



中国颗粒学会标准

T/CSP 13—2024/T/BSPT 6—2024

颗粒技术 微纳米异质结构分析 透射电子显微镜法

Particulate technology—Analysis of sub-micron and nanometer
heterostructure—Transmission electron microscopy

2024-11-18 发布

2024-11-26 实施

中国颗粒学会
北京粉体技术协会

发布

目 次

前言	II
引言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	2
5 仪器设备	2
6 样品制备	2
7 步骤	3
8 不确定度	6
9 测试报告	6

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国颗粒学会、北京粉体技术协会联合提出并归口。

本文件起草单位：国家纳米科学中心、国标（北京）检验认证有限公司、国合通用测试评价认证股份公司、北京市科学技术研究院分析测试研究所（北京理化分析测试中心）、中国颗粒学会、北京粉体技术协会。

本文件主要起草人：常怀秋、李婷、白露、杜志伟、齐笑迎、贾荣光、朱晓阳、韩小磊、车聪、高原、郎爽、毛璐、周素红。

本文件为首次发布。

引 言

异质结构由两种或多种不同材料或结构组成。由于微纳米异质结构的尺寸效应、表面效应、量子隧道效应等，使其在力学、光学、电学、磁学等方面具有多种可利用的功能，因此在半导体材料、太阳能电池、医学成像等多种领域具有非常重要的应用价值。例如，一些纳米核壳材料不仅具有光学特性还具有生物相容性，在医学成像领域具有广泛应用。

微纳米异质结构的形貌、结构、成分以及界面等往往与材料的宏观性能密切相关，因此对微纳米异质结构样品多方面的准确分析显得尤为重要。透射电子显微镜是采用透过样品的电子束成像来显示样品内部形态与结构的表征设备，其配备扫描透射附件、能谱附件后更能对样品结构、成分进行较精确的分析，尤其适用于微纳米异质结构样品，可实现微纳米异质结构的形貌、结构、成分和界面的一体化表征。近年来随着透射电子显微镜分辨率的不断提高，可配备探测器的多样化，以及样品制备技术手段的提升，使得采用透射电子显微镜对微纳米异质结构样品的分析具有更广泛的适用性和有效性。

颗粒技术 微纳米异质结构分析 透射电子显微镜法

1 范围

本文件描述了采用透射电子显微镜法对微纳米异质结构样品的形貌、成分及结构进行测量及分析的方法，包括原理、仪器设备、样品制备及步骤。

本文件适用于具有异质结构的微纳米尺度的粉体样品和薄膜样品，包含具有表面改性层、晶体界面层等微纳米异质结构材料的分析。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 17359 微束分析 原子序数不小于11的元素能谱法定量分析

GB/T 18907 微束分析 分析电子显微术 透射电镜选区电子衍射分析

GB/T 30543 纳米技术 单壁碳纳米管的透射电子显微术表征方法

GB/T 34831 贵金属纳米颗粒电子显微镜成像高角度环形暗场法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

异质结构 heterostructure

由两种或多种不同材料或结构组成的结构。

3.2

明场像 bright field imaging; BF

一种电子照明和成像的透射电子显微镜技术，电子束穿透样品，运用位于后焦面上的物镜光阑且选用透射波成像。

[见GB/T 30543-2014, 3.3]

3.3

暗场像 dark field imaging; DF

一种电子照明和成像的透射电子显微镜技术，电子束穿透样品，运用位于后焦面上的物镜光阑且选用衍射波成像。

[见GB/T 30543-2014, 3.4]

3.4

扫描透射电子显微图像 scanning transmission electron microscopic imaging; STEM

通过探测器同步接收会聚电子束在样品上逐点扫描产生的透射电子或散射电子进行成像。

[参考GB/T 34831-2017, 3.3]

3.5

高角环形暗场像 high angle annular dark field imaging; HAADF

在扫描透射成像模式下，利用高角环形暗场探头接收高角度散射电子进行成像。

[参考GB/T 34831-2017, 3.4]

4 原理

4.1 透射电子显微镜（TEM）成像

透射电子显微镜（TEM）是把经加速和聚集的电子束投射到样品上，电子与样品中的原子碰撞而改变方向，从而产生立体角散射。散射角的大小与样品的密度、厚度等相关，因此可以形成明暗不同的影像，影像被放大、聚焦后在成像器件上显示出来。TEM 成像技术分为明场像、暗场像、扫描透射成像，需要根据样品情况采用相对应的成像技术。TEM 还可以利用衍射花样技术例如选区电子衍射（SAED）、微衍射和会聚束电子衍射（CBED）得到样品的晶体学信息。

4.2 X 射线能谱（EDS）分析

X 射线能谱（EDS）是利用电子束和样品表面作用，样品原子核内层电子激发形成空位，高能量的外壳层电子向薄膜内壳层跃迁，过剩的能量转变为元素特有 X 射线，并由检测器检测的技术，参考 GB/T 17359。利用 EDS 可以得到样品的元素分布图。X 射线能谱常与扫描或透射电子显微镜联用。

5 仪器设备

5.1 透射电子显微镜（TEM）

根据样品的测试要求，选用配备有双倾样品台、扫描透射附件、能谱附件以及相关数据采集和分析软件的透射电子显微镜。

5.2 离子减薄设备

TEM 下进行微纳米异质结构分析的制样设备之一。在使用离子减薄设备之前，样品需要进行切片、研磨、冲样等过程。

5.3 聚焦离子束设备（FIB）

TEM 下进行微纳米异质结构分析的制样设备之一，分为双束电子显微镜或聚焦离子束显微镜。FIB 是将离子源（大多数 FIB 都用 Ga，也有设备具有 He 和 Ne 离子源）产生的离子束经过离子枪加速，聚焦后作用于样品表面，实现从纳米或微米尺度的样品中直接切取可供 TEM 研究的样品。

6 样品制备

6.1 总体要求

可根据微纳米异质结构的具体情况，将其制备为适合在 TEM 下进行观察的样品，无论采用何种方式，最终制备样品应符合以下条件：

- a) 样品的组织结构在制备过程中不发生变化，微纳米异质结构完整可见；
- b) 样品可供观察区的厚度应足够小（ ≤ 100 nm），确保在 TEM 图像中有足够的对比度和清晰度进行观察测试；
- c) 样品表面清洁。

6.2 粉体样品

具有微纳米异质结构特点的粉体、颗粒应分散在溶液中，再转移到适用于 TEM 观察的铜网上。

6.3 薄膜样品

6.3.1 离子减薄法

具有微纳米异质结构的薄膜通常需要观察其截面进行异质结构分析。离子减薄法是制备方法之一。采用慢速锯或线切割等方法从微纳米异质结构材料样品上取出两片长约 10 mm~15 mm, 宽约 2.5 mm~3 mm 的矩形样品条, 以及两片相同尺寸的硅片作为陪片。将切割好的矩形样品条的表面用酒精或丙酮等有机溶剂清洗干净, 并将两个待观测表面对粘, 在另外一侧各粘上一层陪片, 放到专用夹具上固定好后, 放入烘箱中加热。再次采用慢速锯将冷却好的对粘样品切割成 0.5 mm~1 mm 的薄片后, 使用由粗到细的金相砂纸将截面样品研磨至 50 μm 以下。根据具体的微纳米异质结构样品选用不同材质及内孔径的支持环, 并将薄片样品粘于 $\Phi 3\text{ mm}$ 的支持环上保证截面位于环的中心位置, 固化并对样品进行修整。用离子减薄专用样品台固定好样品, 并放入离子减薄仪中进行减薄直至出现可供 TEM 观察的薄区。

6.3.2 FIB 法

FIB 法是微纳米异质结构薄膜样品制备的方法之一。将安装好的样品和载网放入双束电子显微镜的样品仓中, 抽真空完毕后预热 FIB 系统与气体注入系统 (GIS 系统)。当样品的最表面层覆层的厚度低于 100 nm 时, 对样品进行损伤较小的电子束诱导沉积。电子束和离子束选择同时扫描样品, 伸入纳米机械手 (EasyLift), GIS 探针。选择沉积区域, 使用离子束进行沉积。沉积结束后, 用离子束对右侧支持连接区域进行切断。在电子束下找到铜网, 确定待焊接位置, 找到其共焦点, 伸入 EasyLift, GIS 探针。在选定区域进行焊接沉积, 完成后, 切断 EasyLift 针。从大到小依次选择离子束流对样品进行逐级减薄, 直至减薄到整个样品发亮, 最后去除非晶层。

7 步骤

7.1 总则

对微纳米异质结构的精确测量应基于具有足够放大倍数和清晰度的 TEM 图像。根据具体的微纳米异质结构, 对其进行形貌和结构分析时可能用到的 TEM 技术有明场像技术, 高分辨像技术, 扫描透射技术, X 射线能谱技术, 电子衍射技术等。

7.2 拍摄前准备

确认 TEM 的操作控制软件、真空、高压、灯丝等处于正常工作状态, 可按 GB/T 18907 的要求对 TEM 进行准备, 确认透射模式及扫描透射模式下的电子光学系统均进行细致的合轴调整。之后将制备好的样品稳固地安置在样品杆中, 并将样品杆插入 TEM。

7.3 微纳米异质结构的形貌获取

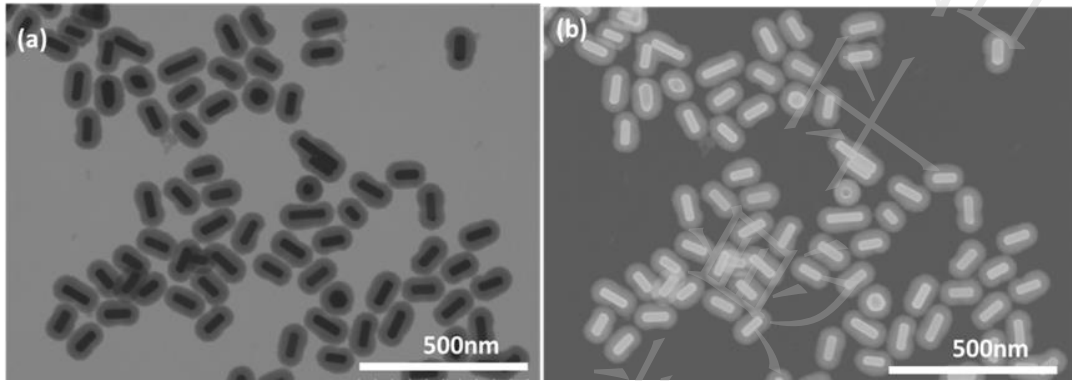
7.3.1 明场像的获得

样品中选择厚度适当且干净无污染的区域, 找到目标位置。调节样品台高度至合轴平面, 选择合适的放大倍数及视场, 用物镜光阑选择透射束, 微调物镜像散和聚焦, 以获得具有清晰衬度的明场像, 如图 1 中 (a) 所示。

7.3.2 HAADF 像的获得

HAADF 是扫描透射中的一种模式, 可参考 GB/T 34831 获取 HAADF 像。首先在明场模式下找到感兴趣的观察区域, 并在仪器操作控制软件上记录其坐标。接着退出物镜光阑, 切换到扫描透射成像模

式，插入高角环形暗场探头，可利用样品边缘非晶区域检查和微调聚光镜位置及像散。找到已记录的样品位置后，将样品调节到最佳观察高度，选择合适的放大倍数，微调聚焦，获得一张清晰的 HAADF 像，如图 1 中 (b) 所示。



(a) 明场像

(b) HAADF 像

图1 Au@SiO₂ 结构的形貌示例

7.4 微纳米异质结构的厚度测量

由于 TEM 法测量的厚度为局部厚度，当微纳米异质结构样品存在多层结构，且不同层的厚度差异较大时，如图 2 所示，可拍摄多张图片，以保证每层都有适合的放大倍数对其进行测量。每层结构，至少拍摄 n 个 ($n \geq 3$) 具有代表性的视场，在获取的每张 TEM 图像上取若干具有代表性的微区部位进行测量 (个数为 m , $m \geq 3$)。

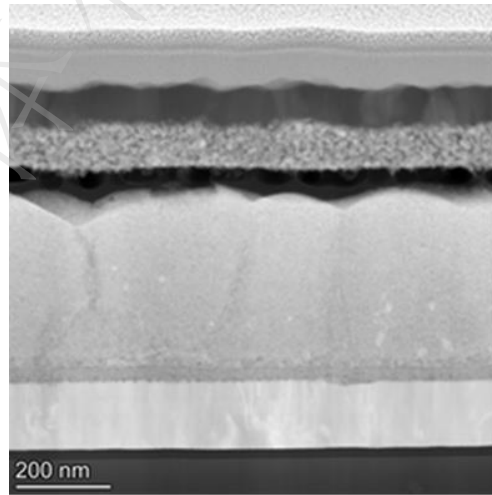


图2 薄膜太阳能电池材料的 HAADF 像示例

通过公式 (1) 和公式 (2) 计算得到平均厚度和标准偏差：

$$T = \frac{\sum_{i=1}^n (\sum_{i=1}^m T_i / m)}{n} \quad (1)$$

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (T_i - T)^2} \quad (2)$$

式中：

- T —平均厚度，单位为纳米（nm）；
- T_i —局部的实际厚度，单位为纳米（nm）；
- m —所测局部实际厚度的数量；
- n —所测量的拍摄图像的数量；
- S —样本标准偏差。

7.5 EDS 能谱分析

通过 X 射线能谱方法可以分析样品的成分，可在 TEM 或 STEM 模式下采用 X 射线能谱探测器采集局部区域的特征 X 射线信号，按 GB/T 17359 的要求对微纳米异质结构进行定性或者半定量的成分分析，例如获得薄膜太阳能电池材料的 X 射线能谱面扫描结果，如图 3 所示。

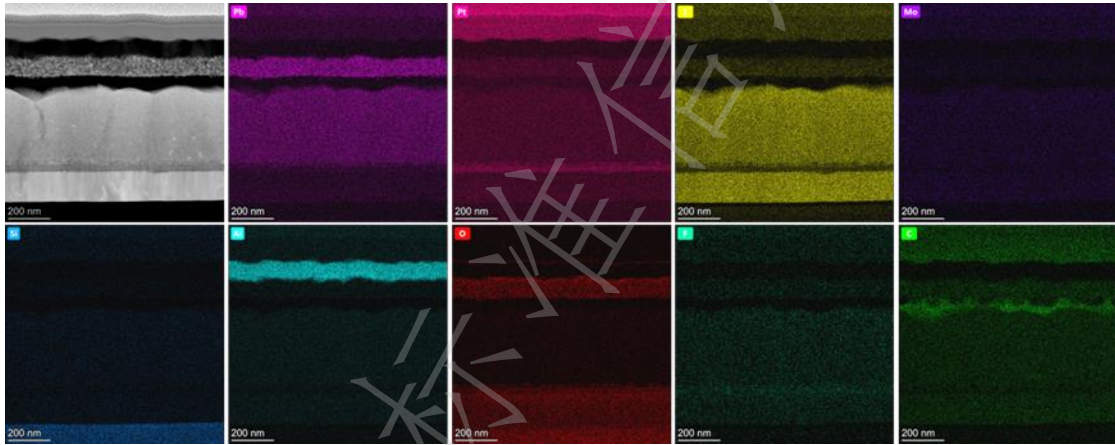


图3 薄膜太阳能电池材料的 X 射线能谱面扫描结果示例

7.6 电子衍射分析

通过选区电子衍射、纳米束衍射方法可以分析微纳米异质结构中晶化情况和晶体结构，层间或层与基体的取向关系等，在 TEM 模式下按 GB/T 18907 的要求获取微纳米异质结构样品的选区电子衍射谱，或采集纳米束衍射谱，并对衍射谱进行测量、计算和标定来对样品进行分析。

7.7 高分辨像分析

通过高分辨图像可以分析微纳米异质结构的结构、缺陷、取向、界面等，按 7.3.1 的规定，找到感兴趣的观察区域选择透射束和多束衍射束在合适的放大倍数下成像，拍摄时应注意衍射条件、样品厚度和离焦量，以便对图像进行合理解释。如图 4 所示为 Si 基异质外延材料的高分辨像。

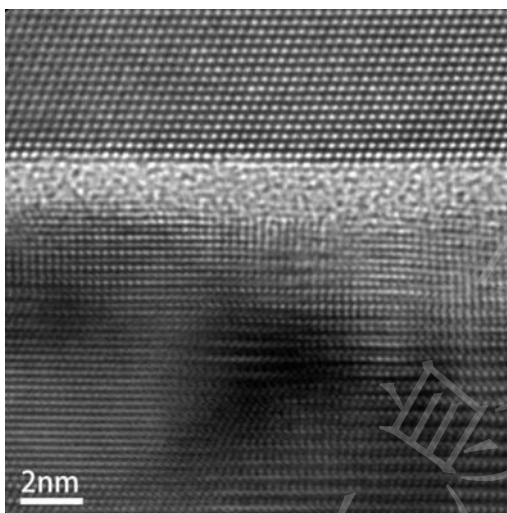


图4 Si 基异质外延材料的高分辨像示例

8 不确定度

关于微纳米异质结构在 TEM 下测量及分析的不确定度主要来源于样品制备方法，测量技术，设备精度以及测量区域的选择等。

9 测试报告

测试报告应包括但不限于如下信息：

- a) 本文件号；
- b) 样品名称、状态，和其他与样品标识相关的信息；
- c) 仪器设备；
- d) 测试条件（主要参数，仪器型号、测试方法等）；
- e) 含厚度测试的报告应给出带有测量及标尺信息的截面样品照片，以及平均值；
- f) 含微纳米异质结构分析报告可根据具体情况给出明场像、高分辨像、X 射线能谱图以及电子衍射谱图等；
- g) 测试单位、日期、人员。