



# 中华人民共和国国家标准化指导性技术文件

GB/Z 21738—2008

---

## 一维纳米材料的基本结构 高分辨透射 电子显微镜检测方法

Fundamental structures of one dimensional nano-materials—High resolution  
transmission electron microscopy characterization

2008-05-08 发布

---

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布  
中国国家标准化管理委员会

## 前 言

本指导性技术文件由全国纳米技术标准化技术委员会纳米材料分技术委员会提出。

本指导性技术文件由全国纳米技术标准化技术委员会纳米材料分技术委员会归口。

本指导性技术文件起草单位：中国科学院物理研究所电子显微镜实验室。

本指导性技术文件主要起草人：李建奇。

# 一维纳米材料的基本结构 高分辨透射 电子显微镜检测方法

## 1 范围

本指导性技术文件规定了采用高分辨透射电子显微镜检测纳米材料中一维或准一维纳米材料的原理、术语和定义,仪器和设备,样品制备,测量程序,结果表示以及试验报告等。

本指导性技术文件适用于测量一维或准一维纳米材料的基本结构(形貌、排列情况、大小线度的分布、晶化情况、生长取向关系),元素组分,截面及界面原子排布等。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本指导性技术文件的引用而成为本指导性技术文件的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本指导性技术文件,然而,鼓励根据本指导性技术文件达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本指导性技术文件。

GB/T 19619 纳米材料术语

## 3 术语和定义

GB/T 19619 确立的以及下列术语和定义适用于本指导性技术文件。

### 3.1

**一维纳米材料 one dimensional nano-material**

纳米材料的形状为丝线状,通常包括纳米纤维、纳米管、纳米线、纳米带。

### 3.2

**准一维纳米材料 quai-one dimensional nano-material**

在两维方向上为纳米尺度,第三维方向为宏观尺度的新型纳米材料。

### 3.3

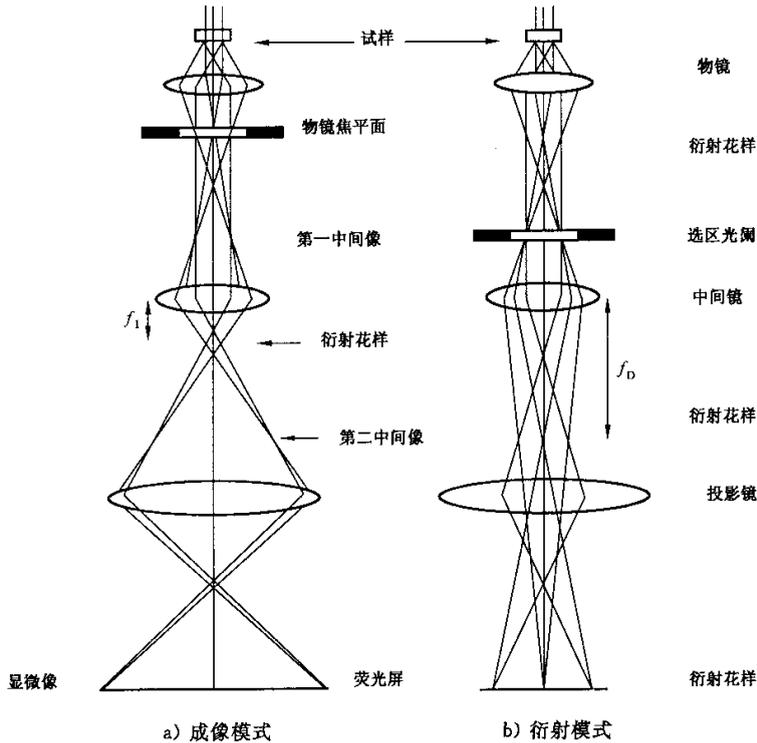
**高分辨透射电子显微镜法 high resolution transmission electron microscopy**

点分辨率可达原子层次的透射电子显微镜。在低倍图形模式可以对各种材料进行直接形貌观察,粒度分析。采用电子衍射分析及高分辨电子显微术可以对材料进行晶体结构研究。配合能谱仪可以对各种元素进行定性、定量及半定量的微区元素组分分析,是一种图像和能谱结合的综合表征手段。

## 4 原理

电子具有波动性,与物质相互作用时将发生衍射现象。物质的三维周期性分布可以用晶体点阵及其倒易点阵描述。晶体点阵的单体基矢  $a, b, c$  和倒易点阵的单体基矢  $a^*, b^*, c^*$  满足下列倒易关系,  $a \cdot a^* = b \cdot b^* = c \cdot c^* = 1, a \cdot b^* = a^* \cdot b = b \cdot c^* = b^* \cdot c = c \cdot a^* = c^* \cdot a = 0$ 。当衍射矢量等于倒易矢量时电子波发生强衍射。根据上述基本原理制造的透射电子显微镜是研究物质微观结构的强有力工具之一<sup>[1]</sup>。它由电子光学系统、真空系统、供电控制系统和附加仪器系统四大部分组成。最主要的电子光学系统,分为照明系统,成像系统和照相系统三个部分。照明部分由电子枪和双聚光镜等组成。成像部分由物镜、中间镜和投影镜等组成。图 1a)、图 1b)示意地画出了采用三级放大的电子显微镜在成像模式和衍射模式下的光路图。它的成像原理和光学显微镜的成像原理一样(忽略电子在磁场中运动受

到洛仑兹力所产生的旋转运动),遵循阿贝成像原理。照明系统产生的平行电子束,经晶体试样(电子波长远远小于晶面间距或原子间距,可将晶体视为光栅)周期性势场的调制,在试样下表面形成透射束(零级衍射束)和各级衍射束。物镜的作用是将各级平行衍射束分别汇集在物镜后焦面上一点,得到由许多衍射斑点组成的衍射图谱,每个斑点含有照射区内相应的周期性晶体结构的信息。物镜后焦面相对于试样来说是它的倒易空间,其衍射振幅分布是样品透射函数的傅立叶变换。物镜后焦面处的各衍射极大又可视作次级光源,它们发出的次级波在像面(物面共轭面)上相互干涉迭加,得到反映物体真实结构的第一次放大像。这个过程,从数学上说,就是傅立叶逆变换过程。物镜以下各级透镜的作用,只不过是将在后焦面上的衍射谱或物镜像面处的第一次放大像进一步放大。如果使中间镜物面与物镜后焦面重合,就得到放大的衍射谱;若中间镜物面与物镜像面重合,就得到放大的显微图像。



注:两个模式中,中间镜分别以物镜的后焦面和像平面作为物平面。

图1 透射电子显微镜下两个基本模式光路图

#### 4.1 电子衍射

平行入射电子束穿过晶体试样后,经过物镜的傅立叶逆变换作用,在倒易空间形成反映晶体周期结构的倒易点阵。每个倒易阵点到倒易原点的距离为  $1/d$  (假设该倒易阵点对应的正空间晶面间距为  $d$ )。倒易点阵是衍射波的方向与强度在空间的分布。电子衍射花样实际上是晶体的倒易点阵与 Ewald 球面相截部分在荧光屏上的投影,放大的二维倒易平面,其放大倍数也称为相机常数。

#### 4.2 高分辨透射电子显微镜

高分辨电子显微方法是一种在原子尺度上直接观察材料微观结构的实验技术<sup>[2-3]</sup>。高分辨电子显微像是一种相位衬度像,它受到物镜球差、色差、物镜光阑、离焦量和光源相干性等因素的影响,其中最重要的是物镜球差和离焦量,它们的影响可以归结为一个相位衬度传递函数  $\exp(i\chi_1)$ ,  $\chi_1 = \frac{\pi}{2}c_s\lambda^3u^4 + \pi\Delta f\lambda u^2$  作用在物镜的后焦面上( $c_s$ 为物镜的球差系数, $\Delta f$ 为物镜的离焦量, $\lambda$ 为电子波长)。相位衬度传递函数的作用相当于对样品的衍射信息进行了带通滤波。分辨率是高分辨电子显微镜的最重要的指

标,点分辨率代表了电子显微镜能分辨的对应样品的真实结构的最小间距,通常可在 Scherzer 欠焦条件下获得;晶格分辨率反映衍射束之间的互相干涉情况,干涉条纹间距往往小于点分辨率。电子显微镜的分辨率极限是由光源的相干性决定的,对于场发射枪电子显微镜,分辨率极限也优于点分辨率。最新发展的球差校正电子显微镜,点分辨率可以优于 0.1 nm。

#### 4.3 X 射线能谱

X 射线能谱(EDS)分析方法是电子显微学方法中最重要的分析技术之一<sup>[3]</sup>。原子内壳层电子被激发后,电子轨道内出现的空位被外壳层轨道的电子填入时部分多余能量以特征 X 射线的形式放出,如图 2 所示。这些特征 X 射线能谱按能量展开成谱,就称为 X 射线能量色散谱(EDS)方法,简称 X 射线能谱方法。特征 X 射线具有元素固有的特征能量,所以,将它们展开成谱后,根据其能量值就可以确定元素的种类。而且根据谱的强度分析可以确定其含量。一般说来,随着原子序数  $Z$  的增加,X 射线产生的几率(荧光产额)增大。因此在分析试样中的微量杂质元素时,X 射线能量色散谱(EDS)方法对重元素的分析特别有效。

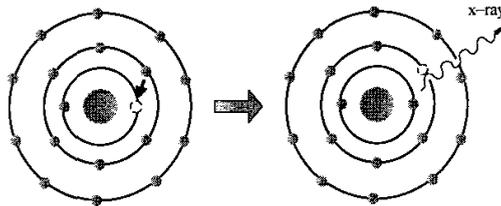


图 2 X 射线能量色散谱(EDS)信号产生示意图

## 5 仪器和设备

加速电压 200 kV 以上,点分辨率优于 0.23 nm,配备双倾台、低温台、EDS 成分分析附件、相关数据采集和分析软件的高分辨透射电子显微镜。

## 6 样品制备

### 6.1 用于检测一维纳米材料的基本结构的分散样品制备

样品在分散介质(乙醇或丙酮等液体)中室温超声分散后滴在有碳膜的透射电子显微镜微栅上。

### 6.2 用于检测纳米材料基本结构的截面样品制备

采用树脂(618 环氧树脂、Epon 812、G-1、G-2 等)包埋和超薄切片的方法制备纳米材料的截面样品。

包埋操作的基本程序:常规包埋在药用空心胶囊或特制的多孔橡胶模板中进行。把胶囊放在特制的支架上,置烤箱烘干。用牙签挑起组织块,放置胶囊底部或橡胶模板中,灌满包埋剂,放上标签,依据树脂的种类选择适当温度、时间,用烤箱或平板加热器加热,即可聚合硬化,形成包埋块。

使用超薄切片机超薄切片大致步骤:

- a) 用手工对包埋块进行修整。
- b) 根据仪器操作规程切片。

## 7 测量程序

### 7.1 仪器调试

一般观察在室温进行(对于部分温度敏感样品可使用低温样品台进行保护)。将样品放置于样品台上,放入观察室,将仪器调至最佳工作状态,样品调节到最佳观察高度。

## 7.2 一维纳米材料的基本结构分析

7.2.1 选用合适的放大倍数表征纳米材料的形貌、排列情况,并对其进行描述。

7.2.2 大小线度分布:随机地在不同观察区域,拍摄多张图片,累计样本 50 个以上。统计计算线度(宽度、长度或长径比)分布,并作分布图,给出线度分布曲线。

7.2.3 利用电子衍射和高分辨图像分析纳米材料的晶化情况和晶体结构。

### a) 电子衍射法

通过选区电子衍射、纳米束衍射方法分析纳米材料的晶化情况和基本晶体结构;晶化情况主要指晶态与非晶的比例和纳米材料个体为单晶还是多晶。对适度尺寸的颗粒应进行单个颗粒的电子衍射分析,准确确定材料的晶化情况和结构,给出电子衍射图。

### b) 高分辨图像法

选择厚度满足高分辨图像拍摄条件的样品,记录系列高分辨图像。

7.2.4 利用电子衍射法和高分辨图像法确定生长方向。

### a) 电子衍射法

对一维或准一维的纳米材料可通过电子衍射确定其生长方向。选取多个纳米材料个体,分别拍摄两个主要带轴的衍射花样与形貌像,确定其生长方向。

注:形貌像和衍射花样的相对转角必须经过校准。

### b) 高分辨图像法

当样品旋转到一个主要晶体带轴时,选择满足高分辨拍摄条件的区域,记录高分辨图像,确定其生长方向。对厚的样品需采用树脂包埋和切片的方法制备纳米材料的截面样品。样品制备和实验步骤见 6.2。

## 7.3 元素组分分析

选用合适的放大倍数,对所选样品做定性成分分析,给出定性能谱图。定量分析技术,可采用标样法或无标样法<sup>[4]</sup>。

## 7.4 横截面基本形貌观察

采用树脂包埋和生物切片的方法制备纳米材料的截面样品,寻找取向合适的研究区域。利用高分辨透射电子显微镜在适当倍率下拍摄体现纳米材料截面基本形貌的图像和反映微观结构的高分辨像。

## 7.5 界面结构分析

寻找取向合适的研究区域。利用高分辨透射电子显微镜在适当倍率下拍摄体反映界面微观结构的高分辨像。纳米材料的界面包括晶界、相界等。晶界为取向不同、结构相同的多个晶体的界面;相界是结构不同的两个晶体的界面。结合材料特征,确定界面种类。

拍摄时注意试样厚度(越薄越好)和离焦量变化(可以拍摄一组不同离焦量的照片),在最佳拍摄条件得到的图像可以真实反映材料的原子结构,但大部分情况下,需结合高分辨电子显微像计算机模拟,对图像进行正确的解释。

## 8 结果表示

可采用下列一种或几种方法表示。

### 8.1 纳米材料的形貌、排列情况的表达

采取图形和语言描述结合的方式。

### 8.2 大小线度分布

采用径度(宽度或长径比)和比例为坐标的图形表达,横坐标为径度,单位为纳米(nm)或长径比;纵坐标为百分率,单位为百分率(%)。

### 8.3 对纳米材料的晶化情况和晶体结构的表达

电子衍射法:给出标定的电子衍射图。

高分辨法:给出高分辨像。

#### 8.4 生长方向确定

电子衍射法:给出图形和对应电子衍射斑点并标注生长方向。

高分辨法:给出高分辨图并标注生长方向。

#### 8.5 纳米材料的元素组分

X射线能量色散谱(EDS)分析组分结果给出谱图。定量分析附表格,表格内容包括元素名称及质量分数。

#### 8.6 材料截面的大体形貌表达

给出材料截面的大体形貌图形。

#### 8.7 材料界面结构的表达

给出材料界面的高分辨图像。可进一步给出结构模型,计算机模拟结果,对图像进行正确的解释,但不作强制要求。

### 9 试验报告

试验报告应包括如下内容:

- a) 与样品标识相关的所有信息;
- b) 实验室和分析时间;
- c) 所采用的分析方法,所参考的国家标准;
- d) 分析结果和表达方式;
- e) 测试过程中的任何不正常现象;
- f) 本指导性技术文件未明确的操作或可操作性,可能对分析结果产生影响;
- g) 测试条件(环境、主要参数,仪器型号、测试方法)。

参 考 文 献

- [1] P E Champnese. Electron Diffraction in the Transmission Electron microscopy. Royal Microscopical Society Microscopy Handbooks, 1996.
  - [2] David B. Williams, C Barry Carter. Transmission Electron Microscopy. Plenum Press, 1996.
  - [3] 进藤大辅, 平贺贤二. 材料评价的高分辨电子显微方法. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
  - [4] 进藤大辅, 及川哲夫. 材料评价的分析电子显微方法. 刘安生, 译. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
-