

·知识经纬·

一种可用于微米—纳米级矿物研究的新技术——FIB

陈 晶，徐 军，陈文雄

(北京大学电子显微镜实验室，北京 100871)

中图分类号 :P575 文献标识码 :A 文章编号 :1671-2552(2003)05-0371-03

近年来，随着科学技术的迅猛发展和不断更新，地质学家利用现代微束技术(如:透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)、激光拉曼(Raman)和电子探针(EPMA))等，陆续在曾经遭受过强烈冲击变质作用的陨石和超高压变质作用的大陆岩石中，发现多种微米—纳米级超高压矿物，为推测岩石形成的机制和地质构造环境提供了大量的信息和确凿的证据，并因此引起了地质科学界的广泛兴趣和高度关注，随即很快成为地学研究的前沿及热点。同时，地质学家已意识到纳米科学和技术发展将导致未来地质科学的一场革命^[1]。

随着岩石矿物学研究工作的不断深入，其研究的手段已从光学显微镜扩展到应用各种现代微束技术(如:TEM, SEM, EPMA and Raman 等);研究的尺度也已从厘米—微米级矿物，纵深拓展到微米—纳米级矿物，研究的内容也越来越丰富。特别是有很多超高压矿物相是同质多形的，如:石英—柯石英—斯石英、石墨—金刚石、橄榄石— α 橄榄石— γ 橄榄石和金红石— α - PbO_2 型金红石，等等。在界定它们是否属于超高压矿物相时，必须通过晶体结构加以鉴别。因而地质学家们越来越关注矿物的超显微晶体结构研究。但在微米—纳米级矿物的研究和确认的过程中常常遇到一些难以解决的实验技术问题，例如最近发现和确定的新的超高压地幔矿物多

属微米—纳米级矿物。它们的赋存状态一般具有以下几个特点:(1)多以包裹体或出溶片晶的形式赋存于具有高压釜特性的矿物中，如:金刚石、石榴石、橄榄石和锆石等矿物;(2)其颗粒度非常小，常为微米—纳米级矿物;(3)残留的量非常少，难以富集。这些因素致使该类矿物的寻找和确认工作异常艰难，利用常规手段难以奏效。在以往研究中，对粒度小于 $1\ \mu\text{m}$ 且难以富集的(特别是新的)矿物相的鉴定时，在技术手段上显得有些力不从心。例如:在对该类微细矿物进行结构确认时，用单晶 X 光衍射方法测定时，要求矿物的粒度至少要大于 $10\sim 5\ \mu\text{m}$;用多晶 X 光衍射方法，又因其粒度小、含量太少、难以富集，而无从下手。又如:在对该类微细矿物进行化学成分分析时，常规的分析方法是电子探针，而电子探针的电子束有一定的作用范围，其最小束斑一般大于 $2\ \mu\text{m}$ ，难以获得该类微细矿物相的准确化学成分(所获得的成分常常是主晶和出溶片晶或包裹体的混合成分)。由于 TEM 具有在微小区内(微米—纳米尺度下)同时获得矿物的成分和分析晶体结构的功能，因而在研究和鉴定微米—纳米级矿物相方面有着独特的优势。特别是当我们在微米—纳米尺度上确定新的矿物相时，TEM 则成为最佳研究手段，甚至可以说是唯一的研究手段。举一个典型且具有说服力的事例:Collerson 等人 2000 年在

收稿日期 2003-03-25

基金项目:国家自然科学基金项目(40042009)资助。

作者简介:陈晶(1957-)，女，博士，副教授，从事矿物物理学研究。E-mail: jchen@pku.edu.cn

Science 杂志上报道^[2],在西南太平洋的马莱塔岛的捕虏体中,发现超高压矿物组合: majorite、钙镁质钇钛矿、铝硅酸盐和微粒金刚石,并认为它们来自于地幔转换带(地下 400~700km 深度);而 2001 年 Neal 等人在 Science 杂志上发表文章^[3],对 Collerson 等人的结论提出了质疑,其主要问题就是,因为在 Collerson 等人的研究中,矿物相的确定仅使用了电子探针的化学分析和红外光谱分析方法,而缺少晶体结构的信息,因此对 majorite 和金刚石的确定提出了异议。由此可见,在高压超高压岩石学和矿物学研究中,晶体结构的确定是非常重要的。

但是在以往应用 TEM 对微米-纳米级矿物进行研究时,一直存在着一个难题,即:当我们在岩石薄片发现了感兴趣的特定微区时,需要用离子减薄仪将其制备成 TEM 的薄晶试样,在这一制样过程中,如何准确地在特定的微区上(如在 2 个矿物相变的界面处或微米-纳米级矿物相上)获得 TEM 研究时所需要的均匀薄区(厚度 1000~100 nm),有着很大的随机性和偶然性。而最近几年发展起来的一种特殊技术——聚焦离子束(FIB)技术,可以有效地解决这一难题。

先进的聚焦离子束一般是由扫描离子束和高分辨率的场发射扫描电镜集成的双束系统,如图 1 所示。其主要功能包括:高分辨形貌的观察,其图像分辨率一般优于 2 nm;扫描方式可控的离子束刻蚀,可按需要在预先设定位置上用离子束将不需要部位刻除;离子束诱导沉积,在需要的位置上通过离子束诱导沉积出金属(Pt, W)或非金属(SiO₂)。

最初,聚焦离子束主要用于半导体集成电路的

生产和研究中。主要用以解决:(1)快速、精确地对半导体集成电路进行修复或改性;(2)通过离子束刻蚀,对半导体芯片中某一局部做精确的结构解剖分析,通过解剖进行失效分析,等等。目前,这一技术已推广到很多研究领域。如,在纳米材料研究中,利用 FIB 可进行纳米量子器件的制备(如:纳米集成电路、单电子量子开关、纳米场效应管)及准一维纳米结构的量子输运研究;精确定位的透射电镜样品制备,等等。

利用 FIB 制备 TEM 样品的主要特点是:能精确地在指定的微区上制备出高质量的 TEM 试样;制备 1 个 TEM 样品的过程简单、快速。其基本原理是:首先,通过电子束(场发射扫描电镜)找到我们感兴趣的特定微区;然后用高能、大束流的聚焦离子束刻蚀掉周围不需要的部位;再用低能、小束流的离子束研磨样品,使之达到 TEM 可以观察的厚度(约 200 nm);最后,用特殊的取样装置(Lift-Out)将制备好的样品取出,放到铜网上就可直接上 TEM 观察。整个样品制备过程是在场发射扫描电镜的实时监控下完成的。由于场发射扫描电镜具有很高的分辨率(2 nm),因而这种方式制备的 TEM 样品的位置精度极高,是其他方法无法比拟的。

在地质学研究中,利用 FIB 制备 TEM 样品无疑是一种非常有应用前景的方法。它可以解决矿物学研究时,在特定微米-纳米级矿物相或微区上制备 TEM 试样的难题,通过用高能纳米束斑的离子束进行纵深切割,能快速、高效、精确定位地制备出高质量的透射电镜横截面样品。此外,在地质学研究中常常强调样品的原位性,特别是在岩石矿物相变的研究中尤为重要。有时只有在原位的条件下,才能获得确切的令人信服的结果,比如,在研究矿物相变的过程和推测相变条件时,如果我们的研究对象被限定在微米-纳米尺度上,那么,利用 FIB 技术可能是开展该类研究的最佳手段。

下面我们通过一个具体制备 TEM 样品的实例,如图 2 所示,来说明利用 FIB 制备 TEM 试样的基本步骤。第一步:利用双束系统的 SEM 或 FIB 的成像功能锁定感兴趣的微区(如微小的包裹体、出溶片晶或 2 个矿物相的界面等),在其上沉积一薄层的 W、Pt 元素保护层(图 2-a);第二步:用特定的离子束对所选择的微区的两侧进行粗刻蚀,然后再用较低的离子束流对两侧进行研磨(图 2-b);第三步:再用



图 1 北京大学最新引进的聚焦离子束工作站

FEI 公司生产的双束 FIB

它是由聚焦离子束和场发射扫描电镜组成的双束系统

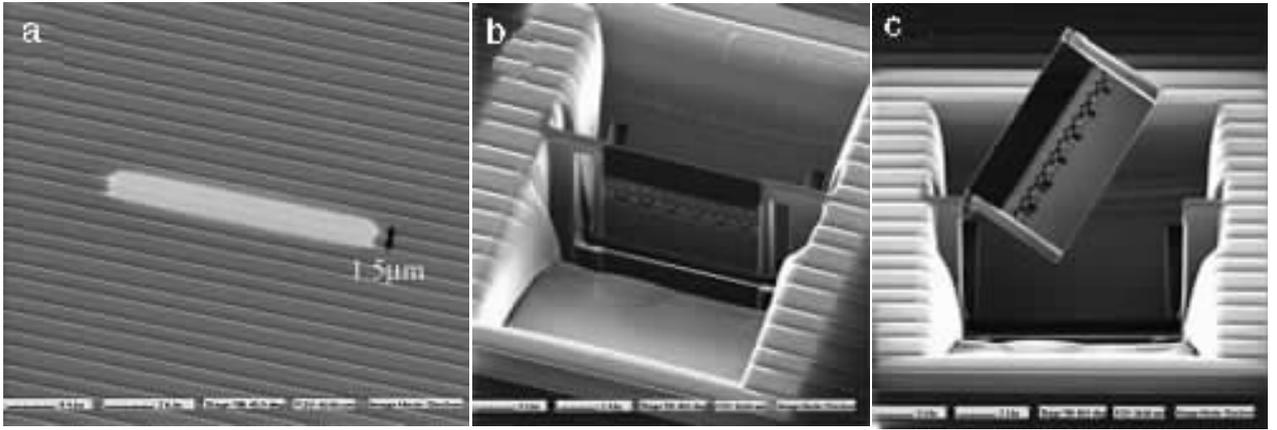


图 2 用 FIB 制备 TEM 试样过程的实例

a—锁定感兴趣的微区(如微小的包裹体、出溶片晶或 2 个矿物相的界面),在其上沉积一薄层的 W、Pt 元素或 SiO_2 保护层 b—用特定的离子束对所选择的微区的两侧进行粗刻蚀和细磨 c—切割完成 TEM 样品制备

低能离子束流作进一步细磨,使之达到 TEM 可观察的厚度,并切割使之脱离样品基体(图 2-c);第四步:将制好的试样通过 Lift-Out 装置取出,置于铜网上,完成 TEM 样品制备。我们可以将制好的样品直接置于 TEM 下,对微细矿物进行观测。同时,根据需要可用 X-光能谱 (DEX) 和能量损失谱 (EELS) 进行成分分析,用电子衍射技术进行晶体结构分析,最终确定矿物相。据了解,美国的地质学家也正在尝试将该项技术用于矿物学研究。毫无疑问,该项技术引入地质学研究领域,将会带领地质学家遨游和探索更微观的世界,为解开人类赖以生存的地球形成演化之谜,开辟了又一更为直观和更为精细的研究领域。

FIB 技术在微电子学和纳米材料科学研究中已得到了较为广泛的应用,将该技术应用于矿物岩石研究也是完全可行的。由于矿物材料的复杂性和多样性,对不同矿物需要在多种控制因素中摸索其最佳

制备条件和规律,如聚焦离子束束流的大小、刻蚀速率及离子束对样品的损伤差异等。我们将对这一实验技术做进一步的研究和探讨。纳米科学和技术的发展,将会给未来的地质科学带来一场革命,中国地质科学工作者们有理由率先融入到这一科技创新的洪流中!

参考文献:

- [1] Michael F, Hochella Jr. Nanoscience and technology: the next revolution in the earth sciences[J] Earth and Planetary Science Letters, 2002, 203: 593~605.
- [2] Collerson K D, Hapugoda S, Kamber B S, et al. Rocks from the mantle transition zone: Majorite-bearing xenoliths from Malaita, southwest Pacific[J] Science, 2000, 288 (5469): 1215~1223.
- [3] Clive R Neal, Violaine Sautter, Violaine Sautter. "Majorite" and "Silicate Perovskite" Mineral Compositions in Xenoliths from Malaita[J] Science, 2001, 292: 1015.