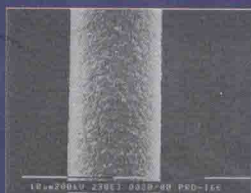


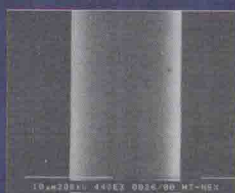
聚合物

◎ 杨序纲 著

电子显微术



(a) 聚乙烯纤维



(b) 聚乙烯纤维



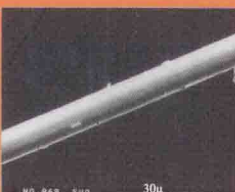
(c) 棉纤维



(d) 兔毛纤维



(e) 腈纶纤维



(f) 涤纶纤维

HEWU
ANZI XIANWEISHU



化学工业出版社

聚合物 电子显微术

JUHEWU DIANZI XIANWEISHU

◎ 杨序纲 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书首先阐明与聚合物材料相关的电子显微术特殊问题,随后扼要叙述与成像和图像解析相关的基本概念。主要篇幅用于阐述适用于聚合物材料的透射电子显微术和扫描电子显微术,包括各种成像模式和图像衬度机理、试样制备技术以及与图像解释相关的问题。书中包含丰富实例,对聚合物研究人员和电镜专业人员均有实用参考价值。

本书可作为聚合物材料及其相关领域科技人员、高等院校师生和电子显微镜实验室工作人员的参考书,也可作为高等院校相关专业的教材。



聚合物电子显微术 杨序纲著, —北京: 化学工业出版社, 2015

ISBN 978-7-122-21947-3

I. ①聚… II. ①杨… III. ①聚合物-高分子材料-电子显微术 IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 228345 号

责任编辑: 杜进祥

文字编辑: 向 东

责任校对: 王素芹

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市胜利装订厂

850mm×1168mm 1/32 印张 8½ 字数 224 千字

2015 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

前 言

几十年来，电子显微术已经成为探索材料微观结构最重要，也是应用最广泛的工具之一。在可以预见的将来，它仍然会在物质微观结构研究领域占有十分重要的地位。它的应用遍及物理、化学和生物等科学领域以及材料及其相关技术科学学科，以至司法刑事、艺术和考古等十分广泛的领域。

已经出版的有关电子显微术的著作较多，但大都是适用于金属、陶瓷和矿物等无机材料或生物材料的理论和技术，有关聚合物材料的电子显微术专著尚不多见。聚合物材料由于其本身的物理性质，在作电子显微镜观察时有其特有的问题，例如，对电子束辐照敏感，易于发生电子束损伤；与金属材料不同，大多数聚合物材料是非导体，在电子束轰击下易发生静电积累现象，影响正常图像的获得；适用于其他材料的试样制备方法大多不适合于聚合物等。与之相对应，在成像机制的选择、试样制备和图像解释等方面有其特有的理论、方法和技术。笔者期望本专著能填补这一空缺。

本书共分 6 章。第 1 章首先阐明与聚合物材料相关的电子显微术特殊问题；第 2 章扼要叙述与成像和图像解释相关的基本概念；第 3 章和第 5 章分述透射和扫描电子显微术的基本概念，包括主要成像模式、图像衬度机理和某些特别适用于聚合物的电子显微方法；第 4 章和第 6 章是本书的重点内容，分述适用于聚合物材料透射电镜和扫描电镜观察的各种试样制备方法和与图像解释相关的问题。

英国 RENISHAW 公司 Kane Miao 先生为本书提供了部分资

目 录

第 1 章 聚合物电子显微术的特殊问题	1
1.1 概述	1
1.2 聚合物的电子束辐照敏感性	3
1.2.1 电子束损伤	3
1.2.2 减弱电子束损伤的方法	5
1.2.3 辐照衬度增强	6
1.3 聚合物的低图像衬度	7
1.4 特殊的试样制备方法	8
参考文献	8
第 2 章 与成像和图像解析相关的基本概念	10
2.1 高速电子流与固体物质的相互作用	10
2.1.1 概述	10
2.1.2 透射电子	12
2.1.3 二次电子	12
2.1.4 背散射电子	13
2.1.5 俄歇电子	14
2.1.6 吸收电子	15
2.1.7 特征 X 射线	15
2.1.8 阴极射线致发光	15
2.2 电子透镜及其像差	16
2.2.1 静电透镜和磁透镜	16
2.2.2 电子透镜的像差	16

2.3 结构细节、分辨率和衬度	20
2.3.1 放大倍数	20
2.3.2 分辨率	21
2.3.3 图像衬度	22
2.3.4 结构细节的散失	23
2.4 场深和焦深	25
参考文献	27

第3章 透射电子显微术 I 成像模式和图像衬度机理 28

3.1 概述	28
3.2 仪器和工作模式	28
3.2.1 仪器的基本组成	28
3.2.2 工作模式	31
3.2.3 主要附件及其功能	32
3.3 图像及其衬度形成机理	33
3.3.1 原子对入射电子的散射	34
3.3.2 散射衬度	36
3.3.3 衍射衬度	39
3.3.4 明场像和暗场像	41
3.3.5 相位衬度	43
3.3.6 扫描透射像和高角暗场像	45
3.3.7 低压透射电子显微像	46
3.3.8 高压透射电子显微像	49
3.3.9 原位形变显微术	49
3.4 影响图像分辨率的仪器操作因素	50
3.5 选区电子衍射	52
3.5.1 概述	52
3.5.2 晶面间距的测定	53
3.6 特征 X 射线术和电子能量损失谱术	55
3.6.1 特征 X 射线术	56
3.6.2 电子能量损失谱术	57
参考文献	57

第4章 透射电子显微术Ⅱ 试样制备和图像解释 60

4.1 概述	60
4.2 超薄切片术	62
4.2.1 对切片的要求	62
4.2.2 切片机和切片的形成	63
4.2.3 玻璃刀和金刚石刀	67
4.2.4 试样的包埋	72
4.2.5 试样块的整修	76
4.2.6 切片过程及其相关问题	81
4.2.7 切片的收集	97
4.2.8 冷冻切片	100
4.2.9 复合材料的超薄切片	103
4.3 溶液成膜技术	106
4.4 聚焦离子束技术	110
4.5 衬度增强技术	114
4.5.1 重金属染色衬度增强	115
4.5.2 辐照衬度增强	128
4.5.3 应变衬度增强	130
4.5.4 热效应衬度增强	132
4.5.5 金属投影衬度增强	133
4.6 复型和投影术	133
4.6.1 复型的适用场合	133
4.6.2 一级复型和二级复型	134
4.6.3 纤维复型术	136
4.6.4 真空镀膜和金属投影	138
4.7 粉碎降解术和支持膜	144
4.7.1 粉碎降解术	144
4.7.2 支持膜及其制备	147
4.8 蚀刻法	151
4.8.1 离子蚀刻	151
4.8.2 化学蚀刻	153

4.9 减薄技术	154
4.10 资料的可靠性问题	163
参考文献	164

第5章 扫描电子显微术 I 成像模式和图像衬度机理 167

5.1 概述	167
5.2 仪器和成像原理	169
5.2.1 成像原理	169
5.2.2 扫描电镜的构成	170
5.2.3 消像散器	172
5.3 扫描电镜的分辨率和场深	172
5.3.1 分辨率	172
5.3.2 场深	177
5.4 成像模式	178
5.4.1 二次电子像	179
5.4.2 背散射电子像	183
5.4.3 透射扫描电子像	185
5.4.4 吸收电子像	187
5.4.5 阴极射线致发光光谱和像	189
5.4.6 特征 X 射线谱和像	189
5.4.7 俄歇电子谱和像	193
5.4.8 成像模式的选择	195
5.5 环境扫描电子显微镜	196
5.5.1 仪器及其工作原理	197
5.5.2 静电积累的避免	198
5.5.3 湿态试样的成像	198
5.5.4 原位形变的形态学观察	199
参考文献	202

第6章 扫描电子显微术 II 试样制备和图像解释 203

6.1 概述	203
6.2 试样的安装	204

6.3 静电积累的避免	204
6.3.1 导电体试样	206
6.3.2 非导电体试样	206
6.3.3 镀膜材料的选择	206
6.3.4 真空喷镀和溅射喷镀	207
6.3.5 抗静电剂	212
6.3.6 低加速电压观察	214
6.3.7 环境扫描电镜术	215
6.4 蚀刻术	216
6.4.1 离子蚀刻	216
6.4.2 化学蚀刻	219
6.5 断裂面观察术	222
6.5.1 微观力学研究	222
6.5.2 内部微结构分析	224
6.5.3 冷冻断裂术	225
6.6 剥离技术	226
6.7 冷冻干燥和临界点干燥术	227
6.8 复型技术	227
6.9 原位动态观察	228
6.10 图像解释	232
6.10.1 边缘效应和斜坡效应	232
6.10.2 静电积累	233
6.10.3 电子束损伤	234
6.10.4 光学系统像差	235
6.10.5 机械振动和供电的不稳定	236
6.11 应用实例	236
6.11.1 表面形貌观察	236
6.11.2 内部结构观察	239
6.11.3 复合材料界面	245
6.11.4 微观力学研究	248
参考文献	256

第 1 章

聚合物电子显微术的特殊问题

1.1 概述

电子显微术 (Electron Microscopy) 的主要工具电子显微镜 (Electron Microscope, 简称电镜) 是一种电子光学仪器, 它是利用高速电子流与试样材料相互作用发生的信号使试样成像。由于与高速电子流相应的德布罗意波波长比光波波长短几个数量级, 而且可以被电磁透镜聚焦, 电子显微镜具有超高分辨率和高放大倍率成像的能力。它的超高分辨能力只有近代发展起来的扫描探针显微镜可以与之比拟^[1]。

工作模式多样是电镜的另一个重要优点。电镜不仅具有通常显微镜的放大功能, 它还可以作为一台电子衍射仪提供试样的结构信息。使用各种附加的信号探测器, 它又能对试样做化学成分、磁学性能和电学性能的分析。配置不同的试样台, 可以做冷冻、加热和原位电学/力学性能的分析。这些功能之间的转换方便, 甚至可以同时进行。近年来, 将电镜与其他近代发展起来的测试方法 (例如拉曼光谱术和原子力显微术) 相结合, 显著地提升了电子显微术在材料表征中的应用功能^[2]。

电子显微术通常包括透射电子显微术 (Transmission Electron Microscopy, TEM, 又称直接电子显微术 Direct Electron Microscopy) 和扫描电子显微术 (Scanning Electron Microscopy, SEM)。过去几十年来, 电子显微术已经成为探索材料微观结构最重要, 也是应用最广泛的工具之一。在可以预见的将来, 它仍然会在物质微观结构研究领域占有十分重要的地位。然而, 电子显微术

在材料表征中存在的不足之处也是显而易见的，主要有下列几方面。

(1) 破坏性试样制备 TEM 要求试样很薄，以使电子束能够穿透。对于大多数材料，要求其厚度在微米以下。这显然远远低于通常块状材料的厚度，所以必须预先将试样减薄。减薄，实际上是一个对材料的破坏过程。这个过程有可能使材料结构发生变化，以致最终看到的并非材料原有的性质，而是制样过程中引入的假象。在作 SEM 观察时，对不导电材料通常必须在其表面喷涂一薄层导电材料。这种导电层一般不易清除，所以实际上也破坏了原始试样。近代发展起来的环境扫描电镜 (ESEM) 能部分地实现不导电试样的观察，因而不必预先在其表面喷涂一薄层导电材料，然而，其各项性能与常用 SEM 相比较有较大差距。此外，大尺寸试样也不能安置于仪器试样室内，须预先将其分拆或破坏。

(2) 电子束轰击损伤 TEM 中使用高能电子束照射试样，电子能量高达 $10^5 \sim 10^6$ eV 数量级，并且束流密度很高。在观察过程中大量高能量电子被持续地倾泻到试样上，大部分电子会毫无遮挡地穿过试样，其余的电子则会和试样内的原子发生碰撞，并且可能在碰撞时向原子传递能量。试样吸收能量后可能出现多种变化，例如温度升高、原子电离和原子移动等。这些变化又可能引发更多相关变化，例如相变、缺陷移动、结构崩塌和原子迁移等。这些行为都可能引起试样不可恢复的损伤。在做 SEM 观察时，高能电子束甚至会改变试样表面的形貌。

(3) 真空环境 做 TEM 和 SEM 实验时，仪器一般要求在高真空环境下运行，试样被安置在高真空环境中。这种内部环境与理想条件的差距可能会对材料的性质或结构产生影响，尤其是做表面研究的时候。通常，含液体试样不能在电镜中观察（环境扫描电镜例外）。

(4) 低采样率 低采样率是 TEM 的一个重大缺点。由于 TEM 的观察范围很小，而且试样很薄，实验测试到的试样区域只占整体材料的极小一部分。这个微小的区域未必能真实反映整体材

料的性质。SEM 能观察到的试样面积比 TEM 要大得多,但仍然十分有限。因此,基于电镜实验数据做结论的时候一定要慎重,必须仔细考虑所得实验结果是否具有普遍意义。

这些缺点限制了电子显微术在材料表征中的应用范围。近十多年来发展迅速的扫描探针显微术在很大程度上有效地克服了上述缺点^[1]。

原则上讲,电子显微术适用于各种类型的材料。然而,与无机材料(例如金属和陶瓷以及它们的复合材料)不同,在使用电子显微术表征聚合物材料时,由于其本身固有的、与无机材料不同的物理性质,常常会产生某些特殊的、会令使用者感到困惑的问题。这些问题可能导致或者根本无法在电镜下观察到试样图像,或者仪器只能显示难以辨认结构的模糊图像,或者在观察到的图像中出现了伪迹,以致对图像作出错误的解读。主要有下列三类问题:聚合物材料试样对电子辐照的敏感性;聚合物材料试样的低图像衬度;要求使用特殊的试样制备技术。

1.2 聚合物的电子束辐照敏感性

1.2.1 电子束损伤

与金属和陶瓷等无机材料相比较,许多聚合物对电子束辐照更为敏感,产生通常所说的电子束损伤,主要表现为形态学方面的变化和结晶结构的衰退。

电子束与有机物质相互作用的初始效应是一种非弹性散射过程,会引起有机物质离子化和化学键断开。其二次效应主要包括断链或交链作用、质量损失、结晶退化、发热和荷电。辐照敏感性随聚合物中碳含量的增大而减弱。

在电子束入射时,辐照过程通常会迅速发生。这意味着聚合物的 TEM 观察仅能对受损伤的分子进行。这种受辐照损伤的试样,做形态学研究是完全合适的,因为形态通常不随这种分子过程而发生变化。对无定形材料,TEM 图像衬度的形成基于质量厚度差,例如不同聚合物相或颗粒或某种聚集元之间的差异,这

种观察是可行的。然而，对于半结晶聚合物材料，使用电子衍射技术研究其结晶结构时将发生问题，因为分子损伤将可能使衍射衬度消失。



图 1.1 电子束辐照引起的聚合物纤维表面裂纹

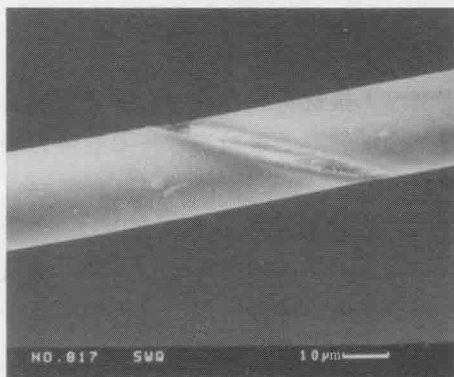


图 1.2 电子束辐照使聚合物纤维沿剪切带开裂

电子束损伤是一种电子束对试样的不可逆作用，在 SEM 观察时常表现为试样形貌的改变。除去前文所述的一次和二次效应外，电子束可能引起的试样材料与其表面覆盖物（涂层）的相互作用

用也是产生形貌改变的来源。图 1.1 显示在 SEM 观察时由电子束损伤引起的试样表面开裂^[3]。图 1.2 显示在聚合物纤维的动态拉伸试验中,电子辐照的作用使纤维沿剪切带加剧开裂,如同使用一把“电子刀”将试样切开。

1.2.2 减弱电子束损伤的方法

可以采取一些措施,将电子辐照引起的试样损伤作某种程度的减少。以下是常用的几种措施。

在 TEM 观察时,低剂量技术 (Low-dose Technique) 是常用的能显著减弱损伤的仪器操作方法。这种方法就是在试样的某区域聚焦,而在其邻近的未受到过辐照的区域摄取图像照片。技术要求首先完成放大倍数、亮度和聚焦等技术参数的调节,随后以光束偏转线圈参数的调节移动光束,使其照射到邻近的待测区域并拍摄图像照片或以其他方式记录信息。光束仅在记录信息时才直接照射到相关区域。

在试样上喷镀一薄层炭将改善其导电性,并且能降低试样物质和分子碎片的“蒸发”,这是一种有效的方法。喷炭将引起衬度减弱,但减弱的程度很有限。对有机晶体,允许剂量可增大 10 倍。

提高电子束加速电压会引起非弹性散射横截面的减少,从而增强对辐照的阻抗。例如,当加速电压从 100kV 增大到 200kV 后,辐照阻抗会增大 50%,而从 100kV 增大到 1MV 时,阻抗将增大到 3 倍。

使用扫描透射电子显微模式 (STEM) 替代固定不动电子束 (又称直接透射 Direct Transmission) 模式能减少试样损伤。

低温显微术也是一种有效地减少辐照损伤的技术。将试样冷却到低温或冷冻状态能降低聚合物分子的流动性和所有各项辐照二次效应 (例如质量损失、晶体的无定形化率和交联等)。仅冷却到液氮温度效果较小,只有冷却到液氢温度才能获得显著效果。

在 SEM 观察时,减少电子束损伤的首选方法是降低电子束加速电压,或者减小最终孔径的大小,或者增大透镜电流以减小电子束强度。在记录照片时使用快扫描方式也能减少损伤,只是此时可

能引起较大的噪声/信号比。减小金属喷镀膜的厚度对某些试样也十分有效。

不论 SEM 或 TEM, 在形貌观察时用复型替代聚合物试样是一种彻底消除电子束损伤问题的方法。这时电子束辐照的材料是无定形碳, 或某种金属, 或别的耐辐照的聚合物复型介质, 不存在损伤问题。

1.2.3 辐照衬度增强

在聚合物的电子显微术表征中, 电子束辐照不只是引起试样损伤的不利因素, 它还可用于对某些聚合物材料的图像衬度增强。

共混聚合物中, 各组分聚合物常常有不不同的辐照敏感性, 例如, 有的组分比起其他组分可能有强得多的质量损失效应。因此, 在电子束照射下, 将发生或增强不同组分之间的质量厚度差异。图 1.3 显示 PVC/SAN 共混物在电子束辐照后由于辐照敏感性和质量损失的差异而发生的相间衬度变化^[4]。

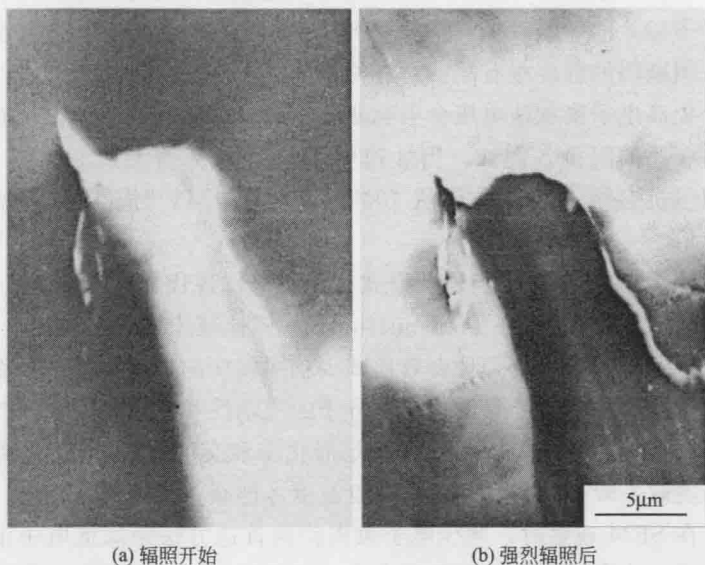


图 1.3 PVC/SAN 共混物在电子束辐照下的 TEM 图像衬度变化

对半结晶聚合物，无定形区和结晶区有相同的初始辐照过程，而产生交联的二次过程却有着显著差异，前者有更强的交联行为。这产生了无定形区与结晶区之间的衬度。

电子束辐照引起的衬度增强不仅可用于 TEM 观察中，在对某些半结晶聚合物的 SEM 观察中也有成功的应用实例。图 1.4 显示 UHMWPE 表面在不同电子束辐照时间后的 SEM 照片，可以看到，15s 时间的辐照后试样的层状结构变得清晰可见^[4]。但是，对另一些聚合物则可能产生相反的效果，例如，经过物理或化学蚀刻产生的 PP 表面形态结构，由于电子束照射引起的降解作用，在 ESEM 观察过程中将消失不见。

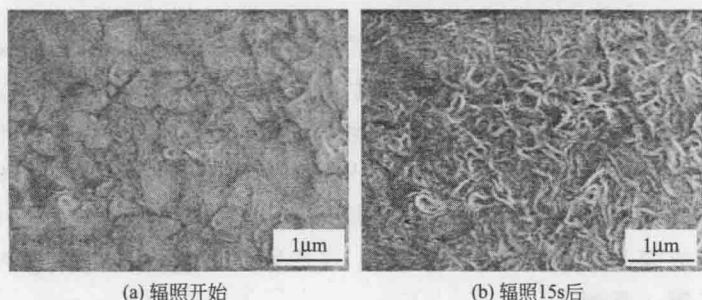


图 1.4 电子束不同辐照时间对 UHMWPE 表面 SEM 图像衬度的影响

1.3 聚合物的低图像衬度

聚合物材料大多由低原子序数元素所组成，对入射电子的散射能力弱，二次电子的发射能力也弱，因而，与金属或陶瓷等材料相比，在 TEM 和 SEM 观察中常常表现出明显较弱的图像衬度。在许多情况下，未经衬度增强处理的聚合物试样常常不能显示任何微结构信息。因此，对聚合物试样，电镜观察前的试样预处理一般是必不可少的。

化学重金属染色是最常使用的增强聚合物图像衬度的方法。聚合物的各个不同结构元或区域，例如，层状结构元、无定形区/结晶区、界面区、分子聚集密度不同的区域、空域区、不同聚合物相