

多气源等离子体聚焦离子束电镜功能及应用

► 梁丽荣 关波

(分析测试中心电镜组 Tel: 010-6257012 Email:lianglirong@iccas.ac.cn)

等离子体聚焦离子束电镜(PFIB, plasma focused ion beam)是近年来发展起来的一种新型的聚焦离子束电镜,同时具有多源离子束和电子束,可实现在电子束观察下应用多种离子源进行微纳加工,可实现定点的刻蚀、沉积、透射电镜样品制备、三维重构、平面剖光等,相比传统的镓离子源,加工速度快、损伤更小。

分析测试中心电镜组负责运行一台多气源等离子体聚焦离子束电镜(Helios 5 Hydra CXe, Thermo Fisher Scientific),2024年8月到货,12月完成安装,目前已开放试运行,主要参数见表1。该设备具有4种等离子体离子源Xe,Ar,N,O,各离子源的特点如下:

Xe: 比Ga溅射速率高,加工速度快,辐射损伤小、注入深度浅、成像对比度最佳;

Ar: 比Xe,Ga离子的损伤更小,适合更精细加工;

O: 对碳基材料刻蚀速度快,加工面更平整;

N: 对有机材料刻蚀速度快,加工面更平整。

| 仪器照片 | 仪器主要参数 |
|---|---|
|  | <ul style="list-style-type: none"> - 离子束种类: Xe, Ar, O, N - 电子束交叉点分辨率: 0.6nm @15kV, 1.2nm @ 1kV - 离子束交叉点分辨率: ≤ 20 nm @ 30 kV(统计法) - 电子束加速电压: 0.35kV-30 kV - 离子束束加速电压: 0.5kV-30 kV - 电子束束流强度: 0.8pA-100nA - 离子束束流强度: 1.5pA-2.5μA - 配置冷冻传输系统 |

图1、Helios 5 Hydra CXe仪器照片及主要技术参数

以下介绍该等离子体聚焦离子束电镜的特色功能及应用:

1. 高速大面积剖切、大体积的三维重构表征

镓离子FIB不适用于大束流加工，如图2所示，离子束斑随着束流的增加而增大，当束流大于10 nA 时，Ga离子的束斑尺寸急剧增加，导致加工精度迅速下降，而Xe等离子体源在大束流下束斑尺寸更小。Xe离子的可用束流可以到 2.5 μA ，是Ga离子源的 20-100 倍，加工样品的范围可由Ga离子的几十微米扩展到几百微米。因此，PFIB可以进行大面积加工，进行连续截面切割并成像，实现亚毫米级的三维成像分析，与能谱和电子背散射衍射检测器结合使用时，可以扩展到亚毫米级的三维元素和晶粒取向分析。如图3所示为聚合物、玻璃纤维复合物，可以由Xe离子得到约500微米范围的三维结构，也可以得到图4所示斑马鱼视神经约60微米尺度范围的三维结构。

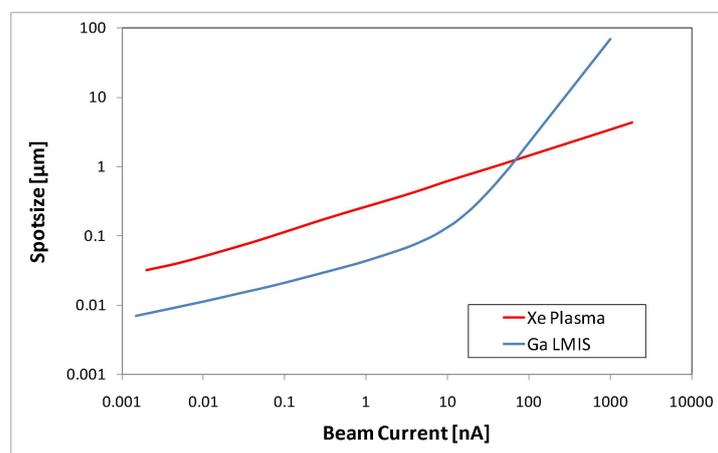


图2、Ga, Xe离子束的束流与光斑大小的关系图

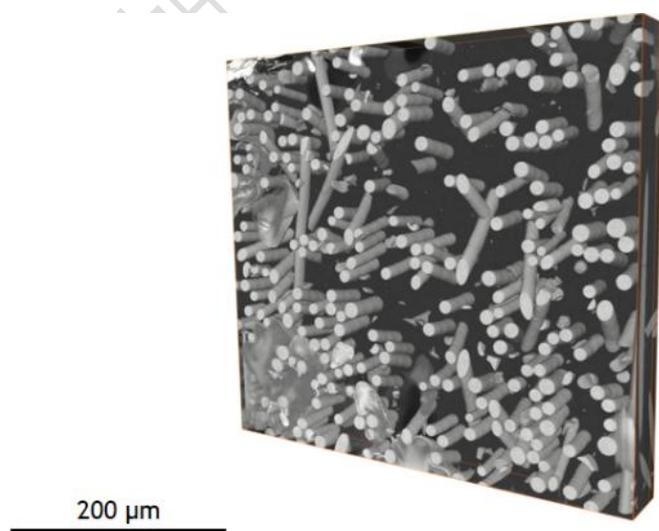


图 3、聚合物及玻璃纤维复合材料三维图

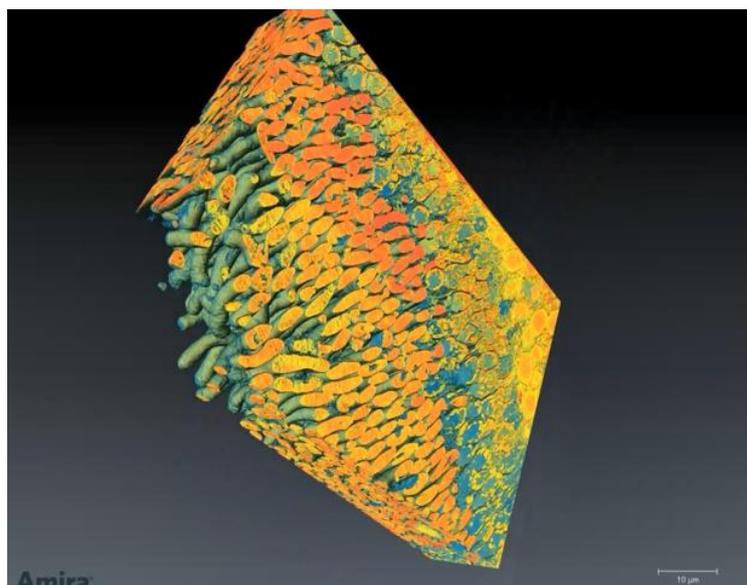


图 4、斑马鱼视神经三维图

2. 无镓样品制备

Ga 是活泼金属元素,在加工时容易引起注入损伤。Xe 和 Ar 是惰性气体元素,化学性质稳定,加工样品时不容易破坏表面结构,也不会产生离子注入损伤。如图 5 所示, Ga⁺加工的铝合金的晶界(a-d) 会有 Ga 的注入污染,产生假象; Xe⁺加工的铝合金的晶界 (e-h) 没有 Xe 的注入污染,反映了样品真实的结构。

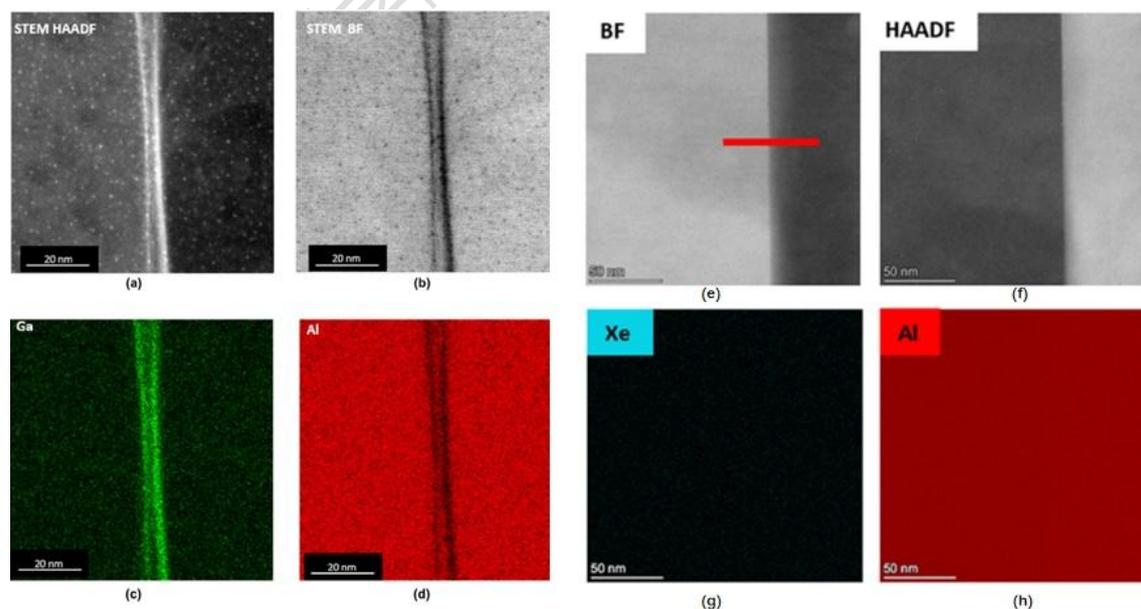


图 5、Ga 离子 (a-d) 与 Xe 离子 (e-h) 制备的铝合金样品的透射电镜图和能谱面分布图

3. 高质量无损伤制备球差校正透射电镜样品

在镱离子束作用下，大部分材料表面约 30 nm 深度范围内都会受到镱注入的影响，形成的非晶层及损伤层，非常影响应用球差校正电镜进行原子像观察，可以用 Ar 离子低电压抛光去除非晶层从而获取无损伤的高质量样品。如图 6 所示，同样条件制备的单晶硅样品，在经过低压 Ga⁺, Xe⁺, Ar⁺ 分别处理后，Ar⁺对样品的损伤更小，从而大大提高了原子像的成像效果。

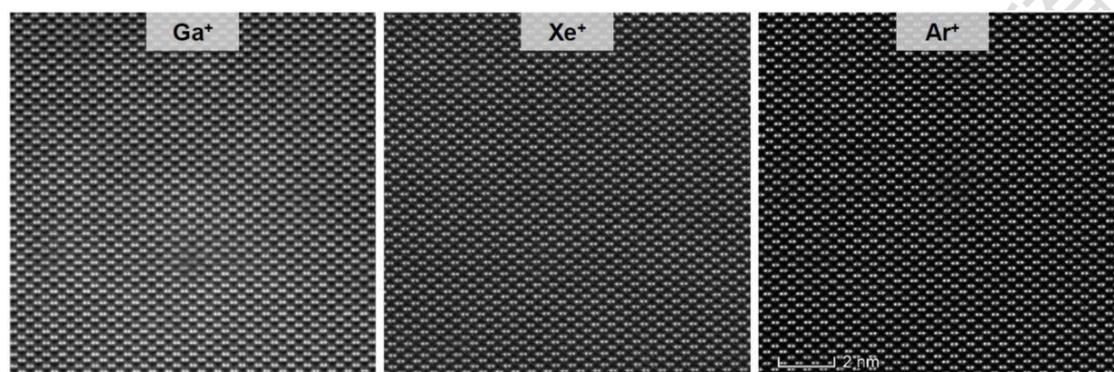


图 6、单晶硅透射样品分别经过 Ga⁺、Xe⁺与 Ar⁺低压抛光后的球差校正电镜图像

4. 高效碳基材料样品制备

O⁺束对于含碳材料（生物样品，高分子材料等）刻蚀速率高并且可以获得更平整的加工面，非常适用于有机材料样品的微纳结构加工。如图 7 所示，聚合物、玻璃纤维复合材料经过 Xe⁺加工后的切面离子束划痕数量很多，粗糙度高。而 O⁺加工后的切面离子束划痕数量大大减少，尤其是在背散射电子像下完全看不出加工导致的缺陷和损伤。搭载冷冻传输系统后，聚焦离子束电镜也可以对含水样品进行原位冷冻加工制备出透射电镜样品，例如对细胞样品，在冷冻条件下，应用 Xe⁺, O⁺可以实现比 Ga⁺更快速制备冷冻透射电镜样品，进一步转移到冷冻电镜，实现内部及其周围环境的高分辨结构研究^[1]。

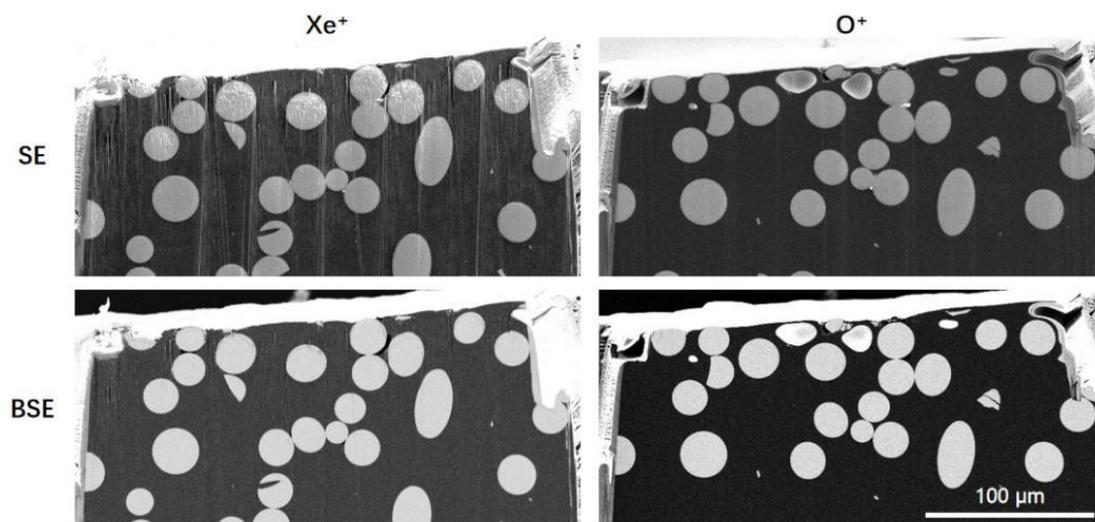


图 7、Xe⁺, O⁺加工聚合物、玻璃纤维复合物截面效果对比

5. 高分辨电子成像

该仪器电子镜筒带有 UC+单色器技术, 不论是高电压还是低电压都具有较好的成像效果。尤其是低压模式, 对于电子束敏感、吸附污染、导电性差的样品, 实现无需镀导电层直接观察, 能够更好地揭示样品表面形貌细节。如图 8 所示的介孔氧化硅材料, 材料本身不导电, 多孔的空间结构更不利于电荷的传导, 如果喷镀导电层, 又覆盖表面纳米孔, 应用带有单色器的扫描电镜, 在无喷镀导电层的条件下可以清晰地观察到纳米级的孔洞结构。

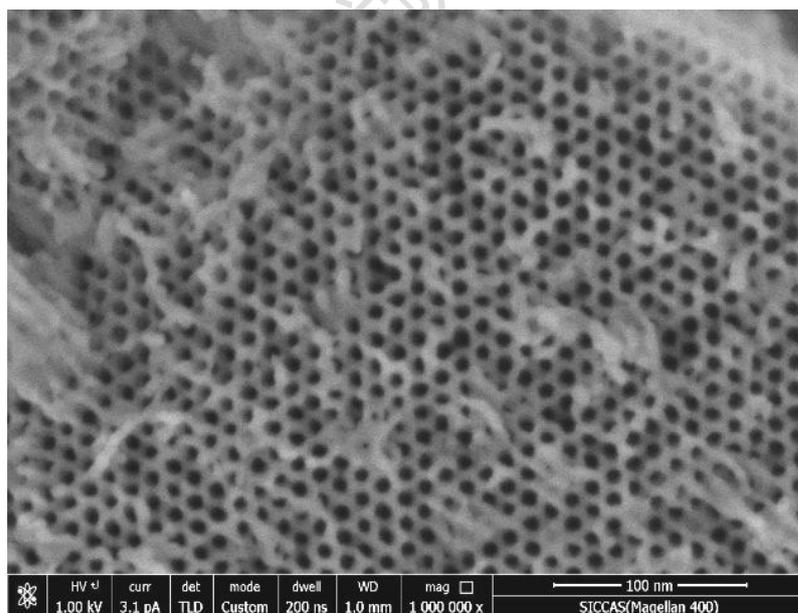


图8、介孔SiO₂的扫描电镜图像(TLD模式, 1 kV, 3 pA)

6. 大体积样品转移

目前，应用芯片法测定材料性能的需求越来越多。例如，工程塑料实验室王笃金研究团队在多孔的氧化铝模板中填充了聚合物，通过将聚合物链限制在纳米孔中引入了结晶度梯度^[2]，近期，他们尝试应用高精度DSC测试材料在快速升温及降温过程中的结构重组过程，需要预先从块体材料切割出百微米级的样品，然后转移到特定的测试芯片上，由于加工尺寸较大，Ga离子束难以实现，而应用Xe离子大束流半个小时内即可完成切割 $100 \times 100 \times 20 \mu\text{m}$ 样品，后经纳米机械手转移、固定到芯片测试位置（图9），DSC测试结果表明该方法可行。

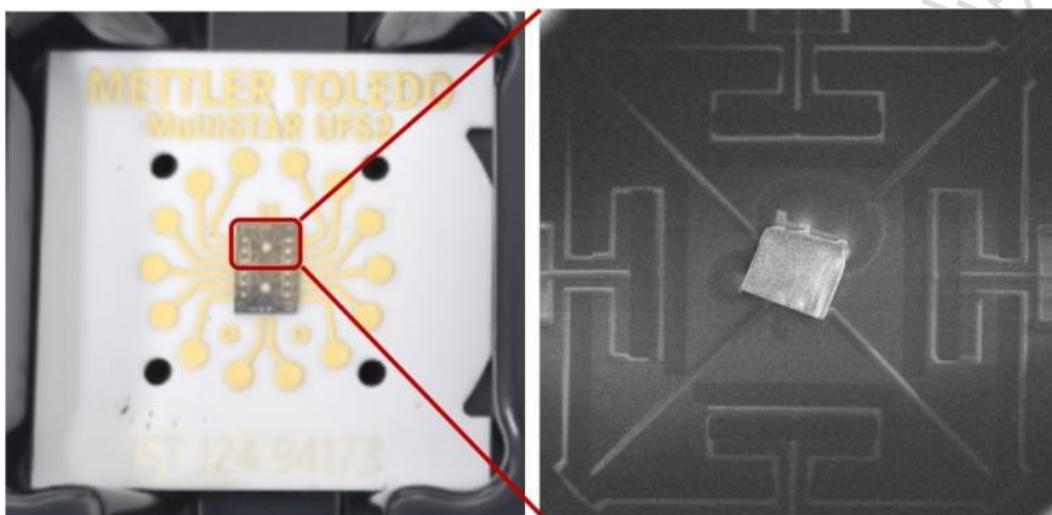


图9、DSC测试芯片上转移的样品块（大小为 $100 \times 100 \times 20 \mu\text{m}$ ）

7. 空气敏感样品的密封转移

锂电池、钙钛矿等空气敏感样品在进行聚焦离子束制样及透射电镜观察过程中，常规的方法需要接触空气，尤其是聚焦离子束制样后，样品很薄，很容易与空气中的水蒸气发生反应致使结构改变。化学所的这台Helios 5 Hydra CXe聚焦离子束电镜配置了冷冻传输系统，借助冷冻传输系统的密封转移杆，可以实现在手套箱中将样品在惰性气氛中转移至聚焦离子束电镜的真空环境，进行制样后，再通过转移杆真空转移至手套箱，在手套箱中将制备好的样品转移到透射电镜样品杆上，并密封转移至透射电镜，以此实现了全程隔绝空气进行密封转移，保持了样品的本征结构。目前已应用此方法实现了锂电池正极材料的密封转移制样及透射电镜观察（图10）。



图10、在手套箱中将锂电池正极材料转移到透射电镜样品杆

参考文献:

1. Berger C, Premaraj N, et al., Cryo-electron tomography on focused ion beam lamellae transforms structural cell biology. *Nat Methods*, 2023, 20, 499.
2. Ming Wang, Chun Li, et al., Quantifying and Modeling the Crystallinity of Polymers Confined in Nanopores, *ACS Macro Letters*, 2024, 13, 908.

致谢:

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工!