

実験概要

直接検出型カメラを備えたGIF Continuum

タイトル

マルチパス*in-situ* スペクトラムイメージング法を用いた分割露光測定

Gatan社製使用装置

GIF Continuum® K3® システム

研究の背景

エネルギー損失分光法(EELS)を用いたスペクトラムイメージング法では、光学的にカップリングされたデジタルカメラの読み出しノイズの影響を抑えるため、これまで数十から数百ミリ秒のドウェルタイムを用い一回のスキャンでデータ取得を行ってきました。この場合、試料ドリフト、試料ダメージ、コンタミネーションはデータ取得開始から数分程度、あるいはデータ取得完了まで大きな問題にはなりません。マルチパススペクトラムイメージング(SI)では、高速で取得した各SIデータを所望の総ドウェルタイムに達するまで繰り返し積算します。この測定手法では試料の状態をすばやくフィードバックし、さらにフレーム間の試料ドリフトの補正が可能です。特に直接検出型カメラで取得したデータはショットノイズによる影響しか受けないため、K3カメラを用いてマルチパスデータを積算することでシグナルノイズ比(SNR)が向上します。さらに、単に積算するだけではなく各フレームを独立して保存することで、データ取得後に望ましくないフレームを除いたり、電子線照射によるダメージを評価することも可能となります。この機能は以降の測定に対して重要なフィードバックを与えます。

材料と測定手法

還元と質量損失に対する総照射電子線量の臨界値が広く研究されていることから、市販の炭酸カルシウム(CaCO_3)材料をモデル系として使用しました[1]。炭酸カルシウムナノ粒子を水に分散し、25 nm厚のSiN支持膜上に分散しました。各分析パスを独立して保存するため、*In-situ* スペクトラムイメージング法を使用しています。EELSスペクトラムイメージは室温(25 °C)で取得しました。

CaCO_3 粒子の形態、組成、密度を信号の積算過程で何点か観察した結果を示します(図1)。像コントラストの低下と粒子の投影面積の減少が同時取得したADF像で観察されました。また、C Kエッジ、O Kエッジ、Ca $L_{2,3}$ エッジの元素マップ(体積密度)を出力しました。最も大きな密度変化(コントラストが低下)はCとOのマップで観察されています。一方でCaマップの密度変化は僅かです。またThickness Mapのデータも粒子の密度低下を示唆しています。ここでは照射電子線量の増加と共に粒子の非弾性平均自由行程(試料厚さ)が減少していました。

密度の変化は粒子端から開始し内部へと進行しています。質量損失の加速はいくつかの部分で発生しており、ここでは粒子端で空孔が発生し急速に広がっていきます(図中に青矢印で示します)。この空孔の不均一な発生は欠陥によって核生成のしきい値が低下したことに起因するのではないかと考えられます[2]。

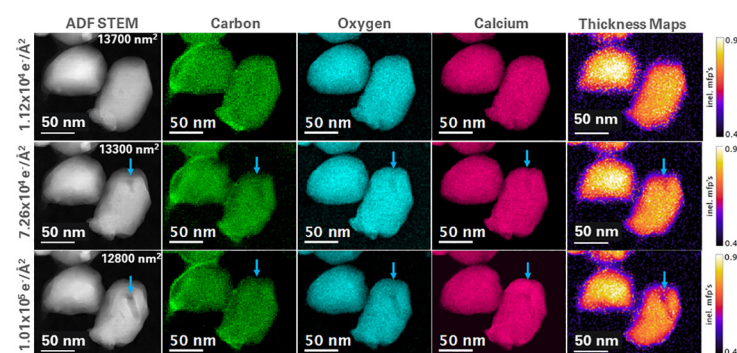


図1. 各行は異なる積算照射電子線量におけるSIデータの単一のパスを示しています。同時取得した投影粒子面積を示すADF像を一番左に示します。ADF像の右側はそれぞれC K, O K, Ca $L_{2,3}$ エッジから生成した元素マップを示します。一番右側はEELSスペクトラムのローロスデータから計算した相対試料厚さマップです。

まとめ

K3カメラの優れた感度と組み合わせたマルチパス*in-situ* スペクトラムイメージング法によって、電子線照射による分解の過程における CaCO_3 粒子の変化のキャラクタリゼーションが可能となりました。照射電子線密度の増加に伴い、 CaCO_3 におけるC、Ca、Oの体積密度の減少が観察されました。最も顕著な組成変化は、Cの減少とそれに続くOの減少でした。これは CaCO_3 のナノ粒子の CO_2 とCaOへの分解であるというこれまでの研究報告と一致しています[3]。これは照射電子線量の増加に伴うADF像における粒子の投影面積の減少、およびEELSスペクトラムのローロス領域と非弾性平均自由行程を用いた計算で得られる試料厚さの減少を示す測定結果から質量損失が確認できています。

参考文献

- [1] R. Hooley, A. Brown, R. Brydson Micron 120 (2019) p25-34 doi: 10.1016/j.micron.2019.01.011.
- [2] J. Cazaux, Ultramicroscopy 60 (1995) p411-425 doi:10.1016/0304-3991(95)00077-1.
- [3] A.W.D. Hills, Chemical Engineering Sciences 23 (1968) pg297-320 doi: 10.1016/0009-2509(68)87002-2.