FEM 工作的机理是早在量子力学建立的初期就已定量阐明了场致发射现象：金属囚禁其内部自由电子的势垒在外加负高压的电场中会降低减薄；当外场足够强、势垒畸变到一定程度时，金属中的自由电子就能以隧道贯穿的方式发射。由于表面结构和吸附情况的不同，一个样品表面各处的发射能力并不一样；表面各处发射出的强弱不同的电子束投射到荧光屏上，激发出明暗不同的荧光，就形成场发射显微图象。FEM 的分辨率为2nm，其发射电流密度对于样品成份、表面结构和表面吸附状态的差异非常敏感，成为研究表面的有力工具。它的出现对于表面科学的发展具有重大意义。

由于二次世界大战的影响，Müller 于1948年才得以继续他的研究。1951年，他对 FEM 样品加以正高压，并在真空玻壳中充以低压的氢，金属表面附近的氢原子由于其电子在表面强场的作用下通过隧道贯穿进入金属而成为离子，被电场加速投射到荧光屏上形成场离子象，从而发明了场离子显微镜(Field Ion Microscope，简称 FIM)。1955年，Müller 用液化气体冷却样品使 FIM 达到 0.2—0.3nm 的原子分辨率，成为世界上第一个亲眼看到原子的人。由于 FIM 能直接显示样品表面原子的排列，引起各国科学家的充分重视。

FEM 问世不久，Müller 就发现当针形样品加上足够高的正电压时，即使在低温下，其表面原子也会失去电子成为离子飞离表面，形成所谓的场蒸发(Field Evaporation)。1967年，Müller 和他的学生用数纳秒脉宽的正高压脉冲叠加在加至样品的正直流高压上，用以"瞬时"场蒸发样品表面的粒子，精确测量离子飞过一定距离到达探测器的时间以鉴别离子的元素，从而发明了能分析样品化学成份的直线式高压脉冲原子探针(high-voltage-pulse atom-probe，简称 HVPAP)，使 FIM 发展成一个完整、独特的微观结构研究和微区化学分析

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

技术，成为冶金、表面、材料、强场物理等许多学科不可缺少的研究工具。

在过去的几十年中，原子探针(AP)又有几次重大改进：(1)1973 年 J.A.Panitz 创建了“高压脉冲成像原子探针”(High Voltage Pulse Imaging Atom Probe，简称 HVPI AP)；(2)1974 年，E.W.Müller 创建了能量补偿式飞行时间原子探针(Engerge Compensated Time of Flight Atom Probe，简称 ECTOF AP)，把直线式高压脉冲原子探针的质谱分辨提高了近两个数量级；(3)1980 年，G.L.Kellogg 和 T.T.Tsong 用激光脉冲代替高压脉冲创建了“激光脉冲成像原子探针”(Pulsed Laser IAP)；(4) T.T.Tsong 又于 1981 年创建了“直线式激光脉冲原子探针”(PL AP)。以上是当前世界各地运行的原子探针的主要类型。

1982 年，IBM 公司苏黎世实验室的 Binning 和 Rohrer 基于隧道效应发明了另一种研究固体表面的仪器——扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope，简称 STM)。STM 的原理也很简单：当一根尖端为原子尺度的针与所要研究的固体表面足够接近(十分之几纳米)时，针尖原子的电子波函数与样品表面原子的电子波函数将发生交迭，这时加在针与样品上的电压将使其电子发生隧道贯穿，形成隧道电流。若将针固定在一个三维的压电陶瓷支架上，在支架的 XY 方向加上锯齿波电压，使针在样品表面扫描，而 Z 方向则由一反馈电路按保持隧道电流恒定的条件：在扫描过程中不断地改变所加电压以调节针的高低，使针与样品表面的距离始终保持恒定。把扫描中针的高度作为其位置 XY 的函数记录下来，并在计算机屏上重显出来，就得到所研究表面形貌图。从上面的简述可见，STM 与 FIM 不同：金属针不是作为研究的对象，而是作为探针来研究物体的表面，但其工作机理仍是隧道效应。应用场吸附和蒸发，科学家已能按自己的意愿，通过操作 STM，在所研究的表面上把原子排成一定字母的图案从而开创了分子设计改造工程。由于 STM 发明的重大意义，发明者获得了 1986 年的诺贝尔奖。目前 STM 已发展成扫描隧道谱(STS)、原子力显微镜(AFM)、光子扫描隧道显微镜(PSTM)等多种具有不同功能和用途的显微工具。

二

我国场致发射显微分析方面的工作起步较晚，但发展迅速。80 年代初，在郭可信研究员的组织下，中科院固体原子像开放研究实验室和沈阳、北京两科学仪器厂参照瑞典的设计，研制成功高压脉冲直线式原子探针(HVP AP)，获国家科学技术进步二等奖。为了在这个领域中迅速赶上世界先进水平，从 1987 年起，在国家教委“优秀年轻教师基金”的资助下，我们开始了具有世界先进水平的“场致发射显微分析综合系统”的设计与研制。研究工作同时得到了国家科委和国家自然科学基金委员会的大力资助。经过三年的努力，艰苦奋战，这一研究工作终于获得成功，于 1990 年 10 月通过了国家级鉴定。以学部委员钱临照和师昌绪为首的著名学者专家，对于该项成果给予了高度评价：认为这一成果是国际首创的，在多功能方面达到了国际领先水平。几年来该系统所完成的工作，充分证实了这一论断。该综合系统除了采用传统 AP FIM 设备的真空系统、控温系统、电气系统、样品操作系统和可调探测孔外，尚有下列特点：

1. 该系统通过一个自研制的可变换多功能探测器，把 FEM，FIM 和 IAP 三者合为一体。这不仅使该系统同时具有三种不同的功能，更使操作者可以用不同的方式对同一样品进

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

行对比研究。

2. 该系统配备有正负高压脉冲和激光脉冲发生器，并由一台微机统一控制。因此，它不但具有常规 FEM，FIM，IAP 的功能，而且可按需要将多种功能进行任意可能的组合，为开拓新功能提供了条件。

3. 该系统通过一个自研制的“多道脉冲时间幅度记录仪”实现质谱数据采集处理自动化。该记录仪有 12 个通道，能以 3ns 的时间分辨率和 256 个幅度等级记录多个离散的质谱脉冲，并由控制微机自动甄错、记录、显示和标识。

4. 该系统备有图象处理系统。可由高灵敏度 CCD 摄像机以电视速度拍摄 FEM 或 FIM 图象，经图象板数值化再记录和处理。由于图象和质谱的采集记录由一个微机控制，使两者可以同步记录和对照分析。

5. 整个系统电源、脉冲发生器、质谱和图象的采集器均由一台微机统一控制，使整机操作灵活方便。

三

利用这台自研制综合系统，我们进行了下述开拓性工作:

1. 固体表面化学过程的研究　根据原子探针具有单离子探测的灵敏度和可选择样品表面特定区域作定域分析的特点，我们用它研究了金属表面化学过程的基元步骤和机理，特点是对于在有机合成中有重大意义的 CO 在催化剂表面的吸附行为进行了系统的研究。对于 CO 作为反应物的化学反应，Rh 有特别优良的催化作用。但长期以来关于 CO 在 Rh 表面吸附是否有解析的问题有争论，有关这些反应的机理也就不完全清楚。我们通过 IAP 对铑表面吸附的 CO 进行原位分析，得到了 CO 在 Rh 表面的吸附有部分解析的证据；通过对实验结果的分析，还得到产生解析的条件和解析过程的模型。这一成果引起了国际同行的重视。用激光脉冲成象原子探针研究表面化学过程的另一个特别是，成功地检测到某些典型反应过程的中间生成物，从而直接揭示了这些反应的过程和机理。这些反应有以过渡金属催化的合成氨反应和 Rh 催化的甲烷合成反应。在这些工作的基础上，目前正在探索一种检测金属表面化学过程中间生成物的一般方法。

2. 固体微观结构的直接测定　由于 FIM 具有原子尺度的分辨率，能直接显示样品表面的单个原子位置，而且可以通过控制场蒸发，逐个地剥落样品表面的原子，同时由飞行时间质谱鉴定被蒸发原子的元素，因此，可以通过计算机对记录场蒸发过程的图象定位叠加来实现样品的微观结构的重建。目前我们已经测定了晶体钨的体心立方结构，其结果与理论值相比是令人满意的。这一方法的意义在于: 我们可以测定任意结构固体的微观结构，不论它是晶体还是非晶体，而不需要对它的具体结构有任何背景知识。这一成果对于表面和界面的结构的研究，显然具有重大意义。

3. 负离子谱分析法　传统的原子探针分析法是通过正高压脉冲场蒸发把样品表面的粒子变成正离子加以研究，或是通过激光脉冲辐照样品热脱附其表面粒子，再由高压场离化变成正离子加以研究。这样虽然达到了鉴别表面粒子的目的，但在样品表面附加的每纳米数十伏的强电场使被研究粒子的状态有很大的改变。因此，实验的结果是否能揭示表面粒子的真实

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

状况不能不说是一个大问题。因为吸附在固体表面的粒子实际可能处于偏正或偏负的不同电性状态，把它们都变成正离子加以研究，显然难以反映表面粒子的真实状态。运用“场致发射显微分析综合系统”具有的多种功能且能灵活组合的特点，我们成功地开发出负离子谱分析功能。它不仅对传统正离子谱是一个必要的补充和发展，而且开拓了一个从机理到应用的全新领域。由于获得负离子谱所要求的外加电场比正离子谱低一个数量级，外加电场对结果的影响基本可以忽略，因而负离子谱能更真实地反映样品表面粒子的状态。

四

我们的工作才刚刚开始，需要抓住苗头继续完成上述各种分析方法和手段的研究并用于实际，使之成为研究固体表面、界面和微区结构有效的新技术，并继续注意开发新的功能。对此，如国家继续给予重视和支持，很可能在某些方面取得有重大意义的突破，较快地赶上和超过国际先进水平。

A MICROANALYTIC COMBINATION SYSTEM OF FIELD EMISSION TECHNIQUE

Liu Wu

(*Huazhong Normal University*)

Abstract

The microanalytic technique of field emission is based on the tunnel effect revealed by quantum mechanics. Since this technique was introduced, it has always exhibited the highest resolution at every stages of its development. Owing to its features of simple structure, high resolution and imaging surface atoms directly in real space, it became one of the most powerful instruments available for the study of surface science and material science, and has attracted much attention. This paper briefly reviews the developing history of this technique, and outlines its recent developments in China. It also reports the newly developed microanalytic combination system of field emission technique sponsored by the NSFC etc., and the achievement obtained so far with the help of the equipment.

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net