

微束分析 分析电子显微术

电子能量损失谱能量分辨率的测定方法

1 范围

本文件描述了配备电子能量损失谱仪（EELS）的扫描透射电子显微镜或透射电子显微镜中能量分辨率的测定程序。

本文件适用于镜筒内置型的EELS谱仪和镜筒后置型的EELS谱仪，包括采用并行检测系统和串行检测系统的谱仪。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 22571 表面化学分析 X射线光电子能谱仪 能量标尺的校准

GB/T 40300-2021 微束分析 分析电子显微学 术语

3 术语和定义

GB/T 40300—2021 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

束直径 beam diameter

STEM观察时电子束强度曲线的半高宽（FWHM）。

3.2

伯尔施效应 Boersch effect

由于电子束中电子之间的库仑相互作用（3.5）造成的电子束能量分散。

3.3

通道 channel

在并行检测EELS的检测器上一个像素的范围。

3.4

收集角 collection angle

STEM或TEM衍射模式下，EELS入口光阑直径除以相机长度和几何因子的值；或者，能量过滤TEM成像模式下，EELS入口光阑直径除以EELS谱仪前透镜交叉点与EELS入口光阑之间距离的值。

3.5

库仑相互作用 Coulomb interaction

电子之间因电荷产生的斥力。

3.6

检测平面 detection plane

能量色散的电子所聚焦的平面。

3. 7

电子能量损失 electron energy loss

[电子]能损

电子在固体中非弹性散射导致电子动能的能量偏移。

3. 8

能量色散 energy dispersion

每单位能量变化导致的色散电子在检测平面（3.6）上的位置变化。

3. 9

能量分辨率 energy resolution

零损失峰（3.21）的半高宽（FWHM）。

3. 10

能量步长 energy step

平行检测EELS中，每通道对应的能量选择窗口；或者，序列检测EELS中，由能量选择狭缝宽度限定的能量范围。

3. 11

能量选择窗口 energy selecting window

特定能量损失值选择的能量范围。

3. 12

入口光阑 entrance aperture

限制EELS谱仪收集角的光阑。

3. 13

几何因子 geometric factor

投影镜至EELS入口光阑的距离与投影镜至图像检测设备的距离的比值。

3. 14

镜筒内置型电子能量损失谱仪 in-column type EELS

EELS谱仪位于TEM的成像系统内的EELS系统。

3. 15

辐照直径 irradiation diameter

TEM观察时电子束辐照区域的直径。

3. 16

K 边 K edge

与K层电子向最低空态的跃迁相关的能量损失。

3. 17

并行检测 parallel detection

同时检测聚焦在检测平面上的所有能量色散电子的EELS检测方式。

3. 18

等离激元损失 plasmon-loss

由于电子的量子化等离子体振荡激发而产生的电子能量损失。

3. 19

镜筒后置型电子能量损失谱仪 post-column type EELS

EELS谱仪位于TEM的成像/检测系统之后的EELS系统。

3. 20

串行检测 serial detection

通过检测器前的能量选择狭缝扫描检测色散电子的EELS检测方式。

3. 21

零损失[峰] zero loss

未散射或弹性散射电子（忽略仅由于声子激发而产生的极少量能量损失），在电子能量损失谱中产生的强度峰。

注：电子能量损失谱中将零损失峰的位置作为能量的零点。

[来源：GB/T 40300—2021，4.2.1.1，有修改]

4 符号和缩略语

下列符号和缩略语适用于本文件。

B	EELS串行检测中能量选择窗口的空间宽度。
CH ₁	设定能量步长为 δE_1 采集石墨的EELS谱中，零损失峰与的碳 K 边之间的通道数或距离。（对于并行检测系统为通道数，对于串行检测系统为距离，下同。）是 $Ch_1(G,C-K)$ 与 $Ch_1(G,P)$ 的和。
$Ch_1(G,C-K)$	设定能量步长为 δE_1 采集石墨的EELS谱中，从石墨的等离激元损失 ($\pi + \sigma$) 峰（图3中的1）到碳 K 边 E_{C-K} （图3中的2）之间的通道数或距离。
$Ch_1(G,P)$	设定能量步长为 δE_1 采集石墨的EELS谱中，从零损失峰（图2中的1）到石墨的等离激元损失 ($\pi + \sigma$) 峰 E_{CZLP} （图2中的2）之间的通道数或距离。
CH ₂	设定能量步长为 δE_1 采集的第二标准样品的EELS谱中，零损失峰（图5中的1）与 E_{CZLP} 峰（图5中的2）之间的通道数或距离。
CH ₃	设定能量步长为 δE_2 采集第二标准样品的EELS谱中，零损失峰与 E_{CZLP} 峰之间的通道数或距离。
CH ₄	设定能量步长为 δE_2 采集无样品区域的EELS谱中，零损失峰的FWHM对应的通道数或距离。
C1s	由XPS测得的石墨中碳的K层结合能
D	在EELS 谱仪的记录器件上的能量色散
d	电子辐照区域的试样厚度
E	电子能量损失（如等离激元损失和电离损失）的值

EBN-P	氮化硼等离激元损失 ($\pi - \pi^*$) 峰能量
E_{CZLP}	与零损失峰较近的明显的低能损失峰
EC-K	EELS谱中碳的K边能量
EELS	电子能量损失谱仪/电子能量损失谱法 (electron energy loss spectroscopy/spectroscopy)
FWHM	[谱峰]半高宽 (full width at half maximum)
m	并行检测EELS中有效通道的总数
STEM	扫描透射电子显微镜/扫描透射电子显微术 (scanning transmission electron microscope/microscopy)
S/TEM	扫描透射电子显微镜/扫描透射电子显微术, 或透射电子显微镜/透射电子显微术
s	(并行检测的) 检测器件的空间分辨率, 或 (串行检测的) 能量选择窗口的狭缝宽度

TEM	透射电子显微镜/透射电子显微术 (transmission electron microscope/microscopy)
XPS	X 射线光电子能谱仪/ X 射线光电子能谱法 (X-ray photoelectron spectroscopy/spectroscopy)
ZLP	零损失峰 (zero-loss peak)
ΔE	能量分辨率
ΔE_0	入射电子的能量散度
ΔE_r	理论能量分辨率
ΔE_{SO}	由谱仪造成的能量增宽
δE_1	第一次能量校准过程中选定的能量步长。在并行检测系统中, δE_1 是从预设值中选取的。在串行检测系统中, δE_1 是由能量选择窗口的能量宽度和空间宽度导出
δE_{1C}	能量步长 δE_1 的校准值
δE_2	第二次能量校准过程中选定的能量步长。在并行检测系统中, δE_2 是从预设值中选取的。在串行检测系统中, δE_2 是由能量选择窗口的能量宽度和空间宽度导出
δE_{2C}	第二次能量校准步骤之后, 已校准的能量步长 δE_2
δE_S	EELS 串行检测系统中能量选择窗口的能量宽度
λ	电子非弹性散射平均自由程
π	π 成键态
π^*	π 反键态
σ	σ 成键态
$(\pi - \pi^*)$	π 成键态与 π 反键态之间的共振振荡
$(\pi + \sigma)$	π 成键态与 σ 成键态之间的共振振荡

5 能量分辨率的定义

理论能量分辨率由电子束能量散度与谱仪分辨率用求积法加和给出, 如式 (1) ^[1]。

$$(\Delta E_r)^2 \approx (\Delta E_0)^2 + (\Delta E_{SO})^2 + (S/D)^2 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ΔE_r ——理论能量分辨率;
 ΔE_0 ——入射电子的能量散度;

注： ΔE_0 受电子源的能量散度和伯尔施（Boersh）效应影响

ΔE_{S0} ——由谱仪造成的能量增宽；

注： ΔE_{S0} 受谱仪的聚焦和非弹性散射的角宽度影响

S ——（并行检测的）检测器件的空间分辨率，或（串行检测的）能量选择窗口的狭缝宽度；

D ——谱仪的能量色散。

此外，采集时长 t 和累加次数 n 也会影响能量分辨率 ΔE_r 。

由于EELS系统组成复杂多样，直接分析计算理论能量分辨率 ΔE_r 较困难。一般而言，零损失峰的半高宽正比于理论能量分辨率 ΔE_r ，因此通常实际上以零损失峰的半高宽作为能量分辨率使用^[2]。本文中，能量分辨率 ΔE 即被定义为零损失峰的半高宽。

6 标准样品和参考能量值的测定

6.1 通则

为了测定配置在S/TEM中的EELS的能量分辨率，不可避免地需要预先校准能量标尺。本节中描述了用于校准能量标尺的样品选择和确定能量标尺的步骤。

6.2 用于能量标尺校准的样品选择

- 易于获得
- 易于处理
- 均质
- 稳定
- 在低能量区间有能损峰

注：对于能量分辨率的测量，能量标尺校准需要在低能损区间进行，例如零至数百电子伏。

- 不荷电

注：EELS能量标尺校准，首先需要具有已知能量损失值的样品。该能量损失值需通过对该样品进行 XPS 分析获得，而 XPS 的准确测量要求材料不荷电。

本文件推荐采用石墨作为标准样品进行初步能量标尺校准。进一步精细的能量标尺校准应选择具有低损失EELS谱峰的材料，例如氮化硼。

6.3 在 XPS 中测量石墨中的结合能

XPS谱中的C1s谱峰（碳K层结合能）与 EELS谱中碳的K边 E_{C-K} 具有等价性。附录B讨论了将 XPS 的 C1s 值与 EELS 碳 K边值相对应的具体方法。C1s峰的XPS测量使用石墨标准样品进行。

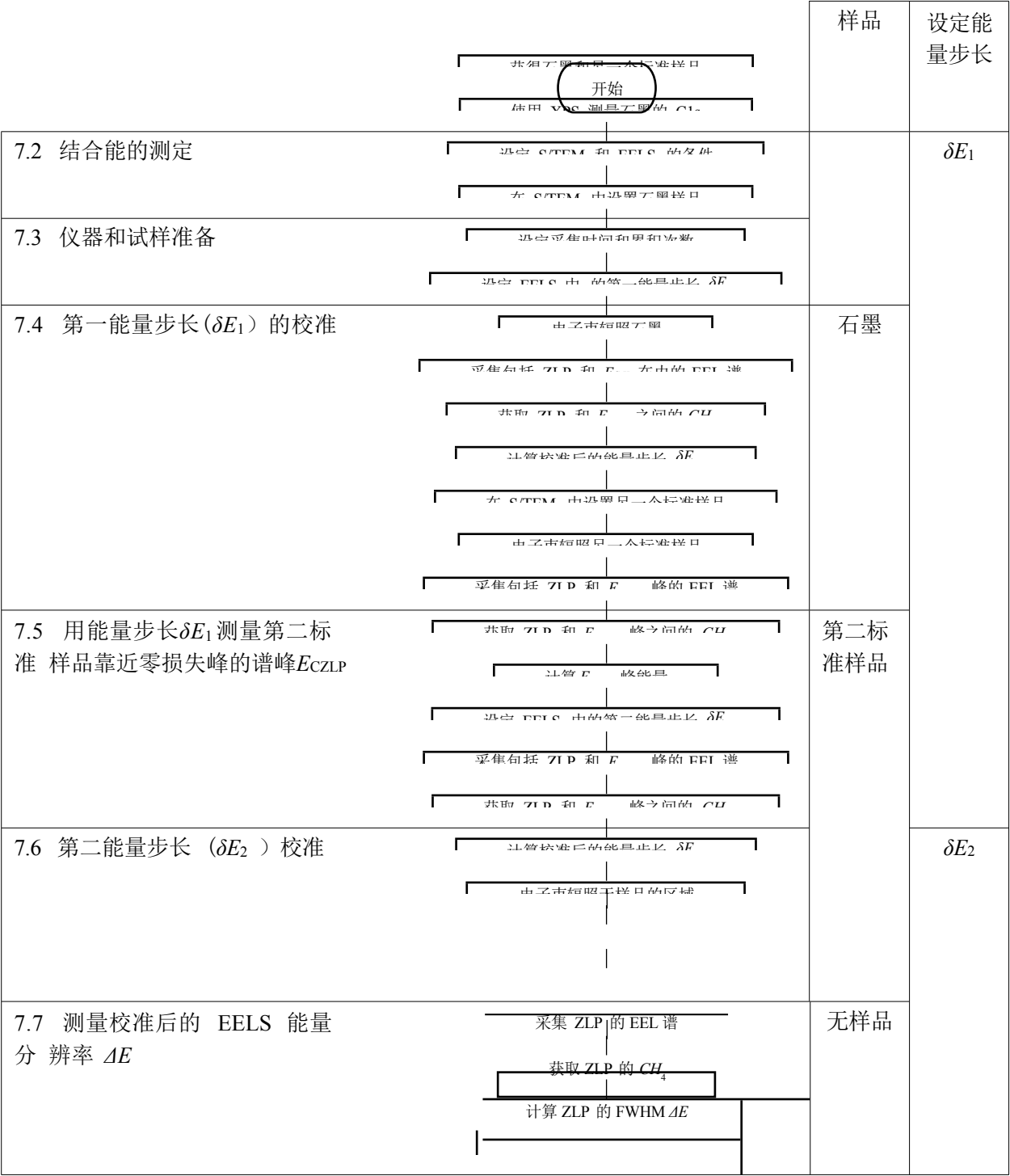
XPS谱仪应按照 GB/T 22571 进行校准。

7 测量步骤和能量分辨率的测定

7.1 通则

本节描述了EELS能量标尺校准和测定能量分辨率的程序。附录A给出了一个使用该程序的实际测量示例。

测量程序的流程见图1。



注：图1中的数字表示其在本文件中对应的条目。

图1 测量程序流程图

7.2 结合能的测定

7.2.1 准备石墨和第二标准样品

准备石墨和第二标准样品。石墨标准样品的EELS谱中包含碳K边和一个 E_{CZLP} 谱峰（石墨的等离激元损失 $(\pi + \sigma)$ 峰）。第二标准样品应有一个接近零损失峰位置的 E_{CZLP} 谱峰，并且该谱峰的宽度应与零损失峰重叠。例如，氮化硼的等离激元损失 $(\pi - \pi^*)$ 峰，与石墨的等离激元损失 $(\pi + \sigma)$ 峰一样，适合作为 E_{CZLP} 。

7.2.2 用 XPS 测量石墨的 C1s

使用XPS测量石墨的碳K层结合能。以C1s的值作为石墨的EELS谱中的碳K边能量 E_{C-K} 。XPS应按照 GB/T 22571 进行校准。

7.3 仪器和试样准备

样品建议滴制在TEM载网上，例如碳微栅载网，以便检测。电子显微镜应预先调整，做好S/TEM观察的准备。EELS系统也应预先调整，便于获取EELS谱。按照7.8的要求，记录S/TEM和EELS的仪器参数。

EELS谱的质量容易受到电子束引入的碳污染的影响。强烈建议使用防污染装置以抑制污染。此外，镜筒内环境应保持清洁，以尽可能减少污染。

7.4 第一能量步长(δE_1)的校准

7.4.1 EELS 采集设置

设定适当的EELS谱采集时长和累加次数，以确保得到足够的信噪比，同时避免谱峰饱和。在接下来各节的所有采集过程中也是如此。由于辐照时间、入口光阑孔径，以及采集器件的特性（使用 CCD 或 CMOS 相机）等检测条件的不同，采集的时长和累加次数不可能做一致要求。因此，本程序的使用者应根据自己的系统，优化采集时长和累加次数的设定，并记录相应的参数值。

7.4.2 设定 EELS 第一能量步长(δE_1)

设定能量步长 δE_1 ，以覆盖从零损失峰至石墨碳K边的全部范围。

在并行检测系统中，能量步长 δE_1 按式（2）的条件在预设值中选择。

$$\delta E_1 \geq E_{C-K}/m \cdots \cdots \cdots (2)$$

式中：

E_{C-K} —— EELS谱中碳的K边能量；

m —— EELS并行检测系统中有效通道的总数。

在串行检测系统中，

$$\delta E_1 = \delta E_s / B \cdots \cdots \cdots (3)$$

式中：

δE_s —— EELS串行检测系统中能量选择窗口的能量宽度；

B —— EELS串行检测系统中能量选择窗口的空间宽度。

7.4.3 采集碳 K 边的 EELS 谱

在石墨颗粒上选取一个薄区，采集包含ZLP和碳K层电离边的EELS谱。此步骤中应检查 d/λ 值（样品厚度/平均自由程的比值），以确保该辐照区域的厚度合适。建议 d/λ 值在 0.5 至 1.5 之间。

由于零损失峰、等离激元损失 ($\pi + \sigma$) 峰、碳K边 E_{C-K} 的强度差异很大，包含所有这些峰的谱可能需要分别采集。

如果需要分别采集EELS谱，一个EELS谱应采集包含零损失峰和等离激元损失 ($\pi + \sigma$) 峰，由这一范围可得到 $Ch_1(G, P)$ 的值（图2）。第二个谱包含等离激元损失 ($\pi + \sigma$) 峰和碳K边，由这一范围可得到 $Ch_1(G, C-K)$ 的值（图3）。

之后，将 $Ch_1(G, P)$ 与 $Ch_1(G, C-K)$ 相加，可得到 cH_1 的值（见7.4.4）。

某些 EELS 系统如果具有同时采集两个范围的EELS谱的功能，也可以同时采集 $Ch_1(G, P)$ 与 $Ch_1(G, C-K)$ 对应的谱。

7.4.4 计算校准的第一能量步长 (δE_{1C})

由式（4）可得 δE_{1C} ，即能量步长 δE_1 的校准值。

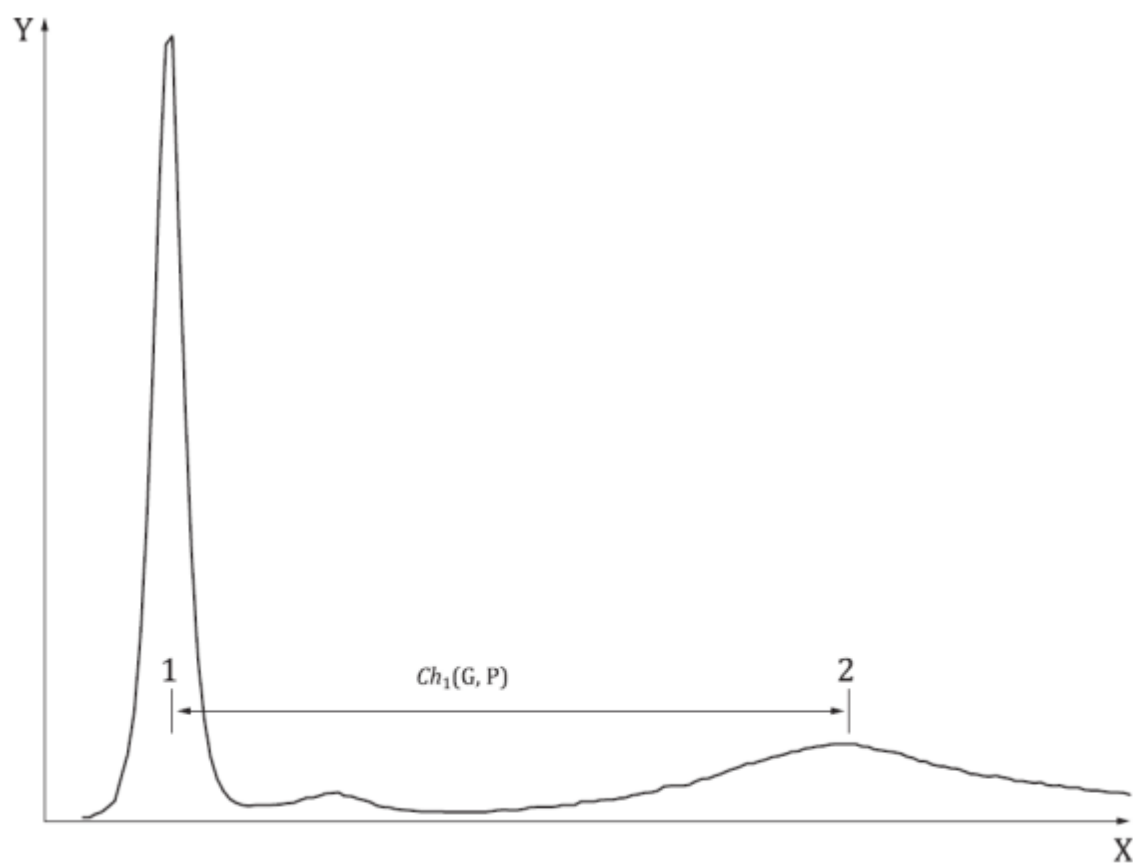
$$\delta E_{1C} = E_{C-K}/cH_1 = E_{C-K}/(ch_1(G, P) + ch_1(G, C-K)) \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$ch_1(G, P)$ ——从零损失峰（图2中的1）到石墨的等离激元损失 ($\pi + \sigma$) 峰 E_{CZLP} （图2中的2）之间的通道数或距离。

$ch_1(G, C-K)$ ——从石墨的等离激元损失 ($\pi + \sigma$) 峰（图3中的1）到碳K边 E_{C-K} （图3中的2）之间的通道数或距离。

在背景扣除后的EELS碳K边上，本文件以峰值（图4中的1）与低点（图4中的3）之间的半高位置（图4中的2）作为对应于XPS中 $C1s$ 峰的位置（例如图4）。

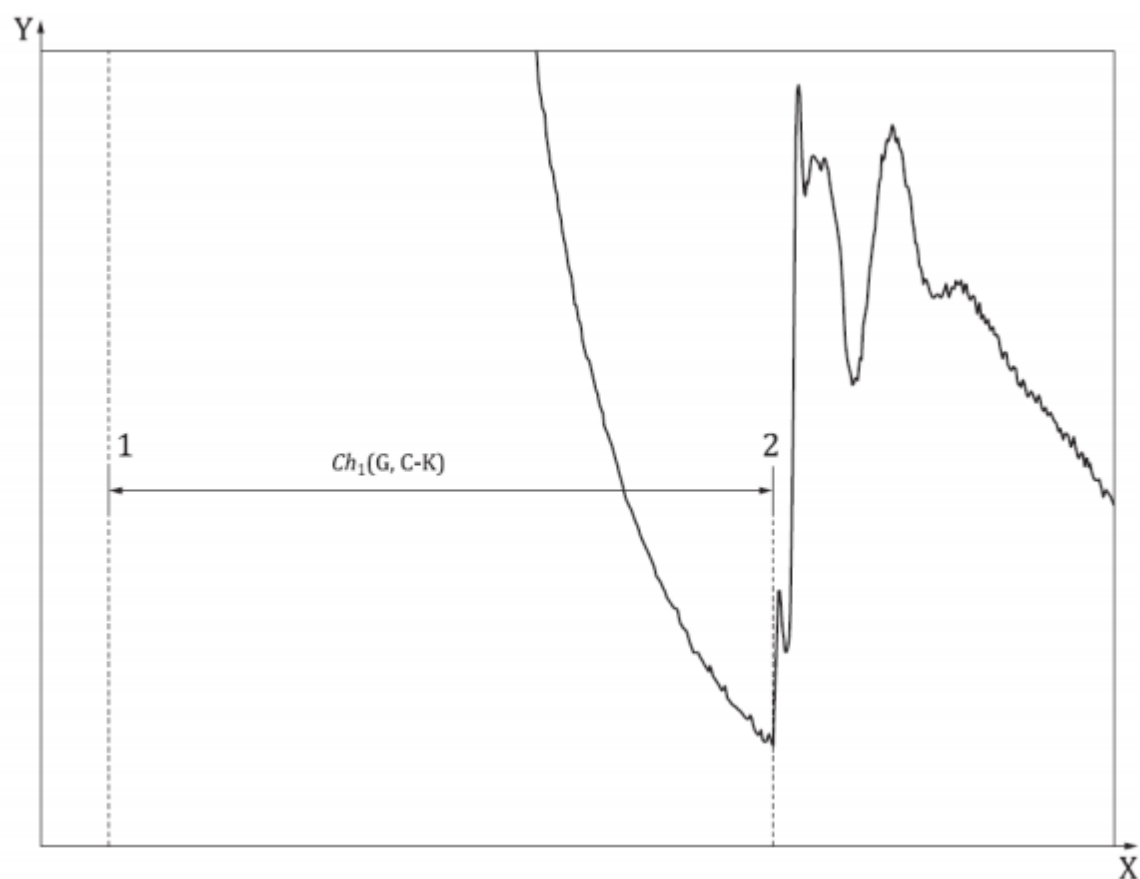


标引序号说明:

1——零损失峰

2——等离激元损失 ($\pi + \sigma$) 峰

图2 石墨的零损失峰和等离激元损失 ($\pi + \sigma$) 峰的 EELS 谱



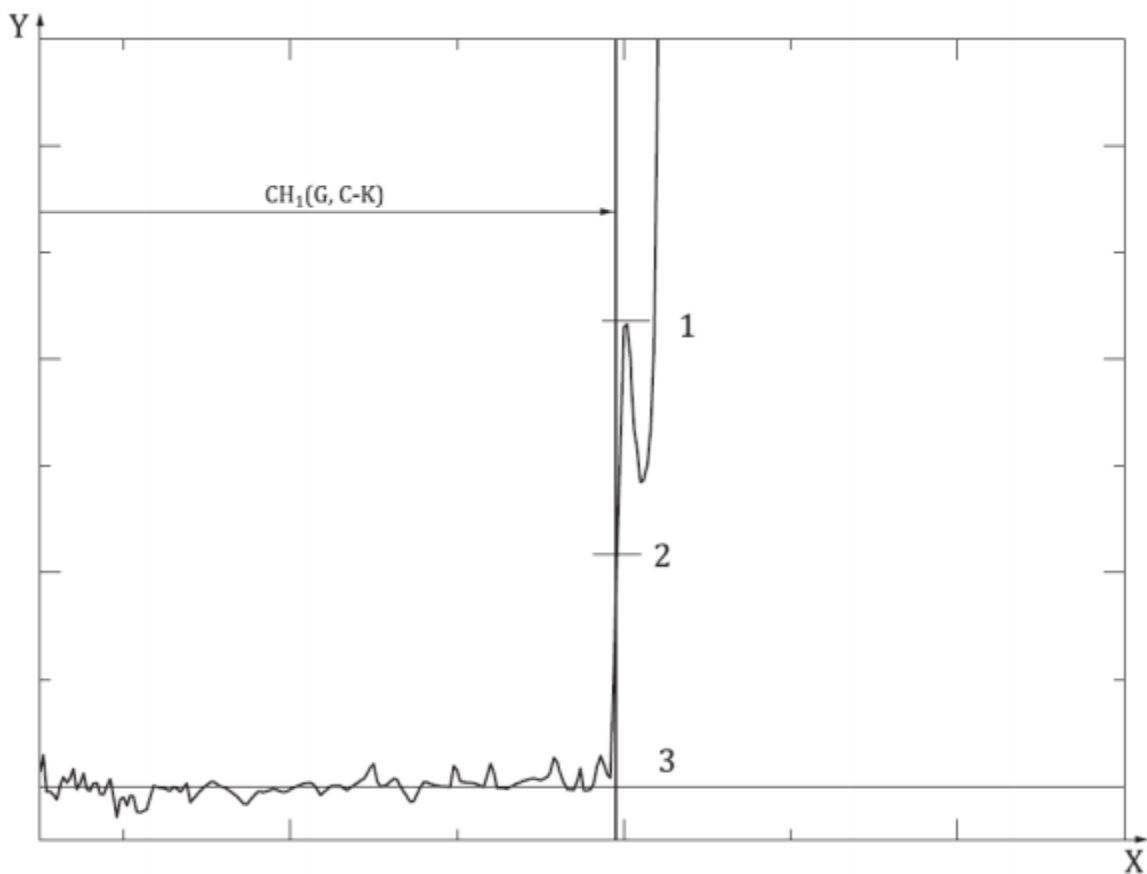
标引序号说明:

1——等离激元损失 ($\pi + \sigma$) 峰

2——碳K边

注: 本图中标1的峰与图2中标2的峰是同一个。

图3 石墨碳 K 边的 EELS 谱



标引序号说明：

1——碳 K 边的峰值

2——碳 K 边高度的一半

3——碳 K 边的低点

注：本图中的边与图3中标2的边是同一个。

图4 背景扣除的石墨碳 K 边 EELS 谱

7.5 用能量步长 δE_1 测量第二标准样品靠近零损失峰的谱峰 E_{CZLP}

7.5.1 以能量步长 δE_1 采集第二标准样品的 EELS 谱

更换样品或调整样品位置，使第二标准样品置于S/TEM的视野之内。

电子束辐照该样品不与其他材料重叠的区域。此步骤中应检查 d/λ 值以确保该辐照区域的厚度合适，建议 d/λ 值在 0.5 至 1.5 之间。

保持相同的 δE_1 ，采集包含零损失峰和 E_{CZLP} 峰的EELS谱，见图5。

注：后续步骤中的 E_{CZLP} 峰均指第二标准样品的 E_{CZLP} 峰。当第二标准样品为氮化硼时， E_{CZLP} 峰即为氮化硼的等离激元损失 ($\pi - \pi^*$) 峰。

7.5.2 量取零损失峰与 E_{CZLP} 峰之间的 CH_2

量取零损失峰（图5中的1）与 E_{CZLP} 峰（图5中的2）之间的通道数或距离，即 CH_2 值。

7.5.3 计算 E_{CZLP} 峰的能量

按式（5）求得 E_{CZLP} 峰的能量。

$$E_{CZLP} = \delta E_{IC} \cdot CH_2 \cdots \cdots (5)$$

式中：

E_{CZLP} ——与零损失峰较近的明显的低能损失峰能量；

CH_2 ——零损失峰（图5中的1）与 E_{CZLP} 峰（图5中的2）之间的通道数或距离。

下一步用该值对精细能量步长进行校准。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/135204203303011231>