

实验简报

GIF Continuum 与直接电子探测

标题

使用剂量分割模式，多帧采集原位谱成像数据

使用的 Gatan 设备

GIF Continuum® K3® 系统

背景

电子能量损失谱 (EELS) 的二维谱图像通常是通过单帧采集的，单点驻留时间约为几十到几百毫秒，这样可以限制光纤耦合相机中探测器读取噪声的影响。样品的漂移、损伤和污染直到采集中几分钟或采集完成后才显现出来。多帧谱成像通过对几个快速采集的单帧求和，达到所需的累积单点驻留时间。这保证了针对样品完整性的快速反馈，并能够纠正帧之间的样品漂移。由于直接探测仅受散粒噪声的限制，对使用 K3 采集的多帧谱成像求和可提高信噪比。单独保存单帧而不是直接求和，可以让我们在采集后删除不佳的单帧数据，并能够研究实验过程中电子束损伤样品的演变。这为未来实验的设计提供了重要的反馈。

材料和方法

因为碳酸钙产生还原或质量损失的电子剂量阈值已得到充分表征 [1]，我们购买商业碳酸钙 (CaCO_3) 样品用作系统模型进行研究。碳酸钙纳米颗粒分散在水中并滴在 25 nm 厚的 SiN 膜上。我们使用原位谱成像来保存每个单帧数据。EELS 谱成像数据在室温条件 (25°C) 下采集。

CaCO_3 颗粒的形貌，组成和密度 (图1) 通过累积剂量的形式实现离散步骤监测。在同时采集的 ADF 图像中观察到图像对比度和投影颗粒面积的下降。元素分布图 (基于体积密度) 基于 C K, O K 和 $\text{Ca L}_{2,3}$ 能量边信号重构。在 C 和 O 图中观察到密度的变化最剧烈 (对比度降低)。而在 Ca 图中，密度的变化较小。厚度图进一步支持了颗粒密度的降低，我们观察到颗粒的非弹性平均自由程 (厚度) 随着电子剂量的增加而减小。密度的变化从颗粒的边缘开始并向内传播。质量损失的加速似乎发生在选定的区域，比如在颗粒边缘形成空隙并迅速传播 (蓝色箭头)。空隙形成的这种不均匀性可能是由于缺陷造成的，毕竟缺陷处的成核阈值较低 [2]。

总结

原位多帧谱成像与 K3 增加的灵敏度相结合，使我们能够表征 CaCO_3 电子束分解过程中颗粒的变化。随着电子剂量的增加，我们观察到 CaCO_3 颗粒中 C, Ca 和 O 体积密度的降低。与以前的研究一致，元素组成上最显著的降低发生在 C 上，其次是 O。这些研究表明 CaCO_3 纳米颗粒分解成 CO_2 和 CaO [3]。我们可以通过使用 EELS 谱的低能损区域计算样品非弹性平均自由程，来测量随着 ADF 图像中电子剂量的增加而减小的厚度，从而进一步验证质量损失现象的发生。

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.

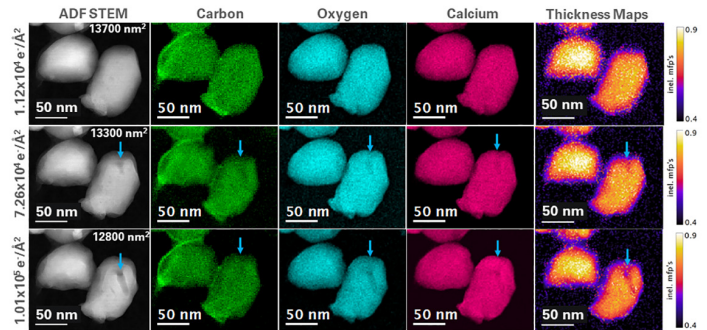


图 1. 每行代表以不同累积剂量提取的单帧 SI。最左列展示同时采集的样品的 ADF 图像，显示颗粒区域的投影。在 ADF 图像的右侧，是从 C K, O K 和 $\text{Ca L}_{2,3}$ 能量边得到的 CaCO_3 颗粒的元素分布图。最右列展示使用 EELS 谱的低能损区计算得到的样品相对厚度图。