

TEM 透射电镜样品制备常用方法及技巧

1、样品制备重要性

透射电子显微镜分辨率高、放大倍数高，可以揭示物质内部的微细观结构，是人们了解、认识事物内部结构不可缺少的工具。观察透射电镜的最终目的是得到清晰、高质量的照片，要想摄制出一张高质量的 TEM 照片，首先需要制备出合格的透射电镜样品。

2、制样原则及要求

原则：

- a. 制备简单；
- b. 不破坏样品表面；
- c. 尽可能获得大的薄区。

要求：

- a. 制备出对电子束“透明”的试样，即根据电子束穿透能力和分析要求，最终样品形态为直径为 ϕ 3mm，中心厚度 $\leq 100\text{nm} \sim 200\text{nm}$ ；
- b. 固体、干燥、无油、无磁性、高真空中能保持稳定。

3、样品制备类别及方法

3.1 粉末样品制备方法

粉末试样主要用于粉末材料的形貌观察、颗粒度的测定及结构与成分分析等。

原理：粉末颗粒进行悬浮分散处理后，直接干燥或包埋、支持等处理后进行观察。

3.1.1 支持膜法

适用范围：粉末试样和凝胶物质水化浆体多采用此法。

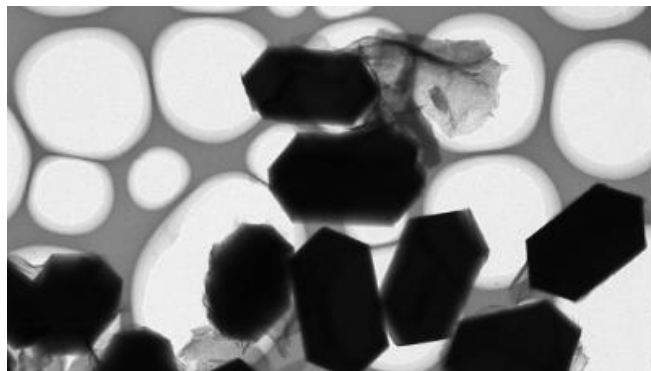
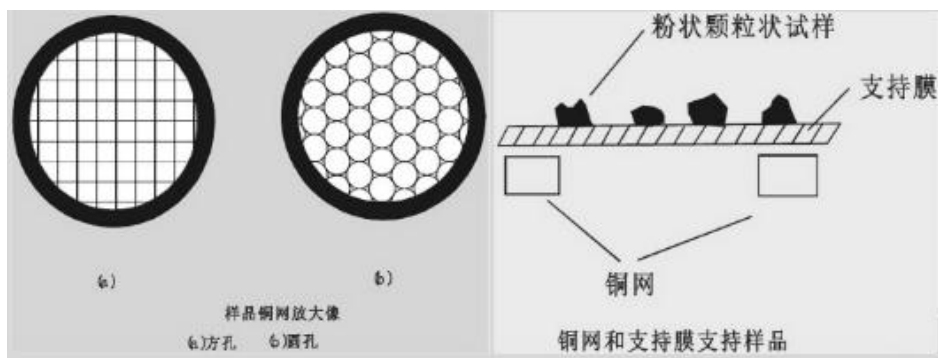
工艺流程：

(1) 在铜网上预先粘附一层很薄的支持膜（支持膜种类有方华支持膜、碳支持膜、微栅、超薄碳膜、纯碳膜、双联载网支持膜等。）；

- (2) 根据粉末样品性质选择合理的分散剂（无水乙醇、蒸馏水、己烷等）；
- (3) 通过超声将粉末分散均匀形成悬浮液；
- (4) 采用滴样、捞样或包样等方法将粉末溶液放置在铜网上面，并烘干；
- (5) 确保粉末样品均匀分布在铜网上，并没有污染物；
- (6) 用洗耳球轻轻吹铜网，保证没有易落粉末。

注意事项：粉末样品制备的关键是做好支持膜，并把粉末分散均匀、浓度适中。

下图铜网、粉末试样示意图及粉末试样。



3.1.2 树脂包埋法

适用范围：由于尺寸较大，不可直接分散于溶剂中的颗粒样品。

理想的包埋剂应具有：高强度、高稳定性，与多种溶剂和化学药品不起反应，如丙酮等，常用的几种包埋剂 G-1、G-2、610、M-Bond600/610、EP812。

工艺流程：

- (1) 将待观察的样品块放入灌满包埋剂的适当模具中（常用的包埋剂有 M-Bond600/610、G-1、G-2、610、EP812）；
- (2) 恒温箱内加温固化；
- (3) 将包埋固化后的样品取出，用超薄切片机切片；

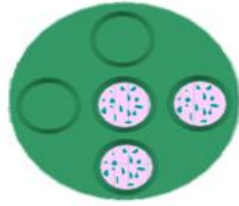


(4) 分散于载网上，即可制得透射观察所需要的样品。

注意事项：

- (1) 所有容器及玻璃棒等应是清洁和干燥的；
- (2) 配制过程中应搅拌均匀，使用过程中应避免异物，特别是水、乙醇、丙酮等混入包埋剂；
- (3) 配制好的包埋剂应密封保存，避免受潮。剩余包埋剂可密封并储存在 $-10\sim-20^{\circ}\text{C}$ 冰箱中，延长其使用期。

下图是包埋法制取试样的示意图及包埋的 Co 纳米颗粒试样。



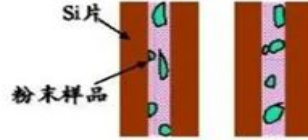
聚四氟乙烯包埋槽



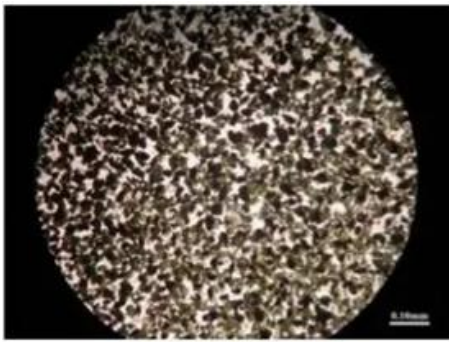
从包埋槽中取出粉末样品



包埋后切成条



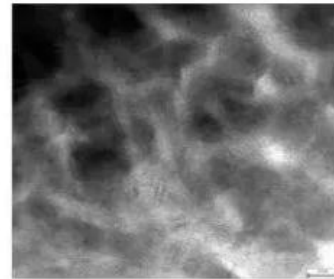
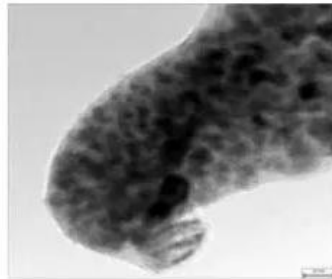
样品用Si片夹紧



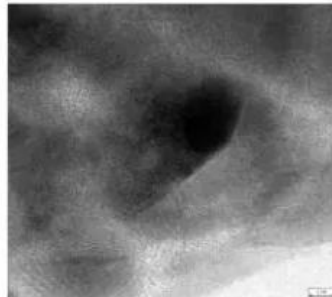
包埋后Co纳米颗粒



夹在Si片中



金属Co形貌像



金属Co高分辨

3.2 块状样品制备

块状样品制备成薄膜试样，主要用于样品内部的组织、结构、成分、位错组态和密度、相取向关系等。

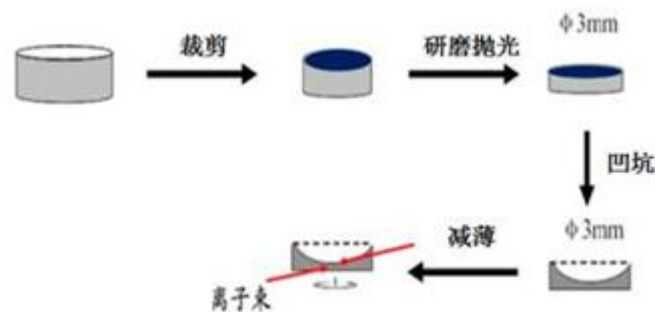
原理：用一定方法减薄成材料薄膜。

适用范围：金属材料、陶瓷、半导体、复合材料、超导材料等。

工艺流程：

- (1) 裁剪薄片；
- (2) 通过手工研磨抛光，将金属试样研磨成厚度 0.05mm 的金属薄片；
- (3) 用冲片器将金属薄片冲成直径为 3mm 的小圆，然后对小圆进行钉薄(凹坑)；
- (4) 最终减薄，其最终减薄方法包括电解双喷、离子减薄及 FIB 聚焦离子束法，其中电解双喷仅适用于导电材料；离子减薄仪易于控制，但速度较慢；FIB 适用于半导体器件的切割。

流程如下图所示：



3.3 复型样品的制备

复型样品主要用于金相组织观察、断口形貌、形变条纹、第二相形态、分布和结构等。一般情况下在电镜中易起变化的样品和难以制成薄膜的试样采用复型法制备样品，是一种间接样品的制备方法。

原理：用复型方法将材料表面或断口形貌（浮雕）复制下来的复型膜。

用于复型制备材料的要求:

- (1) 必须是非晶材料;
- (2) 粒子尺寸必须很小;
- (3) 应具备耐电子轰击的性能。

主要采用的复型方法:

一级复型法、二级复型法、萃取复型法。

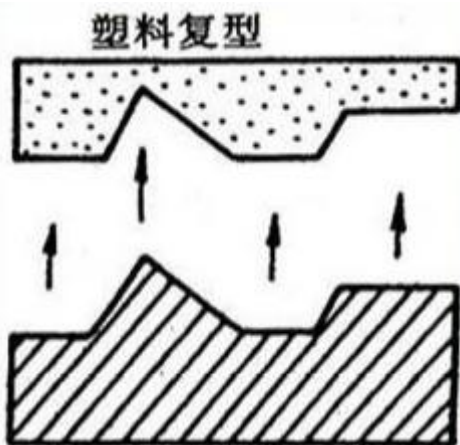
3.3.1 一级复型

一级复型是指在试样表面的一次直接复型。主要分为塑料(火棉胶)一级复型和碳膜一级复型,以及氧化膜复型。

3.3.1.1 塑料(火棉胶)一级复型,是一种负复型,即复型与试样表面的浮雕相反,其形成的示意图如下图所示。一级塑料复型是对样品表面形貌的简单的复制,它表面的形貌与样品的形貌刚好互补,所以称之为负复型。其厚度随试样位置而异,厚度可以小到 100 nm,并且不破坏样品,但分辨率低(10-20nm)。

工艺流程:

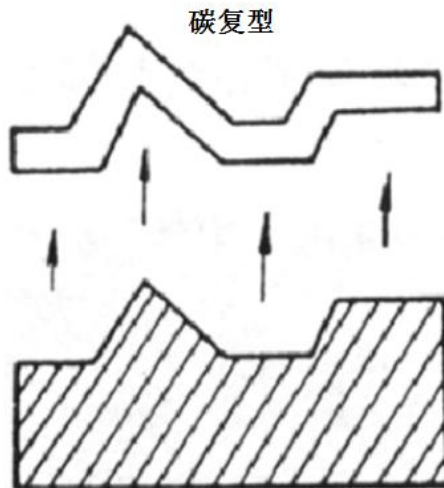
- (1) 样品上滴浓度为 1%的火棉胶醋酸戊酯溶液或醋酸纤维素丙酮溶液;
- (2) 溶液在样品表面展平;
- (3) 多余的溶液用滤纸吸掉,溶剂蒸发后样品表面留下一层塑料薄膜。



3.3.1.2 碳膜一级复型是一种正复型,即复型与试样表面的浮雕相同,其形成的示意图如下图所示,碳膜复型分辨率高(2nm),厚度基本上相同,导电、导热性能较好,但碳膜复型需要破坏样品。

工艺流程:

- (1) 样品放入真空镀膜装置中, 将碳棒以垂直向;
- (2) 向样品表面蒸镀一层厚度为 10~20nm 的碳膜;
- (3) 然后用针尖或小刀将碳膜划成略小于电镜网的小块;
- (4) 把样品放入配好的分离液中进行电解或化学分离。



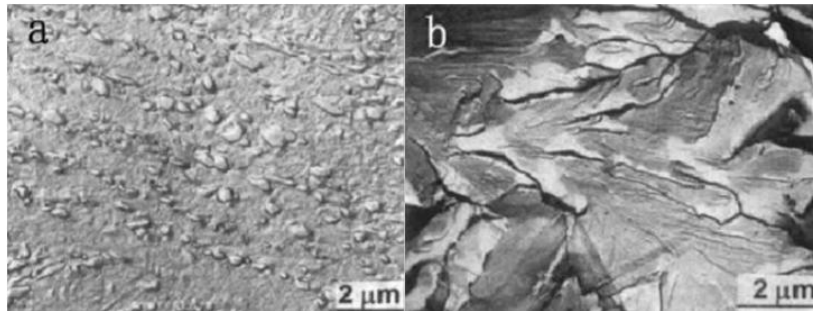
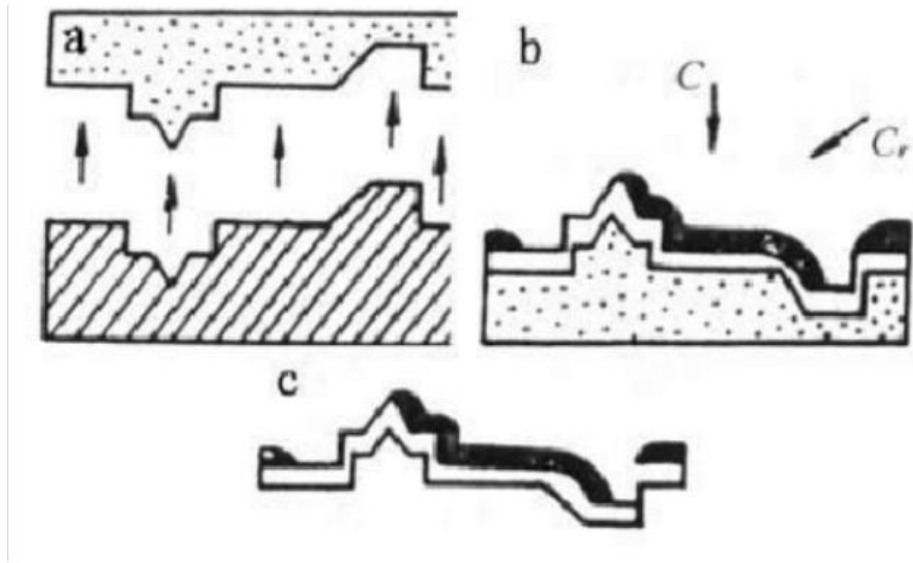
3.3.2 二级复型

塑料-碳二级复型即在塑料一级复型上再制作碳复型, 就是一种二级复型。二级复型制样简便, 不破坏试样表面, 中间复型为塑料(较厚)较易剥离, 观察膜为碳膜, 导电性好。

工艺流程:

- (1) 在样品上制作一级塑料复型(如图 a 所示);
- (2) 在一级复型的基础上, 垂直镀上一层碳膜(如图 b 所示), 然后用重金属(Au、Cr)沿一定角度 15~45° 的方向上镀到碳膜上, 以增加复型的衬度;
- (3) 用丙酮将塑料溶解掉即可得到二级复型样品(如图 c 所示)。

下图是二级复型的制作示意图、合金钢回火组织及低碳钢冷脆断口的二级复型照片, 其中图 a 是合金钢回火组织的二级复型照片, 可以清楚地看到回火组织中析出的颗粒状碳化物; 图 b 是低碳钢冷脆断口的二级复型照片, 可以看到解理断口上的河流花样。

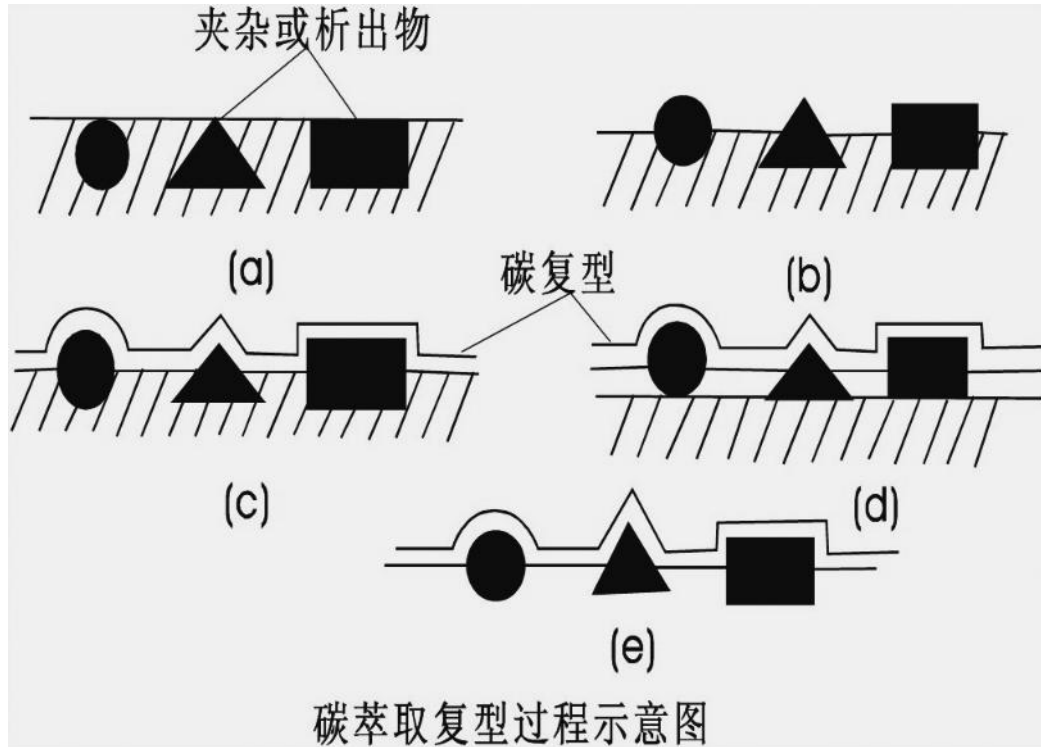


3.3.3 萃取复型

萃取复型也称抽取复型,是在三种复型基础上发展起来的唯一能提供试样本身信息的复型,可以观察样品基体组织形态的同时也可观察第二相颗粒的大小、形状、分布以及晶体结构分析。下图是萃取复型的制备示意图。

工艺流程:

- (1) 将存在第二相析出相的样品深度腐蚀,裸露出第二相;
- (2) 然后在样品上镀上一层碳膜,
- (3) 用电解腐蚀的方法,除去样品基体,得到的就是只有碳膜和第二相粒子的萃取复型样品。



以上是对 TEM 样品制备常用方法及技巧的汇总