离子辐照的 316L 不锈钢中空洞密度的量化电子显微镜测试

付新^{1,2*}, 张崇宏³, 马通达^{1,2}, 杨义涛³, 贾荣光^{1,2}

1. 北京有色金属研究总院, 北京 100088;

2. 国标(北京)检验认证有限公司, 北京 100088;

3. 中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000

* 联系人, E-mail: fuxints@126.com

2017-08-30 收稿, 2017-09-11 修回, 2017-09-25 接受, 2017-11-16 网络版发表

国家自然科学基金委员会大科学装置联合基金(U1532262)资助

摘要 316L奥氏体不锈钢经过高剂量氮注入及高能铁离子辐照后, 产生高密度空洞. 本文采用聚焦离子束(FIB)技术从辐照后的316L不锈钢试样上制备出透射电子显微镜(TEM)样品, 通过TEM定量分析样品薄区的空洞密度及分布状态, 进而计算出样品的辐照肿胀率. 该定量表征结果的准确性依赖于样品薄区厚度的精确测量. 然而, Kelly和Allen早期提出的基于会聚束电子衍射(CBED)的膜厚测量技术无法直接应用于TEM样品较薄微区的厚度测量(厚度 $<0.6\xi_g$, ξ_g 为衍射束 g 对应的消光距离). 本文提出对同一样品较厚区域CBED花样进行测量拟合出特定衍射束的消光距离, 再将该参数应用于待测薄区同一取向CBED花样的测量结果, 从而估算样品薄区的厚度. 讨论了CBED方法相对于电子能量损失谱(EELS)方法在透射样品厚度测量上的优势. 以离子辐照后的316L不锈钢样品薄区厚度测量及空洞密度定量分析为实例, 探讨了本文所提出的基于CBED技术的薄区厚度测量方案在实验过程中的主要影响因素及优化途径.

关键词 透射电子显微镜, 会聚束电子衍射, 离子辐照, 316L 奥氏体不锈钢

各类核能装置(裂变堆、聚变堆、加速器驱动次临界嬗变装置等)的内部结构材料普遍存在由高能中子辐照引起的损伤问题, 严重制约核反应堆的服役寿命. 材料经辐照后内部缺陷、空洞、气泡等的密度及统计分布是表征材料辐照特性的重要微结构参数. 透射电子显微镜(TEM)是对材料辐照后微观结构观察和表征的重要研究工具. 通过透射电子显微学方法对材料辐照后缺陷、空洞等进行统计分析, 既需要得到样品微区清晰的形貌图像, 也需要对所观察区域的样品厚度进行测量或估算. 因此TEM样品的厚度测量也是材料辐照后微结构表征的重要技术.

目前, 应用TEM对样品厚度进行测量普遍采用电子能量损失谱技术^[1,2], 以及会聚束电子衍射(CBED)技术^[2]. 由于非弹性散射电子的数量随着样品厚度的增加而增加, 因此电子能量损失谱图上等离子峰的相对强度与样品厚度密切相关. 如果样品薄到入射电子只发生单次散射, 样品厚度(t)、第一等离子峰强度(I_p)与零损失峰强度(I_0)满足关系式: $t = \lambda_p \frac{I_p}{I_0}$, 其中, λ_p 为等离子振荡平均自由程, 既与入射电子能量有关, 又与样品的元素种类有关^[2,3]. 该方法对于薄样品有明显优势, 如果样品厚度(t)超过等离子振荡

引用格式: 付新, 张崇宏, 马通达, 等. 离子辐照的 316L 不锈钢中空洞密度的量化电子显微镜测试. 科学通报, 2018, 63: 89–97

Fu X, Zhang C H, Ma T D, et al. A quantified TEM analysis of number density of cavities formed in 316L stainless steels irradiated with energetic ions (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 89–97, doi: 10.1360/N972017-00855

平均自由程的10%, 即 $t > 0.1\lambda_p$, 该方法测量样品厚度的误差会明显增加, 约 $>10\%$ ^[2]. 电子能量损失谱方法测量TEM样品厚度虽然在实验方法上简单易行, 但对于绝对厚度的估算, 需要已知材料的非弹性散射平均自由程, 而该参数并不能从谱图上直接计算得出.

CBED膜厚测量方法以双束衍射动力学为基础, 早期由Kelly等人^[4]与Allen和Hall^[5]提出并发展起来. 双束衍射条件下(hkl)晶面对应的衍射盘内, 对称分布的明暗条纹间距与样品的厚度及消光距离密切相关, 通过测量3条以上的条纹间距并代入关系式进行直线拟合可以外推出样品的厚度. 会聚束方法不需要其他物理参数, 直接通过衍射盘内条纹间距的测量就可以估算样品的厚度. 然而, Kelly和Allen所提出的方法对厚度 $<0.6\xi_g$ (ξ_g 为衍射束 g 对应的消光距离)的薄样品无效^[6]. 对较薄的样品, 双束衍射下, (hkl)衍射盘内对称分布的条纹数量较少, 无法满足直线拟合数据点的需求, 在不知道样品(hkl)衍射束消光距离的情况下, 会聚束方法无法发挥作用. 随着聚焦离子束(FIB)等样品制备技术的发展, 制备出几十纳米乃至更薄的TEM样品成为可能. 对于薄样品, 其内部微结构在TEM下更为清晰, 然而这也对传统的会聚束电子衍射膜厚测量方法提出了挑战. 针对传统会聚束衍射技术无法在薄样品区域厚度测量上发挥作用的现状, 本文提出通过对同一样品上较厚区域的CBED衍射花样的测量拟合出样品(hkl)衍射束的消光距离, 再将该参数应用于待测薄区双束条件下(hkl)衍射盘的条纹间距测量结果, 从而估算样品薄区的厚度. 同时, 将该方法用于经离子辐照的国产316L奥氏体不锈钢的空洞密度的定量分析, 进而计算出其辐照肿胀率.

1 实验

本文的研究对象为国产316L奥氏体不锈钢. 316L奥氏体不锈钢具有较好的高温抗蠕变性能及耐腐蚀抗氧化特性, 是第二代及第三代核电站建设中的重要结构材料, 常被用作管材及承压设备钢^[7,8]. 目前, 通过高剂量重离子辐照模拟核反应堆内快速中子辐照条件, 以研究奥氏体钢内部的微结构损伤及演变过程, 是研发抗中子辐照高性能奥氏体钢材的重要手段^[9,10].

国产316L奥氏体不锈钢样品的离子辐照实验在中国科学院近代物理研究所的ECR离子源320 kV综

合实验平台上完成. 首先利用梯度变能的He离子在室温注入样品, 从样品近表面至1 μm 的深度区域形成He浓度的坪区, 注He浓度为1%(重量百分比), 接着在580℃以3.5 MeV的 Fe^{13+} 辐照110 h, 产生的辐照损伤为84 dpa(dpa为材料原子位移损伤的度量单位, 即每原子平均的撞离次数).

应用FIB技术制备出离子辐照后的316L奥氏体不锈钢的TEM样品. 图1(a)和(b)是通过FIB方法制备出的(尺寸约5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$)国产316L奥氏体不锈钢样品的TEM明场形貌像以及在扫描透射模式下得到的高角环形暗场像(图1(b)). 图1(c)是该样品的选区电子衍射花样, 可标定为面心立方结构奥氏体钢的 $[\bar{1}10]$ 带轴. 如图1(a)的明场形貌像所示, 该FIB切割样品整体存在很多等倾条纹, 在样品中心区域尤为明显, 说明样品内部存在弯曲及内应力. 图1(b)中的高角环形暗场像反映样品厚度衬度信息, 显示出样品中心较薄, 而左右两侧较厚. 图1表明, 虽然FIB制备的TEM样品尺寸仅有几微米, 但整个样品仍存在厚度不均匀性. 由此可见, TEM样品微区厚度的测量对统计分析样品缺陷密度、空洞密度等具有重要意义.

对于离子辐照后空洞密度较大的316L奥氏体不锈钢样品, 本文应用FEI公司的场发射透射电子显微镜Technai G² F20进行厚度估测和薄区空洞的统计分析. 首先通过会聚束衍射方法在FIB样品较厚区域采集(220)双束衍射条件下的会聚束电子衍射花样, 通过直线拟合外推出样品(220)衍射束的消光距离; 然后在相同的双束衍射条件下, 采集样品较薄区域(220)会聚束衍射花样, 测量衍射盘对称暗条纹间距; 利用该数值以及已得到的(220)衍射束消光距离, 通过双束衍射动力学公式估算出薄区样品的厚度. 统计分析该薄区明场形貌图像中空洞的分布, 再结合该区域样品厚度信息计算样品的辐照肿胀率.

2 结果与讨论

2.1 会聚束电子衍射方法估测国产316L奥氏体不锈钢(220)衍射束的消光距离

针对图1所示样品两侧较厚区域, 由 $[\bar{1}10]$ 正带轴取向倾转样品至(220)衍射束处于强激发的双束衍射条件. 图2(a)和(b)给出样品较厚区域2个不同位置在双束衍射条件下(220)衍射束的CBED花样. (220)衍射盘中心亮条纹对应着严格的布拉格(Bragg)衍射条

图 1 FIB方法制备的国产 316L奥氏体不锈钢样品的TEM明场形貌像(a)和高角环形暗场像(b). (c) 该样品 $[1\bar{1}0]$ 带轴选区电子衍射花样
Figure 1 The bright field image (a) and the high-angle annular dark field (HAADF) image (b) of TEM sample prepared from 316L stainless steels by FIB. (c) The selected area electron diffraction pattern of zone-axis recorded from the sample shown in (a) and (b)

件, 即偏移量 $s=0$. 中心亮条纹两侧对称分布着明暗相间的衍射条纹, 条纹间距及其分布与样品厚度 t 和该衍射束在双束衍射条件下的消光距离 ξ_g 密切相关. 双束动力学理论给出了CBED盘中暗条纹与样品厚度的关系^[6]. 暗纹中心衍射强度极小位置所对应的偏移矢量 s_i , 与样品厚度 t 及消光距离 ξ_g , 满足如下关

系^[2,3]:

$$\frac{s_i^2}{n_k^2} + \frac{1}{\xi_g^2 n_k^2} = \frac{1}{t^2}, \quad (1)$$

其中, n_k 为整数.

如图2所示, 通过测量暗纹与衍射盘中心亮纹的间距(对应偏移角度 $\Delta\theta_i$), 由衍射几何关系(图3)推导出的关系式可以计算出暗纹中心对应的偏移矢量 s_i , 二者之间关系如下:

$$s_i = \lambda \frac{\Delta\theta_i}{2\theta_B d^2}, \quad (2)$$

其中, λ 为入射电子束波长, θ 为入射束相对晶面的夹角, θ_B 为衍射束的布拉格衍射角, d 为对应衍射面的面间距. 图2给出了 $\Delta\theta_i$ 及 $2\theta_B$ 的测量方法.

由式(1)可见, 对于特定的双束衍射花样(即消光距离 ξ_g 与样品厚度 t 确定), s_i^2/n_k^2 与 $1/n_k^2$ 呈线性关系, 其确定的直线斜率为消光距离平方的倒数 $1/\xi_g^2$, 截距为样品厚度平方的倒数 $1/t^2$. 传统CBED方法测量样品厚度, 就是通过衍射盘内多条暗纹与布拉格衍射中心亮纹的间距计算出其对应的偏移矢量 s_i , 再通过式(1)进行直线拟合, 通过拟合出的直线截距推导出样品的厚度^[2].

对于样品较薄区域, 通过双束衍射得到的会聚束衍射盘内干涉条纹的数量很少, 如图4(e)所示, 该(220)衍射盘内暗条纹只有2条, 从该图只能测量出1组对称暗纹距衍射中心的间距 s_1 , 无法进行直线拟合. 由式(1)可见, 直线拟合的斜率为消光距离平方的倒数 $1/\xi_g^2$, 因此, 可以通过样品较厚区域相同取向CBED花样直线拟合的结果, 推导出对应衍射束的消光距离 ξ_g . 将该消光距离作为参数, 结合在薄区测得的第一暗纹对应的偏移矢量 s_1 , 代入式(1)即可估算出薄区CBED花样采集位置的样品厚度.

对图2(a)中双束衍射条件下(220)衍射盘内3条暗条纹与Bragg衍射中心的距离进行测量, 代入式(2)计算出3条暗条纹对应的偏移矢量 s_1, s_2, s_3 , 通过式(1)进行直线拟合, 结果如图2(b)所示. 由拟合所得直线斜率推算出该奥氏体钢(220)衍射束的消光距离为 91.6 nm, 通过直线的截距可计算出该衍射花样采集位置样品的厚度为 52.7 nm. 类似地, 对图2(c)的(220)衍射盘内的暗条纹间距进行测量, 通过式(1)进行直线拟合, 外推出该衍射花样采集区的样品厚度为 63.8 nm, (220)衍射束的消光距离为 88.1 nm. 以上对FIB样

图2 (网络版彩色)国产316L奥氏体不锈钢FIB样品较厚区域的(220)双束衍射花样分析及直线拟合结果。(a), (c) 样品2个不同区域在(220)双束衍射条件下的会聚束电子衍射花样。(b), (d) 对(a), (c)所示衍射盘进行直线拟合的结果

Figure 2 (Color online) The analysis of the CBED patterns taken under (220) two-beam dynamic diffraction condition and the related linear fitting results for the FIB sample prepared from 316L austenitic stainless steels. (a), (c) CBED patterns with (220) diffraction disc under two-beam condition recorded from two different thicker micro-regions of the FIB sample. (b), (d) Linear fitting results for the (220) diffraction disks shown in (a) and (c), respectively

图3 (网络版彩色)偏移矢量(s)与入射束夹角($\Delta\theta$)的几何关系示意图
Figure 3 (Color online) The schematic view of the geometric relationship between the deviation vector (s) and the angle of two incident beams ($\Delta\theta$)

品较厚区域测量得到的两组数据进行加和平均,可估算该316L奥氏体不锈钢样品双束衍射条件下(220)衍射束的消光距离约为90 nm。

2.2 国产316L奥氏体不锈钢薄区样品厚度测量、空洞统计分析及辐照肿胀率计算

对于空洞密度较大的316L奥氏体不锈钢,较厚

区域由于空洞发生重叠,会对空洞密度计算及空洞分布的统计分析带来较大误差,因此对于空洞密度较大的样品,对较薄区域进行空洞统计分析的结果更为准确。图4(a)和(b)分别为316L奥氏体不锈钢FIB样品较薄区域的TEM明场形貌图像及扫描透射电子显微镜(STEM)图像。该区域在FIB样品制备过程中引入了一些污染(图4(a)和(b)中箭头及虚线圆圈所指示区域),利用这些特征污染区可以对样品进行定位。选择图4(b)中矩形框所示区域,通过电子能量损失谱进行厚度分析,该区域相对厚度的面分布图如图4(c)所示。图4(c)中明显可见样品厚度的非均匀特征,虚线框所示样品污染区域厚度明显增加,该结果也直观地指出通过电子能量损失谱对样品进行厚度分析得到的是电子束穿过样品的总厚度。如果样品表面污染严重或存在损伤层,电子能量损失谱分析所给出的厚度信息是样品与表面污染和损伤层的总厚度。而对于晶体材料,通过CBED对样品厚度进行分析,样品表面非晶污染层只能降低衍射盘内花样的衬度,造成一些测量上的误差,而不会带来额外干涉条纹信息,因此通过CBED分析晶体样品的厚度,所得到

图 4 (网络版彩色)通过FIB制备的 316L 不锈钢样品厚度面分布、较薄微区厚度测量结果及其空洞分布状态. 316L 奥氏体不锈钢的 FIB 样品边缘区域的 TEM 明场形貌图像(a)及 SEM 图像(b). 图(a), (b)中白色虚线及箭头所指区域是样品制备过程中产生的污染, 用作对样品位置的标定. (c) 图(b)中白色矩形框区域的电子能量损失谱相对厚度分析结果. (d) 将图(c)白色方框区域倾转至(220)双束衍射条件下的明场形貌像; 白色实线圆所示范围在图(c)所示的白色方框区域范围内. (e) 图(d)白色实线圆所示区域(220)双束衍射条件下的会聚束电子衍射花样. (f) 图(e)白色矩形框所示区域的放大 TEM 明场形貌图像. (g) 对图(f)的空洞分布进行统计分析的结果

Figure 4 (Color online) The EELS thickness mapping of the 316L stainless steel sample prepared by FIB, and its thickness measurement result using CBED method in a thinner micro-region, as well as the cavity distribution analysis. TEM bright field image (a) and SEM image (b) recorded from the thinner region near the edge of a FIB sample obtained from the irradiated 316L austenitic stainless steels. In (a) and (b), the regions marked by white dashed circles and arrows are contaminated in the sample preparation, and they are used as the sample markers. (c) EELS thickness mapping of the region marked by white rectangular box in (b). (d) The bright field image of (c) under the (220) two-beam dynamic diffraction condition of the region marked by white rectangular box in (c). (d) The region marked by white solid circle is within the region marked by white solid rectangular box in (c). (e) CBED pattern of the region marked by white solid circle in (c). (f) The magnified TEM bright field image of the region marked by white rectangular box in (c). (g) The statistic analysis result of the cavity distribution shown in (f)

的厚度信息是该区域样品的本征厚度.

图4(c)中用白色矩形框选择一个薄厚相对均匀的区域进行厚度测量及空洞密度分析. 在 TEM 下倾

转样品至该区域处于双束衍射条件, (220)衍射束处于强激发状态, 该取向 TEM 明场形貌图像如图4(d)所示. 图4(d)中, 用白色实线圆标识出会聚束衍射斑

的采集区域,该区域在图4(c)所示白色矩形框区域范围内.通过CCD采集(220)双束衍射盘(图4(e)),由于该区域样品较薄,(220)衍射盘内仅有1对暗条纹,这种情况下无法通过直线拟合得到该区域样品的厚度.因此可以将上述直线拟合方法得到的该样品(220)衍射束对应的消光距离值(约90 nm)代入式(1),计算该区域样品的厚度.通过图4(e)的衍射盘测量出第一暗条纹间距 $\Delta\theta_1$ 以及(220)衍射束与入射束夹角 $2\theta_0$,代入式(2)计算出图4(e)中暗条纹对应的偏移矢量 s_1 ;再将该偏移矢量值与(220)衍射束的消光距离代入式(1),计算出图4(e)衍射盘采集区域的样品厚度为25.3 nm.

图4(f)为图4(c)中白色矩形区域的放大明场形貌图像,计算出其中的空洞数量为276个,该区域尺寸为281.9 nm×271.2 nm;通过CBED估测厚度值约为25.3 nm,由此计算出该区域的空洞密度为 $1.44\times 10^5 \mu\text{m}^{-3}$.图4(g)是对图4(f)的空洞分布进行统计分析的结果.该区域空洞平均直径为3.25 nm,最小空洞直径约1.7 nm,最大空洞直径约9.5 nm.根据该区域空洞尺寸的测量结果,可以计算出该微区的辐照肿胀率.假设空洞均为球形,空洞直径用 d_i 表示,则该区域的辐照肿胀率可近似表达为

$$S=\Delta V/V=6\pi\cdot\sum_i d_i^3/(xyt), \quad (3)$$

其中, xy 为所观察区域的面积, t 为观察区域样品厚度^[11],计算得到该区域的辐照肿胀率为0.4%.

2.3 讨论

FIB技术在制备TEM样品过程中,不可避免地会对样品造成损伤,包括表面的非晶化、Ga离子注入以及产生结构缺陷等^[12~16].其中,表面非晶化在所有材料的TEM样品制备过程中都存在.通常用30 keV的Ga离子减薄硅基材料,可产生厚度为20~30 nm的非晶层^[13].随着FIB样品制备技术的发展,在最终制样阶段通过低电压模式下离子束轰击,可将样品表面非晶层控制在几纳米^[13~15].由于表面损伤层的存在,使通过电子能量损失谱对FIB切割样品进行厚度测量所得到的数值是样品待观察分析的本征厚度与上下表面损伤层厚度的加和,并且待测微区的厚度越薄,电子能量损失谱厚度测量结果受到表面损伤层的影响就越大.对于离子辐照后产生空洞的材料,在FIB制样引入的非晶化层中,其样品原始的空洞也会在非晶化的过程中消失,因此厚度的测量值如果含有表面非晶层的信息,必然会带来后续空洞密度

分析、肿胀率计算中的误差.另外,电子能量损失谱方法测量样品厚度虽然简单并适合于薄样品,但一般商用软件给出的厚度测量结果都是相对于被测材料非弹性散射平均自由程的相对值,其绝对厚度的计算要依赖于被测量材料非弹性散射平均自由程的准确测量或计算^[17,18].

相对于电子能量损失谱膜厚测量方法,采用会聚束电子衍射测量样品的微区厚度,所获得的微区双束衍射花样是待分析材料的本征信息,制样引入的上下表面非晶层只能影响双束衍射花样的质量(非晶层存在的情况下,衍射盘内明暗条纹边界变得模糊),从而使条纹间距的测量存在一定误差,但是对样品本征厚度的测量结果影响较小.因此,如果在FIB制样过程中引入的表面非晶层较厚,则会聚束电子衍射方法测量得到的样品厚度值相对于电子能量损失谱方法测得的结果,更能反映样品待分析区域的真实厚度.

本文提出的基于会聚束电子衍射测量样品较薄区域厚度的方法,其准确性依赖于双束衍射花样的质量,以及对较厚区域消光距离的测量结果.根据消光距离的理论表达式 $\xi_g=\pi V_c \cos\theta_B/\lambda F_g$ ^[2],可以估算奥氏体钢(220)衍射束的消光距离.奥氏体钢晶胞体积 $V_c=a^3=48.23 \text{ \AA}^3$ ($a=3.64 \text{ \AA}$, $d_{220}=1.287 \text{ \AA}$),在200 kV TEM下,入射电子束波长 $\lambda=2.51\times 10^{-2} \text{ \AA}$, (220)晶面的布拉格角 $\theta_B=0.56^\circ$,其对应的结构因子 $F_g=4f(\theta_B)=7.28 \text{ \AA}$ (Fe原子散射因子 $f(\theta_B)=1.82 \text{ \AA}^{[19]}$),将这些参数代入上述关系式,计算得到奥氏体钢(220)衍射束的消光距离为83 nm. Delille等人^[6]通过实验对比曾得出结论: Kelly和Allen的图像直线拟合法测量样品的消光距离对厚度 $>0.8\xi_g$ 的样品比较准确,其测量精度约4%.根据Delille等人提出的标准,利用奥氏体不锈钢(220)衍射束对样品消光距离进行测量,易选择厚度 $>66 \text{ nm}$ 的区域采集衍射花样,拟合得到的消光距离实验数值才更为精确.本文对316L奥氏体不锈钢样品厚度约60 nm的2个区域进行了会聚束电子衍射,并获得了(220)衍射束的平均消光距离,约90 nm.实验得到的(220)消光距离数值比理论计算数值偏大9%.该偏差的产生可能是由于实验所选微区的厚度(约60 nm)较理论预测的理想厚度(66 nm)略薄.然而,由双束衍射方法判断样品厚度的理论关系式(式(1))可见,消光距离的偏差对最终样品厚度的计算结果影响较小.将上述理论计算得到的奥氏体

不锈钢(220)衍射束的消光距离(83 nm)代入式(1), 计算图4(e)双束衍射斑对应区域的样品厚度, 得到的厚度为25.1 nm, 与实验测量结果(25.3nm)偏差仅为1%.

由式(1)可见, 相对于消光距离(ξ_g), 偏移矢量的数值(s_i)对于厚度的计算结果影响更大. 偏移矢量是通过双束衍射条件下衍射盘内条纹间距的测量结果计算得到的, 由式(2)可知, 偏移矢量(s_i)与条纹间距的测量结果($\Delta\theta_i$)成正比. 以图4(e)的衍射盘为例, 由该图测量的第一暗条纹与衍射中心距离为1.78 1/nm ($\Delta\theta_1$), 通过计算得到对应微区的厚度为25.3 nm(实际实验结果). 若 $\Delta\theta_1$ 相对实际测量结果偏高10%, 厚度计算结果比实验结果偏低9%; 若 $\Delta\theta_1$ 相对实际测量结果偏低10%, 厚度计算结果较实验结果偏高10%. 由此可见, 偏移矢量对双束衍射条件下厚度测量的结果影响要远大于消光距离的影响. 而偏移矢量的计算依赖于双束衍射条件下衍射花样的质量. 提高双束条件下采集的会聚束衍射花样的质量, 一方面可通过优化制样条件减少表层损伤, 以及在衍射花样采集过程中, 尽量减少电子束辐照时间, 以降低电子辐照对样品微区的污染; 另外, 可通过使用能量过滤装置减少非弹性散射电子对衍射花样的影响, 提高会聚束衍射花样的衬度.

3 结论

本文针对传统的会聚束电子衍射膜厚测量技术无法直接对样品薄区厚度进行测量的缺点, 提出了新的实验解决方案: 首先对同一样品较厚区域在双束衍射条件下进行会聚束电子衍射分析, 应用Kelly和Allen早期提出的直线拟合法外推出样品特定衍射束的消光距离; 然后针对样品待分析薄区在相同的取向向下采集会聚束电子衍射花样, 并计算出特定衍射盘内第一暗条纹与衍射中心的间距, 将该数值与已获得的特定衍射束的消光距离代入双束衍射动力学公式, 计算出样品薄区的厚度. 应用该方法定量分析了注He后经铁离子辐照的国产316L奥氏体不锈钢微区空洞密度及辐照肿胀率. 实验证明, 本文提出的实验方案可适用于厚度约20~50 nm奥氏体钢较薄微区的厚度测量. 在此基础上, 探讨了会聚束电子衍射方法相对于电子能量损失谱方法, 在TEM样品微区厚度测量上的优势, 以及基于会聚束衍射的薄区厚度测量实验方案在实际应用中的主要影响因素及优化途径. 本文所提出的薄区厚度测量方法可以推广至离子辐照后晶体材料内部不同种类缺陷(如位错环、空洞、气泡、堆垛层错四面体等缺陷团簇)的微观定量统计分析中.

致谢 感谢中国科学院近代物理研究所ECR离子源320 kV综合实验平台的支持.

参考文献

- 1 Egerton R F. Electron Energy-loss Spectroscopy in the Electron Microscope. New York: Plenum Press, 1996
- 2 Williams D B, Carter C B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Berlin: Springer, 2009
- 3 Zhu J, Ye H Q, Wang R H. High Resolution Electron Microscopy (in Chinese). Beijing: Science Press, 1987 [朱静, 叶恒强, 王仁卉. 高空间分辨电子显微学. 北京: 科学出版社, 1987]
- 4 Kelly P M, Jostons A, Blake R G, et al. The determination of foil thickness by scanning transmission electron microscopy. *Phys Status Solid*, 1975, 31: 771-780
- 5 Allen S M, Hall E L. Foil thickness measurements from convergent-beam diffraction patterns an experimental assessment of errors. *Philosoph Mag A*, 1981, 42: 325-335
- 6 Delille D, Pantel R, van Cappellen E. Crystal thickness and extinction distance determination using energy filtered cbed pattern intensity measurement and dynamical diffraction theory fitting. *Ultramicroscopy*, 2001, 87: 5-18
- 7 Allen T, Busby J, Meyer M, et al. Materials challenges for nuclear systems. *Mater Today*, 2010, 13: 14-23
- 8 Zinkle S J, Was G S. Materials challenges in nuclear energy. *Acta Mater*, 2013, 61: 735-758
- 9 Huang H F, Li J J, Li D H, et al. TEM, XRD and nanoindentation characterization of xenon ion irradiation damage in austenitic stainless steels. *J Nucl Mater*, 2014, 454: 168-172
- 10 Sun C, Zheng S, Wei C C, et al. Superior radiation-resistant nanoengineered austenitic 304L stainless steel for applications in extreme radiation environments. *Sci Rep*, 2015, 5: 7801

- 11 Qiao J S, Huang Y N, Xiao X, et al. Microstructural evolution of CLAM steel upon high energy electron irradiation at 450°C (in Chinese). *J Univ Sci Technol Beijing*, 2009, 31: 842–847 [乔建生, 黄依娜, 肖鑫, 等. 450°C 高能电子辐照对 CLAM 钢微观结构的影响. *北京科技大学学报*, 2009, 31: 842–847]
- 12 Han W, Xiao S Q. Focused ion beam (FIB) and its application (in Chinese). *Mater China*, 2013, 32: 716–727 [韩伟, 肖思群. 聚焦离子束(FIB)及其应用. *中国材料进展*, 2013, 32: 716–727]
- 13 Kato N I. Reducing focused ion beam damage to transmission electron microscopy samples. *J Electron Microscopy*, 2004, 53: 451–458
- 14 Mayer J, Giannuzzi L A, Kamino T, et al. TEM sample preparation and FIB-induced damage. *MRS Bull*, 2007, 32: 400–406
- 15 Schaffer M, Schaffer B, Ramasse Q. Sample preparation for atomic-resolution STEM at low voltages by FIB. *Ultramicroscopy*, 2012, 114: 62–71
- 16 Tong Z, Jiang X, Luo X, et al. Review on FIB-induced damage in diamond materials. *Curr Nanosci*, 2016, 12: 685–695
- 17 Iakoubovskii K, Mitsuishi K, Nakayama Y, et al. Mean free path of inelastic electron scattering in elemental solids and oxides using transmission electron microscopy: Atomic number dependent oscillatory behavior. *Phys Rev B*, 2008, 77: 104102
- 18 Shinotsuka H, Tanuma S, Powell C J, et al. Calculations of electron inelastic mean free paths. X. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 200 keV range with the relativistic full penn algorithm. *Surf Interface Anal*, 2015, 47: 871–888
- 19 Wang R. *Electron Diffraction Physics* (in Chinese). Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002. 301–306 [王蓉. *电子衍射物理教程*. 北京: 冶金工业出版社, 2002. 301–306]

Summary for “离子辐照的 316L 不锈钢中空洞密度的定量化电子显微镜测试”

A quantified TEM analysis of number density of cavities formed in 316L stainless steels irradiated with energetic ions

Xin Fu^{1,2*}, Chonghong Zhang³, Tongda Ma^{1,2}, Yitao Yang³ & Rongguang Jia^{1,2}

¹ General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China;

² Guobiao (Beijing) Testing & Certification Co., Ltd., Beijing 100088, China;

³ Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

* Corresponding author, E-mail: fuxints@126.com

The number density and the statistic analysis of defects, cavities and bubbles are important structural parameters in the characterization of the radiation resistant properties of nuclear materials. Transmission electron microscope (TEM) is a powerful tool for the quantitative characterization of irradiation defects. The accuracy of the quantitative characterization is based on the precise measurement of the thickness for the micro-region. The traditional thickness measurement method based on convergent beam electron diffraction (CBED) with tow-beam approximation proposed by Kelly and Allen is a classic technique. But, this technique can not directly measure the thickness of thinner sample with thickness less than $0.6\xi_g$ (ξ_g is the extinction distance of the diffraction beam $\bar{g}$). It is limited in the experiment and post-data process for the thickness measurement of thinner samples. However, for the irradiated materials with high density of cavities or defects, the thinner sample preparation is necessary for the clear observation and precise statistic analysis of the high-density cavities or defects. Therefore, it is urgently needed to develop the TEM-based technology for the thickness measurement of thinner samples.

In this work, we use irradiated 316L austenitic stainless steels as research sample. High-density cavities are formed in 316L austenitic stainless steels implanted by high-dose He and then irradiated with high-energy Fe¹³⁺ ions. Using focused ion beam (FIB) technique, TEM sample is prepared from the irradiated 316L austenitic stainless steels. To measure the thickness for the thinner micro-region of the 316L stainless steel TEM sample, we propose a new approach based on the CBED technology proposed by Kelly and Allen. Firstly, the extinction distance of specific diffraction beam is evaluated in the thicker micro-region by using Kelly and Allen methodology, and then this parameter is used to calculate the thickness of thinner micro-region of the same sample in which the CBED is recorded under the orientation as that of the thicker region. Using this approach, the density of the cavities and the irradiation swelling ratio in a thinner micro-region of the sample of 316L stainless steels obtained through FIB are quantitatively characterized by TEM. The experimental results confirm that our proposed CBED-based approach is suitable for the thickness measurement of the thinner 316L stainless steel samples with thickness about from 20 to 50 nm.

Furthermore, to present the advantage of CBED-based method for thinner-region thickness measurement, we compare it with the thickness measurement method based on electron energy loss spectroscopy (EELS). The thickness measurement results by using EELS are the total thickness of the TEM samples, including the thickness of the surface amorphous layer introduced through the sample preparation. In contrast, the CBED-based method can provide the intrinsic thickness of the crystalline samples without the influence of surface amorphous layer.

Finally, we discuss the experimental factors which influence the thickness measurement results of thinner samples by using our proposed experimental approach and the related optimization methods. It is envisaged that our proposed approach can be extended to the micro-region quantitative statistic analysis of different type of defects, such as dislocation loops, cavities, bubbles and stacking fault tetrahedrons in ion irradiated crystalline materials.

transmission electron microscope, convergent beam electron diffraction, ionizing irradiation, 316L stainless steels

doi: 10.1360/N972017-00855