

关系。

将表 2 和表 3 的数据分别代入 (5) 和 (6) 式, 可得

$$\Delta n_0 = \pm 0.0001,$$

$$\Delta n = \pm 0.0004.$$

最后还应指出, 棱镜光轴由于 X 光定向不准所引入的偏离小于  $1^\circ$  时的测量误差可忽略。另外晶体的光学均匀性及棱镜的加工工艺水平也对测量精度有很大影响。

本工作得到章志鸣和戴乐山二位副教授的帮助,

在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] W. L. Bond, *J. Appl. Phys.*, **36**(1965), 1674.
- [2] J. Flügge 著, 薛培贞、赵学铭译, 国防工业出版社, (1965), 97.
- [3] 同上, 第 98 页.
- [4] American Institute of Physics Handbook (Third Edition), McGraw-Hill Book Company, (1972), 6—40.
- [5] R. J. Pressley, Handbook of laser, The Chemical Rubber Company, (1971), 514.
- [6] 同上, 第 452 页.

## 电解抛光制备透射电镜样品方法的评述

程 鹏 翥

(中国科学院物理研究所)

### 一、引 言

电子显微镜在金属、合金及固体材料的研究中日益得到广泛的应用。为了成功地使用电镜进行研究, 第一步是作出合格的供观察用的样品, 而制样技术自身的进展又能动地扩展了电镜研究的深度和广度, 促进了物质微观组织

结构的研究。因此我们应该重视这项技术, 使其不断发展。

制备透射电镜样品最关键的步骤为减薄, 它是将厚度为几十至几百微米的薄片减薄至出现一个或数个孔, 在这些孔的周围有能透过电子的薄箔。此薄箔的厚度决定于材料的原子序数  $Z$ , 例如对 100 千伏的加速电压而言, 铝薄箔的厚度大约为 2000 埃, 而铀约为 200 埃。减薄

表 1 电解抛光制样主要方法

窗口法	要多次涂绝缘漆, 最后还要从较大样品上切下薄片, 较麻烦, 而且有损坏样品的危险。故七十年代以来使用此方法者较少
点状电极法	早期的方法要将样品的周边涂绝缘漆, 最后也要切下薄片, 近期的方法将点电极和样品架法结合起来了
圆片法 <sup>[1]</sup> (Disc)	既可以喷射式使用, 也可非喷射式使用, 双面抛光或单面抛光皆可
样品架法 (Holder)	共有三种型式: (1) 典型的聚四氟乙烯作的 <sup>[1]</sup> ; (2) 简易的平板式的 <sup>[1]</sup> ; (3) 其它较复杂型式的。既可以喷射式使用, 也可非喷射式使用, 双面抛或一面抛皆可
喷射法 (Jet)	(1) 喷射方式: 1) 浸入式: 喷嘴及样品在电解液内 <sup>[1]</sup> ; 2) 不浸式 <sup>[1]</sup> (2) 喷嘴的个数: 1) 双喷嘴: 样品的两面同时电解抛光 <sup>[1, 2]</sup> ; 2) 单喷嘴: 一面电解抛光或两面依次电解抛光 (3) 喷嘴的结构: 1) 喷嘴和阴极结合在一起的, 多用于不浸式。有两种方式, 一种为玻璃喷管内封入白金丝或其它金属丝作为阴极, 另一种喷嘴本身是阴极材料制成的; 2) 喷嘴和阴极是分开的, 只能用于浸入式。阴极多为环状, 其中心的孔通过抛光液的射流

样品的方法有化学抛光、电解抛光、离子轰击三种。电解抛光减薄的优点是制样快，可控制性较化学抛光好，设备较离子轰击简单，是目前制备导体材料样品所广泛使用的方法。

## 二、电解抛光制样的方法

主要方法大致分为下列几种(见表1)。

(1) 点状阴极法及窗口法：这是早期的方法，在七十年代仍未停止使用。近年来，点状电极法已和样品架法结合起来，免掉了涂漆的步骤，故仍不失为一种可取的方法。

(2) 圆片法(Disc)：其特点是样品的直径为2.3或3毫米<sup>1)</sup>，厚度约0.5毫米，因而电解抛光后经清洗和干燥的样品可直接放入电镜观察，不需从较大的样品切下薄片，从而避免损坏样品或引起形变。在抛光之前，样品周边不减薄的部份涂以耐腐蚀和绝缘的漆。用接电源正极的金属镊子夹住样品进行抛光。这种方法的缺点是抛光前后涂漆和去掉漆较麻烦，在抛光液中有时漆被溶解或腐蚀，尤其在使用含有氢氟酸成份的抛光液时。

(3) 样品架法(Holder)：它与圆片法相同之处是样品大小相同，不同之点是样品装在聚四氟乙烯作的样品架内(见图1)或简易的平板状样品架内，使样品暴露在电解液内的面积为直径1.5—2毫米的圆面积大小，能准确地控制抛光电流密度。由于聚四氟乙烯具有优良的抗腐蚀性能，故大多数样品架是用这种材料作的。

圆片法和样品架法有一些共同的优点。除了抛光好的样品不需剪切外，由于减薄区域在样品中部，较厚的周边起着支撑和保护薄片的作用，不需夹在铜网中，避免了在电镜中低倍数观察时部份薄片被挡住的毛病。由于抛光面积小，因而抛光密度大，从而提高了样品减薄率，厚度达半毫米的样品其抛光时间仅需几分钟(使用低温条件除外)。小的抛光面积也便于用聚焦的光束照射样品，并用放大镜观察穿孔。

(4) 喷射法：所谓喷射法就是用耐酸泵等

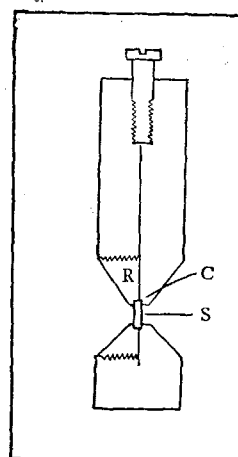


图1 聚四氟乙烯样品架截面图  
S——样品；C——样品导电的白金丝；  
R——压紧样品盖板

手段使电解抛光液通过喷嘴喷射到样品表面而进行抛光。其样品的安装方式为样品架法或圆片法。它的优点是抛光液冲洗掉样品表面的生成物后能得到干净的薄片。流动的抛光液也起着冷却样品和搅拌电解抛光液的作用，也克服了由于气泡堵住样品架的盖板孔从而使抛光电流中断所带来的困难。由于具备了上述优点，因此它是目前较多使用的方法。它分为浸入式和非浸入式两种。Dubose等<sup>[2]</sup>曾得出非浸入式喷射法的V-J关系近似直线，说明这种方法的电解抛光机制是颇不同于一般方法的(见下文)。这两种方式尚无系统的研究，因而无法评价哪一种更优越。

(5) 比较特殊的制样方法：它们是七十年代发展起来的，这些方法扩展了电镜研究的广度。它们包括大面积制样法、小尺寸样品制样法等(见表2)。

## 三、电解抛光制样方法的完善化和自动化

### 1. 用V-J曲线寻找制样的条件

非喷射电解抛光的V-J曲线一般被用来

1) 有少数人使用较大尺寸样品，抛光完毕后需剪切成直径为3毫米的薄片。

表2 比较特殊的电解抛光制样方法

较大面积的制样方法 <sup>[41]</sup>	可制备直径约3毫米的均匀减薄的样品,适用于形变的研究
小尺寸样品的制样方法	如多股钨丝(直径为7微米,400股)纵断面和横断面薄箔的制备 <sup>[42]</sup> . 细丝(直径为63微米)表面镀层(厚2.5微米)的制样 <sup>[43]</sup>
材料原始表面下一定深度处样品的制样方法 <sup>[44]</sup>	研究在材料原始表面下一定深度处高能粒子辐照损伤
样品架转动的制样方法 <sup>[40]</sup>	可改善晶界及杂质相的择优腐蚀现象,并获得较对称的减薄区域
在磁场中电解抛光制样方法 <sup>[41]</sup>	铝-锌合金用硝酸-甲醇电解抛光溶液在磁场内(<9千高斯)电解抛光时,抛光较均匀,而且电解抛光溶液的电阻降低
离子减薄和电解抛光联合使用的制样方法 <sup>[42]</sup>	因对PbSb合金电解抛光未能得出满意结果,故用电解抛光预先薄化,然后用能冷却样品的离子轰击装置将样品减薄至穿孔,到出满意结果. 电解抛光大大缩短了离子减薄的时间,如厚度为0.15毫米的PbSb合金样品经电解抛光后,离子减薄时间由一天减至30-60分钟

研究电解抛光的规律和机制,后来有人用它来研究制备透射电镜样品的方法<sup>[41]</sup>. 当使用高电导的电解液时,它的理想形式如图2所示,称为电解槽端电压-电流密度曲线. 平直线段 $cd$ 是适合电解抛光区域,透射电镜样品制样一般在 $cd$ 线段中部进行. 当使用低电导电解液时,应使用参考电极,用此种方法得到的曲线称为阳极电位-电流密度曲线. 电解抛光的实验条件(不同的电解抛光液和温度等)对 $V-J$ 曲线的影响是颇敏感的,我们能够从曲线直观地了解不同实验的结果. 在作者的研究中,证明了这

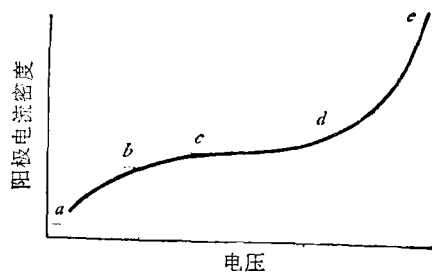


图2 抛光电压-电流密度曲线

种方法能够将电解抛光机制的研究和制样方法结合起来. 在大量从事金相研究的部门,使用这种方法是很有必要的.

## 2. 低温电解抛光

近年来在低于摄氏零度条件下进行电解抛光者日见增多. 有人研究了低温电解抛光的

$V-J$ 曲线<sup>[44]</sup>,得出颇有意义的结果. 低温增宽了适合电解抛光的平直线段 $cd$ ,使可用的操作参量范围加宽. 还降低了电解抛光电流密度,使抛光速率减低,从而有利于控制减薄过程. 更有意义的是在室温条件下,某些材料在一定电解液中的 $V-J$ 曲线不出现平直线段,而在摄氏零度以下出现较宽的平直线段(见图3). 这意味着在室温条件下不能很好抛光的电解液在低温条件下能够起抛光作用. 若它不是局部现象而是一个较普遍的现象,则低温的使用将使电解抛光液的选择问题大大简化. 低温电解抛光能减轻多相合金中某一相的择优腐蚀,因而能获得均匀薄化的样品. 低温的使用还能抑制样品

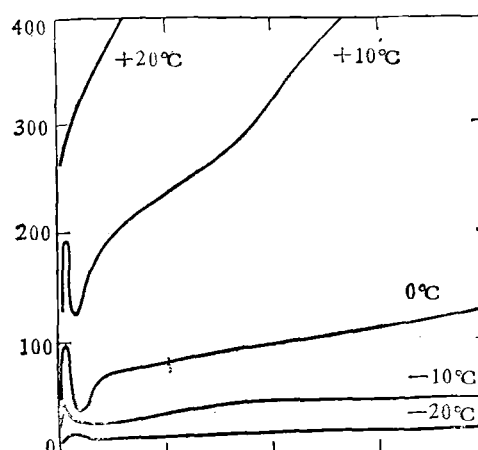


图3 过饱和 Al-6%Mg-1.5%Zn 的阳极电位-电流密度曲线(电解抛光液: 20% $HClO_4$ , 80% $C_2H_5OH$ )

表面有害沉积物的生成。这些效果对制备光学显微镜样品也是有利的。虽然目前使用低温条件者日益增多,但尚缺少机制研究,实际上这种研究对电解抛光机制和应用都是很有意义的。

### 3. 样品穿孔的控制

电解抛光最后阶段样品穿孔的控制是很重要的,若操作不慎,将使能透过电子的薄箔被抛光掉。最简单的方法是用肉眼观察穿孔,然后切断抛光电流,但效果不好。改进的办法是用聚焦的光束照射样品,并用放大镜或低倍显微镜观察透过的光亮。穿孔后自动切断抛光电流的方法有非光电式和光电式两种。前者有两种方式:一为接触式,即在样品背面有一个和样品断开而连接控制电路的细螺钉,当样品穿孔时,电解液透过样品接触螺钉而使控制电路切断抛光电流;还有一种隔绝式,它特别适用于电解液含有氢氟酸的电解抛光<sup>[15]</sup>(见图4),当样品穿孔后,有机液体由孔渗入样品表面,将样品与电解液隔绝而使抛光停止。所谓光电式控制就是用光电器件来接受透过孔的光而切断抛光电流<sup>[16]</sup>(见图5)。有一种方法是巧妙地使用一对表面

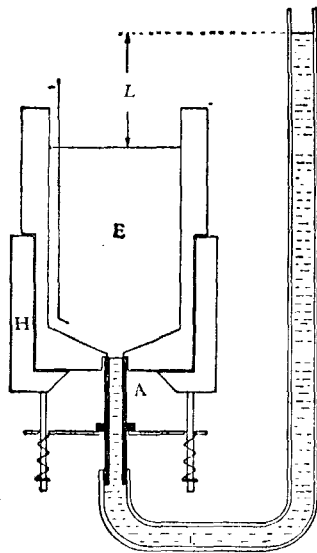


图4 隔绝式电解抛光设备  
E——电解抛光液; H——样品架; A——阳极(样品)导电管; L——液面高度差

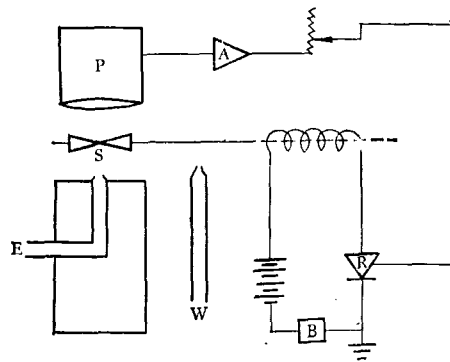


图5 使用光电器件的电解抛光设备  
S——样品; A——直流放大器; P——光电倍增管; E——电解液喷嘴; W——样品冲洗器; B——蜂鸣器; R——整流器

涂有银的石英光导棒,用它照射样品和接受透过样品的光,以启动光电器件。在该方法中还使用了音响报鸣等系统<sup>[20]</sup>,颇值得采用。此外还有一种和传统的方法截然不同的方法,它的特点是样品不需穿孔,而用低功率的直径近似1毫米的He-Ne激光束照射样品,当样品足够薄时,激光束透过薄箔使光电器件切断抛光电流<sup>[17]</sup>。这种方法作成的薄箔能让100千伏电子透过的面积的直径为50—200微米,适合于观察尺寸较大的位错和半微观的组织结构,还可免除喷射法穿孔的薄箔发生形变及孔的周边发生卷曲的危险。除了激光束以外,也有人使用红外光作为光源<sup>[6]</sup>。

有人在电解抛光最后阶段将抛光电流间歇地接通和断开,以减缓穿孔过程,从而获得了较大面积的薄箔<sup>[18]</sup>。在电解抛光过程中,最主要的变化是发生在阳极(样品)表面的变化,因此应该在控制抛光质量的前提下控制穿孔。作者采取了在抛光过程中观察样品的被抛光表面的方法,用两束聚焦的光束照射样品的前后两个面,并用长工作距离的显微镜观察抛光时样品表面的动态变化,根据观察的结果及时调节实验参数,提高了效率。由于在放大100倍的显微镜下观察穿孔,因此能很灵敏地控制穿孔。作者用此方法试制了一些新材料的样品,效果较好<sup>[19]</sup>。

经过多年的实践,目前这门技术已发展到  
(下转第182页)