

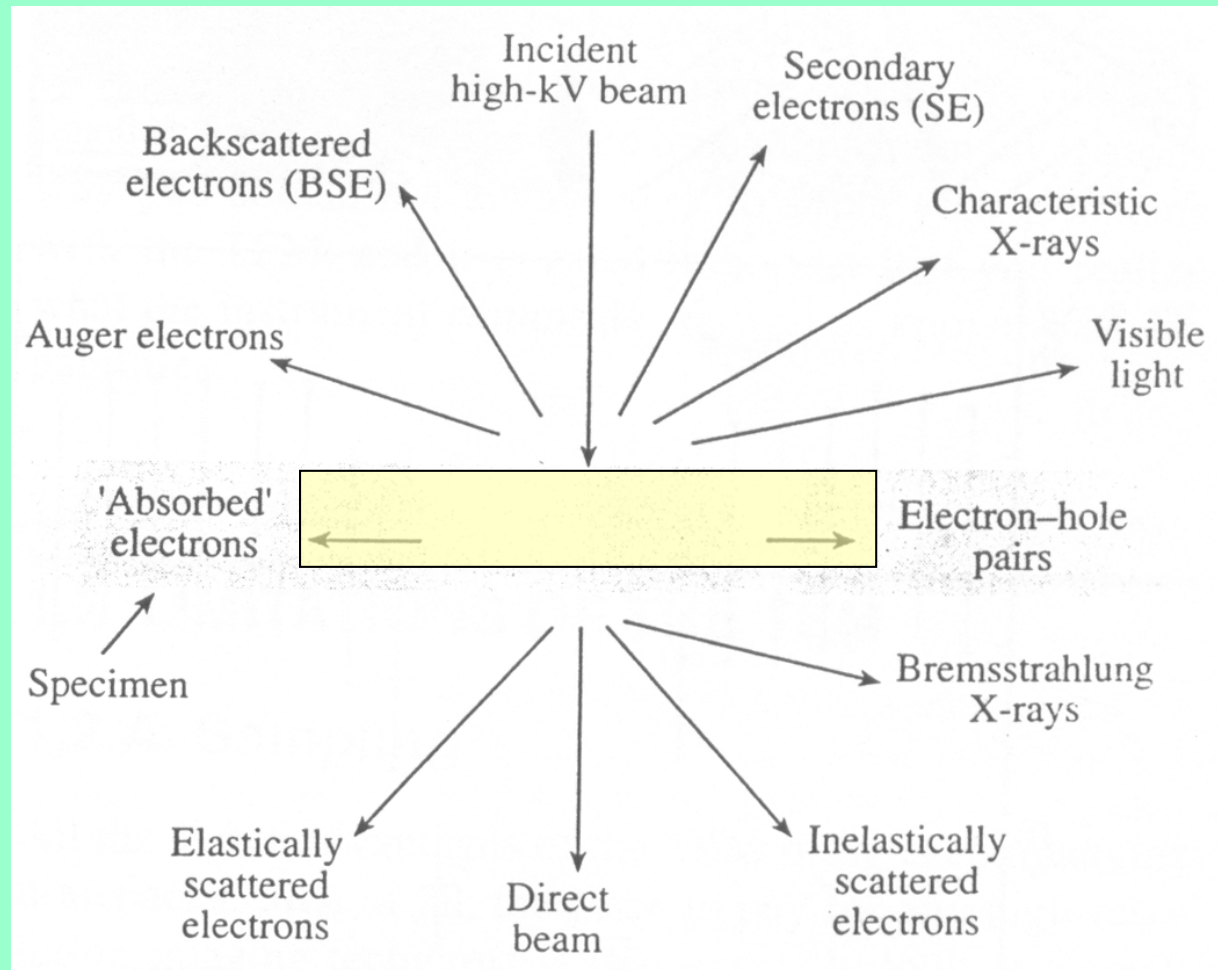
第十一章 质厚衬度原理及**TEM** 样品制备

由于电子束的穿透能力比较低，因此用于**TEM**分析的样品厚度要非常薄，根据样品的原子序数大小不同，一般在**5~500nm**之间。制备好成功**TEM**样品就相当于**TEM**分析完成了大半。要制备这样薄的样品必须通过一些特殊的方法。

样品制备方法有：复型技术、粉末样品制备、双喷电解法、离子减薄法，聚焦粒子束切割（**FIB**）。

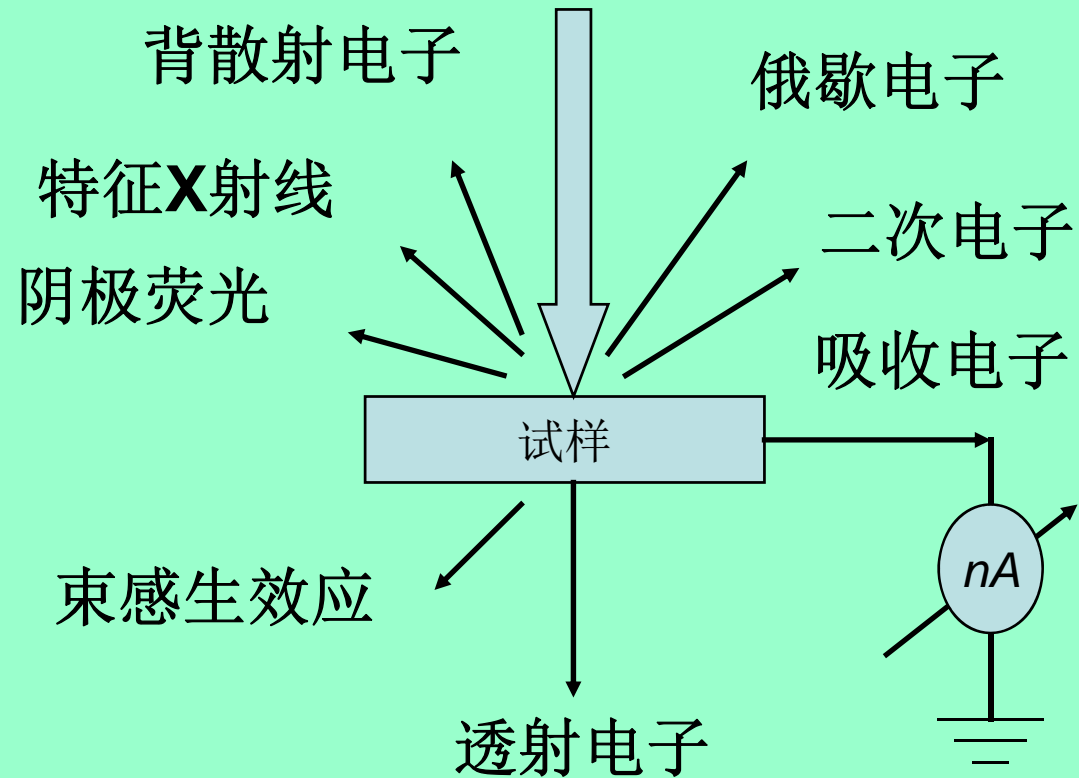
§ 11-1 质厚衬度原理

11.1.1 入射电子与样品的作用

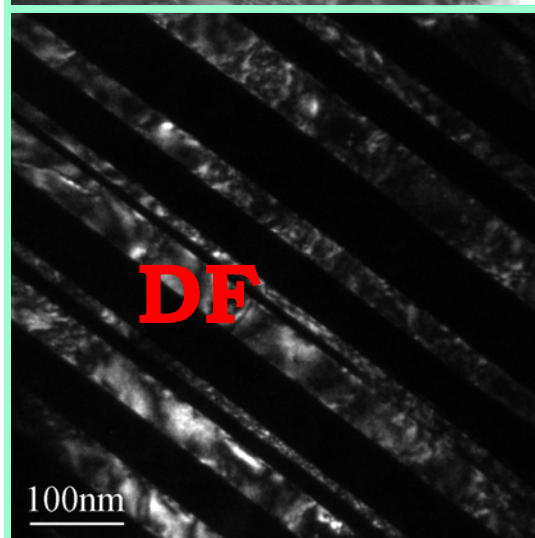
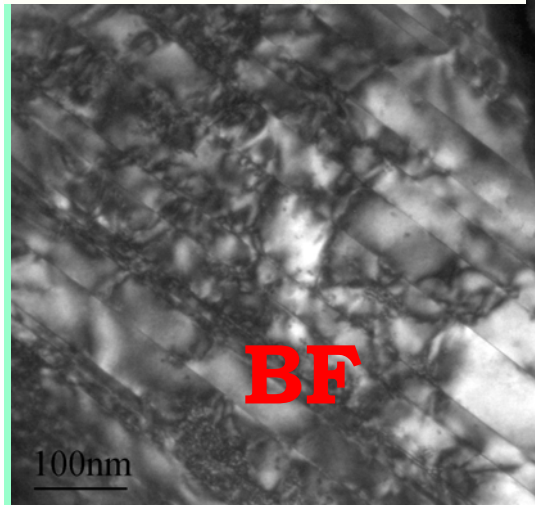
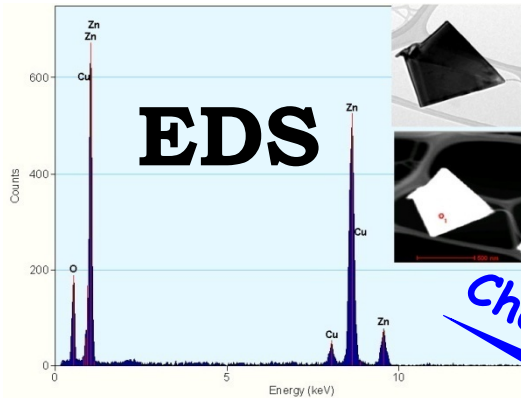


电子束与固体样品相互作用

当高能电子束轰击样品表面时，由于入射电子束与样品间的相互作用，**99%**以上的入射电子能量将转变成热能，其余约**1%**的入射电子能量，将从样品中激发出各种有用的信息，它们包括：



电子束与样品相互作用



Incident e beam

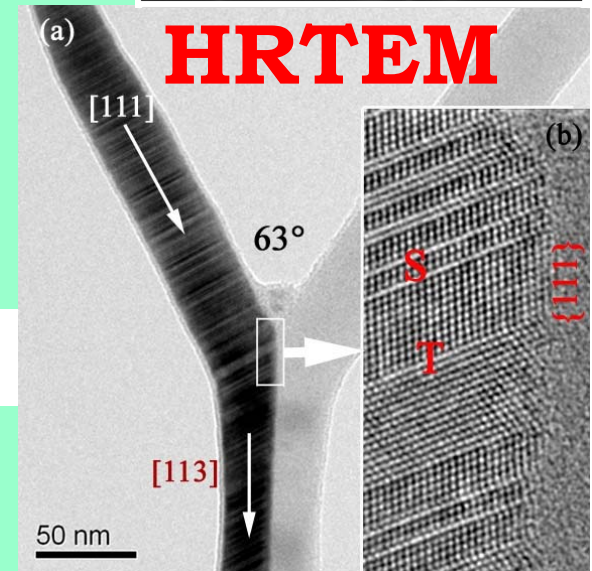
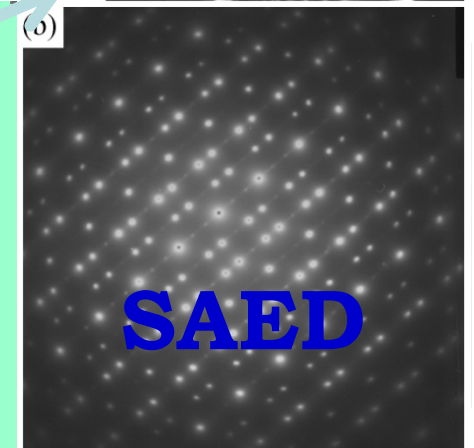
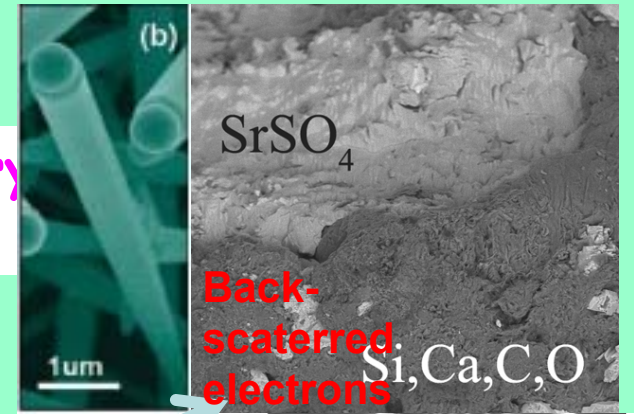
Secondary electrons

Characteristic X-rays

SEM

Specimen

transmitted electrons

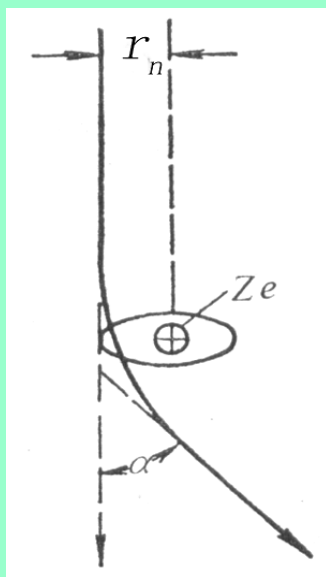


11.1.2 单个原子对入射电子的散射

入射电子进入试样后，与试样中原子的原子核和核外电子发生相互作用，使入射电子发生散射：

- 弹性散射——入射电子与原子核的作用主要发生弹性散射，只发生方向变化而能量不变；
- 非弹性散射——入射电子与核外电子的作用主要发生非弹性散射，其方向和能量均发生变化。

被原子核弹性散射



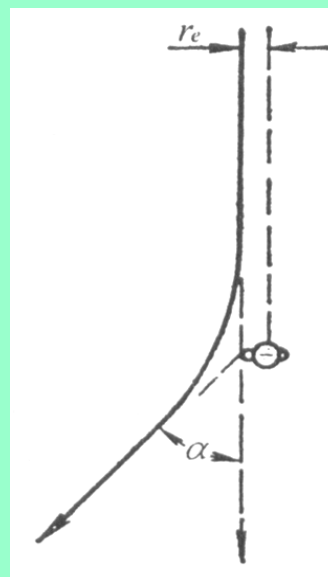
α -散射角

$$\alpha = \frac{Ze}{Ur_n}$$

$$r_n = \frac{Ze}{U\alpha}$$

$$\sigma_n = \pi r_n^2$$

被核外电子非弹性散射



$$\alpha = \frac{e}{Ur_e}$$

$$r_e = \frac{e}{U\alpha}$$

$$\sigma_e = \pi r_e^2$$

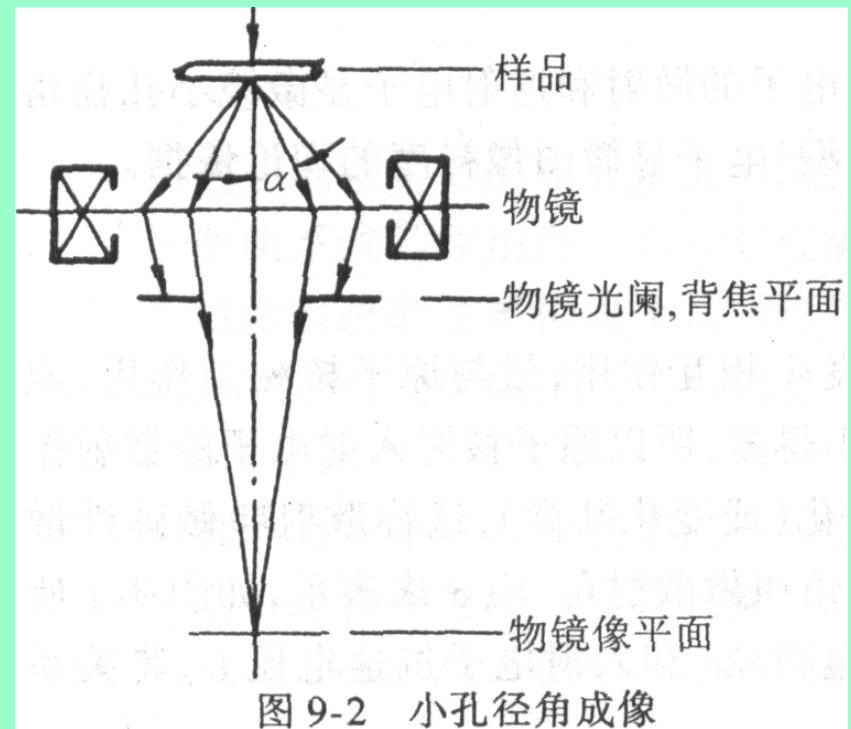
一个原子序数为 Z 的原子对入射电子的散射截面为：

$$\sigma_o = \sigma_n + Z\sigma_e$$

原子序数越大，产生弹性散射的比例越大。弹性散射是透射电子成像的基础；而非弹性散射引起的色差将使背景强度增高，图像衬度降低。

12.1.3 透射电子显微镜小孔径角成像

- 在物镜后焦面上插入一个小孔径物镜光阑，把散射角大于 α 的电子档掉，只允许散射角小于 α 的电子通过物镜光阑参与成像。



13.1.4 质厚衬度成像原理

- 衬度是指在荧光屏或照相底片上，眼睛能观察到的光强度或感光度的差异。

质厚衬度就是样品中不同部位由于原子序数不同或者密度不同、样品厚度不同，入射电子被散射后能通过物镜光阑参与成像的电子数量不同，从而在图像上体现出来的强度差别。

(1) 包含 N 个原子的单位体积的总散射截面

$$Q = N\sigma_0 = N_0 \frac{\rho}{A} \sigma_0$$

$$N = N_0 \frac{\rho}{A}$$

ρ —密度； A —原子量
 N_0 —阿伏加德罗常数

(2) 厚度对电子散射的影响

$$n = n_0 e^{-Qt}$$

n_0 —入射电子数； t —厚度

$$\therefore I = nI_0$$

\therefore

$$I = I_0 e^{-Qt}$$

当 $Qt=1$ 时， $t = \frac{1}{Q} = t_c$

t_c 叫临界厚度， $t \leq t_c$ 的样品对电子束是透明的。

$$Q_t = \left(\frac{N_0 \sigma_0}{A} \right) (\rho t)$$

- 定义 (ρt) 为质量厚度，参与成像的电子束强度 I 随样品质量厚度 (ρt) 增加而衰减。

当 $Q_t=1$ 时，把 $(\rho t)_c$ 叫做临界质量厚度。随加速电压的增高，临界质量厚度 $(\rho t)_c$ 增加。

$$\frac{\Delta I_A}{I_B} = \frac{I_B - I_A}{I_B} = 1 - \frac{I_A}{I_B}$$

$$\begin{aligned} \therefore I_A &= I_0 e^{-Q_A t_A} \\ I_B &= I_0 e^{-Q_B t_B} \end{aligned}$$

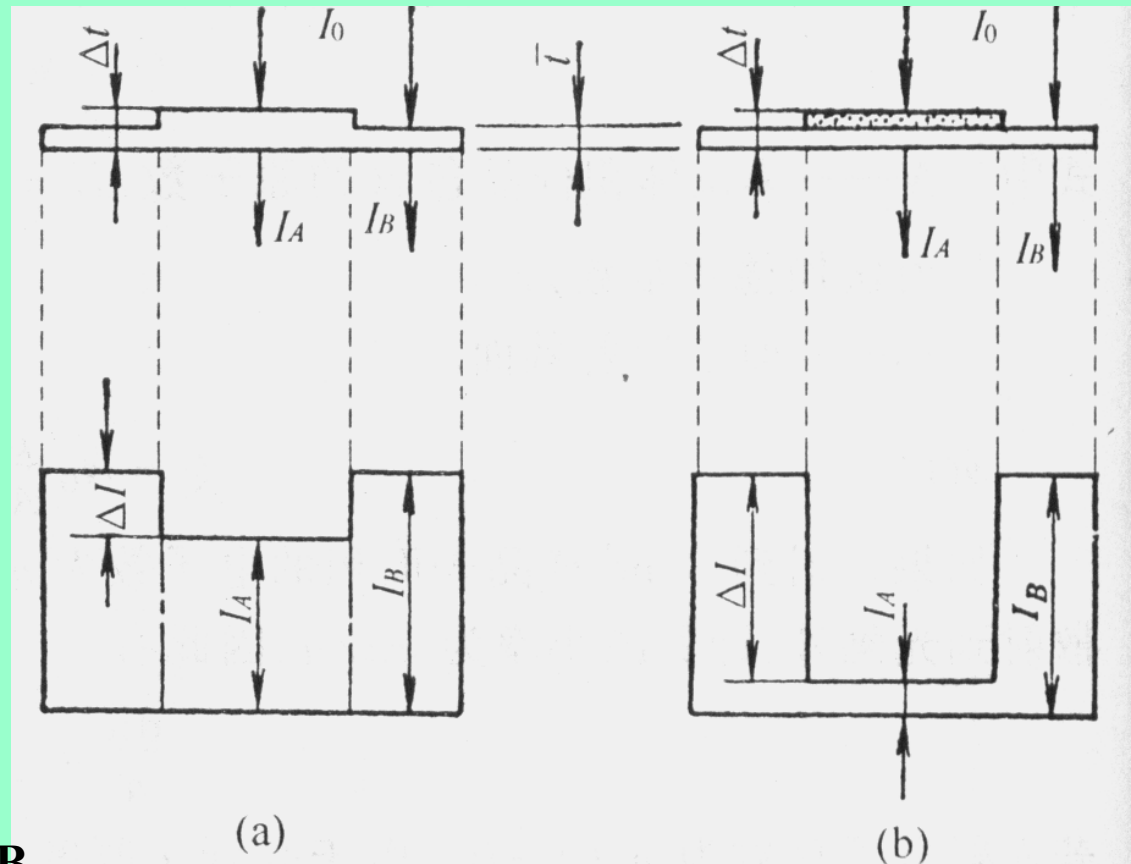
$$\therefore \frac{\Delta I_A}{I_B} = 1 - e^{-(Q_A t_A - Q_B t_B)}$$

对同种材料, $Q_A = Q_B$

由于肉眼能分辨的最小衬度为**5%**, 因此**A区与B区**的最小厚度为

$$\Delta t_{\min} = \frac{0.05}{Q} = 0.05 t_c$$

对异种材料, 若 $Q_A > Q_B$, 则在同样厚度差下衬度提高。



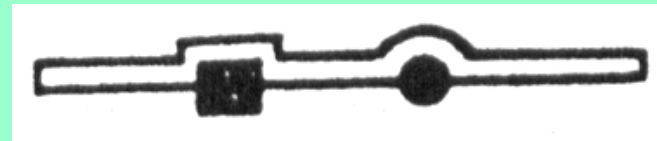
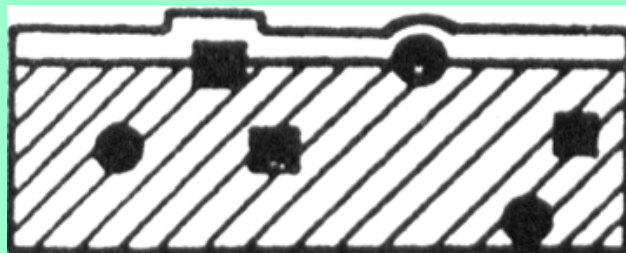
图像衬度与试样参数的关系

- 与原子序数的关系：物质的原子序数越大，散射电子的能力越强，在明场像（物镜光阑只允许散射角小的电子通过）中参与成像的电子越少，图像上相应位置越暗。
- 与试样厚度的关系：如果试样上相邻两点的物质种类和结构完全相同，只是电子穿越的厚度不同，则在明场像中，暗的部位对应的试样厚，亮的部位对应的试样薄。
- 与物质密度的关系：试样中不同的物质或者不同的聚集状态，其密度一般不同，也可形成图像的反差，但这种反差一般比较弱。

§ 11-2 萃取复型与粉末样品

• 12.2.1 萃取复型

用于对第二相粒子形状、大小和分布以及物相和晶体结构进行分析，复型方法和碳一级复型类似。



在萃取样品上可在观察样品基体组织形态的同时，观察第二相颗粒的大小、形状、分布以及晶体结构分析。

11.2.2 粉末样品制备

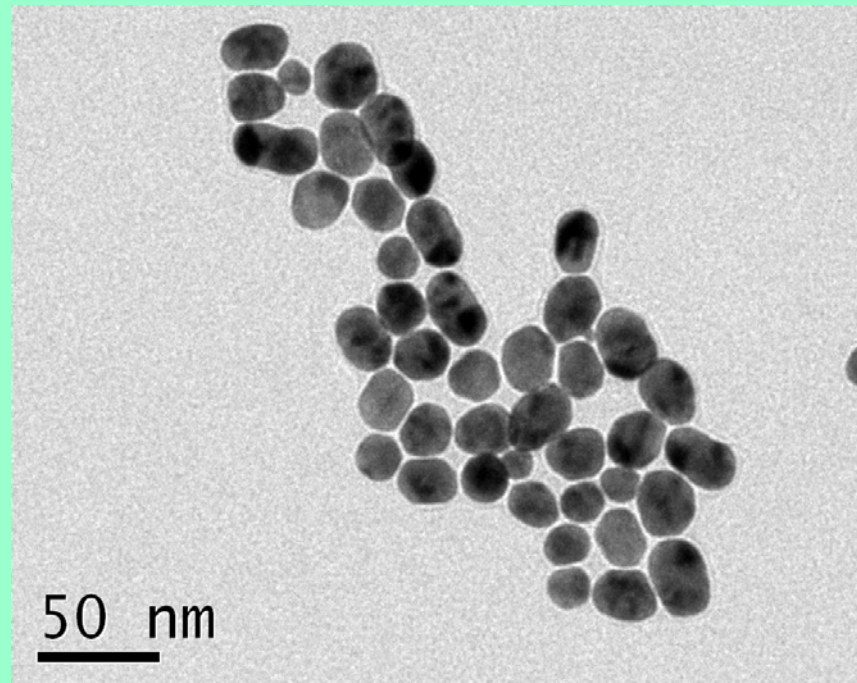
(1) 胶粉混合法。

在干净玻璃片上滴火棉胶溶液，然后在玻璃片胶液上放少许粉末并搅匀，再将另一玻璃片压上，两玻璃片对研并突然抽开，稍候，膜干。用刀片划成小方格，将玻璃片斜插入水杯中，在水面上下空插，膜片逐渐脱落，用铜网将方形膜捞出，待观察。一般用于磁性粉末样品且观察倍数不高。

(二)支持膜分散粉末法

- 常用的支持膜有火棉胶膜和碳膜，将支持膜放在铜网上，再把粉末均匀分散地捞在膜上制成待观察的样品。为了防止粉末被电子束打落污染镜筒，可在粉末上再喷一层碳膜，使粉末夹在中间。

支持膜分散粉末法是常用的制样方法。

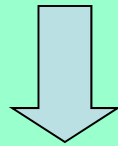


§ 11-3 薄膜样品的制备

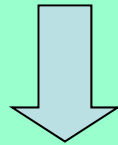
- 薄膜样品的要求：
 1. 薄膜样品的组织结构必须和大块样品相同；
 2. 样品相对电子束而言必须有足够的“透明度”；
 3. 薄膜样品应有一定强度和刚度；在样品制备过程中不允许表面产生氧化和腐蚀。

一、制备工艺

从实物上切取 $\phi 3\text{mm} \times 0.3 \sim 0.5\text{mm}$ 的薄片

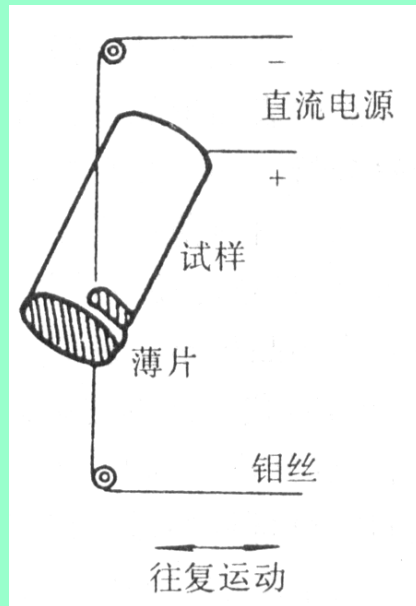


薄片的预减薄

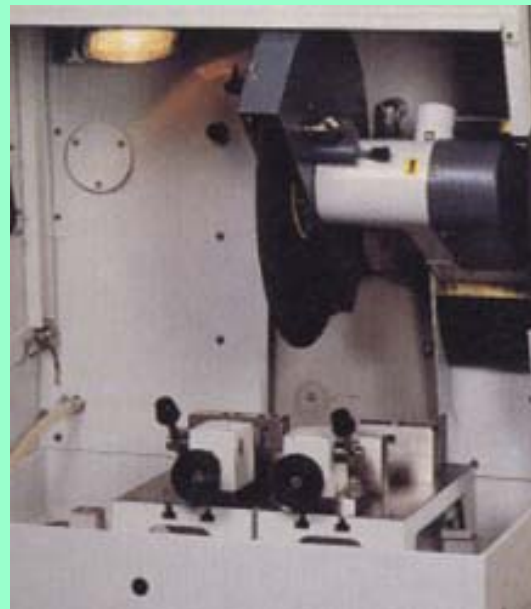


最终减薄

1.切片



金属薄片的线切割



陶瓷薄片的砂轮切割

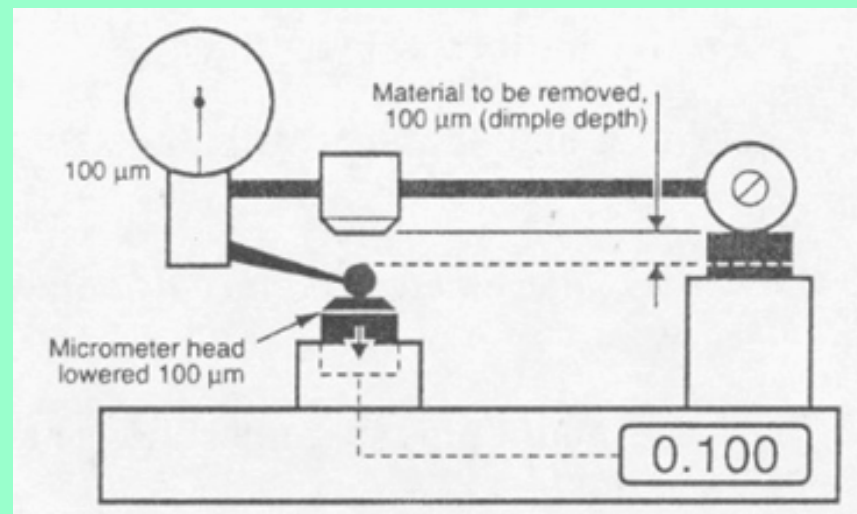


圆片超声波切割

2. 预先减薄

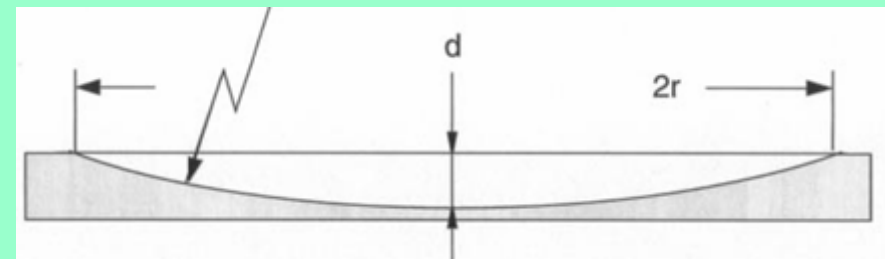
- 根据试样的不同可采用机械预先减薄和化学预先减薄。

- 机械预先减薄包括手工砂纸磨光和机械自动凹坑



凹坑仪

样品



- 化学预减薄要根据材料的成分选区不同的腐蚀液。
- 腐蚀液的成分参见**P187~189**。

3. 最终减薄分双喷电解减薄和离子减薄。

- 双喷电解减薄

根据材质
选区电解液

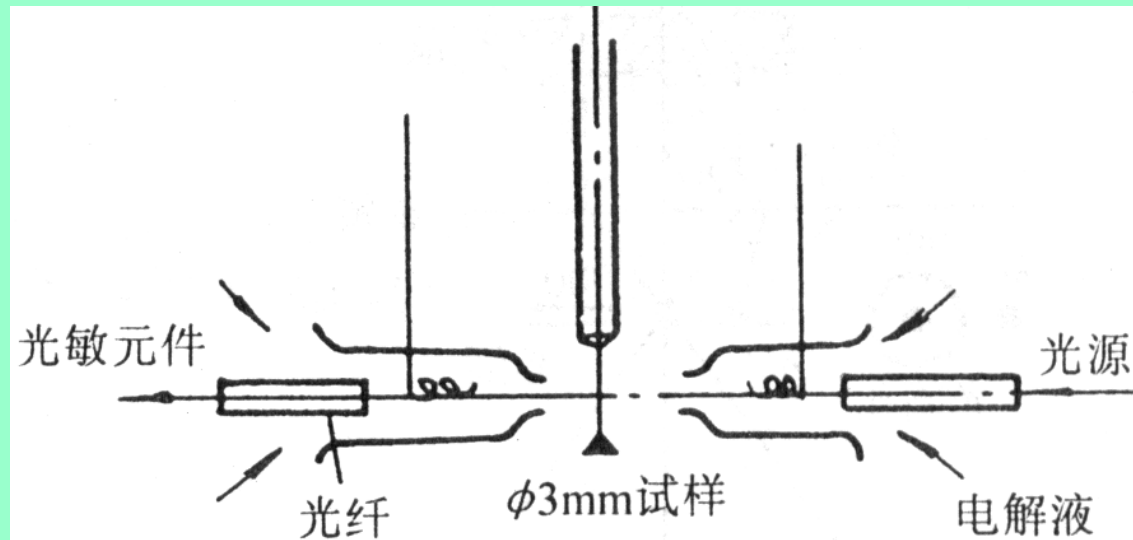
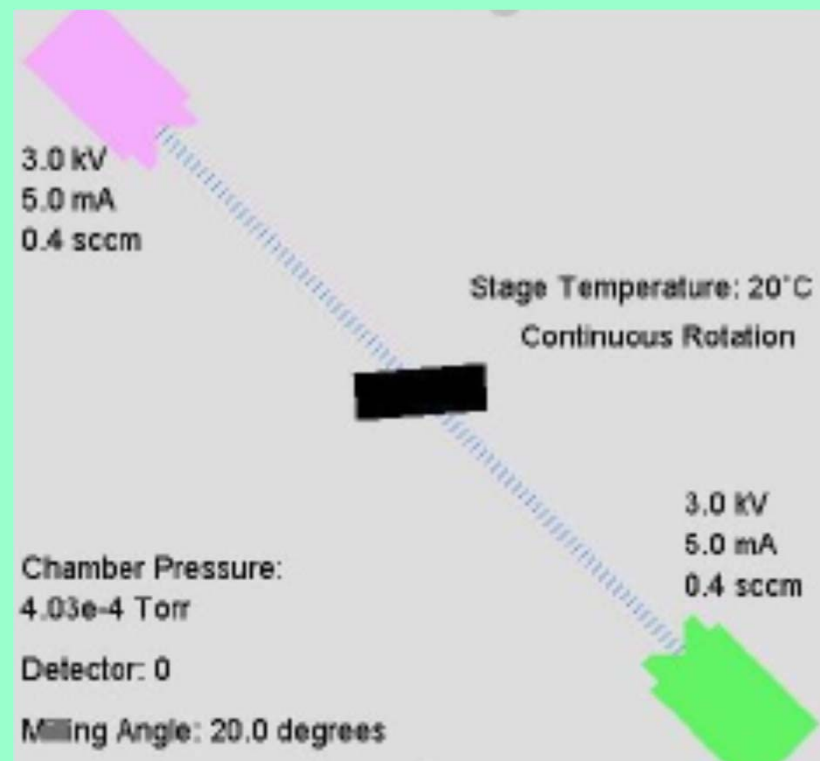


图 11-2 双喷式电解减薄装置示意图

电解双喷减薄仪



- 离子减薄是采用高能量的Ar离子轰击样品表面，把样品表面上的原子团或分子团剥离样品，离子减薄是最佳的最终减薄方法。

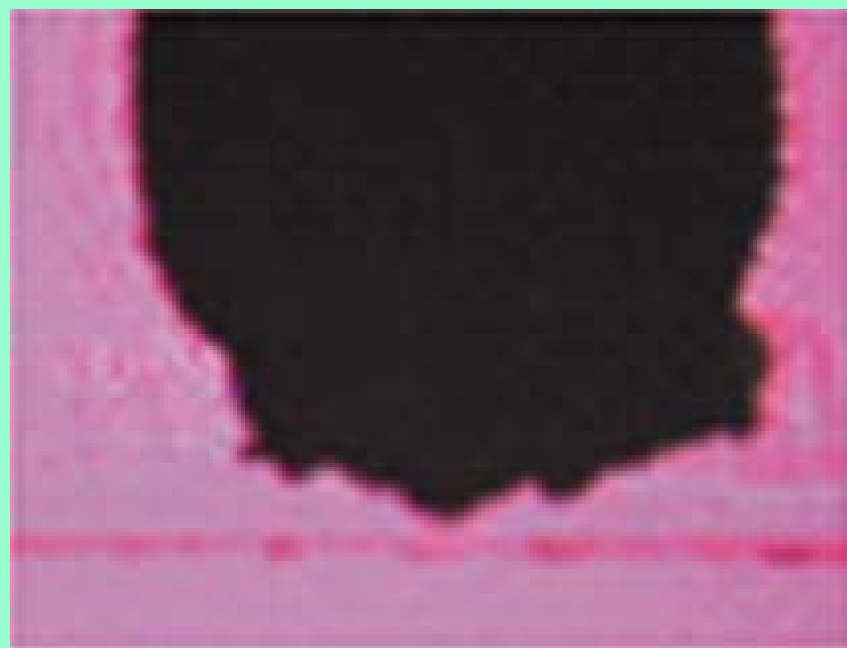


Model 691 离子减薄仪



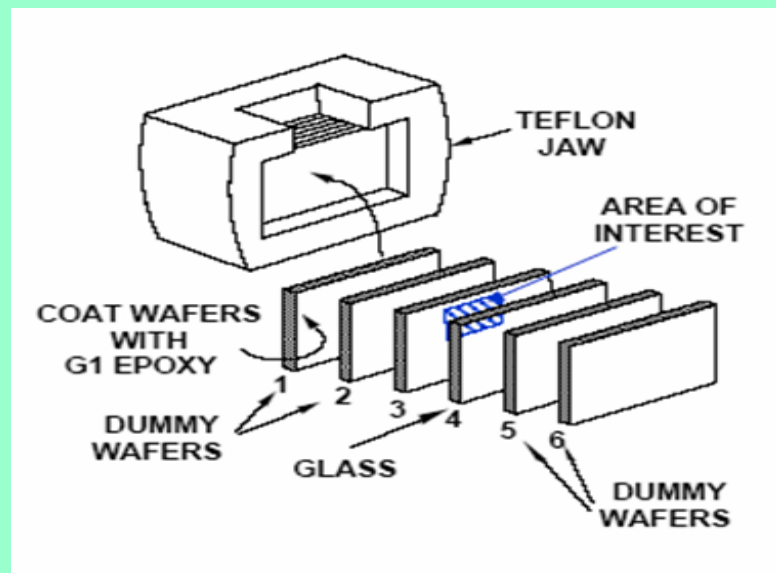


减薄好的样品

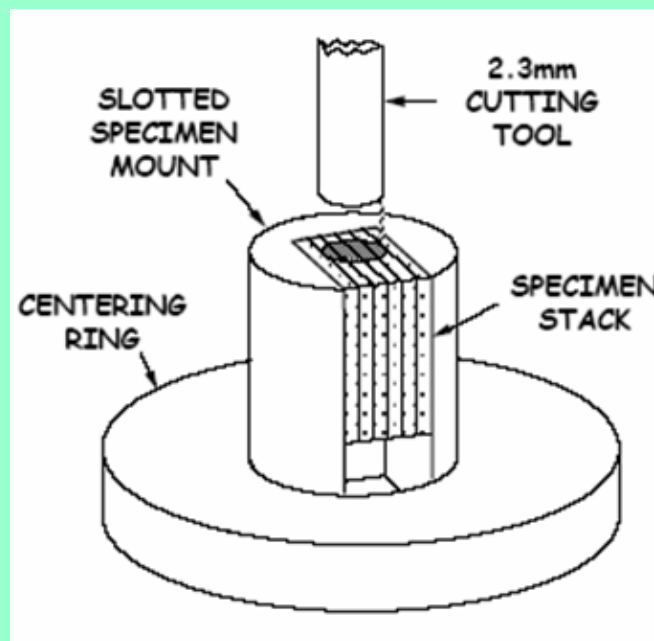


过减薄的样品

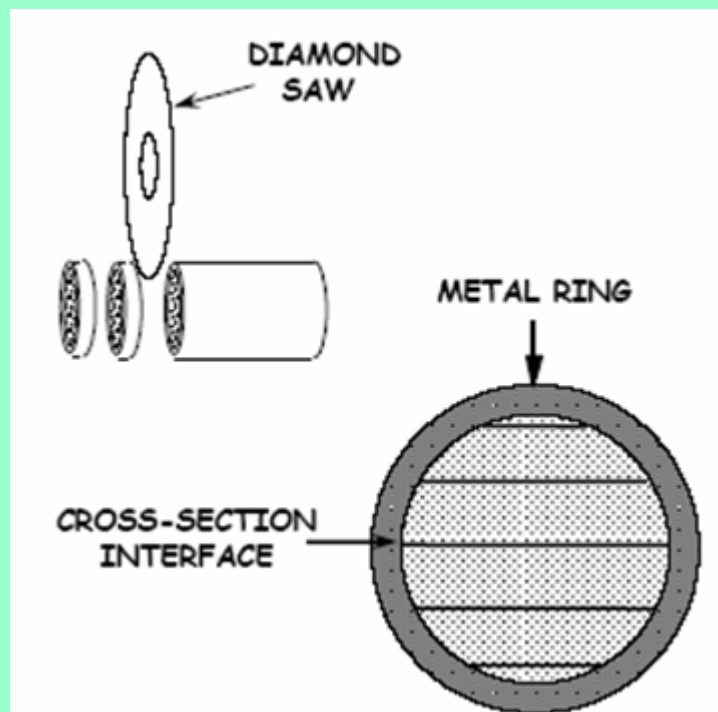
横截面样品的制备



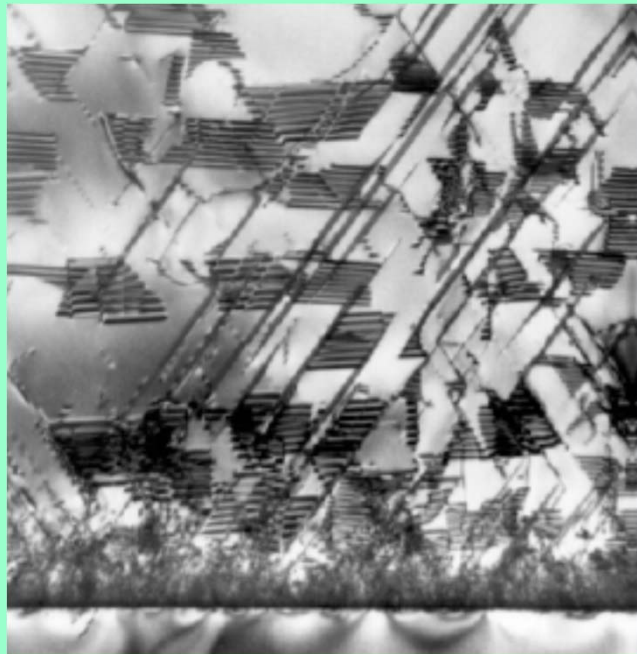
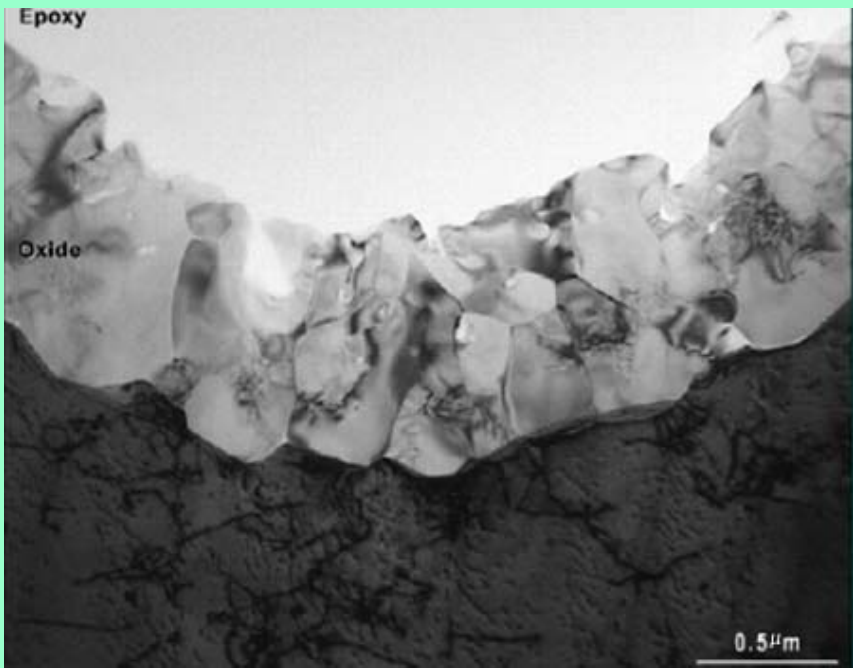
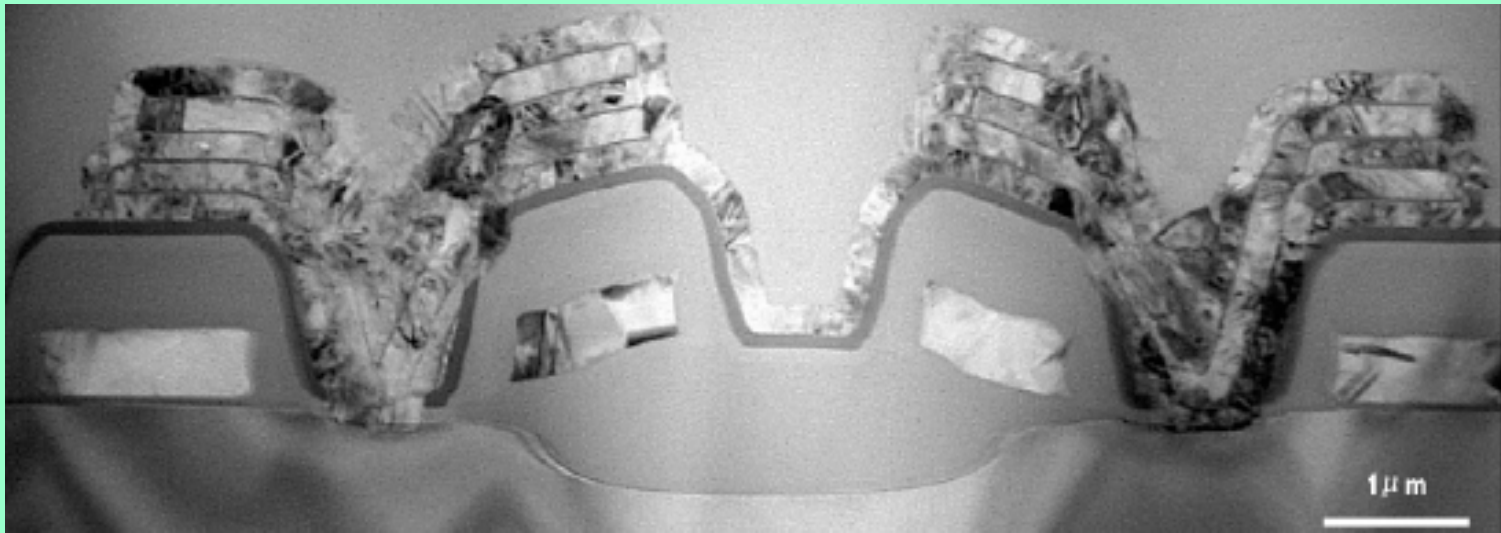
(a)



(b)



(c)



本章重点

- 什么是质厚衬度？质厚衬度原理，影响质厚衬度的因素。
- 什么是小孔径角成像？