



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108333203 B

(45)授权公告日 2020.06.19

(21)申请号 201810135010.4

(22)申请日 2018.02.09

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108333203 A

(43)申请公布日 2018.07.27

(73)专利权人 中国科学院地球化学研究所
地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72)发明人 李瑞 李阳 李雄耀 王世杰
于雯 金宏 莫冰 刘连银

(74)专利代理机构 成都科海专利事务有限责任
公司 51202

代理人 郭萍

(51) Int. Cl.

G01N 23/20025(2018.01)

G01N 23/203(2006.01)

(56)对比文件

CN 206210746 U, 2017.05.31,

CN 106935464 A, 2017.07.07,

CN 105651792 A, 2016.06.08,

CN 106165055 A, 2016.11.23,

CN 103257064 A, 2013.08.21,

等.透射模式电子背散射衍射技术在纳米材料研究中的应用.《无机材料学报》.2015,第30卷(第8期),833-837.

R.R. KELLER. Transmission EBSD from 10 nm domains in a scanning electron microscope.《Journal of Microscopy》.2012,第245卷245-251.

Dacian Tomus et.al. In situ lift-out dedicated techniques using FIB-SEM system for TEM specimen preparation.《Micron》.2013,第44卷115-119.

审查员 朱筠清

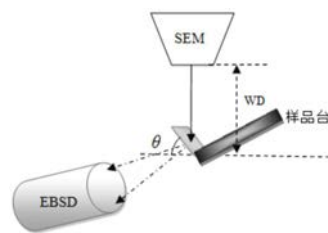
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种原位检测矿物微区EBSD图像的方法

(57)摘要

本发明提供了一种原位检测矿物微区EBSD图像的方法,采用配置了电子背散射衍射探头的双束扫描电镜进行检测,步骤如下:(1)将样品置于样品台上,密闭样品腔并抽真空,选取检测区域;(2)利用FIB功能将选取的检测区域内的样品制成切片,固定在FIB载网上使切片与样品台垂直,利用FIB功能将切片减薄成薄片样品;(3)①对薄片样品进行t-EBSD检测,得到初始厚度下的样品微区EBSD图像;②利用FIB功能对薄片样品继续减薄,减薄过程中,利用SEM功能实时观察薄片样品的表面形态,当薄片样品表面出现纳米颗粒时,对出现纳米颗粒的区域进行t-EBSD检测,得到包含纳米颗粒的样品微区EBSD图像;③重复步骤②的操作,得到不同厚度下包含纳米颗粒的样品微区EBSD图像。



1. 一种原位检测矿物微区EBSD图像的方法,采用配置了电子背散射衍射探头的双束扫描电镜进行检测,其特征在于步骤如下:

(1) 将块状地质样品置于双束扫描电镜的样品腔中的样品台上,将聚焦离子束载网安装在与样品台垂直的卡槽内,密闭样品腔,对样品腔抽真空,然后利用双束扫描电镜的扫描电子显微镜功能观察样品的表面形态,在样品表面选取检测区域;

(2) 利用双束扫描电镜的聚焦离子束功能将选取的检测区域内的样品制成厚度为1.5~2 μm 的切片,将切片固定在聚焦离子束载网上使切片与样品台垂直,利用双束扫描电镜的聚焦离子束功能将聚焦离子束载网上的切片减薄制成厚度为50~800nm的薄片样品;

(3) ①对薄片样品进行透射式电子背散射衍射检测,得到在初始厚度条件下的样品微区EBSD图像;

②利用双束扫描电镜的聚焦离子束功能对薄片样品继续减薄,在减薄过程中,利用双束扫描电镜的扫描电子显微镜功能实时观察薄片样品的表面形态,当薄片样品表面出现纳米颗粒时,停止对薄片样品进行减薄,对薄片样品出现纳米颗粒的区域进行透射式电子背散射衍射检测,得到包含纳米颗粒的样品微区EBSD图像;

③重复步骤②的操作,得到在不同厚度条件下包含纳米颗粒的样品微区EBSD图像;

步骤(3)中进行透射式电子背散射衍射检测时,控制样品台的角度使薄片样品与水平面的夹角为60°~80°,步骤(1)密闭样品腔后,后续操作均在同一真空环境下连续进行。

2. 根据权利要求1所述原位检测矿物微区EBSD图像的方法,其特征在于,步骤(3)中进行透射式电子背散射衍射检测时,控制双束扫描电镜的工作电压为25~30kV、工作电流6.4~13nA。

3. 根据权利要求2所述原位检测矿物微区EBSD图像的方法,其特征在于,步骤(3)进行透射式电子背散射衍射检测时,控制双束扫描电镜的电子枪至样品台处于水平状态时所处平面的垂直距离为6~9mm。

4. 根据权利要求1至3中任一权利要求所述原位检测矿物微区EBSD图像的方法,其特征在于,步骤(2)中,切片呈矩形,切片的长度为10~20 μm 、宽度为3~15 μm 。

5. 根据权利要求1至3中任一权利要求所述原位检测矿物微区EBSD图像的方法,其特征在于,所述样品台的边缘上设有与样品台平面垂直的卡槽。

6. 根据权利要求4所述原位检测矿物微区EBSD图像的方法,其特征在于,所述样品台的边缘上设有与样品台平面垂直的卡槽。

一种原位检测矿物微区EBSD图像的方法

技术领域

[0001] 本发明属于天体、地质学矿物电子背散射衍射分析领域,涉及一种原位检测矿物微区EBSD图像的方法。

背景技术

[0002] 电子背散射衍射(Electron Backscattered Diffraction,EBSD)自20世纪80年代以来得到了众多材料学者的关注,已成为了材料研究不可或缺的手段之一。该技术通过采集样品在高速电子束轰击下产生的电子背散射衍射图像(Electron Backscatter Diffraction Pattern,EBSP),可以精确、快速定量标定晶体颗粒的晶格方位和描述晶体颗粒的边界、形态等特征。EBSD技术与现代扫描电子显微镜(SEM)和能谱分析等设备配合,不仅能实现对材料的形貌观察和成分分析,而且能对材料进行晶体结构、晶粒取向等晶体学特征分析和未知矿物相的鉴定。

[0003] 尽管EBSD方法在SEM分析中具有提供相鉴定、晶粒取向、晶体结构以及晶粒的应变以及各类晶界统计信息等优点,但它在分析纳米尺度晶粒时仍然有很大的局限性,其较低的空间分辨率一直限制了EBSD技术的发展。EBSD分析时采用的加速电压通常在15~30kV左右,入射电子与块体样品的作用范围较大,因此其空间分辨率普遍大于100nm。在TEM(透射电子显微镜)的选区电子衍射技术中,由于样品较薄或者颗粒尺寸较小,入射电子的横向扩展区域较小,因此具有较高的空间分辨率,但该技术对晶粒取向测量的精度较低,并且不能做大面积的织构及取向分析。近年来不少研究人员尝试将EBSD与TEM的优势相结合,即透射式电子背散射衍射(Transmission Electron Backscattered Diffraction,t-EBSD)技术,期望通过t-EBSD获得具有高分辨率的EBSD结果。2012年该技术得到了实质性的突破,Keller等人利用扫描电镜从薄膜中获得透射电子菊池衍射花样,使用t-EBSD模式在40nm厚的镍薄膜上鉴定出直径10nm的铁钴纳米颗粒[Keller et al,2012]。从近年来的成果中不难发现,t-EBSD技术目前主要还是应用于单相金属、半导体材料的研究,在地质领域中却鲜见有较大影响力的成果,在地质样品的微量矿物相鉴定、亚微域内的高压应变分析、纳米级结晶学优选方位、晶界位错滑移等方面都缺乏关键性的检测技术。

[0004] 金属及半导体样品的化学成分和物相组成相对简单,样品均一性好,在获取EBSD图像时,制备好小尺寸的样品超薄切片后直接进行t-EBSD检测即可获得具有代表性且能准确反映样品特性结果。相对于单相金属及半导体材料而言,地质样品具有一些自身的特殊性,例如,普遍不导电、化学成分和物相组成十分复杂且分布不均、样品不同部位的性质存在较大差异等,另外,部分地质样品还有一个特点就是其中分布有纳米颗粒,且不同部位的纳米颗粒的种类和性质可能存在种类和性质上的差异,在获取EBSD图像时,需要超薄切片的尺度尽可能的大才能较为真实和准确地反应地质样品所囊括的复杂信息,但对于不同部位性质差异较大的地质样品而言,增加切片尺度容易增加超薄切片出现缺陷的几率,而地质样品中的纳米颗粒不一定会在超薄切片的表面出现,不同的纳米颗粒通常处于样品的不同位置,纳米级的颗粒可能会随着样品厚度的变化而逐渐出现或消失,若按照现有采用t-

EBSD技术获取金属及半导体样品的EBSD图像的操作,是难以捕捉到甚至是无法捕捉到地质样品中纳米颗粒的EBSD信息的。此外,现有技术为了实现样品EBSD图像的检测,通常需要特制样品托,在制得超薄切片后需要将得到的载网样品取出更换至样品托上,由于载网自身小且薄,易折断,更换样品托时易损坏,导致超薄样品破损无法修复,而对于地质样品而言,由于成分复杂,超薄样品上的纳米级颗粒对大气中的氧气、水分等是极为敏感的,在大气环境中更换样品托的过程容易造成其表层氧化、非晶化或生长异物,导致其上的纳米颗粒信息丢失或失真。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种原位检测矿物微区EBSD图像的方法,以解决现有技术难以准确捕捉地质样品中纳米颗粒的EBSD信息的不足。

[0006] 本发明提供的原位检测矿物微区EBSD图像的方法,采用配置了电子背散射衍射探头的双束扫描电镜进行检测,步骤如下:

[0007] (1) 将块状地质样品置于双束扫描电镜的样品腔中的样品台上,将聚焦离子束载网安装在与样品台垂直的卡槽内,密闭样品腔,对样品腔抽真空,然后利用双束扫描电镜的扫描电子显微镜功能观察样品的表面形态,在样品表面选取检测区域;

[0008] (2) 利用双束扫描电镜的聚焦离子束功能将选取的检测区域内的样品制成厚度为 $1.5\sim 2\mu\text{m}$ 的切片,将切片固定在聚焦离子束载网上使切片与样品台垂直,利用双束扫描电镜的聚焦离子束功能将聚焦离子束载网上的切片减薄制成厚度为 $50\sim 800\text{nm}$ 的薄片样品;

[0009] (3) ①对薄片样品进行透射式电子背散射衍射检测,得到在初始厚度条件下的样品微区EBSD图像;

[0010] ②利用双束扫描电镜的聚焦离子束功能对薄片样品继续减薄,在减薄过程中,利用双束扫描电镜的扫描电子显微镜功能实时观察薄片样品的表面形态,当薄片样品表面出现纳米颗粒时,停止对薄片样品进行减薄,利用双束扫描电镜的扫描电子显微镜功能测量薄片样品的厚度,并对薄片样品出现纳米颗粒的区域进行透射式电子背散射衍射检测,得到包含纳米颗粒的样品微区EBSD图像;

[0011] ③重复步骤②的操作,得到在不同厚度条件下包含纳米颗粒的样品微区EBSD图像;

[0012] 步骤(3)中进行透射式电子背散射衍射检测时,控制样品台的角度使薄片样品与水平面的夹角为 $60^\circ\sim 80^\circ$,步骤(1)密闭样品腔后,后续操作均在同一真空环境下连续进行,无需重新打开样品腔。

[0013] 上述技术方案中,步骤(3)中进行透射式电子背散射衍射检测时,优选控制双束扫描电镜的工作电压为 $25\sim 30\text{kV}$ 、工作电流 $6.4\sim 13\text{nA}$,优选控制双束扫描电镜的电子枪至样品台处于水平状态时所处平面的垂直距离为 $6\sim 9\text{mm}$ 。

[0014] 上述技术方案中,步骤(2)的切片呈矩形,优选地,切片的长度为 $10\sim 20\mu\text{m}$ 、宽度为 $3\sim 15\mu\text{m}$ 。

[0015] 上述技术方案中,样品台的边缘上设有与样品台平面垂直的卡槽,样品台具有旋转和倾斜功能,能实现样品角度的自动调整。

[0016] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0017] 1. 本发明提供的原位检测矿物微区EBSD图像的方法,该方法利用双束扫描电镜的FIB功能对薄片样品进行减薄的同时利用双束扫描电镜的SEM功能实时观察薄片样品的表面形态,观察到薄片样品表面出现纳米颗粒时,立即停止对薄片样品进行减薄,将双束扫描电镜转换至t-EBSD检测模式,对薄片样品出现纳米颗粒的区域进行t-EBSD检测,即可得到包含纳米颗粒的样品微区EBSD图像,由于该方法利用FIB技术进行原位提取,整个分析过程无需将样品取出仪器的样品腔进行处理,在SEM模式观察到纳米颗粒出现后立即进行t-EBSD检测,因而可准确、及时地获取到地质样品中纳米颗粒的EBSD信息,有效提高了地质样品分析的精准性,可以弥补地质样品的微量矿物相鉴定、亚微域内的高压应变分析、纳米级结晶学优选方位、晶界位错滑移等方面缺乏关键性的检测技术的不足。

[0018] 2. 本发明所述方法可实现实时观测不同厚度的薄片样品相组成变化的EBSD衍射花样,在FIB切片过程中,对于纳米级的颗粒样品会随着样品厚度的减薄而逐渐出现或者逐渐消失,本发明所述方法能很好的捕捉到纳米颗粒的EBSD信息,可做到减薄样品的同时,还能实时观测不同厚度样品表面的微区EBSD的变化信息,该方法可为地质样品纳米级的微区分析提供更系统、更准确的数据支持,能拓展地质样品在晶体学领域中的研究范围。

[0019] 3. 本发明所述方法采用的样品台上的边缘上设有与样品台平面垂直的卡槽,样品台能实现自动旋转和倾斜,将块状地质样品加工成薄片样品并固定在FIB载网上之后,在真空条件下,通过设置样品台的旋转倾斜参数,即可使薄片样品达到EBSD的最佳检测位置,无须另外制作专用样品托来匹配t-EBSD检测的角度,这不但能节约生产成本,而且能避免更换专用样品托的操作和避免薄片地质样品在空气环境中暴露,进而避免薄片样品损坏、避免薄片样品表层氧化、非晶化或生长异物,造成其上的纳米颗粒信息丢失或失真,从而有效减少甚至避免大气和人为操作对薄片样品的影响,提高分析的准确性。

附图说明

[0020] 图1是实施例中采用的双束扫描电镜的样品台的照片。

[0021] 图2是实施例中利用双束扫描电镜的FIB功能制备切片和减薄切片的过程图。

[0022] 图3是采用双束扫描电镜进行t-EBSD检测的示意图。

[0023] 图4是实施例1测得的在初始厚度以及不同倾斜角度条件下的样品微区EBSD图像。

[0024] 图5是实施例2测得的在初始厚度以及不同工作距离条件下的微区EBSD图像。

[0025] 图6是实施例3在减薄薄片样品时,出现纳米颗粒前和出现纳米颗粒时的背散射电子图片,以及出现纳米颗粒的区域的微区EBSD图像。

具体实施方式

[0026] 下面结合附图通过实施例对本发明提供的原位检测矿物微区EBSD图像的方法进一步说明。有必要指出,以下实施例只用于对本发明作进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,所属领域技术人员根据上述发明内容,对本发明做出一些非本质的改进和调整进行具体实施,仍属于发明保护的范畴。

[0027] 下述各实施例中使用的双束扫描电镜由FEI公司生产,型号为Scios,EBSD探头由EDAX公司生产,型号为HIKARI SERIES。

[0028] 实施例1

[0029] 本实施例中,采用配置了电子背散射衍射探头的双束扫描电镜原位检测矿物微区EBSD图像,步骤如下:

[0030] (1) 将块状地质样品置于双束扫描电镜的样品腔中的样品台上,样品台的边缘上设有与样品台平面垂直的卡槽,将聚焦离子束(FIB)载网通过样品托安装在卡槽内,样品托呈长条状,其上设有用来固定FIB载网的弹片,边缘设有卡槽的样品台的照片如图1所示,其中,图(A)为样品台的俯视图,图(B)样品台的侧面图,图(B)中样品台边缘的卡槽中放置了FIB载网。密闭样品腔,对样品腔抽真空,待样品腔的真空度达到要求后,利用双束扫描电镜的扫描电子显微镜(SEM)功能观察样品的表面形态,在样品表面选取检测区域。

[0031] (2) 利用双束扫描电镜的FIB功能将选取的检测区域内的样品制成厚度为 $2\mu\text{m}$ 、长度为 $12\mu\text{m}$ 、宽度为 $10\mu\text{m}$ 的矩形切片,将切片粘接固定在FIB载网上使切片与样品台垂直,继续利用双束扫描电镜的FIB功能将FIB载网上的切片减薄制成厚度为 70nm 的薄片样品,利用双束扫描电镜的SEM功能能测量出薄片样品的厚度。利用双束扫描电镜的FIB功能制备切片和减薄切片的过程如图2所示,图2中,图(A)为利用SEM定位切片区域,图(A)中箭头指向的方框圈住的部位即为定位的区域,图(B)为利用FIB加工后提取切片,图(C)为将切片固定至FIB载网的过程,图(D)为利用FIB将切片减薄后得到的薄片样品。

[0032] (3) ①将双束扫描电镜转换至 t -EBSD检测模式,将薄片样品转至指定位置对薄片样品进行透射式电子背散射衍射(t -EBSD)检测,进行 t -EBSD检测时,控制双束扫描电镜的工作电压为 30kV 、工作电流 13nA ,控制双束扫描电镜的电子枪至样品台处于水平状态时所处平面的垂直距离为 7mm (即图3中的 WD 为 7mm),在以上条件下,调整样品台的角度使薄片样品与水平面的夹角分别保持在 60° 、 65° 、 70° 、 75° 和 80° (即图3中的 θ 分别设置为 0° 、 65° 、 70° 、 75° 和 80°)进行检测,得到在初始厚度以及不同倾斜角度条件下的样品微区EBSD图像,结果如图4所示,图4中,(A)~(E)依次为薄片样品与水平面的夹角分别为 60° 、 65° 、 70° 、 75° 和 80° 时的样品微区EBSD图像。

[0033] ②利用双束扫描电镜的FIB功能对薄片样品继续减薄,在减薄过程中,利用双束扫描电镜的SEM功能实时观察薄片样品的表面形态,在薄片样品减薄过程中未观察到纳米颗粒出现。

[0034] 步骤(1)密闭样品腔后,后续的抽真空、SEM观测、选区FIB制样、切片粘接固定至载网、 t -EBSD检测、连续减薄时实时进行SEM观察均在同一真空环境下连续进行,无需重新打开样品腔。

[0035] 实施例2

[0036] 本实施例中,采用配置了电子背散射衍射探头的双束扫描电镜原位检测矿物微区EBSD图像,步骤如下:

[0037] (1) 将块状地质样品置于双束扫描电镜的样品腔中的样品台上,样品台的边缘上设有与样品台平面垂直的卡槽,将FIB载网通过样品托安装在卡槽内,样品托呈长条状,其上设有用来固定FIB载网的弹片,密闭样品腔,对样品腔抽真空,待样品腔的真空度达到要求后,利用双束扫描电镜的SEM功能观察样品的表面形态,在样品表面选取检测区域。

[0038] (2) 利用双束扫描电镜的FIB功能将选取的检测区域内的样品制成厚度为 $1.5\mu\text{m}$ 、长度为 $12\mu\text{m}$ 、宽度为 $10\mu\text{m}$ 的矩形切片,将切片粘接固定在FIB载网上使切片与样品台垂直,继续利用双束扫描电镜的FIB功能将FIB载网上的切片减薄制成厚度为 70nm 的薄片样品,利

用双束扫描电镜的SEM功能能测量出薄片样品的厚度。

[0039] (3) ①将双束扫描电镜转换至t-EBSD检测模式,将薄片样品转至指定位置对薄片样品进行t-EBSD检测,进行t-EBSD检测时,控制双束扫描电镜的工作电压为30kV、工作电流13nA,调整样品台的角度使薄片样品与水平面的夹角保持在70°,在以上条件下,分别调整双束扫描电镜的电子枪至样品台处于水平状态时所处平面的垂直距离为6mm、6.5mm、7mm、7.5mm、8mm、8.5mm和9mm进行检测,得到在初始厚度以及不同工作距离条件下的微区EBSD图像,结果如图5所示,图5中,(A)~(G)依次为工作距离为6mm、6.5mm、7mm、7.5mm、8mm、8.5mm和9mm时的样品微区EBSD图像。

[0040] ②利用双束扫描电镜的FIB功能对薄片样品继续减薄,在减薄过程中,利用双束扫描电镜的SEM功能实时观察薄片样品的表面形态,在薄片样品减薄过程中未观察到纳米颗粒出现。

[0041] 步骤(1)密闭样品腔后,后续的抽真空、SEM观测、选区FIB制样、切片粘接固定至载网、t-EBSD检测、连续减薄时实时进行SEM观察均在同一真空环境下连续进行,无需重新打开样品腔。

[0042] 实施例3

[0043] 本实施例中,采用配置了电子背散射衍射探头的双束扫描电镜原位检测矿物微区EBSD图像,步骤如下:

[0044] (1)将块状地质样品置于双束扫描电镜的样品腔中的样品台上,样品台的边缘上设有与样品台平面垂直的卡槽,将FIB载网通过样品托安装在卡槽内,样品托呈长条状,其上设有用来固定FIB载网的弹片,密闭样品腔,对样品腔抽真空,待样品腔的真空度达到要求后,利用双束扫描电镜的SEM功能观察样品的表面形态,在样品表面选取检测区域。

[0045] (2)利用双束扫描电镜的FIB功能将选取的检测区域内的样品制成厚度为2 μ m、长度为12 μ m、宽度为10 μ m的矩形切片,将切片粘接固定在FIB载网上使切片与样品台垂直,继续利用双束扫描电镜的FIB功能将FIB载网上的切片减薄制成厚度为300nm的薄片样品,利用双束扫描电镜的SEM功能能测量出薄片样品的厚度。

[0046] (3) ①将双束扫描电镜转换至t-EBSD检测模式,将薄片样品转至指定位置对薄片样品进行t-EBSD检测,进行t-EBSD检测时,控制双束扫描电镜的工作电压为30kV、工作电流13nA,调整样品台的角度使薄片样品与水平面的夹角保持在70°,控制双束扫描电镜的电子枪至样品台处于水平状态时所处平面的垂直距离为7mm进行检测,得到在初始厚度以及不同工作距离条件下的样品微区EBSD图像。

[0047] ②利用双束扫描电镜的FIB功能对薄片样品继续减薄,在减薄过程中,利用双束扫描电镜的SEM功能实时观察薄片样品的表面形态,当薄片样品表面出现纳米颗粒时,停止对薄片样品进行减薄,利用双束扫描电镜的SEM功能测量薄片样品的厚度,并立即将仪器转换至t-EBSD检测模式,将薄片样品转至指定位置对薄片样品出现纳米颗粒的区域进行t-EBSD检测,得到出现纳米颗粒的区域的样品微区EBSD图像,如图6所示,其中(A)和(B)分别为扫描电镜观察到薄片样品表面出现纳米颗粒前和出现纳米颗粒时的背散射电子(BSE)图片,图(A)中圆圈圈住的区域未出现纳米粒子,对薄片样品进行减薄的过程中,在图(B)中圆圈圈住的区域出现了纳米粒子,图(C)为对图(B)中出现纳米颗粒的区域进行t-EBSD分析得到的样品微区EBSD图像。

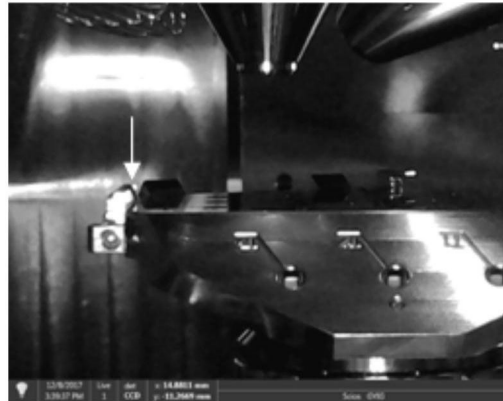
[0048] ③利用双束扫描电镜的FIB功能对薄片样品继续减薄,在减薄过程中,利用双束扫描电镜的SEM功能实时观察薄片样品的表面形态,在继续减薄过程中未观察到纳米颗粒出现。

[0049] 步骤(1) 密闭样品腔后,后续的抽真空、SEM观测、选区FIB制样、切片粘接固定至载网、t-EBSD检测、连续减薄时实时进行SEM观察以及发现纳米颗粒后的t-EBSD检测均在同一真空环境下连续进行,无需重新打开样品腔。

[0050] 本发明受中国科学院战略性先导科技专项资助,专项编号:XDB41000000;和国家自然科学基金面上项目资助,项目号:41673071。

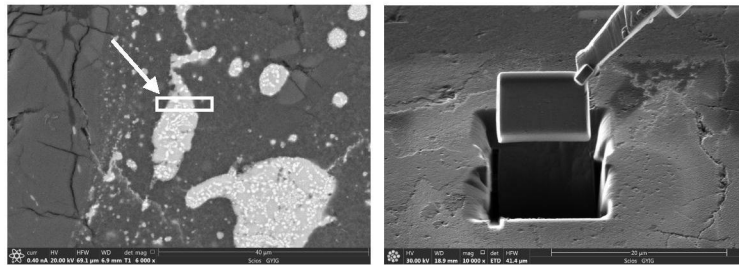


(A)



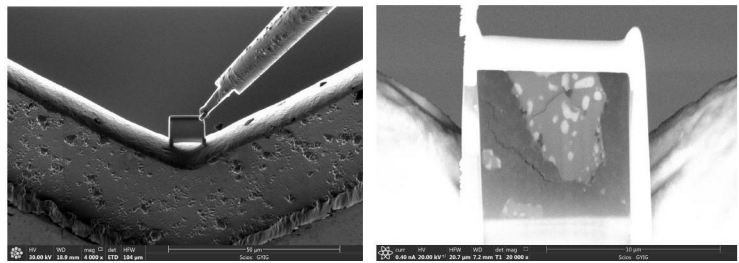
(B)

图1



(A)

(B)



(C)

(D)

图2

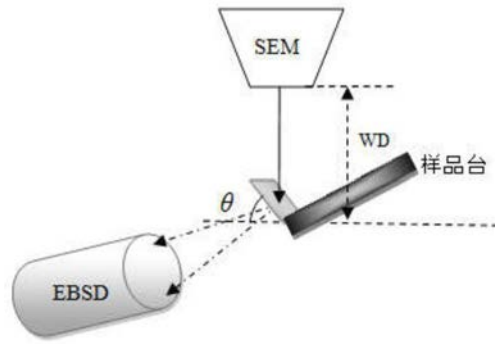


图3

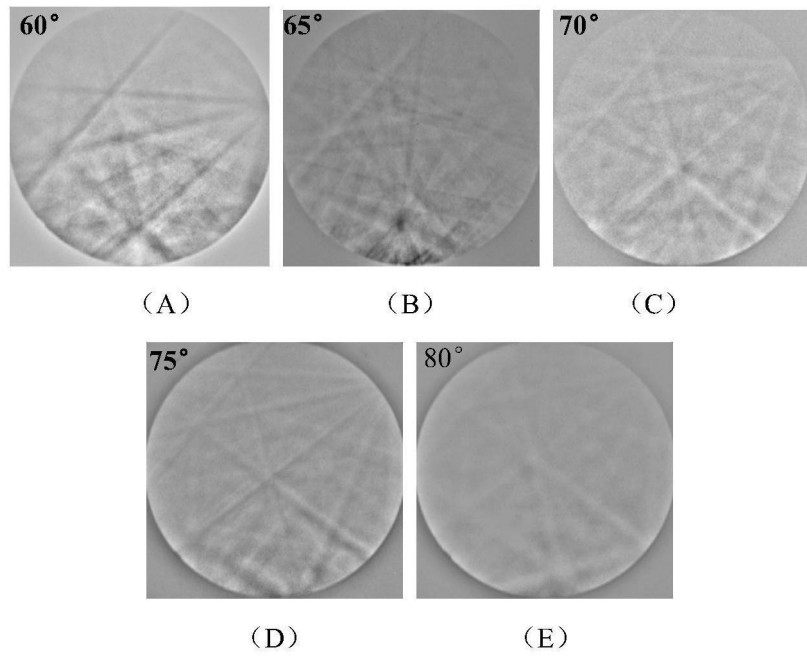


图4

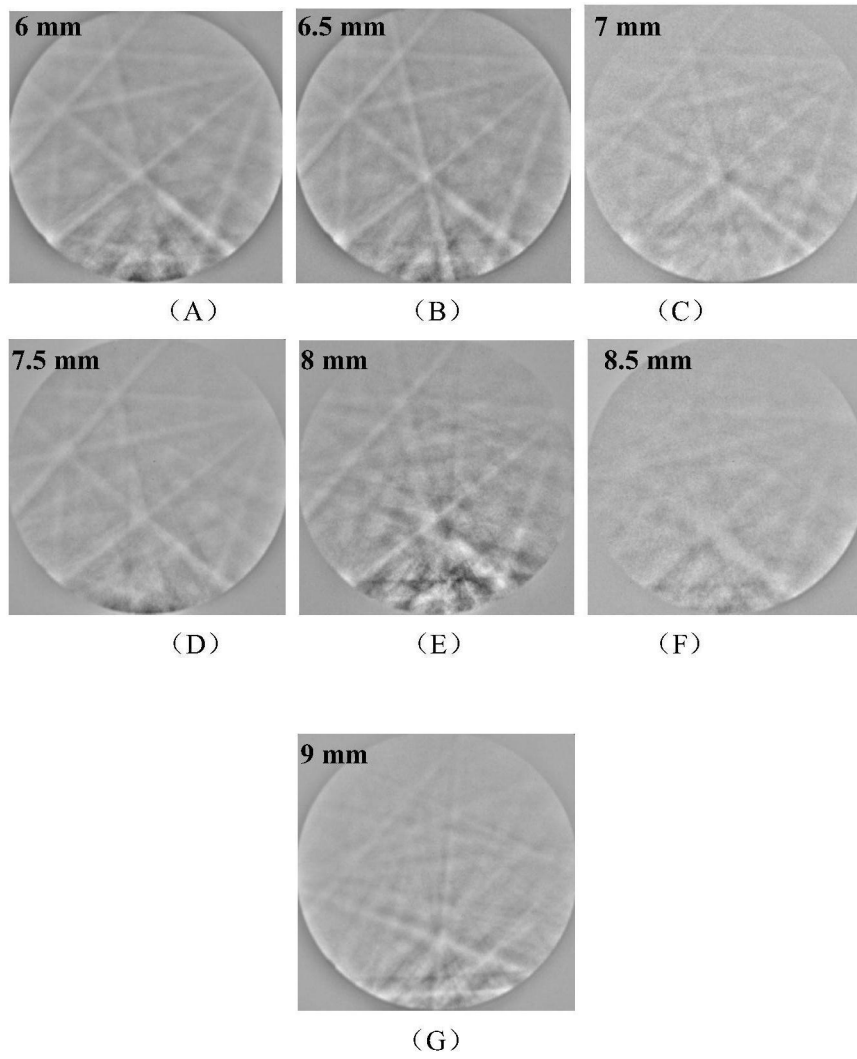


图5

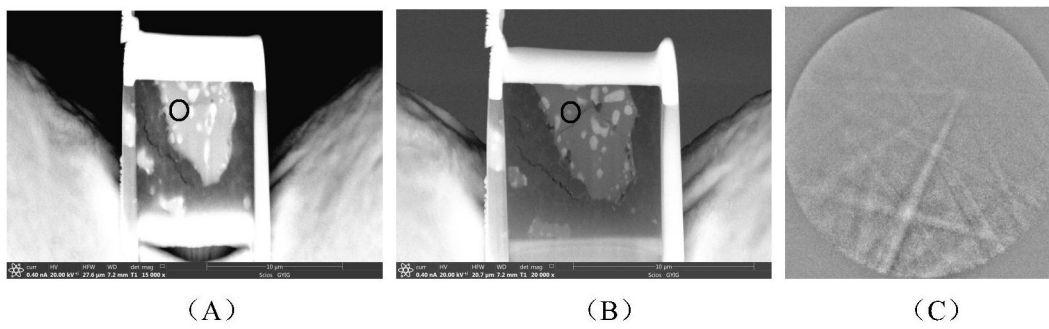


图6