

加速器——电子显微镜联机及其在材料科学研究中的应用

范湘军 王仁舟 彭友贵

(武汉大学物理系)

由小型加速器产生的载能离子束作用于固体材料,可引起其成分、原子环境、电子组态以及相结构的变化,从而导致材料性能的改变,以获得新的高性能的材料和器件,在现代材料科学领域已得到广泛应用。离子注入半导体的研究,推动了微电子学工业的发展。离子束冶金学的诞生,使亚稳态合金体系的研究以及金属材料的表面加工和强化,日益走向实用。玻璃、陶瓷等绝缘体以及高分子聚合物的离子注入,又开辟了新的研究和应用天地。离子进入固体,和固体原子碰撞而损失能量,最终停止在固体内,同时还引起固体原子移位,造成晶格损伤。外部注入的原子和晶格损伤都将影响固体的性质。用透射电子显微镜观察固体离子注入区的微观结构,可以获得注入原子位置、点缺陷缺陷团和相结构变化的各种信息,是研究离子和固体相互作用最直观、最重要的微分析手段之一。

离子和固体相互作用过程是十分复杂的。一些不同的物理和化学过程对离子轰击下的固体近表面区的成分和结构改变起着重要作用。这些过程包括:晶格缺陷的产生和聚集、位移混合、辐射增强扩散、辐射诱发偏析、择优溅射和吉布森吸附等。它们往往是同时发生的,从而增加了微观结构变化的复杂性。此外,这些原子运动过程对温度是十分敏感的。离子轰击过程中的样品温度,以及其后环境温度所引起的退火效应,都将影响样品的微观结构及其相变过程,得到不同的亚稳相。通常的研究方法是:在加速器靶室内用不同离子剂量轰击多个样品,然后放入透射电镜的样品室中进行观察。由于不同样品的结构差异和环境温度所引起的退火效应,给观察结果带来很大的误差。而且用这种方法无法

观察到离子轰击过程中所产生的一些寿命较短的中间状态和快速过程,但这些信息对弄清离子和固体相互作用的机制是至关重要的。

近年来,世界上一些先进实验室建立了加速器——电子显微镜联机装置。它们将加速器产生的离子束直接引入电镜的样品室,原位观测离子轰击下固体样品的微观结构的变化过程,获得了有关离子和固体相互作用的一些前所未有的新现象、新知识,有力地推进了对固体物理和材料科学一些前沿课题(如非晶、准晶、亚稳晶态的形成和相变等)的探索,为开发新材料、新技术、新工艺提供了科学依据。以下简单介绍目前世界上几种具有代表性的加速器——电镜联机装置及开展的研究工作情况。

一、美国阿贡国家实验室的 HVEM—Tandem 装置⁽¹⁻⁴⁾

该装置属于材料科学与技术部。它由一台 12MV AEIEM—7 超高压电镜、一台 2MV NEC 串列加速器和一台 300kV Texas Nuclear 加速器组成(图 1)。两台加速器产生的能量为 10keV—1MeV 的各种离子束,经过离子束连接系统进入超高压电镜。离子束连接系统包括:NEC EQS38—15 二元四极透镜、Danfysik 2m57°静电偏转器和 NEC EQT10—10 三元四极透镜。二元四极透镜将离子束聚焦于静电偏转器的出口狭缝处,三元四极透镜再次将离子束聚焦进入电镜,束径为 1.2mm,束流密度可达 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。离子束通过电镜的第二会聚透镜、偏转线圈和顶插台部分,以和电子束成 33° 方向进入样品室。样品置于侧插式样品台上,观察温度在 10—1000K 范围变化。

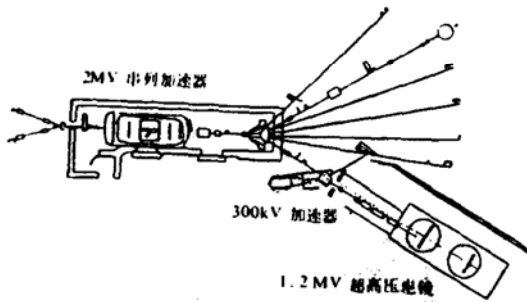


图1 美国阿贡国家实验室的HVEM—Tandem装置

该装置可用于超高压电镜、离子注入、离子束辐照和离子束分析的原位联合实验。开展的研究工作有两方面：一是有关辐射缺陷产生的基础研究，一是有关氧化物和玻璃的离子束非晶化、离子注入和辐射损伤的研究。

研究金属与合金离子注入和离子辐照的中心问题是晶体缺陷的产生机制，包括：缺陷产生能量、损伤函数、缺陷级联形成率以及级联交叠过程等。过去，人们无法用电镜直接观察低温下离子轰击固体，难以测定辐照初始阶段损伤缺陷的产生和运动过程，辐射损伤的参数。只有在建立加速器——电镜联机装置以后，人们才能在电镜样品室中，进行低温离子辐照，原位观察辐照缺陷的形成和结构，研究级联中空团交叠形成位错环的运动过程。

如 King 等，系统地测量了在 10K 下电子和质子辐照单晶 Cu 所产生的 Frenkel 对与晶向的关系，发现在辐照初始阶段，沿密堆方向产生缺陷占优势，以后由于其他方向产生缺陷的贡献，使损伤函数继续增加。这一观测结果重新修正了通常用 Kinchin—Pease 公式计算的辐射损伤的结果。Hega 和 Black 分别研究了单晶 Ag、Au 等金属和单晶 Cu_3Au 合金中辐照缺陷的产生过程，发现重离子辐照所产生的缺陷级联的空位团，在级联形成的热峰状态（即起始的 10^{-10} — 10^{-12} s 内）“绝热”地瓦解而形成位错环，为研究辐照损伤机制提供了新的证据。此外，他们还用联机装置研

究了 Si、GaAs、GaP 等半导体以及 CuBi、Al、Au 等二元金属的离子束非晶化过程。结果表明：低温离子束混合形成了亚稳态非晶 Bi 相，其超导转变温度低于 5K。离子束混合 Bi 在膜和 Cu 衬底的界面引起微量 Cu 进入 Bi 膜，从而对 Bi 的超导体相起了稳定作用。这些研究表明，加速器——电镜联机装置，是一种研究晶体材料离子辐照损伤和离子束非晶化过程及其热稳定性的有力工具。

二、美国弗吉尼亚大学 SAMI 装置⁽⁵⁻⁷⁾

该装置在材料科学系，由一台 200KV 轻离子加速器和一台 500KV 高压电子显微镜组成，命名为加速器电镜同时辐照装置 (SAMI) (图 2)。加速器装有 PIG 离子源，加速后气体离子经双元四极透镜聚焦沿水平方向进入电镜样品室，与样品平面倾角为 30° 。离子束直径为 2mm，其峰通量可达 $2 \times 10^{15} \text{n/cm}^2$ 。电镜样品台为常规单倾加热台，用来观察各种辐照效应。样品温度用热电偶和红外高温计监测。为了测量弹性形变对离子辐射损伤的影响，还设计了其它专用样品台，可测定样品的载荷和拉伸。

目前，这套设备主要用于聚变反应堆第一层内壁材料辐照环境的模拟研究，观察在高压电镜电子束和加速器离子束同时辐照下，样品中的位移损伤。聚变堆内壁常用奥氏体 316 不锈钢，它同时经受聚变产物中子和氦核的轰击（用电镜的高能电子模拟中子辐照。用加速器的氦离子模拟氦核的轰击）。用 SAMI 装置进行了两方面实验：一是带状样品在氦辐照下的原位拉伸形变实验，以弄清氦脆的机制；另一是氦离子轰击在材料近表层产生的辐照损伤微观结构的原位观察，以弄清聚变堆内壁的辐照剥蚀机制。这些实验都是在高压电镜中进行连续观察，并用录像机记录了动态过程。

三、法国奥赛核谱质谱中心的 Implantor—TEM 装置⁽⁸⁻¹²⁾

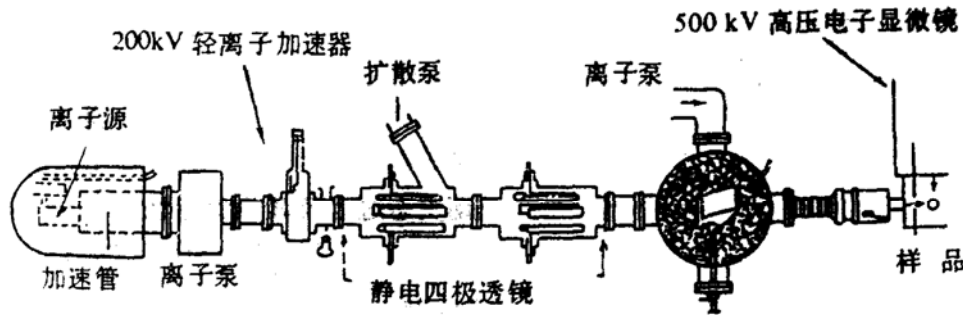


图2 美国弗吉尼亚大学 SAMI 装置

该装置安装在 R. Bernas 实验室。由一台 200KV 离子注入机和一台 Philips EM400 (120KV)透射电子显微镜组成。离子注入机装有 Bernas 离子源,它不仅具有较强的束流,而且多电荷离子成分很高,使用 He^{++} 双电荷离子作原位背散射分析及沟道测量。它的靶室也很有特点,装有一个带有强磁场的液氮冷凝靶。同时可进行原位样品电阻和温度的测量,特别适合研究材料的低温离子注入和超导特性。从离子注入机靶室引出的离子束,通过一套三元四极透镜和一对 xy 扫描器进入电镜样品室,其入射方向与电子束垂直,样品面与离子束的倾角为 30° 。离子束沿光栏(1)扫描,其束流密度由位于两个电子反射器(3)间的电极(2)所测量,离子束穿过电极中心孔辐照在样品(4)上。在离子注入过程中,可连续监测离子流,其束流密度为每平方米几个微微安至几个微安。在联机状态下,电镜的分辨率优于 10\AA 。

这一装置集离子注入和离子辐照、背散射分析和沟道测量、电镜观察和电性测量等多种功能于一体,可以对离子和固体相互作用过程进行原位观测和分析,特别有利于研究各种动态过程和亚稳态的转变过程,提供有价值的动力学信息。

四、日本东京大学的 Hlaccelerator——TEM 装置⁽¹³⁻¹⁵⁾

东京大学核工程研究实验室装有一台 400KV Cockroft—Walton 重离子加速器,其离子束引出端有三个工作站:Post—1 为高真空辐照室;Post—2 为双束辐照室,它与另一台 100KV 加速器相连;Post—3 为原位观察室,它和一台 JEM—200C 电子显微镜相连(图 3)。由重离子加速器引出的离子束,经过由静电器四极透镜(L_2)和静电偏转透镜(g)所组成的束流传输系统,以和电镜电子束成 45° 的倾角进入电镜样品室,对样品进行轰击。样品架可作 $\pm 60^\circ$ 的旋转,使离子束能以 $0^\circ-90^\circ$ 间任何角度轰击样品。电镜内装有硅摄像机,可将荧光屏上的电子显微象记录在录像带上,原位监测和记录在离子束轰击下,样品微观结构和快速变化,其时间分辨率可达 30ms。录像记录系统的另一作用是兼作象增强器,使样品较厚部分成象依然清晰可见。

本装置主要用于研究快中子增殖反应堆和裂变反应堆有关材料的重离子辐射损伤问题。如:原位观察 Ar^+ 离子轰击 SUS316 不锈钢的微观结构的变化过程;观察 Ar^+ 离子辐照纯 Ni 产生的点缺陷短寿命位移级联的形成和运动;比较 Al 的离子损伤和电子辐照损

伤,以建立中子辐照损伤和离子辐照损伤之间的关系等。

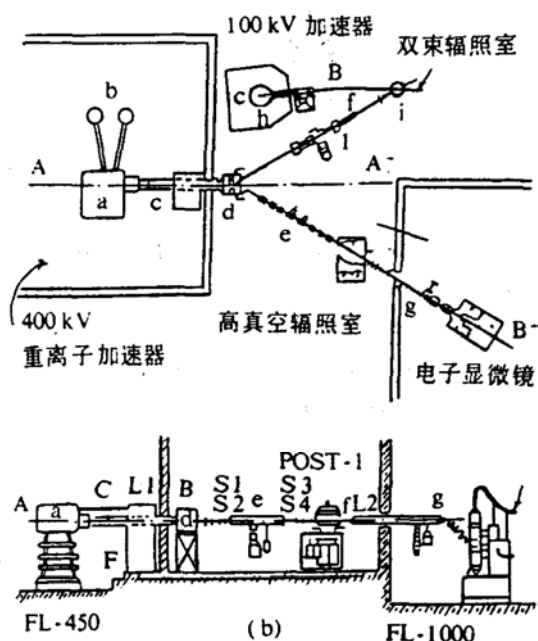


图3 日本东京大学 HI accelerator-TEM 装置

用 300keV 和 400keV 的 Ar^+ 离子束轰击 SUS316 不锈钢,模拟聚变反应堆的辐照环境,研究位移原子和氦产生的复合作用以及 Ar^+ 轰击产生气泡的机制。实验表明, Ar^+ 离子辐照不锈钢引起微观结构的变化过程是:开始形成点缺陷,然后发展为位错环,位错环相互作用位错缠结,最后形成非常稳定的沿 001 方向的平行位错。这一过程对所有金属都是相同的。剂量率对微观结构变化的影响,可用剂量-剂量率-微观结构相图表示。还研究了位错环成核和形成随辐温度变化的关系,用动力学理论计算和分析了这些结果。

加速器与电镜联机,提供了在样品相同晶粒中直接比较沿相同方向入射的电子束和离子束所产生的辐照缺陷的唯一机会。观察结果表明:电子轰击所产生的位错环成核和长大过程远比用和靶质相同的离子轰击情况快。离子轰击同时产生空位团和间隙原子团,而电子轰击仅观察到原子团的存在。用 400keV Al^+ 轰击 Al,观察到辐照缺陷和原有的

线位错之间的相互作用。在室温下轰击,观察到在靠近位错的地方,缺陷逐渐堆积起来,然后用电子轰击,发现这些缺陷逐渐减少以至消失,表明这些缺陷具有空位性质。在 100°C 和 150°C 下轰击,没有观察到这种缺陷团的形成,但可看到位错形态发生显著变化,在位错附近形成大的位错环,这可能是位错攀移运动的结果。用 200keV 电子轰击 Al,在原有位错附近只有很小的相互作用,位错仍保持其直线形态不变。上述实验结果可用级联-退火模拟计算处理。结果表明:在一定温度范围内,位错附近空位团的产生几率增加了,这和实验观察结果相一致。

五、日本北海道大学的 HVEM Ion—accelerator 双辐照装置⁽¹⁶⁻¹⁸⁾

北海道大学工学部材料研究所,于 1984 年建成高压电子显微镜——离子加速器联机装置。高压电镜加速电压在 200—1300KV 间可调。使用 W 和 LaB_6 两种电子枪,成象系统有五级透镜,无象转角。配有大角倾动台、高温拉伸台、高温双倾台、超低温冷却台、块状试样辐照台、环境试样室和增象器。离子加速器电压为 20—300KV,采用热阴极 PIG 离子源,可产生 H、He、B、C、N、P、Ar、Fe、Ni 等多种离子。加速离子穿过靶室,经过一套由四极透镜、60° 静电偏转器、XY 静电偏转板以及光阑、准直器等组成的离子束连接系统,以与电子束成 30° 夹角方向进入电镜样品室。为了保护物镜极靴不受离子轰击,将上极靴的 60° 锥度内孔扩大,下极靴内孔用磷青铜小帽罩住。取出电镜试样架和物镜光阑架后,可插入法拉第筒测量离子束流。整个束连接系统通过金属软管连接在加速器和高压电镜之间,以减少真空装置机械震动对电镜分辨率的影响。

用这套联机装置,系统地研究了奥氏体不锈钢、铁素体钢、钒基合金、铝基合金等材料在高能电子和氦离子(或氢离子)联合作用下的辐照效应。包括缺陷团的生成、空洞的形

成和析出、辐照引起的偏析以及肿胀等。这些研究是为核聚变反应堆内壁材料服务的。核聚变反应产生大量高速中子和氦粒子辐照内壁材料,不仅产生大量的缺陷,而且中子又会通过(n,α)和(n,p)核反应在材料中产生He,聚集在点阵缺陷和晶界处形成气泡,使材料严重脆化。此外,He还会促进空洞成核,在辐照不易生成空洞的材料中,只要注入微量He,就容易生成空洞,使空洞密度显著增大。

结束语

小型加速器——电子显微镜联机装置,是研究载能离子和固体相互作用以及离子束材料改性的非常有力的实验工具,可以在离子轰击的现场,动态观测固体材料微观结构变化的连续及快速过程,发现了一些前所未有的新现象,有助于弄清离子辐照损伤缺陷的产生、运动和相互作用的一些基本过程和规律,研究载能离子束引起的固体结构相变过程以及新的亚稳相的生成和转变,大大开拓了固体物理的研究领域。同时,在材料辐照动力学和材料改性应用方面,也具有重要意义。国外一些先进的材料科学实验室装备了这类设备,做出了很有价值的研究工作。同样,在我国建立这类装置,无论在固体物理、材料科学基础研究方面,还是在材料改性、核反应堆材料应用研究方面,都是很有意义的。

国外有些实验室利用他们现有的、并不十分先进的小型加速器和一般的透射电子显微镜,经过适当的改装,增加部分离子束流传输和连接系统,将加速器中的离子束引进电子显微镜的样品室,就可以建成一套高水平的联机装置。目前,我国不少单位都有小型加速器和电子显微镜,完全有条件实行联机,而且所需经费不多,技术上也无很大困难。利用现有的设备和技术力量,无需大量投资就可

以开展固体物理和材料科学领域前沿课题的研究,这种做法完全符合我国的国情。希望不久能看到我国自己的加速器——电镜联机装置以及所进行的研究工作。

参考文献

- [1] A. Taylor et al. Nucl. Instr. and Meth. 189(1981) 211
- [2] A. Taylor et al. IEEE Trans. Nucl. Sci. 30(2)(1983) 1263
- [3] A. Taylor et al. Mater. Sci. and Eng. 69(1985)457
- [4] H. Wiedersich Nucl. Instr. and Meth. B7/8(1985)1
- [5] S. A. Jesser et al. Proc. of the US—Japan seminar on New Application and Extensions of Unique Advantages of HVEM for Physical and Materials Research, Univ. of Hawaii. Honolulu(1976)
- [6] W. A. Jesser, IEEE Trans. Nucl. Sci. 26(1)(1979) 1253
- [7] W. A. Jesser, IEEE Trans. Nucl. Sci. 30(2)(1983) 1259
- [8] M. O. Rualt et al. Nucl. Instr. and Meth. 209/210 (1983)351
- [9] M. Salome et al. J. J. Phys. E, Sci. Instrum 18(1985) 331
- [10] P. Moine et al. Nucl. Instr. and Meth. B7/8(1985) 20
- [11] M. Treilleux et al. Nucl. Instr. and Meth. B12 (1985)375
- [12] D. Fournier et al. Nucl. Instr. and Meth. B19/20 (1987)559
- [13] K. Hayashi et al. J. Nucl. Mater. 85/86(1979) 1105
- [14] T. Muroga et al. J. Nucl. Mater. 103/104(1981) 1349
- [15] S. Ishino et al. IEEE Trans. Nucl. Sci. 30(2) (1983)1255
- [16] T. Takeyama et al. J. Nucl. Mater. 133/134 (1985)571
- [17] H. Takahashi et al. J. Nucl. Mater. 155/157 (1988)908
- [18] S. Ohmuki et al. *ibid.* 939