

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: X2010193001

UDC_____

厦 门 大 学

工 程 硕 士 学 位 论 文

增加 TEM 图像衬度的方法验证及其应用实例分析

Verification and Application Case Analysis of the Methods
of Increasing the TEM Image Contrast

许斌斌

指导教师姓名: 冯祖德 教授

专业名称: 材料工程

论文提交日期: 2015 年 月

论文答辩日期: 2015 年 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 11 月

Verification and Application Case Analysis of the Methods of Increasing the TEM Image Contrast



Thesis Submitted to
Xiamen University

In partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Master of Engineering

By

Binbin Xu

(Materials Engineering)

Supervisor: Prof. **Zude Feng**

November, 2015

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其它个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

当前，透射电子显微镜（transmission electron microscope，简称 TEM）已成为研究材料微观结构的重要仪器，在利用 TEM 获取微结构图像时，图像衬度低是较常出现的一个问题。目前鲜有文献针对这一问题开展全面性和系统性的讨论。本文对增加图像衬度的多种理论途径进行了实验验证，并讨论了不同典型低衬度样品的衬度改善方法，使 TEM 用户可根据实验条件和试样特点，选择有效的解决方案。

1、分别对物镜极靴、物镜光阑、低压电镜和高角度环形探测器等仪器方法以及染色技术、衍衬技术和离焦技术等实验技术在调节图像衬度中的贡献进行了实验验证和讨论，并总结了一系列操作经验。例如：使用 20 μm 孔径的物镜光阑形成的 TiO_2 图像具有很好的衬度，如果再进行反色处理，得到的图像不仅视觉上反差更明显，而且具有很强的立体感；利用高角度环形探测器获得的生物细胞的 HAADF（high angle annular dark field）像不但具有良好的图像衬度，而且结构细节十分清晰；衍衬技术不仅对结晶性好的 TiO_2 有效，对非晶的生物细胞同样适用，而且生物细胞的明、暗场像都具有较好的衬度。

2、以二维铑薄片、氧化石墨烯、聚合物 PDPA-b-PEGMA（2-（二异丙基氨基）甲基丙烯酸乙酯和聚乙二醇甲基丙烯酸甲酯的共聚物）和聚合物量子点等试样为例，讨论如何对低衬度样品进行形貌观察。从实验结果得出：在不加入物镜光阑的情况下，只通过加大欠焦量就能够较好地提高图像衬度，但如果欠焦量过大会导致图像尺寸失真，以氧化石墨烯为例，在放大 10000 倍时欠焦 50 μm 会导致长度偏差率达到-17%；使用物镜光阑（包含衍衬技术中的明场）与适量欠焦（以氧化石墨烯为例，在放大 10000 倍时的欠焦量可为 15 μm ）相结合的技术，既能够增加图像衬度，也能够提高图像质量，同时又不会造成图像严重失真；对于聚合物 PDPA-b-PEGMA，暗场像结合成像软件的辅助，可获得良好的图像衬度；而对于聚合物量子点，结合成像软件的辅助以及增大曝光时间至 5s 也可获得衬度较好的暗场像。

关键词：TEM；图像衬度；物镜光阑；衍衬技术；欠焦

Abstract

At present, transmission electron microscope (TEM) has become one of the most important instruments to study the microstructure of materials. The low contrast of the images is a common problem confronted frequently during the TEM experiment. There are few comprehensive and systematic discussions have been reported so far. In this thesis, several theoretical approaches to increase the TEM image contrast have been verified, and the methods to improve the contrast of the typical low contrast samples have been discussed. The efforts will facilitate the TEM users to choose effective solutions according to the experiment condition and the characteristics of the samples.

1. The methods of increasing the TEM image contrast were divided into instrumental and experimental technique. The former methods included “Objective lens pole piece”, “Objective lens aperture”, “Low voltage TEM” and “High angle annular detector” etc. The latter technique included “Staining”, “Diffraction contrast imaging” and “Defocus” etc. Contributions of them in regulating the image contrast were verified and discussed. Meanwhile, a series of operational experience were summarized. For example, the images of TiO_2 , obtained by the objective lens aperture with a diameter of $20\mu\text{m}$, have good contrast. Having made an anti-color processing, the images above could have not only a better visual contrast but also a sense of third dimension. The HAADF (high angle annular dark field) images of the biological cells obtained by high angle annular detector had good contrast. Moreover, the structural details of the HAADF images were also very clear. The method of diffraction contrast imaging could not only be used for the TiO_2 which had high crystallinity, but also for the amorphous biological cells. And the bright and the dark field images of biological cells both had good contrast.

2. Two-dimensional Rh nanosheets, graphene oxide, PDPA-b-PEGMA polymer and polymer-quantum dot are the typical low contrast samples. They were taken as examples to discuss how to increase the low contrast. The results and conclusions were as followed: The image contrast could be enhanced by increasing the under-defocusing value of the TEM

image without using the objective lens aperture, but it may cause serious distortion of the image. For example, the length deviation of graphene oxide was about 17% at 10000 times magnification when the under-defocus value was 50 μ m. However, the combination of “Objective lens aperture” (includes bright field) and proper “under defocus” (for graphene oxide, the under-defocus value of 15 μ m was advisable at 10000 times magnification) could obtain better images, and would not create serious distortion of the image. For polymers like PDPA-b-PEGMA, the image contrast could be effectively enhanced when using the dark field imaging assisted by imaging software. The dark field images of polymer-quantum dot, assisted by imaging software, had good contrast when the exposure time had increased to 5 seconds.

Keywords: TEM; image contrast; objective lens aperture; diffraction contrast imaging; under-defocus

目 录

摘要	I
Abstract	II
第一章 绪论	1
1.1 TEM 实验中图像衬度低的现象	1
1.2 图像衬度低的原因分析	2
1.3 增加图像衬度的方法研究进展	7
1.4 本文的研究内容和意义	19
参考文献	21
第二章 TEM 样品与实验仪器	26
2.1 TEM 样品	26
2.2 TEM 样品的制备方法	26
2.3 实验仪器	27
2.4 透射电镜主要参数	28
第三章 增加 TEM 图像衬度的方法验证与讨论	29
3.1 引言	29
3.2 仪器方法的验证与讨论	29
3.2.1 高反差物镜极靴的使用效果及讨论	29
3.2.2 物镜光阑的使用效果及讨论	30
3.2.3 低电压的使用效果及讨论	34
3.2.4 高角度环形探测器的使用效果及讨论	36
3.3 实验技术的验证与讨论	38
3.3.1 染色技术的使用效果及讨论	38
3.3.2 衍衬技术的使用效果及讨论	39
3.3.3 离焦技术的使用效果及讨论	44
3.4 本章小结	45
第四章 低衬度样品的 TEM 形貌观察实例分析	47

4.1 引言.....	47
4.2 二维铈薄片的 TEM 形貌观察.....	48
4.3 氧化石墨烯的 TEM 形貌观察.....	53
4.4 聚合物 PDPA-b-PEGMA 的 TEM 形貌观察.....	58
4.5 聚合物量子点的 TEM 形貌观察.....	63
4.6 本章小结.....	69
第五章 总结与展望.....	71
5.1 总结.....	71
5.2 研究展望.....	72
致 谢.....	73

Abstract in Chinese	I
Abstract	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Phenomenon of low image contrast during the TEM experiment.....	1
1.2 Analysis of the cause of the low contrast of images.....	2
1.3 Research progress on the methods of increasing the contrast of images.....	7
1.4 Research contents and significance	19
References	21
Chapter 2 TEM samples and instruments	26
2.1 TEM samples.....	26
2.2 Preparation method of TEM sample.....	26
2.3 Instruments	27
2.4 The parameters of TEM	28
Chapter 3 Verification and discussion of the methods of increasing the TEM image contrast	29
3.1 Introduction.....	29
3.2 Verification and discussion of the instrumental methods	29
3.2.1 The application effect and the discussion of high contrast objective lens pole piece	29
3.2.2 The application effect and the discussion of objective lens aperture	30
3.2.3 The application effect and the discussion of low voltage.....	34
3.2.4 The application effect and the discussion of high angle annular detector.....	36
3.3 Verification and discussion of the experimental techniques.....	38
3.3.1 The application effect and the discussion of staining.....	38
3.3.2 The application effect and the discussion of diffraction contrast imaging	39
3.3.3 The application effect and the discussion of defocus	44

3.4 Conclusions.....	45
Chapter 4 Examples analysis of TEM observation of low contrast samples	
.....	47
4.1 Introduction.....	47
4.2 TEM observation of 2D Rh nanosheets.....	48
4.3 TEM observation of graphene oxide	53
4.4 TEM observation of PDPA-b-PEGMA polymer	58
4.5 TEM observation of polymer-quantum dot.....	63
4.6 Conclusions.....	69
Chapter 5 Summary and prospects.....	71
5.1 Summary	71
5.2 Prospects.....	72
Acknowledgement	73

第一章 绪论

1.1 TEM 实验中图像衬度低的现象

透射电子显微术是研究物质微观结构的一门专业技术，是联系和沟通材料性能和内在结构的重要“桥梁”，目前已广泛地应用于材料、物理、化学、生物、医学等研究领域，而获取样品的直观图像信息是其最大的特点和优势。透射电子显微镜（以下简称透射电镜）大部分功能的实现与图像拍摄密切相关。

TEM 图像以黑色作为基准色，利用不同饱和度的黑色（即灰度）来体现样品的结构细节。一张清晰的 TEM 图像首先需要具有良好的衬度（即灰度差，或者称为明暗对比度），才能使人的肉眼能够较好地分辨出样品的形貌结构信息。作为显示图像用的 LED 显示屏通常有 256 种灰度，谢维信等^[1]的研究表明，人眼对间隔为 8 以内的灰度差已很难做出准确的判断，因此，具有良好衬度的 TEM 图像应该是样品与背景的灰度差在 8 以上，并且越大越好。然而，在实际观察中，往往会出现图像衬度低的情况，即使在后期的图片处理中调高了对比度，图像依然模糊（图 1.1）。

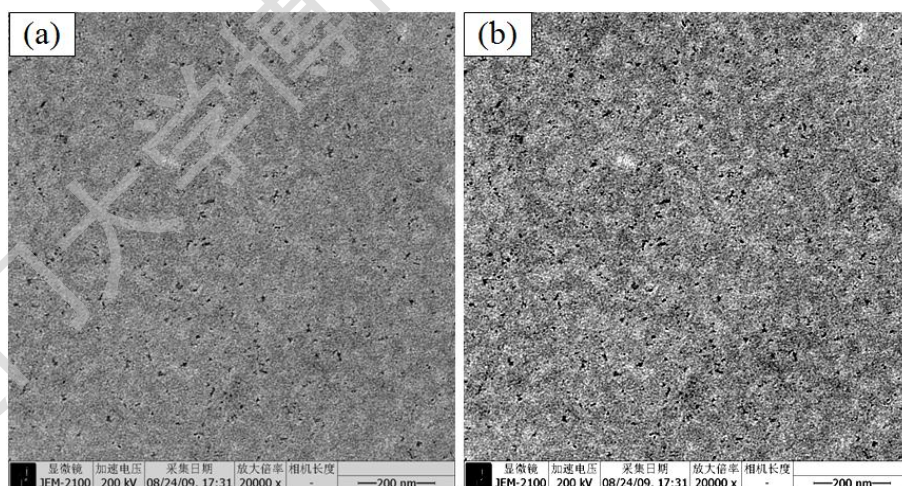


图 1.1 网状高分子材料：(a)原始图片；(b)调高对比度后的图片

（图片由厦门大学材料学院戴李宗课题组提供）

TEM 图像衬度低对样品的观察产生极为不利的影响，实验者无法通过图像准确地辨别出样品的结构特征，也就难以对其进行有效的分析。为了能够较好地解决这一问题，首先需要对其产生的原因进行深入地分析。

1.2 图像衬度低的原因分析

(1) TEM 图像的衬度来源

当电子束打到固体样品上时，电子与组成物质的原子之间相互作用可以产生不同的信息，如图 1.2 所示，这些信息主要包括背散射电子、透射电子、二次电子、俄歇电子以及特征 X 射线等。通过不同的电子光学仪器将这些电子信息加以收集、整理、分析就可以得到样品的微观形态、结构和成分等信息。

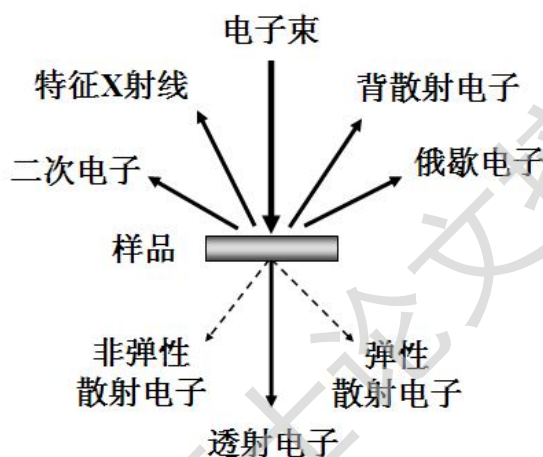


图 1.2 电子与样品作用所产生的电子信号

对于透射电镜而言，透射电子是构成 TEM 图像衬度的来源。而透射电子又分为弹性散射电子和非弹性散射电子。弹性散射电子指的是运动方向发生变化而能量没有损失或损失极小的散射电子，该类电子与样品中的原子核发生碰撞（即受核静电场作用），由于核的质量远远大于电子，所以电子能量损耗极小，速度基本不变，散射角较大（ $10^{-2} \sim 10^{-1}$ 弧度）。非弹性散射电子指的是运动方向发生变化而能量损失较大的散射电子，该类电子与外层电子碰撞，由于两者电子质量相同，所以电子能量损失较大，速度降低，散射角较小（ $\leq 10^{-4}$ 弧度）^[2]。在成像过程中，通过样品不同区域的电子强度各不相同，因此可以产生不同的明暗对比度，从而形成图像的衬度。在具体的成像机制中，TEM 像衬度又可以分为质厚衬度、衍射衬度和相位衬度。通过分析 TEM 图像衬度的形成机制，即可找出衬度低的原因。

(2) 质厚衬度的分析^[2,3]

质厚衬度是质量厚度衬度的简称，这种衬度源自于样品的质量或者厚度不同而导致最终在荧光屏上形成的亮度差别。由于非弹性散射电子的散射角很小，几乎都能参与成

像，因此难以形成亮度反差；而弹性散射电子的散射角较大，大角度的弹性散射电子在物镜光阑的阻挡下未能参与成像，而样品不同区域未能参与成像的弹性散射电子数量不同，于是在图像中可以体现出明暗差别，因此，弹性散射电子是形成质厚衬度的关键因素。当样品的质量（原子序数）越大，对电子的散射能力越强，电子发生弹性散射的几率越大；当样品的厚度越大，电子与原子核发生碰撞的几率也就越大，即发生弹性散射的几率越大。

如图 1.3 所示，当部分大角度弹性散射电子无法参与成像，对应的样品区域所形成的衬度就比较暗；当物镜光阑孔径角 α 越小，被挡住的弹性散射电子越多，相应的衬度就越暗。

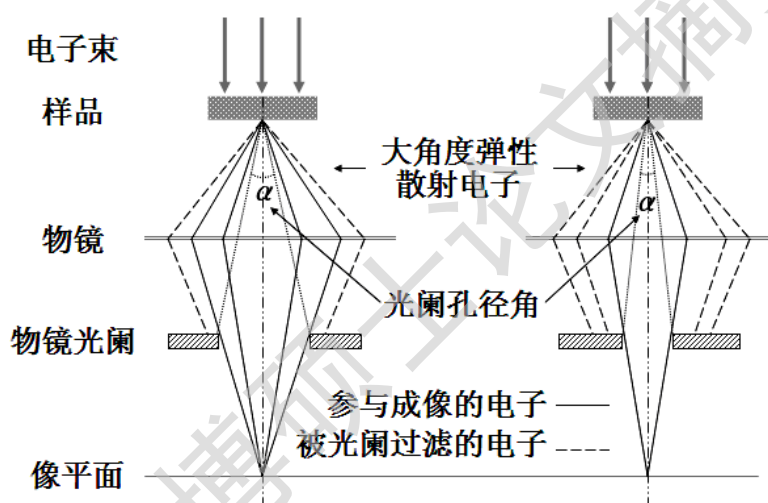


图 1.3 质厚衬度的形成原理

至于不加入物镜光阑也能产生一定的衬度，一般认为这是由物镜的球差（由于电磁透镜的近轴区域和远轴区域对电子的会聚能力不同而产生的一种像散）造成的。大角度散射电子虽然没有被阻挡，也能参与成像，但是球差使它们的运行轨迹受到较大的影响，最终不能会聚到与物点对应的高斯像点处，而是作为一种背景分布在像的周围。弹性散射强的区域，大角度散射的电子数多，高斯像中相应部分的强度就弱，因此也能形成衬度。但是没有物镜光阑时，样品的低衬度部分（弹性散射弱的区域）是很难被观察到的。

从质厚衬度的形成机制可以得出，当样品的原子序数 Z 或者厚度较小时，得到的衬度与无样品区域相差较小，因此较难被发现。

1、原子序数低

高分子、有机物、树脂包埋生物超薄切片等样品主要由原子序数低的轻元素（如 H、O、C、N 等）组成，这些元素的原子对电子的散射能力很弱，产生大角度散射电子的

几率比较低，因此无法形成易于分辨的质量衬度。如图 1.4 所示，虽然壳聚糖（主要成分 C、H、O）的粒径为几百纳米，而金颗粒只有十几~几十纳米，但是壳聚糖的衬度明显小于金的衬度。

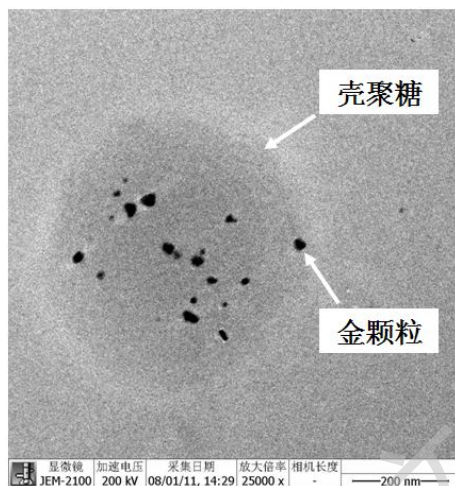


图 1.4 壳聚糖负载金颗粒

（图片由厦门大学材料学院任磊课题组提供）

2、厚度薄

如果样品的厚度非常薄，入射电子往往未被散射便直接通过样品，或者只与样品中原子的一个外层电子发生碰撞——即一次散射。这些电子的散射角很小（ $\leq 10^{-4}$ 弧度），散射电子都几乎能通过物镜光阑，因而所形成的质厚衬度会非常低。图 1.5 显示了厚度仅为几层原子的铑（Rh）薄片的 TEM 图像，虽然金属元素铑的原子序数为 45，但由于该样品厚度很薄，所以衬度也比较低。

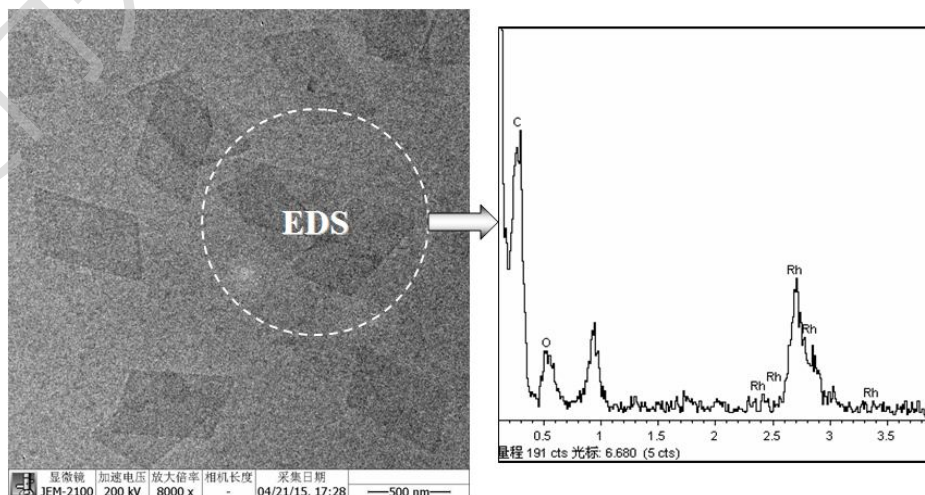


图 1.5 铑薄片的 TEM 图像及其区域成分分析

（样品由厦门大学化学化工学院郑南峰课题组提供）

(3) 衍射衬度的分析

当样品的取向、晶体结构存在差异时，满足布拉格条件的程度不同，形成的衍射强度也就不同：当满足布拉格条件时，在确定的方向上可产生强衍射，相应的通过物镜光阑的透射电子束（以下简称透射束）强度就较弱；反之，当不满足布拉格条件，就不会产生强衍射，那么通过光阑参加成像的透射束强度就较高。于是，在样品下表面可形成反映不同位置取向、结构的衍射振幅分布^[4]，而由此形成的像衬度就是衍射衬度。由于对样品的取向、结构十分敏感，衍射衬度被广泛地应用于晶体缺陷的研究。

衍射衬度的成像方法如图 1.6 所示，在物镜的后焦面上加上孔径较小的物镜光阑，利用光阑进行电子束选择，只让其中一束或者几束电子束（透射束或衍射束）通过并参与成像，得到图像就是衍射衬度像（简称衍衬像）：(a)明场像，只让透射束通过物镜光阑参与成像；(b)一般暗场像，只让某一衍射束通过物镜光阑参与成像；(c)中心暗场像，利用偏转线圈倾转电子束，使衍射束与光轴平行，只让位于中心的衍射束通过物镜光阑参与成像。

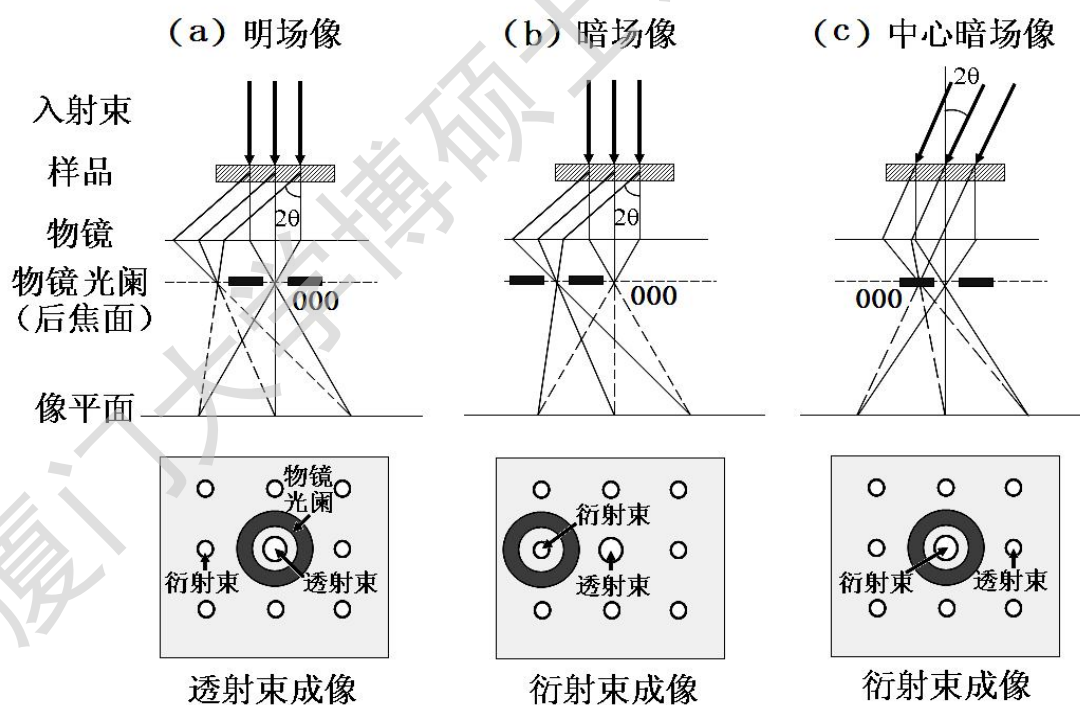


图 1.6 衍射衬度的形成原理

由衍射衬度的形成机制可以得出：衍射衬度的形成更多地依赖于样品的有序结构，对于晶体而言，当电子束的入射方向偏离样品的晶带轴时，衍射强度较小，透射电子强度较大，可形成的衬度较差。当电子束的入射方向平行于样品的晶带轴时，则衍射强度

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.