

DOI: 10.3969/j.issn.1000-0658.2019.04.008

FIB-TOF-SIMS 联用技术在矿物学 研究中的应用

王涛, 葛祥坤, 范光, 郭冬发

(核工业北京地质研究院, 北京 100029)

[摘要] 基于聚焦离子束扫描电子显微镜的飞行时间二次离子质谱联用技术同时具备了聚焦离子束高空间分辨率以及飞行时间二次离子质谱轻元素、同位素分析以及较低的元素检出限的优势。可以实现: 扫描电镜下原位分析 H、Li、Be、B 等轻元素; 元素分布的纳米级横向空间分辨率; 元素三维空间分布。能够同时得到纳米级矿物的形貌、元素组成以及元素空间分布信息, 该技术在地学领域有广阔的应用前景。

[关键词] 飞行时间二次离子质谱; 聚焦离子束扫描电镜; 元素三维空间分布; 轻元素分析; 纳米级空间分辨率

[文章编号] 1000-0658(2019)04-0247-06 **[中图分类号]** P575.2 **[文献标志码]** A

二次离子质谱技术自提出至今已存在 60 余年^[1-2]。经过多年的发展, 该技术在灵敏度、易用性等方面取得了长足的进展, 在电子、冶金、材料、地质、医学等领域广泛应用^[3-4]。其功能主要有表面元素分析、元素面分布和深度剖析等, 横向空间分辨率可达 1 μm 。随着人们对纳米微观领域的研究越来越深入, 尤其是地质科学领域, 地质学家把目光转向亚微米级、纳米级的微小矿物等方面的研究, 从而对仪器空间分辨率有了新的要求。聚焦离子束扫描电子显微镜 (Focused Ion Beam Scanning Electron Microscope, 简称 FIB-SEM) 是在扫描电镜的基础上配备聚焦离子束, 从而在实现电子束表面成像的同时可以进行微纳米级的离子束加工, 近 20 年来在材料科学、生物、半导体集成电路等领域发挥着不

可替代的作用^[5]。由于采用液态 Ga^+ 离子源的聚焦离子束具有较高的横向分辨率 ($<10 \text{ nm}$), 且该系统可同时配置多种分析附件, 并与二次离子质谱仪联用, 大大提高了二次离子质谱的空间分辨率, 扩展了其应用范围^[6]。

Levi-Setti 等在 20 世纪 80-90 年代对聚焦离子束扫描电镜与二次离子质谱联用技术 (FIB-SIMS) 进行了开拓性的研究, 他们首先将四级杆质谱与 FIB 联用, 后来又发展到磁质谱与 FIB 联用^[7-9]。20 世纪 90 年代中期, 美国 FEI 公司首次推出了商用选配的四级杆质谱探测器 (SIMSMAP III), 可搭载在 FIB200 型 FIB-SEM 上。Dunn 和 Hull 首次用该套联用设备取得了较好的研究结果^[10]。随后, Mcphail 等也相继将其应用到科学研究中^[11-12]。Stevie 等还研究了基于该设备的不同元素的检测灵

[收稿日期] 2019-01-02 **[改回日期]** 2019-02-19

[作者简介] 王涛 (1992—), 男, 硕士, 主要从事扫描电镜微束分析研究。E-mail: 15901029788@163.com

敏度, 由于液态 Ga^+ 离子源比传统 Cs^+ 离子源或 O^{2+} 离子源的二次离子产额低 2~3 个数量级, 信号减少, 使得检测灵敏度大大降低, 限制了 FIB-SIMS 技术的应用^[13]。近年来, 人们对更高空间分辨率需求的提高, 促进了这种具备高空间分辨率的二次离子质谱仪的发展。捷克 TESCAN 电镜公司与瑞士 TOFWERK 公司合作, 将一小型飞行时间二次离子质谱仪 (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometer, 简称 TOF-SIMS) 安装在 FIB-SEM 上, 开发了新一代 FIB-TOF-SIMS 联用技术, 使 FIB-SIMS 联用技术得以再次向前推进。

1 主要仪器与性能

Tescan GAIA 3 型聚焦离子束扫描电镜 (FIB-SEM), 配备小型飞行时间二次离子质谱仪 (型号: C (compact)-TOF, TOFWERK Company), 简称 FIB-SIMS 联用系统。该系统的电子束与离子束间的夹角为 55° , 二次离子收集器斜插在 FIB-SEM 样品仓上, 与 FIB 镜筒呈 20° 角。离子束垂直于样品表面轰击, 激发出的二次离子经 TOF-SIMS 分析, 最终得到分析区域的核素及离子团信息。

C (compact)-TOF 的质量分辨率和纵向空间分辨率分别为 800 和 3 nm, 在 Ga^+ 离子源下的横向空间分辨率为 40 nm, 检出限为 3×10^{-6} 。应用该套联用技术, 可以分析包含 H 等轻元素及其同位素, 可分析阳离子和阴离子, 元素检出限可低至 10^{-6} ; 基于 FIB 的切割功能, 还可进行元素及其同位素的二维面分析

和三维成像。FIB-TOF-SIMS 联用系统, 可弥补 X 射线能谱和波谱不能分析 H、Li 等超轻元素、不能分析同位素、检出限高、空间分辨率低等不足。FIB-TOF-SIMS 技术与能谱仪 (Energy Dispersive Spectrometer, 简称 EDS) 和波谱仪 (Wavelength Dispersive Spectrometer, 简称 WDS) 分析的性能对比见表 1。

2 应用实例

随着科技的进步, 地学研究也逐渐向着更微观的方向发展, 纳米矿物颗粒和纳米孔隙具有显著的特有属性, 对研究地质过程中矿物的形成机理、演化机制和聚集状态具有重要的科学价值。因此以扫描电镜为代表的纳米微束分析工具在地质学研究中起着越来越重要的作用, 并且矿物元素组成和同位素分析为地质学研究提供了重要的基础信息, 质谱仪是同时实现以上两种分析最为方便有效的手段。因此, 通过将聚焦离子束双束扫描电镜与飞行时间二次离子质谱仪进行联用组成 FIB-TOF-SIMS 系统, 集合两系统的优势, 在地质学领域有广泛的应用前景。

2.1 超轻元素分析

应用 FIB-TOF-SIMS 联用系统, 可进行原位同位素分析, 进而确定样品中所含元素的种类。其超轻元素 (H、Li、Be、B 等) 的检测功能, 可弥补常规 X 射线能谱 (EDS) 和 X 射线波谱 (WDS) 无法检测轻元素的技术缺陷。

在地学研究中, 常见一些含 H、Li、Be 和 B 的矿物, 应用常规的 EDS 和 WDS 分析方法无法检测, 使得确定含超轻元素矿物的种

表 1 FIB-TOF-SIMS 与 EDS 和 WDS 的性能对比

Table 1 Comparison of FIB-TOF-SIMS, EDS and WDS performance

项目	EDS	WDS	FIB-TOF-SIMS
轻元素分析	轻元素分析效果差, 无法分析 H、Li 等超轻元素	轻元素分析效果差, 无法分析 H 元素, 增配软 X 射线谱仪, 可分析 Li 元素	轻元素分析效果佳, 能够分析 H、Li 等超轻元素
空间分辨率	微米级	微米级	纳米级
元素检出限/ 10^{-6}	>1 000	$n \times 10 \sim n \times 10^2$	<5
同位素分析	不能	不能	能
定量分析	能	能	不能

类比较困难。但应用 FIB-TOF-SIMS 联用系统, 结合能谱分析, 即可大致确定这类矿物的种类。图 1a 为某伟晶岩样品的背散射电子图像, 仅通过能谱定性分析 (图 1b 和图 1c), 很难判断测点 P1 和测点 P2 位置的矿物种类。应用 FIB-TOF-SIMS 联用技术, 分析区域为 $260\ \mu\text{m} \times 260\ \mu\text{m}$, 离子束流 $3\ \text{nA}$, 图像分辨率 512×512 , 像素合并 4, 共采集 500 幅, 分析了图 1a 部位的元素组成。结合能谱数据, 从图 1d-h 可以看出, 测点 P1 区域除含有 O、F、Al、Si 和 K 等元素外, 还含有 H 和 Li 元素; 测点 P2 区域除含有 O、F、Na、Al 和 Si 等元素外, 还含有 H、Li 和 B 元素, 并且点

P2 位置 Li 元素的含量较点 P1 处少。根据上述元素种类, 可判断测点 P1 部位为锂云母, 测点 P2 部位为锂电气石。

2.2 高空间分辨率元素面分析

FIB-TOF-SIMS 联用系统与传统的元素分析工具 EDS 相比, 具有更高的空间分辨率, 以及更快的检测速度。EDS 的元素面分布图像空间分辨率约为 $1\ \mu\text{m}$, 而 FIB-TOF-SIMS 系统的横向分辨率可以达到 $50\ \text{nm}$, 纵向分辨率通过调节一次离子源的强度可以小于 $10\ \text{nm}$, 元素面分布检测通常只需要几分钟即可完成。因此, FIB-TOF-SIMS 系统对于复杂矿物体系中尺寸 (微米级) 矿物颗粒的研究有较强的

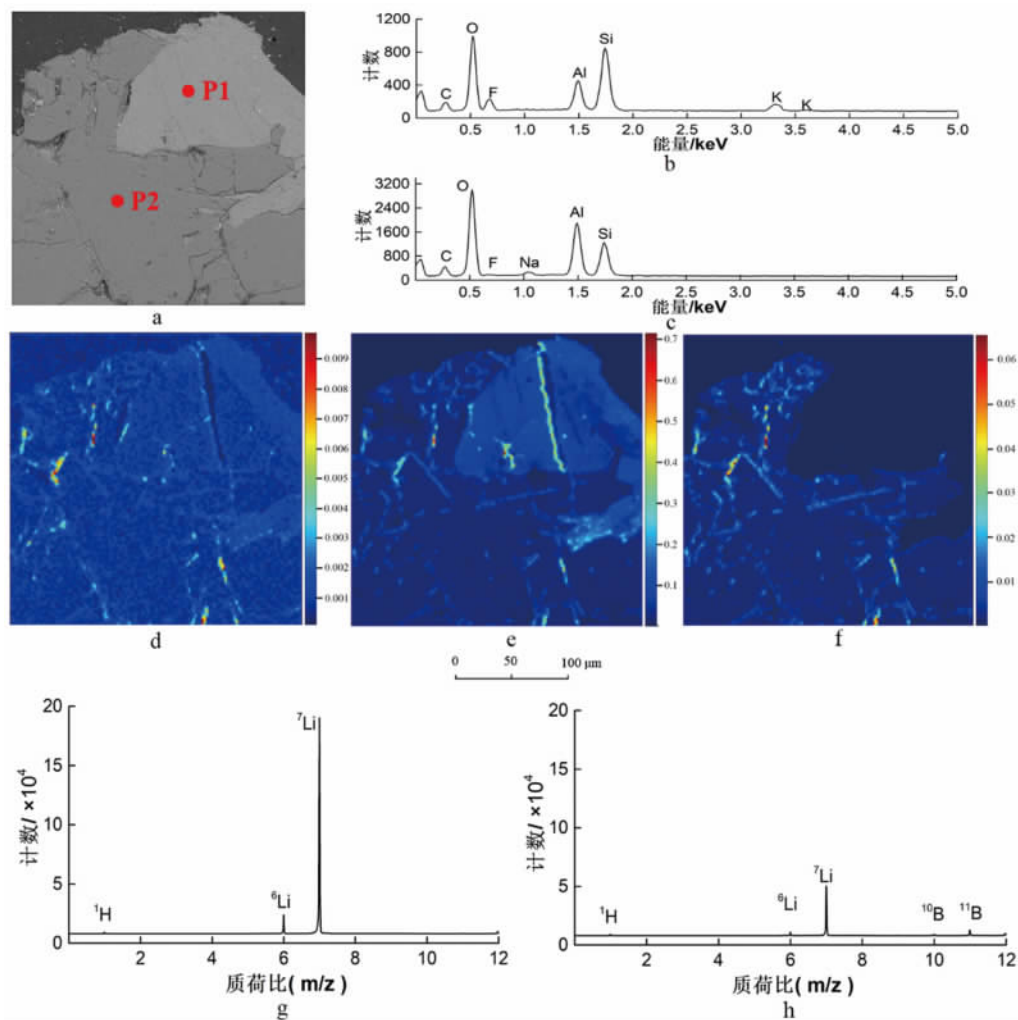


图 1 矿物的 EDS 和 FIB-TOF-SIMS 分析

Fig. 1 Mineral analysis by EDS and FIB-SIMS

a—背散射电子图像; b、c—分别为 a 中测点 P1 和测点 P2 位置的 X 射线能谱图; d、e 和 f—分别为 a 区域的 H、Li 和 B 元素的 FIB-TOF-SIMS 面分析结果, 图像右侧的色标强度表示单位像素的离子数; g、h—分别为 a 中测点 P1 和测点 P2 位置的质谱图。

技术优势。

页岩样品中通常含有较多的草莓状黄铁矿集合体，单个黄铁矿颗粒均小于1 μm (图2a)。应用EDS对草莓状黄铁矿进行元素面分析时，由于EDS的空间分辨率大于1 μm，从元素面分布结果(图2c)中无法区分单个黄铁矿颗粒。本文应用FIB-TOF-SIMS联用系统，对图2a中的草莓状黄铁矿进行了元素面分析，实验分析区域为8 μm×8 μm，离子束流150 pA，图像分辨率1024×1024，像素合并4 (图2b)。从图2b中可以看出，Fe元素面分布结果可以清晰地地区分出草莓状黄铁矿的单个颗粒，较好地体现了FIB-TOF-SIMS系统高空间分辨率的技术特点。

2.3 元素三维分析

铀矿地质研究中，铀矿物共生组合关系的厘定是矿床成因、成矿规律预测等研究的基础性工作之一。研究矿物间的共生关系通

常选用背散射电子图像并结合EDS分析，得到二维平面的矿物共生关系；选用FIB-SEM结合EDS可以进行三维元素分析，但该方法的测试时间较长(通常大于10 h)，对仪器系统的稳定性有很高的要求，同时空间分辨率较低(横向分辨率约为1 μm)，对细小矿物颗粒很难分辨。应用FIB-TOF-SIMS联用系统可有效地研究矿物间的三维空间关系，同时具有分析速度快(通常小于1 h)、空间分辨率高等特点。

应用本实验室的FIB-TOF-SIMS联用系统对某煤岩样品中细小铀矿物的共生关系进行了研究。实验分析区域为30 μm×30 μm，离子束流3 nA，图像分辨率1024×1024，像素合并4，共采集500幅，采集到的数据利用Dragonfly软件进行三维重构(图3)。图3a为测试区域的背散射电子图像，可以看出，铀矿物的共生关系主要有两种形式，一是与黄

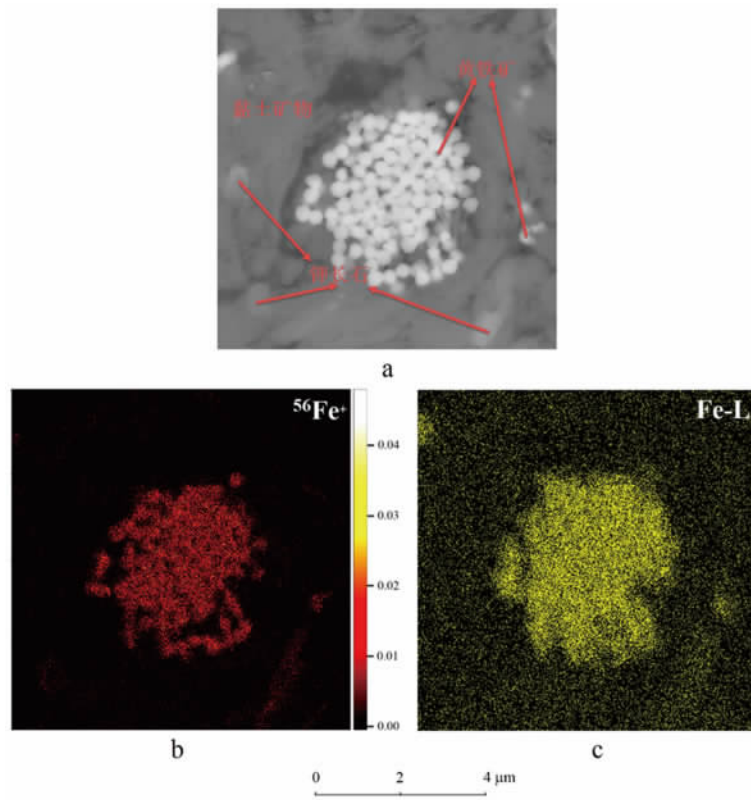


图2 同一位置EDS与FIB-TOF-SIMS元素面分布

Fig. 2 Comparison of surface distribution of elements in same position by EDS and FIB-TOF-SIMS

a—分析区域电子背散射图像；b—FIB-TOF-SIMS得到的⁵⁶Fe⁺元素面分布，图像右侧的色标强度表示单位像素的离子数；
c—EDS得到的Fe的L线系元素面分布。

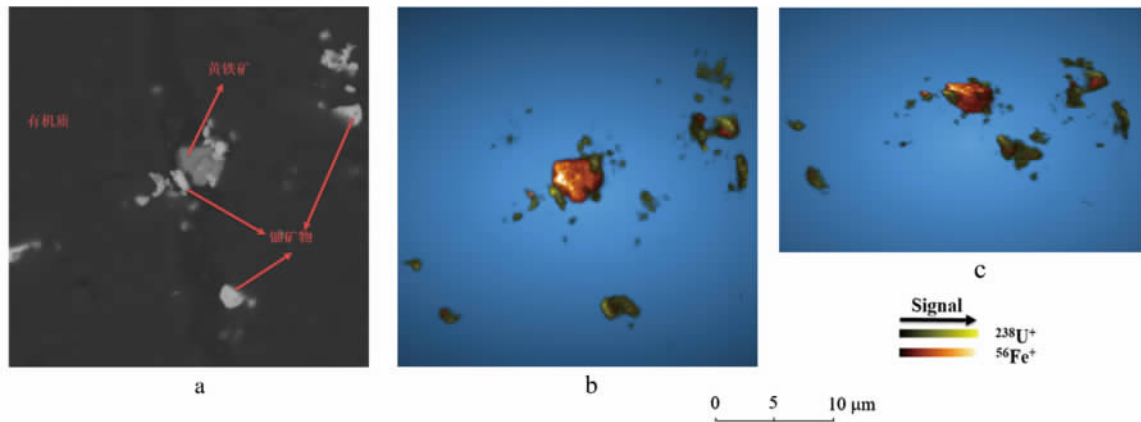


图3 FIB-TOF-SIMS 得到的三维元素分布图

Fig. 3 3D element distribution obtained by FIB-TOF-SIMS

a—分析区域电子背散射图像; b、c—分别为 FIB-TOF-SIMS 得到的 $^{56}\text{Fe}^+$ 和 $^{238}\text{U}^+$ 元素三维空间分布不同角度图像。

铁矿紧密共生, 二是独立于黄铁矿之外存在于其它矿物间裂隙或石英孔洞中。但从 U 和 Fe 元素的三维空间分布图(图 3b、c)中可以看出, 几乎每个铀矿物颗粒均与黄铁矿紧密共生, 由此可以推断, 铀矿物的形成与黄铁矿关系密切, 可能为含铀流体与黄铁矿发生氧化还原反应后聚集、沉淀的产物, 黄铁矿起到了还原剂的作用。通过 FIB-TOF-SIMS 联用系统的三维分析, 较好地反映了铀矿物与黄铁矿的空间关系, 避免了仅从二维平面分析得出的片面性结论。该实例中, 即便应用 FIB-SEM 结合 EDS 技术, 由于其低空间分辨率的限制, 也很难区分个别微小的黄铁矿颗粒, 得出的结论也会有片面性。由此可以看出, FIB-TOF-SIMS 联用系统的三维分析, 具有分析速度快、空间分辨率高等技术优势, 在细小矿物颗粒的空间分布关系研究方面将大有作为。

3 结论

应用 FIB-TOF-SIMS 联用系统, 不仅可以对超轻元素进行分析, 并且借助其纳米级的横向和纵向空间分辨率, 可以使我们对矿物成分的分析从微米尺度转变为亚微米、纳米尺度, 由二维分析转变为三维分析, 从而得到更加准确的矿物结构和元素空间分布信息,

在矿物形成条件、形成机理研究等方面具有重要的意义。

尽管 FIB-TOF-SIMS 联用系统具有上述技术优势, 但作为一种新兴的技术手段, 该联用技术也存在一定的局限性, 主要体现在: 1) 不能像 EDS 和 WDS 那样进行元素定量分析, 主要由于缺少基于聚焦离子束的二次离子信号修正方法和理论模型; 2) 3D 分析结果不能准确的与剥离深度联系起来, 仅能用 FIB 剥离的层数表示, 尽管仪器厂家建议在样品台上加配一个类似于原子力显微镜的扫描探针显微镜, 实时检测 FIB 的剥离深度, 但其效果如何, 有待进一步验证; 3) 边缘效应明显, 在裂隙边缘由于二次离子产额多, 强度异常增高。然而, 随着技术的不断发展和成熟, 相信这些问题能够在不久的将来得到圆满的解决。

[参考文献]

- [1] Andersen C A, Hinthorne J R. Ion Microprobe Mass Analyzer[J]. Science, 1972, 175(4024): 853-860.
- [2] Castain R, Slodzian G. Optique Corpusculaire - premiers Essais De Microanalyse Par Emission Ionique Secondaire [J]. Comptes Rendus Hebdomadaires des S' eances de l'Academie des

- Sciences, 1962, 255 (16) :1893-1895.
- [3] 周强, 李金英, 梁汉东, 等. 二次离子质谱(SIMS)分析技术及应用进展[J]. 质谱学报, 2004, 25(2): 113.
- [4] 阿尔弗莱德·贝尔豪文, 查良镇. 飞行时间二次离子质谱—强有力的表面、界面和薄膜分析手段[J]. 真空, 2002(5): 1-14.
- [5] 韩伟, 肖思群. 聚焦离子束(FIB)及其应用[J]. 中国材料进展, 2013, (12): 716-727.
- [6] Deborah Alberts, Leandro von Werra, Fredrik Oestlund, et al. Design And Performance Of Two Orthogonal Extraction Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometers For Focused Ion Beam Instruments[J]. Instrumentation Science & Technology, 2014, 42(4): 432-445.
- [7] Levi-Setti R, Fox T R. High Resolution Scanning Ion Probes: Applications To Physics And Biology[J]. Nuclear Instruments & Methods, 1980, 168 (1): 139-149.
- [8] Levi-Setti R, Hallégot P, Girod C, et al. Critical Issues In The Application Of AGallium Probe To High Resolution Secondary Ion Imaging [J]. Surface Science Letters, 1991, 246(1): A164.
- [9] Levi-Setti R, Chabala J M, Smolik S. Nucleotide And Protein Distribution In BrdU-labelled Polytene Chromosomes Revealed By Ion Probe Mass Spectrometry[J]. Journal of Microscopy, 1994, 175(1): 44-53.
- [10] Dunn D N, Hull R. Reconstruction Of Three-dimensional Chemistry And Geometry Using Focused Ion Beam Microscopy[J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(21): 3414-3416.
- [11] Kettle S, Chater R J, Graham G A, et al. FIB-SIMS Analysis Of Micro-particle Impacts On Spacecraft Materials Returned From Low-earth Orbit[J]. Applied Surface Science, 2004, 231: 893-898.
- [12] Mcphail D S. Some Applications Of SIMS In Conservation Science, Archaeometry And Cosmochemistry[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(19): 7107-7112.
- [13] Stevie F A, Downey S W, Brown S R, et al. Nanoscale Elemental Imaging Of Semiconductor Materials Using Focused Ion Beam Secondary Ion Mass Spectrometry[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B Microelectronics & Nanometer Structures, 1999, 17(17): 2476-2482.

Application of Combined FIB-TOF-SIMS System in Mineralogy

WANG Tao, GE Xiangkun, FAN Guang, GUO Dongfa

(Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract: The combined system of time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) and focused ion beam scanning electron microscope (FIB-SEM) has the advantages of the high spatial resolution of focused ion beam (FIB) and light element analysis, isotope analysis and low element detection limit of time-of-flight secondary ion mass spectrometer at the same time. The combined system can do: in-situ analysis of light elements such as H, Li, Be, B under a scanning electron microscope; nanoscale horizontal spatial resolution of elemental distribution; three-dimensional distribution of elements. The combined FIB-TOF-SIMS system can simultaneously obtain the topography, elements and spatial distribution information of nanoscale minerals. This technology will have broad application in the field of geology.

Key words: time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS); focused ion beam scanning electron microscope (FIB-SEM); three-dimensional spatial distribution of elements; light element analysis; nanoscale spatial resolution