



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111982945 A

(43)申请公布日 2020.11.24

(21)申请号 201910438469.6

(22)申请日 2019.05.24

(71)申请人 北京纳米能源与系统研究所

地址 100083 北京市海淀区学院路30号天
工大厦C座

(72)发明人 王志伟 李德帅

其他发明人请求不公开姓名

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 任岩

(51)Int.Cl.

G01N 23/20058(2018.01)

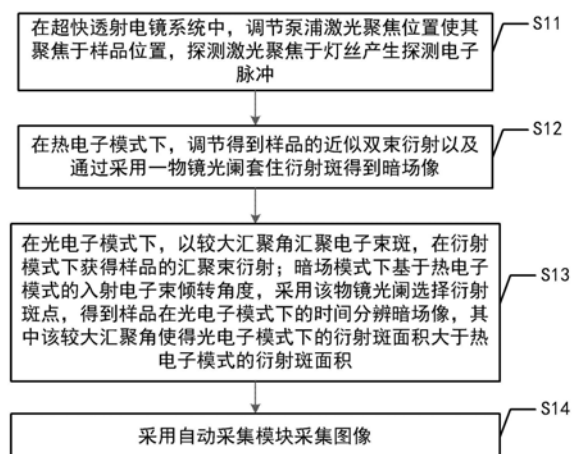
权利要求书3页 说明书12页 附图10页

(54)发明名称

基于超快透射电镜系统获取时间分辨暗场像的方法及应用

(57)摘要

一种基于超快透射电镜系统获取高衬度超快时间分辨暗场像的方法及应用。通过采用高汇聚角入射束成像,采用大尺寸物镜光阑,以衍射电子作为信号进行成像,获得超快尺度下的时间分辨暗场像,相对于超快透射电镜明场像,具有相反衬度的暗场像减少了背底信号,由于高汇聚角和大尺寸物镜光阑的结合使用,并通过双束衍射、暗场像的优化调节,从而提高采集信号的信噪比,相对于衍射模式信号能更直接地观察样品内部不同区域的变化过程,具有高空间分辨率,拓展了超快电镜暗场方式表征样品的范围,可以分析纳米颗粒受激光激发后的衬度变化细节,并且能应用于超快时间尺度内材料不同晶格取向的点阵结构弛豫和共振动力学过程的表征分析。



1. 一种基于超快透射电镜系统获取时间分辨暗场像的方法,其特征在于,包括:

步骤S12:在热电子模式下,调节得到样品的近似双束衍射以及通过采用一物镜光阑套住衍射斑得到暗场像;

步骤S13:在光电子模式下,以较大汇聚角汇聚电子束斑,在衍射模式下获得样品的汇聚束衍射;暗场模式下基于热电子模式的入射电子束倾转角度,采用该物镜光阑选择衍射斑点,得到样品在光电子模式下的时间分辨暗场像,其中该较大汇聚角使得光电子模式下的衍射斑面积大于热电子模式的衍射斑面积。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤S12包括:

子步骤S12a:在热电子模式下选择待表征样品区域;

子步骤S12b:采用选区光阑套住样品,进入衍射模式,调节衍射斑点至屏幕中央,调节样品倾转角使其在电镜系统下衍射花样为双束衍射;

子步骤S12c:进入暗场模式,调节入射电子束入射角使对应衍射斑位于原透射斑位置,记录当前入射电子束倾转角度;

子步骤S12d:选择物镜光阑套住衍射斑,退出衍射模式得到暗场像;

子步骤S12e:根据暗场像微调样品倾转角,从而使感兴趣区域为亮区;

交替执行上述子步骤S12b~S12e,直至得到暗场像的目标区域为明亮状态,同时衍射斑为双束衍射模式。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述步骤S13包括:

子步骤S13a:在光电子模式下,汇聚光生探测电子脉冲于样品,接近汇聚束模式;

子步骤S13b:进入衍射模式,得到样品区域在光生探测电子脉冲下的近似汇聚束衍射;

子步骤S13c:进入暗场模式,根据热电子模式下记录的入射电子束倾转角度,调节电子束倾转相同角度,对应衍射斑移至原透射斑位置,调节光斑位置使衍射斑亮度最高;

子步骤S13d:选择该物镜光阑套住中心衍射斑,该物镜光阑的尺寸满足:该衍射斑中约90%电子透过物镜光阑或者成像装置显示物镜光阑尺寸占该衍射斑尺寸75%以上;退出衍射模式,得到暗场像;

子步骤S13e:调节电子束位置,调节电子束斑尺寸,得到最佳暗场像。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于,所述物镜光阑为大尺寸物镜光阑,该大尺寸物镜光阑的光阑孔径介于10微米至100微米之间;

优选的,物镜光阑的光阑孔径介于20微米至40微米之间。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤S12之前还包括:

步骤S11:在超快透射电镜系统中,调节泵浦激光聚焦位置使其聚焦于样品位置,探测激光聚焦于灯丝产生探测电子脉冲;

优选的,所述步骤S11包括:

在泵浦激光进入透射电镜系统样品室之前,添加可见光反射镜将泵浦激光反射至光束分析仪上,调节光束分析仪位置找到泵浦激光聚焦位置与聚焦光斑大小,获得聚焦点与聚焦透镜实际距离及聚焦斑点大小;

根据聚焦位置,通过三维位移台调节泵浦光路中聚焦透镜位置;

在超快透射电镜中放入碳膜,采用最小能量泵浦光激发碳膜位置,实现泵浦激光激发位置与光生探测电子位置重合;以及

精细调节聚焦透镜位置,找到最佳聚焦位置。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其特征在于,所述步骤S13之后还包括:

步骤S14:采用自动采集模块采集图像,所述自动采集模块通过软件、或者硬件、或者硬件软件结合方式实现其功能。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,该步骤S14通过控制一维电动位移台与透射电镜系统成像装置对时间分辨暗场图像进行自动采集与保存,进行自动采集与保存的方法包括:

子步骤S141a:根据用户设置参数设定超快透射电镜系统;

子步骤S141b:自动采集模块控制一维电动位移台移动至指定位置;调节泵浦激光光程,控制泵浦激光脉冲到达样品与探测电子脉冲到达样品的间隔时间;

子步骤S141c:自动采集模块根据参数采集图像,并为图像分配ID,将图像保存至本地文件中;

子步骤S141d:判断是否采集参考图像,是则执行子步骤S141e,否则执行子步骤S141g;

子步骤S141e:控制一维电动位移台从当前位置P移动至负时间位置,上述当前位置P作为参考的原位置,采集参考图像并保存;

子步骤S141f:控制一维电动位移台返回原位置P,重新采集图像并保存;

子步骤S141g:系统判断是否完成采集过程,是则结束采集过程,否则控制一维电动位移台至下一位置采集图像;

重复进行子步骤S141b至子步骤S141g,最终完成全部图像的采集过程。

8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,该步骤S14通过控制泵浦激光光路中机械快门开关控制泵浦激光,采集参考图像与激发图像;包括:

子步骤S142a:根据用户设置参数控制透射电镜系统成像系统;

子步骤S142b:自动采集模块控制机械快门关闭,样品处于未激发状态;

子步骤S142c:自动采集模块控制一维位移台移动到指定位置;

子步骤S142d:自动采集模块根据参数采集参考图像,为图像分配ID并将图像保存至本地文件夹内;

子步骤S142e:自动采集模块控制机械快门打开,泵浦激光引入透射电镜系统样品区域,样品受激光激发产生瞬时变化;

步骤S142f:自动采集模块根据参数采集样品激发图像,为图像分配ID并保存至本地另一文件夹;

子步骤S142g:系统判断是否完成采集过程,是则结束采集过程,否则控制一维电动位移台至下一位置采集图像;

重复进行子步骤S142b~子步骤S142g,在不同间隔时间下采集样品被泵浦激光脉冲激发时样品状态,和未激发时样品状态作为参考信号,完成全部图像的采集过程。

9. 根据权利要求6至8中任一项所述的方法,其特征在于,所述步骤S14还包括:

对采集的图像进行批处理;

其中,所述对采集的图像进行批处理,包括:图像平均化作为参考图像、图像偏移校准、图像强度分析及结果输出中的一个或多个;

其中图像强度分析包括:单像素强度分析、区域强度分析、线强度分析中的一个或多个

个；

其中结果输出包括：图像噪声处理输出、强度曲线输出、位置校准输出、图像互相关值输出、图像漂移量输出、傅里叶分析输出及视频输出中的一个或多个。

10. 一种如权利要求1至9中任一项所述的方法所获取的时间分辨暗场像在分析纳米颗粒受激光激发后的衬度变化细节，以及超快时间尺度内表征不同材料晶格取向的点阵结构弛豫和共振动力学过程的应用。

基于超快透射电镜系统获取时间分辨暗场像的方法及应用

技术领域

[0001] 本公开属于电子显微学的暗场表征以及超快电子显微镜技术领域,涉及一种基于超快透射电镜系统获取时间分辨暗场像的方法及应用,特别是一种基于超快透射电镜系统获取高衬度超快时间分辨暗场像的方法及应用。

背景技术

[0002] 透射电子显微镜是重要的材料表征工具,透射电镜技术经过快速发展,目前空间分辨率已经达到亚埃量级,已经极大满足了实验需求,通过透射电镜表征材料的变化过程成为目前重要发展趋势,例如原位透射电镜以及4D超快透射电镜等。

[0003] 超快透射电镜是与超快光学手段相结合,具备了透射电镜高空间分辨与超快光学高时间分辨的优点,并且突破了电荷耦合器件 (CCD) 相机采集速度的限制,实现了飞秒至微秒范围内材料结构动力学变化过程,从而揭示物理或化学过程中原子尺度的变化。超快透射电镜至今已发展了多种表征技术,可根据图像或者衍射信息,或者结合电子能量损失谱 (EELS) 来分析材料的等离子体效应。

[0004] 目前基于超快透射电镜数据采集以明场像和衍射斑点为主,研究材料受脉冲激光激发后内部的动力学变化过程,2018年,有的研究基于超快透射电镜明场像,通过金颗粒衬度的变化,研究了等离子金纳米颗粒内部以及颗粒之间受泵浦产生的晶格振动过程,但是由于明场像下主要是透射电子,晶格变化导致明场像衬度变化的信号,相对于透射电子信号只占一小部分,因此存在衬度变化不明显的问题,同时超快透射电镜中成像电子数量低于常规透射电镜,因此得到的结果信噪比较差,最终得到图像并不能明显揭示激光激发后样品的晶格变化过程,光电子模式下以较大电子束斑和最小尺寸物镜光阑拍摄得到的明场像图谱如图1所示。

[0005] 在暗场像中,采用衍射电子进行成像,与明场像相比较衬度相反,样品区域成为亮区,衬底区域成为暗区,背景信号减弱,样品信号强度的变化更加明显,信噪比相对于明场像得到了极大地提高,相对于超快系统明场像,可以更直观表示出样品在超快过程中变化。

[0006] 在常规透射电镜中,拍摄暗场像往往要求电子束以近似平行状态照射于样品上,汇聚角比较小,从而可以利用最小尺寸的物镜光阑拍摄暗场像,保证衍射电子透过,并阻挡绝大部分(非弹性)散射电子,但是这些方式并不能直接应用于超快透射电镜中。由于超快透射电镜中,电子以脉冲形式被激光脉冲激发,产生电子数量远少于常规电镜,因此得到暗场像衬度非常差,光电子模式下以较大电子束斑和最小尺寸物镜光阑拍摄得到的暗场像图谱如图2所示。

[0007] 目前基于超快透射电镜的暗场像模式工作基于观测样品的机械运动为主,而且基于暗场像的工作应用范围较小,对于样品的选择存在较大的限制,无法应用小尺寸样品,例如纳米颗粒等样品的表征。此外,现有的极少数的研究中采用暗场像表征大尺寸样品得到的图像衬度较差,得到的暗场像未详细分析时间分辨暗场图像本身的强度变化过程,不能明显反应出衬度的变化过程,无法应用于精确的动力学分析。因此尚需一种能够直观并且

具备高信噪比的方式来分析样品在超快时间尺度内的动力学变化过程。

发明内容

[0008] (一) 要解决的技术问题

[0009] 本公开提供了一种基于超快透射电镜系统获取时间分辨暗场像的方法及应用, 以至少部分解决以上所提出的技术问题。

[0010] (二) 技术方案

[0011] 根据本公开的一个方面, 提供了一种基于超快透射电镜系统获取时间分辨暗场像的方法, 包括: 步骤S12: 在热电子模式下, 调节得到样品的近似双束衍射以及通过采用一物镜光阑套住衍射斑得到暗场像; 步骤S13: 在光电子模式下, 以较大汇聚角汇聚电子束斑, 在衍射模式下获得样品的汇聚束衍射; 暗场模式下基于热电子模式的入射电子束倾转角度, 采用该物镜光阑选择衍射斑点, 得到样品在光电子模式下的时间分辨暗场像, 其中该较大汇聚角使得光电子模式下的衍射斑面积大于热电子模式的衍射斑面积。

[0012] 其中, 物镜光阑为大尺寸物镜光阑, 该大尺寸物镜光阑的光阑孔径介于10微米至100微米之间; 优选介于20微米至40微米之间。

[0013] 其中, 在步骤S12之前还包括: 步骤S11: 在超快透射电镜系统中, 调节泵浦激光聚焦位置使其聚焦于样品位置, 探测激光聚焦于灯丝产生探测电子脉冲。

[0014] 在一些实施例中, 步骤S11包括: 在泵浦激光进入透射电镜系统样品室之前, 添加可见光反射镜将泵浦激光反射至光束分析仪上, 调节光束分析仪位置找到泵浦激光聚焦位置与聚焦光斑大小, 获得聚焦点与聚焦透镜实际距离及聚焦斑点大小; 根据聚焦位置, 通过三维位移台调节泵浦光路中聚焦透镜位置; 在超快透射电镜中放入碳膜, 采用最小能量泵浦光激发碳膜位置, 实现泵浦激光激发位置与光生探测电子位置重合; 以及精细调节聚焦透镜位置, 找到最佳聚焦位置。

[0015] 在一些实施例中, 步骤S13之后还包括: 步骤S14: 采用自动采集模块采集图像, 所述自动采集模块通过软件、或者硬件、或者硬件软件结合方式实现其功能。步骤S14可通过控制一维电动位移台与透射电镜系统成像装置对时间分辨暗场图像进行自动采集与保存; 或者通过控制泵浦激光光路中机械快门开关控制泵浦激光, 采集参考图像与激发图像。

[0016] 在一些实施例中, 步骤S14之后还包括: 对采集的图像进行批处理。

[0017] 在一些实施例中, 对采集的图像进行批处理, 包括: 图像平均化作为参考图像、图像偏移校准、图像强度分析及结果输出等中的一个或多个; 其中图像强度分析包括: 单像素强度分析、区域强度分析、线强度分析中的一个或多个; 其中结果输出包括: 图像噪声处理输出、强度曲线输出、位置校准输出、图像互相关值输出、图像漂移量输出、傅里叶分析输出及视频输出中的一个或多个。

[0018] 根据本公开的另一个方面, 还提供了一种采用本公开所述的方法所获取的时间分辨暗场像在分析纳米颗粒受激光激发后的衬度变化细节, 以及超快时间尺度内表征不同材料晶格取向的点阵结构弛豫和共振动力学过程的应用。

[0019] (三) 有益效果

[0020] 从上述技术方案可以看出, 本公开提供的基于超快透射电镜系统获取时间分辨暗场像的方法及应用, 具有以下有益效果:

[0021] 1、通过采用高汇聚角入射束成像,采用大尺寸物镜光阑,以衍射电子作为信号进行成像,获得超快尺度下的时间分辨暗场像,相对于超快透射电镜明场像,具有相反衬度暗场像减少了背底信号,由于高汇聚角和大尺寸物镜光阑的结合使用,并通过双束衍射、暗场像的优化调节,从而提高采集信号的信噪比,相对于衍射模式信号可以更加直接地观察样品内部不同区域的变化过程,具有高空间分辨率,拓展了超快电镜暗场方式表征样品的范围,可以分析颗粒受激光激发后的衬度变化细节。本公开得到的时间分辨暗场像衬度更高,晶格变化更加明显,可以观测样品在超快时间尺度内的动力学变化过程,例如皮秒,纳秒,或微秒等,同时本公开中包含电子与声子相互作用信息和晶格方向倾转信息,也包含了热散射电子,可用于热散射电子信号分析。

[0022] 2、本公开的图像采集过程采用自动采集,可选择不同的参考模式,并保证采集过程降低外界干扰,并提高采集效率。

[0023] 3、本公开还提出了对应的数据处理和分析程序,可批量分析采集的数据图像,对样品位置进行漂移校正,对图像进行除噪声和滤波处理,输出单像素强度分析,区域像素强度分析,线强度分析,输出视频等。

附图说明

[0024] 图1为已有技术中光电子模式下以较大电子束斑和最小尺寸物镜光阑拍摄得到的明场像图谱。

[0025] 图2为已有技术中光电子模式下以较大电子束斑和最小尺寸物镜光阑拍摄得到的暗场像图谱。

[0026] 图3为根据本公开一实施例所示的超快透射电镜系统的结构示意图。

[0027] 图4为基于本公开的方法采用高汇聚角和大尺寸物镜光阑拍摄得到的暗场像图谱。

[0028] 图5为根据本公开一实施例所示的基于超快透射电镜系统获取时间分辨暗场像的方法流程图。

[0029] 图6A-图6C为根据本公开一实施例所示的根据碳膜烧蚀区域确定焦点位置的示意图。

[0030] 图7A-图7D为根据本公开一实施例所示的在热电子模式下,调节得到样品的近似双束衍射以及暗场像的示意图。

[0031] 图8A-图8D为根据本公开一实施例所示的在光电子模式下,调节样品的时间分辨暗场像的示意图。

[0032] 图9为根据本公开一实施例所示的采集负时间参考图像的自动采集模块进行图像采集与保存的流程图。

[0033] 图10为根据本公开一实施例所示的控制机械快门的自动图像采集模块进行图像采集与保存的流程图。

[0034] 图11为根据本公开一实施例所示的采集样品暗场像变化过程。

[0035] 图12为根据本公开一实施例所示的时间分辨暗场像的标准差分析结果。

[0036] 图13为根据本公开一实施例所示的时间分辨暗场像某区域强度变化曲线。

[0037] 【符号说明】

- [0038] 01-激光器； 02-一维电动位移台；
[0039] 03-机械快门； 04-灯丝；
[0040] 05-样品； 06-超快透射电镜/电镜腔体；
[0041] 07-成像装置。

具体实施方式

[0042] 为使本公开的目的、技术方案和优点更加清楚明白，以下结合具体实施例，并参照附图，对本公开进一步详细说明。“介于之间”包含端点值。

[0043] 在常规透射电镜中，样品处于稳定状态，温度保持稳定，暗场像主要研究样品内部的不均匀性，提供了样品结构的静态表征，例如内部缺陷的位置，晶粒的大小或者不同区域富集粒子的区别等，因此在常规电镜中观察的往往是非均一的样品。而基于本公开获取的时间分辨暗场像，具有高衬度、高信噪比以及高空间分辨率，成为研究特定区域内部结构变化的动态信号的一种手段，例如研究声子在样品内部的作用，声子传播过程，声子导致晶格方向发生倾转的过程等，对于样品是否均一无要求。因此本公开中时间分辨暗场像代表了与常规电镜暗场像不同的意义与过程。

[0044] 本公开中，术语“接近”“近似”的含义表示由于仪器本身的限制或者实验操作的限制导致的可容许误差范围内的等同。

[0045] 第一实施例

[0046] 在本公开的第一个示例性实施例中，提供了一种基于超快透射电镜系统获取时间分辨暗场像的方法。

[0047] 先对该方法适用的超快透射电镜系统进行介绍。

[0048] 图3为根据本公开一实施例所示的超快透射电镜系统的结构示意图。

[0049] 参照图3所示，本公开的超快透射电镜系统，包括：激光系统，用于产生超短脉冲激光，经分束镜后分为探测激光和泵浦激光两部分；透射电镜系统（下面也称为电镜系统），包括电镜腔体06、灯丝04、电镜成像装置07；以及设置于激光系统和透射电镜系统之间光路的一维电动位移台02、三维位移台和机械快门03；该透射电镜系统可工作于热电子模式，通过加热电镜腔体中的灯丝产生电子束流，电可将探测激光引入电子枪，产生光生脉冲电子，并将光生脉冲电子加速穿过样品区域最终成像于电镜成像装置；还可将泵浦激光引入至电镜样品区域激发样品产生瞬态晶格形貌变化；其中，三维位移台，调节聚焦透镜位置使入射探测激光和泵浦激光分别聚焦至灯丝区域和样品区域；一维电动位移台，控制泵浦激光光程；机械快门，控制泵浦激光的开关。

[0050] 本实施例中，参照图3所示，超快透射电镜系统包括：激光器01、一维电动位移台02、机械快门03、超快透射电镜06、以及三维位移台，其中，超快透射电镜06包含一灯丝04以及成像装置07，其中灯丝04用于产生探测电子脉冲，并在探测电子脉冲加速后的区域放置有样品05，激光器01发出的激光经过倍频后经过分光镜分为两束，一束激光作为探测光源，称之为探测激光，再次经过倍频转换后最终聚焦于超快透射电镜06中灯丝04处，产生探测电子脉冲，探测电子脉冲经过超快透射电镜06腔体进行加速，穿透样品05；另一束激光作为激发光源，称之为泵浦激光，经过机械快门03，最终聚焦于超快透射电镜06中样品05处。灯丝04、样品05和成像装置07位于同一直线上，经由灯丝发出的探测电子脉冲穿透样品

05之后在超快透射电镜06的成像装置07上成像。

[0051] 本实施例中,超快透射电镜06可通过加热灯丝04产生热电子束流,也可以通过引入激光照射灯丝04区域,激发产生探测电子。

[0052] 本实施例中,三维位移台用于调整超快透射电镜系统样品室入口处聚焦透镜位置,调整泵浦激光聚焦于样品05的位置与聚焦面积大小。

[0053] 图4为基于本公开的方法采用高汇聚角和大尺寸物镜光阑拍摄得到的暗场像图谱。图5为根据本公开一实施例所示的基于超快透射电镜系统获取时间分辨暗场像的方法流程图。

[0054] 参照图4所示,由该方法获得的时间分辨暗场像,可表征小尺寸纳米颗粒,拓展了时间分辨暗场像的应用范围。

[0055] 下面结合本公开的超快透射电镜系统介绍基于超快透射电镜系统获取时间分辨暗场像的方法,参照图3和图5所示,该方法包括:

[0056] 步骤S11:在超快透射电镜系统中,调节泵浦激光聚焦位置使其聚焦于样品位置,探测激光聚焦于灯丝产生探测电子脉冲;

[0057] 本实施例中,基于该超快透射电镜系统的结构提出了一种优选的泵浦激光聚焦位置调节方法。

[0058] 聚焦激光的调节方法包括:

[0059] 步骤一,在泵浦激光进入透射电镜系统样品室之前,添加可见光反射镜将泵浦激光反射至光束分析仪上,调节光束分析仪位置可找到泵浦激光聚焦位置与聚焦光斑大小,获得聚焦点与聚焦透镜实际距离及聚焦斑点大小;

[0060] 步骤二,根据聚焦位置,通过三维位移台02调节泵浦光路中聚焦透镜位置;

[0061] 步骤三,在超快透射电镜06中放入碳膜(例如为50目碳膜),采用最小能量泵浦激光激发碳膜位置,实现泵浦激光激发位置与光生探测电子位置重合;

[0062] 步骤四,前后精细调节聚焦透镜位置,找到最佳聚焦位置。

[0063] 图6A-图6C为根据本公开一实施例所示的根据碳膜烧蚀区域确定焦点位置的示意图。

[0064] 当碳膜位置位于聚焦透镜焦点前时,烧蚀区域如图6A所示,当碳膜位置位于聚焦透镜焦点后时,烧蚀区域如图6B所示,当碳膜位置位于聚焦透镜焦点处时,烧蚀区域如图6C所示,呈近似完美圆形。

[0065] 具体的,基于以下操作步骤精确调节超快透射电镜外部光路使泵浦激光与探测激光聚焦于超快透射电镜中准确位置,即,将泵浦激光和探测激光均聚焦于样品上,并能实现聚焦面积的控制。步骤一,电镜系统中放入50目碳膜作为样品,在热电子模式下找到小颗粒为参照物,在合适倍数下调节颗粒至在电镜成像装置07上显现;步骤二,调节超快透射电镜系统放大倍数至50倍下,得到颗粒在此放大倍数下的位置;步骤三,采用小功率泵浦激光在碳膜上可以烧蚀出低衬度区域,调节泵浦激光在碳膜上聚焦区域使小颗粒位于低衬度区域中心,完成泵浦激光聚焦位置与探测电子探测区域重合;步骤四,调节三维位移台使聚焦透镜前后位移改变聚焦位置,根据最终烧蚀区域形状得到最优的聚焦透镜位置。

[0066] 在一些实施例中,选择化学合成金三角纳米棱柱作为样品,选择石墨烯铜网作为衬底,基于本公开的方法可用于表征金纳米片的晶格动力学。

[0067] 步骤S12:在热电子模式下,调节得到样品的近似双束衍射以及暗场像;

[0068] 图7A-图7D为根据本公开一实施例所示的在热电子模式下,调节得到样品的近似双束衍射以及暗场像的示意图,其中,图7A为样品在热电子下的明场像图谱;图7B为样品在热电子下调节得到的近似双束衍射图谱;图7C为选择物镜光阑套住衍射斑后的图谱;图7D为热电子模式下得到最终暗场像。

[0069] 结合附图图7A-图7D所示,本实施例中,调整电镜样品取向(带轴)得到热电子模式下暗场像的方法如包括如下子步骤:

[0070] 子步骤S12a:在热电子模式下选择合适的样品区域;

[0071] 本实施例中,超快透射电镜06中灯丝04被加热至热电子束流状态,在热电子模式下选择合适样品区域,例如图7A所示,寻找到合适颗粒样品,将泵浦激光引入透射电镜系统样品05区域。

[0072] 子步骤S12b:采用选区光阑套住样品,进入衍射模式,调节衍射斑点至屏幕中央,调节样品倾转角使其在电镜系统下衍射花样近似双束衍射,保证衍射束与透射束之间基本没有相互作用;

[0073] 本实施例中,采用选区光阑套住样品,进入衍射模式,调节衍射斑点至屏幕中央,调节样品倾转角,使样品在衍射模式下衍射接近双束衍射模式,如图7B所示,图中示意了样品为化学合成金三角纳米棱柱对应得到的衍射斑图案,标定后圈出来的衍射斑点对应Au(220)晶面。

[0074] 特别强调的是,本公开中,需要衍射模式为双束衍射模式,这与常规电镜暗场像的操作存在差异。在常规电镜暗场像中,得到样品衍射斑点即可,不必要一定采用双束衍射模式。

[0075] 子步骤S12c:进入暗场模式,调节入射电子束入射角使对应衍射斑位于原透射斑位置,系统会记录当前入射电子束倾转角度;

[0076] 该子步骤S12c中,记录下的当前入射电子束倾转角度在后面的步骤S13中会用到。

[0077] 子步骤S12d:选择物镜光阑套住衍射斑,退出衍射模式得到暗场像;

[0078] 本公开中,采用大尺寸物镜光阑,选用的物镜光阑的光阑孔径的最小尺寸都大于或等于现有技术中采用的物镜光阑尺寸,光阑孔径介于10微米至100微米之间,例如在一实例中,可使用物理尺寸为20 μm 的物镜光阑,对应收集半角约为7.6mrad,如图7C所示。优选的,物镜光阑直径(光阑孔径)大于等于20 μm 且小于等于40 μm ,例如在一具体实例中,2#物镜光阑孔径为20 μm ,3#物镜光阑孔径为40 μm 。

[0079] 常规电镜中,由于电子束流强度较高,光斑均匀散开,保证光近似平行照射于样品,在采用物镜光阑选择衍射斑时,采用最小尺寸物镜光阑选择衍射斑,保证最少的热散射电子透过。在本公开的一些示例中,电子脉冲从灯丝到样品位置由于空间电荷效应产生横向展宽,相干性减弱,所形成衍射斑点的边缘相对于热电子模式会产生模糊,同时光电子模式下由于电子数目较少,入射电子束以近似汇聚束照射样品,入射电子束汇聚角越大,在倒易空间中得到衍射斑面积越大,从而光生电子模式得到的衍射斑面积大于常规电镜,基于以上因素,物镜光阑尺寸需足够大以保证大部分衍射信号电子透过,从而保证得到时间分辨暗场像图像具有足够的信号强度。在倒易空间中,大尺寸物镜光阑会包含更多角度散射电子,因此基于暗场像中非晶区域,可以探测热散射电子信号的变化,因此暗场图像中既可

以研究晶体样品区域的衍射衬度变化,同时可以研究非晶区域的散射变化,相对于传统电镜暗场像包含了更多样品变化信息。

[0080] 子步骤S12e:根据暗场像微调样品倾转角,从而使感兴趣区域为亮区。

[0081] 交替执行上述子步骤S12b~S12e,直至得到暗场像的目标区域为明亮状态,同时衍射斑为双束衍射模式,为理想的暗场像,结果参照图7D所示。

[0082] 在从热电子模式到光电子模式转换的过程中,可以采用如下方法进行模式切换:

[0083] 减小透射电镜系统灯丝04加热电流至无热电子发射状态,基于透射电镜系统成像装置07应无法检测出电子;

[0084] 将探测激光引入透射电镜系统灯丝04区域,使之聚焦于灯丝表面中心处,采用光电子脉冲成像,找到样品区域,重新调节透射电镜系统至样品在光电子脉冲下得到无明显像差的明场像。

[0085] 步骤S13:在光电子模式下,以较大汇聚角汇聚电子束斑,在衍射模式下获得样品的汇聚束衍射;暗场模式下基于热电子模式的入射电子束倾转角度,采用该物镜光阑选择衍射斑点,得到样品在光电子模式下的时间分辨暗场像,其中该较大汇聚角使得光电子模式下的衍射斑面积大于热电子模式的衍射斑面积;

[0086] 衍射斑这里的物镜光阑与步骤S12中为同样尺寸的物镜光阑,均为大尺寸物镜光阑。

[0087] 在本公开的一些示例中,光生电子数量相对常规电镜较少,为提高亮度,光生电子束以近似汇聚束模式汇聚于样品上,得到样品近似汇聚束衍射,选择物镜光阑套住衍射斑,物镜光阑尺寸越大,所透过的热散射电子数量更多,暗场像中会包含更多角度的热散射电子,根据物镜光阑尺寸不同,对应所形成的暗场像中包含不同角度的热散射电子,因此基于本公开的时间分辨暗场像可用于不同角度热散射电子研究。

[0088] 因此,本次操作中,由于电子从电子枪到样品过程的电子库伦排斥作用,导致电子束扩展从而得到衍射斑发生横向扩展,同时光电子模式下相对热发射模式电子数量较少,为了产生足够的信号强度,需要将入射电子以大汇聚角汇聚于金颗粒上,得到衍射斑面积大于热电子模式。基于以上因素,在表征例如金纳米颗粒等纳米颗粒材料时,需要采用大尺寸物镜光阑,保证大部分衍射电子透过物镜光阑,最终得到时间分辨暗场像有足够信号强度。

[0089] 图8A-图8D为根据本公开一实施例所示的在光电子模式下,调节样品的时间分辨暗场像的示意图,其中,图8A为光电子模式下汇聚入射束得到的明场像图谱;图8B为光电子模式下得到的近似汇聚束衍射图谱;图8C为物镜光阑套住光电子模式下的近似汇聚束衍射斑;图8D为光电子模式下得到的暗场像图谱。

[0090] 在一些示例中,得到光生电子模式下时间分辨暗场像的方法包括如下子步骤:

[0091] 子步骤S13a:在光电子模式下,汇聚光生探测电子脉冲于样品,接近汇聚束模式,汇聚入射束得到的明场像图谱参照图8A所示;

[0092] 子步骤S13b:进入衍射模式,得到样品区域在光生探测电子脉冲下的近似汇聚束衍射;

[0093] 光电子模式下得到的近似汇聚束衍射图谱如图8B所示,汇聚角可以根据衍射斑计算,例如本实施例中,根据衍射斑计算得到的汇聚角约为9.9mrad。

[0094] 子步骤S13c:进入暗场模式,根据热电子模式记录的入射电子束倾转角度,调节电子束倾转相同角度,对应衍射斑移至原透射斑位置,调节光斑位置使衍射斑亮度最高;

[0095] 子步骤S13d:选择大尺寸物镜光阑套住中心衍射斑,物镜光阑尺寸应足够大,保证大部分衍射电子透过物镜光阑,阻挡住透射束电子,退出衍射模式,得到暗场像;

[0096] 该子步骤S13d中,物镜光阑套住光电子模式下的近似汇聚束衍射斑图谱参照图8C所示,物镜光阑尺寸足够大,能够保证大部分衍射电子透过物镜光阑,阻挡住透射束电子。

[0097] 子步骤S13e:调节电子束位置,调节电子束斑尺寸,得到最佳暗场像;

[0098] 最终在光电子模式下得到的暗场像图谱参照图8D所示。

[0099] 步骤S14:采用自动采集模块采集图像;

[0100] 图9为根据本公开一实施例所示的采集负时间参考图像的自动采集模块进行图像采集与保存的流程图。下面参照图9介绍图像采集过程。

[0101] 在一些实施例中,自动采集模块可控制一维电动位移台02与透射电镜系统成像装置07,对时间分辨暗场图像进行自动采集与保存。如图9所示,采用电镜系统成像装置控制软件Gatan Digital Micrograph软件编写脚本,控制一维位移台移动与成像装置采集图像,图像自动采集流程如下:

[0102] 子步骤S141a:根据用户设置参数控制超快透射电镜系统,用户设置的自动采集程序参数,包括以下一个或多个参数:一维电动位移台起始位置、最终位置和步进距离等,透射电镜系统成像装置曝光时间,以及采集图像像素值等。

[0103] 子步骤S141b:自动采集模块控制一维电动位移台移动至指定位置,调节泵浦激光光程,控制泵浦激光脉冲到达样品与探测电子脉冲到达样品05的间隔时间;

[0104] 子步骤S141c:自动采集模块根据参数采集图像,并为图像分配ID,将图像保存至本地文件中;

[0105] 子步骤S141d:判断是否采集参考图像,是则执行子步骤S141e,否则执行子步骤S141g;

[0106] 子步骤S141e:控制一维电动位移台从当前位置P(作为参考的原位置)移动至负时间位置b,采集参考图像并保存;

[0107] 子步骤S141f:控制一维电动位移台返回原位置P,重新采集图像并保存;

[0108] 子步骤S141g:系统判断是否完成采集过程,是则结束采集过程,否则控制一维电动位移台至下一位置采集图像;

[0109] 重复进行子步骤S141b至子步骤S141g,最终完成全部暗场像图像的采集过程。

[0110] 图10为根据本公开一实施例所示的控制机械快门的自动图像采集模块进行图像采集与保存的流程图。

[0111] 在另一些实施例中,在每个一维位移台位置,自动采集模块可以控制泵浦激光光路中机械快门开关控制泵浦激光,采集参考图像与激发图像。

[0112] 参照图10所示,在每个一维位移台位置,自动采集模块可以控制泵浦激光光路中机械快门开关控制泵浦激光,采集参考图像与激发图像的过程如下:

[0113] 子步骤S142a:根据用户设置参数控制透射电镜系统成像系统,用户设置自动采集模块参数,与上述子步骤S141a的自动采集模块设置相同。

[0114] 子步骤S142b:自动采集模块控制机械快门关闭,泵浦激光不会引入透射电镜系统

样品区域,样品处于未激发状态;

[0115] 子步骤S142c:自动采集模块控制一维位移台移动到指定位置;

[0116] 子步骤S142d:,自动采集模块根据参数采集参考图像,为图像分配ID并将图像保存至本地文件夹内;

[0117] 子步骤S142e:自动采集模块控制机械快门打开,泵浦激光引入透射电镜系统样品区域,样品受激光激发产生瞬时变化;

[0118] 步骤S142f:自动采集模块根据参数采集样品激发图像,为图像分配ID并保存至本地另一文件夹;

[0119] 子步骤S142g:系统判断是否完成采集过程,是则结束采集过程,否则控制一维电动位移台至下一位置采集图像。

[0120] 重复进行子步骤S142b~子步骤S142g,在不同间隔时间下采集样品被泵浦激光脉冲激发时样品状态,和未激发时样品状态作为参考信号,完成全部图像采集过程。

[0121] 上述自动采集模块描述为通过软件实现,但本公开不限于此。在另一些实施例中,可以通过不同软件,或者硬件,或者硬件软件结合方式实现相同功能。

[0122] 第二实施例

[0123] 在本公开的第二个示例性实施例中,提供了一种对时间分辨暗场像进行处理和分析的方法。

[0124] 例如,对于获得的暗场像图像还可以进行批处理。在一些示例中,对每张图像进行批处理,包括:图像排序、除去噪点、图像平均化作为参考图像、图像偏移校准、图像强度分析及结果输出等中的一个或多个。图像强度分析,包括单像素强度分析、区域强度分析、线强度分析中的一个或多个,结果输出包括:图像噪声处理输出、强度曲线输出、位置校准输出、图像互相关值输出、图像漂移量输出、傅里叶分析输出及视频输出中的一个或多个。

[0125] 图11为根据本公开一实施例所示的采集样品暗场像变化过程。

[0126] 利用一设定程序可将样品变化通过视频方式直观展示,得到结果如图11所示,分别显示了在零时刻、170皮秒(ps)、230ps和370ps对应的暗场像输出。视频输出包括以下几种:

[0127] 参考图像A除噪声后作为参考图像B,原始图像除噪声后与参考图像B位置校准,输出视频;

[0128] 参考图像A除噪声并经中值滤波处理后作为参考图像C,原始图像除噪声与参考图像C位置校准,经中值滤波处理,输出视频;

[0129] 参考图像A除噪声后作为参考图像B,原始图像除噪声后与参考图像B位置校准,图像位置校准后与参考图像B差值处理,输出视频;

[0130] 参考图像A除噪声并经中值滤波处理后作为参考图像C,原始图像除噪声后与参考图像C位置校准,图像位置校准后经中值滤波处理,与参考图像C差值处理,输出视频。

[0131] 图像强度输出可选择图像中一个或多个像素点,比较不同延时下像素点值变化,并对像素点值变化曲线做傅里叶变换,得到强度变化频率分布。或者选择图像某位置周围一定区域内像素和输出曲线,或者对图像进行旋转,对图像某一位置进行多像素叠加线强度输出,在图像中标记出线强度分析区域位置,输出线强度的二维结果和三维结果。互相关值输出包括图像去除噪声后与参考图像B最大互相关值变化曲线,图像去除噪声后经滤波

处理后,与参考图像B最大互相关值变化曲线。

[0132] 互相关值计算公式如下:

$$[0133] \quad \gamma(t'; t) = \frac{\sum_{x,y} C_{x,y}(t) C_{x,y}(t')}{\sqrt{\sum_{x,y} C_{x,y}(t)^2 \sum_{x,y} C_{x,y}(t')^2}} \quad (1)$$

[0134] 其中对比度 $C_{x,y}(t)$ 定义为:

$$[0135] \quad C_{x,y}(t) = [I_{x,y}(t) - \bar{I}(t)] / \bar{I}(t) \quad (2)$$

[0136] 其中时间 t 代表一维位移台在指定位置时的激光脉冲延时 t , t' 代表选择的参考图像的时间, $I_{x,y}(t)$ 为图像中 (x, y) 位置在延时时间为 t 的像素强度,而 $\bar{I}(t)$ 为延时时间 t 时图像的平均像素强度。

[0137] 图12为根据本公开一实施例所示的时间分辨暗场像的标准差分析结果。

[0138] 基于本公开的分析程序输出视频,对所有图片进行量化分析。标准差分析可得到数据离散度变化,对于得到的系列图像进行分析得到颗粒区域中像素强度变化最显著的区域,对图像每个像素强度进行标准差分析,结果如图12所示。图中亮弱代表了强度变化的剧烈程度,基于此,选择其中一角区域,观察强度变化过程。图13为根据本公开一实施例所示的时间分辨暗场像某区域强度变化曲线,如图13所示,横坐标为泵浦激光脉冲相对于探测电子脉冲的延迟时间,纵坐标为暗场像所选区域的强度平均值,可观察到明显的强度振荡过程,这是由于泵浦激光激发样品内晶格振荡,包含金颗粒与石墨烯基底之间的声子耦合作用,产生了频率为G赫兹的高频振荡,晶格方向发生变化,造成暗场强度变化。

[0139] 第三实施例

[0140] 在本公开的第三个示例性实施例中,提供了一种上述基于超快透射电镜系统获取时间分辨暗场像的方法的应用。

[0141] 在一些实施例中,该方法可应用于晶格动力学中。

[0142] 本公开的方法主要反应单一的衍射衬度,纳米颗粒(例如金颗粒)受泵浦激光激发,样品内电子在飞秒量级内获得能量后,内部电子与声子相互作用,导致晶格温度升高,根据Debye-Waller效应,暗场像中强度发生变化,因此样品衍射发生变化。同时温度升高导致样品晶格发生膨胀倾转等变化,同样导致样品衍射发生变化,从而暗场像中强度发生变化。因此本公开时间分辨暗场像在超快过程中的衍衬(衍射衬度)含有两种影响,可用于两种不同过程的研究。本公开且具有非常好的衬度与空间分辨率,可以直接观察到金纳米颗粒内部的不同变化过程,因此本公开得到时间分辨暗场像衬度更加明显,并且空间分辨率较高,可观察实空间内纳米尺度样品内晶格振动及声子相互作用的动力学过程。

[0143] 在一些实施例中,相对于超快透射电镜明场模式,本公开可选择样品不同衍射斑成像,从而得到不同晶面变化信息,如图7B所示为Au纳米颗粒样品的衍射花样,包含Au颗粒以及基底石墨烯的衍射斑,选择Au纳米颗粒{220}晶面作为衍射斑成像,也可选择其余衍射斑进行成像,例如{200} {400}。

[0144] 在一些示例中,衬底会对超快过程有所影响,基于衬底的不同,超快作用表现不同,本公开可研究超快作用过程中基底散射信号同时本公开包括声子相互作用,可间接反映超快中样品与衬底相互作用,因此本公开可研究不同衬底影响。

[0145] 在倒易空间中,大尺寸物镜光阑会包含更多角度的散射电子,因此本公开既包含晶体样品的衍射衬度信号,也包含非晶区域的热散射信号,因此也可用于研究衬底对超快过程的作用。

[0146] 在一些实施例中,光生电子以近似汇聚束模式汇聚于样品上,得到样品近似汇聚束衍射,选择物镜光阑套住衍射斑,物镜光阑尺寸越大,暗场像中会包含更大角度的散射电子,根据物镜光阑尺寸不同,所成暗场像中包含不同角度的热散射电子,可选择不同范围的热散射电子进行成像,例如可使用20微米至40微米范围内物镜光阑尺寸。

[0147] 在一些实施例中,本公开可清晰显示出样品内的缺陷存在,并且对于声子作用过程比较明显,可以研究缺陷对于电子与声子相互作用的影响,例如点缺陷,位错等,或不同晶粒之间的相互作用,或者不同物相的影响,本公开可直接表征出材料内部非均匀区域的变化过程。

[0148] 在一些示例中,本公开可用于研究金属纳米颗粒内部不同区域的变化过程,本公开可以直接观测特定区域变化过程,具有高空间分辨率。在一些实施例中,本公开也可研究不同组成元素,不同结构,不同形貌的材料内部变化过程,材料形貌可以是一维材料,例如纳米线,纳米棒,纳米带等,或二维材料纳米薄膜等,适用于多种材料研究,例如金属单质及合金,例如金,银,铜等及其合金,过渡金属化合物,氧化锌,氧化钼,硫化钼,硒化钨等。本公开并不限于上述物质。

[0149] 常规透射电镜系统要求电子以近似平行束照射样品,采用最小尺寸物镜光阑,减少暗场像中散射电子,由于超快模式中光生电子以脉冲形式照射样品,电子数量远少于常规电镜,此方式难以直接运用于超快透射电镜中,得到的暗场像衬度较差,并且对样品尺寸要求较高。

[0150] 本公开提出的基于超快透射电镜系统获取时间分辨暗场像的方法及应用,通过采用高汇聚角入射束成像,采用大尺寸物镜光阑(例如20微米至40微米),以衍射电子作为信号进行成像,相对于超快透射电镜明场像,,具有相反衬度暗场像减少了背底信号,从而提高采集信号的信噪比,相对于衍射模式信号可以更加直接地观察样品内部不同区域的变化过程,具有高空间分辨率,拓展了超快电镜暗场方式表征样品的范围,可以分析颗粒受激光激发后的衬度变化细节。本公开得到的时间分辨暗场像衬度更高,晶格变化更加明显,可以观测样品在超快时间尺度内的动力学变化过程,例如皮秒、纳秒、或微秒等,同时本公开中包含电子与声子相互作用信息和晶格方向倾转信息,也包含了热散射电子,可用于热散射电子信号分析。本公开图像采集过程采用自动采集,可选择不同的参考模式,并保证采集过程降低外界干扰,并提高采集效率。本公开还提出了对应的数据处理和分析程序,可批量分析采集的数据图像,对样品位置进行漂移校正,对图像进行除噪声和滤波处理,输出单像素强度分析,区域像素强度分析,线强度分析,输出视频等。

[0151] 除非特别描述或必须依序发生的步骤,上述步骤的顺序并无限制于以上所列,且可根据所需设计而变化或重新安排。并且上述实施例可基于设计及可靠度的考虑,彼此混合搭配使用或与其他实施例混合搭配使用,即不同实施例中的技术特征可以自由组合形成更多的实施例。

[0152] 以上所述的具体实施例,对本公开的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本公开的具体实施例而已,并不用于限制本公开,凡

在本公开的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本公开的保护范围之内。

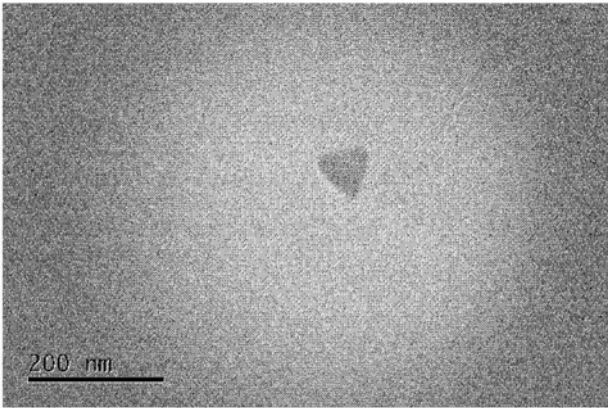


图1

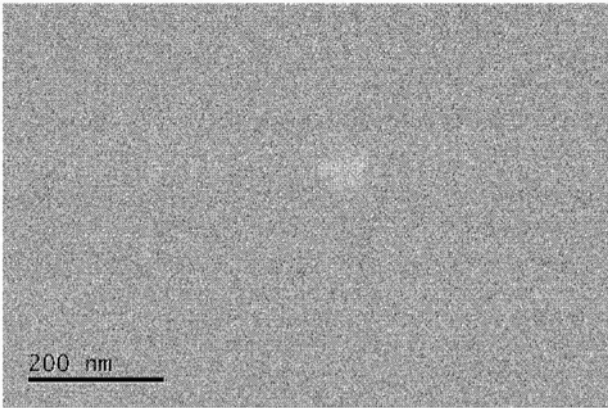


图2

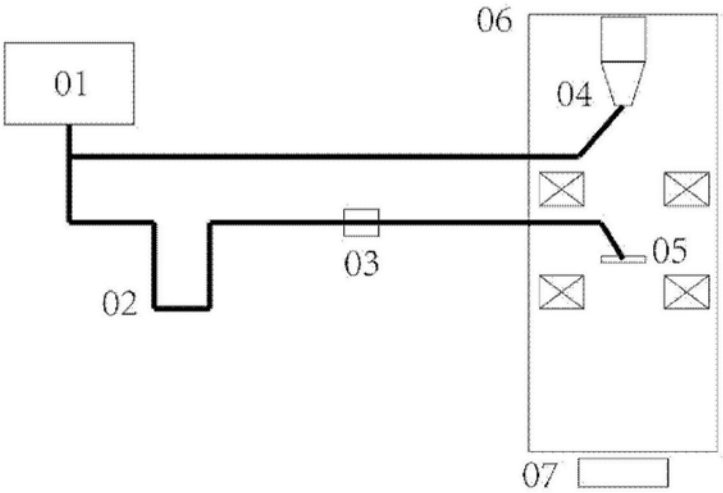


图3

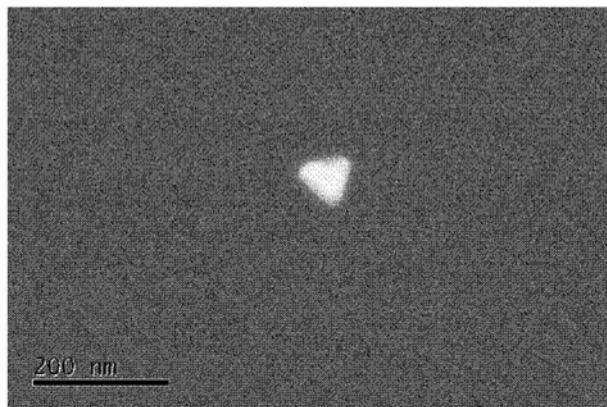


图4

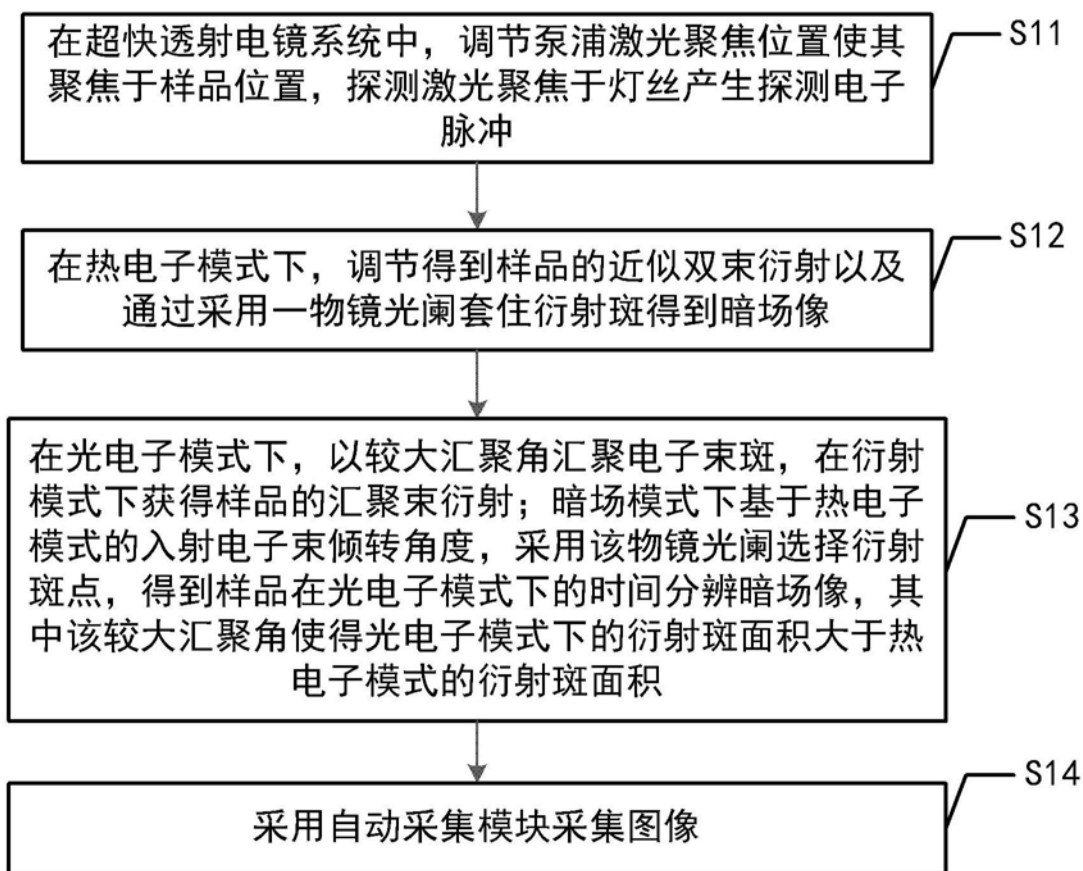


图5

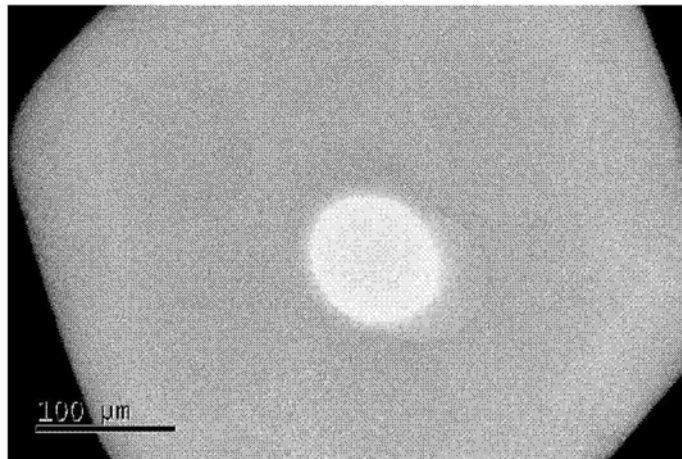


图6A

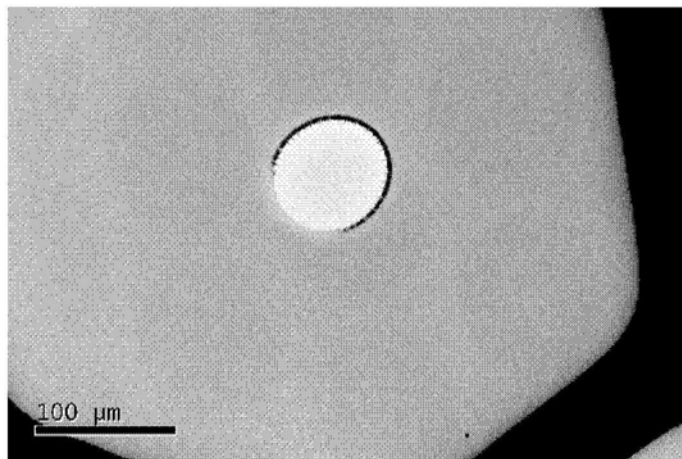


图6B

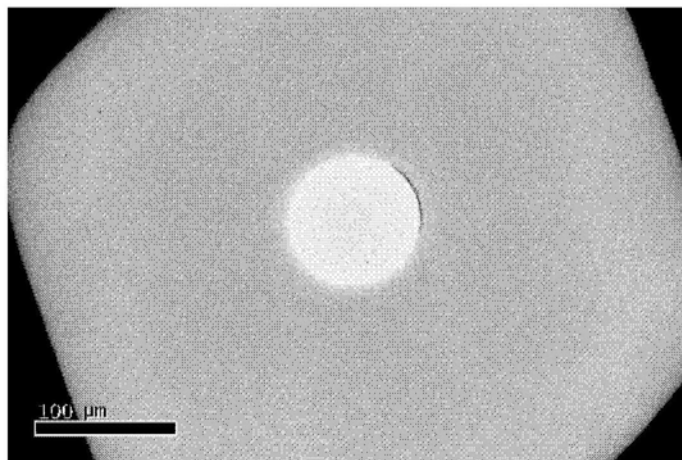


图6C

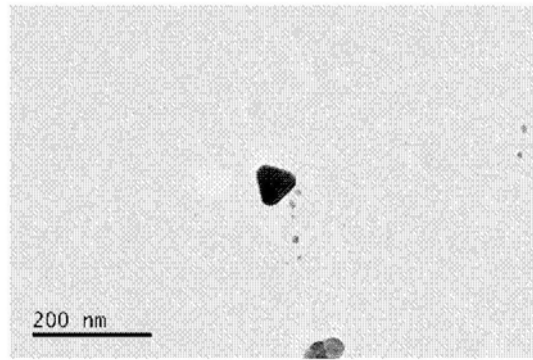


图7A

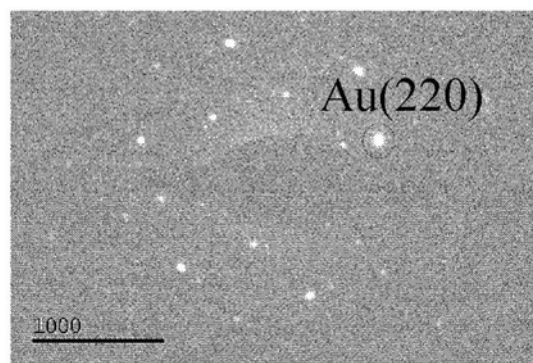


图7B

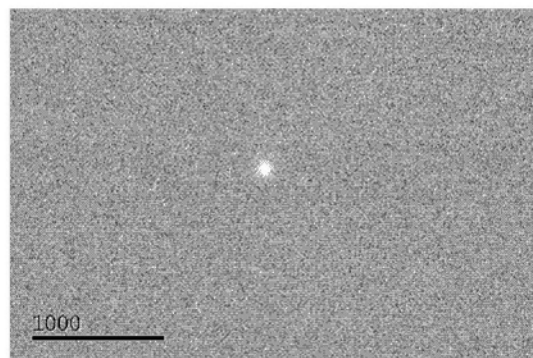


图7C

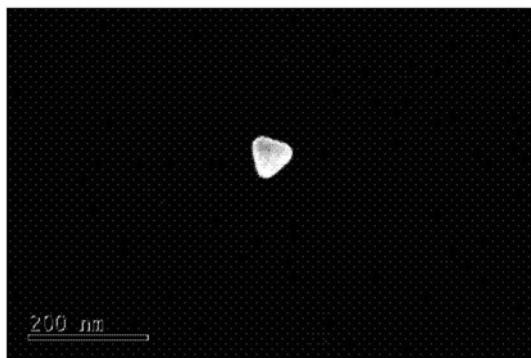


图7D

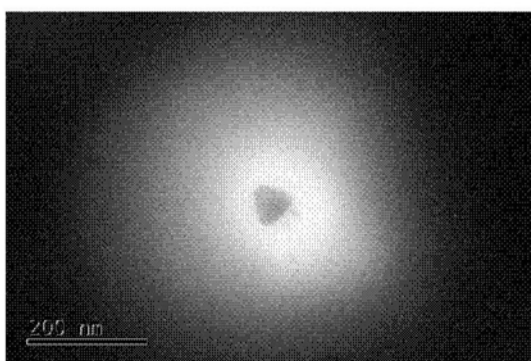


图8A

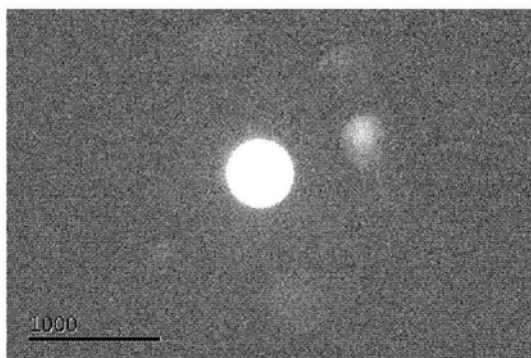


图8B

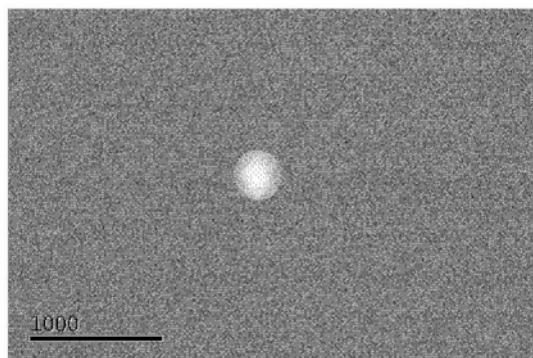


图8C

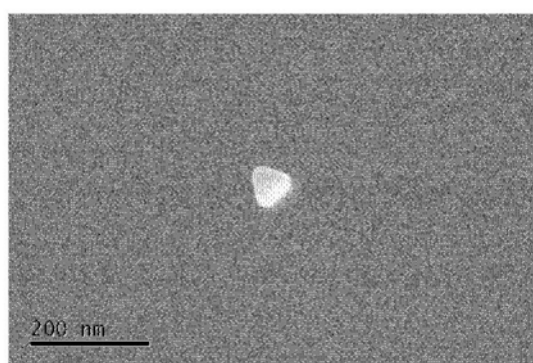


图8D

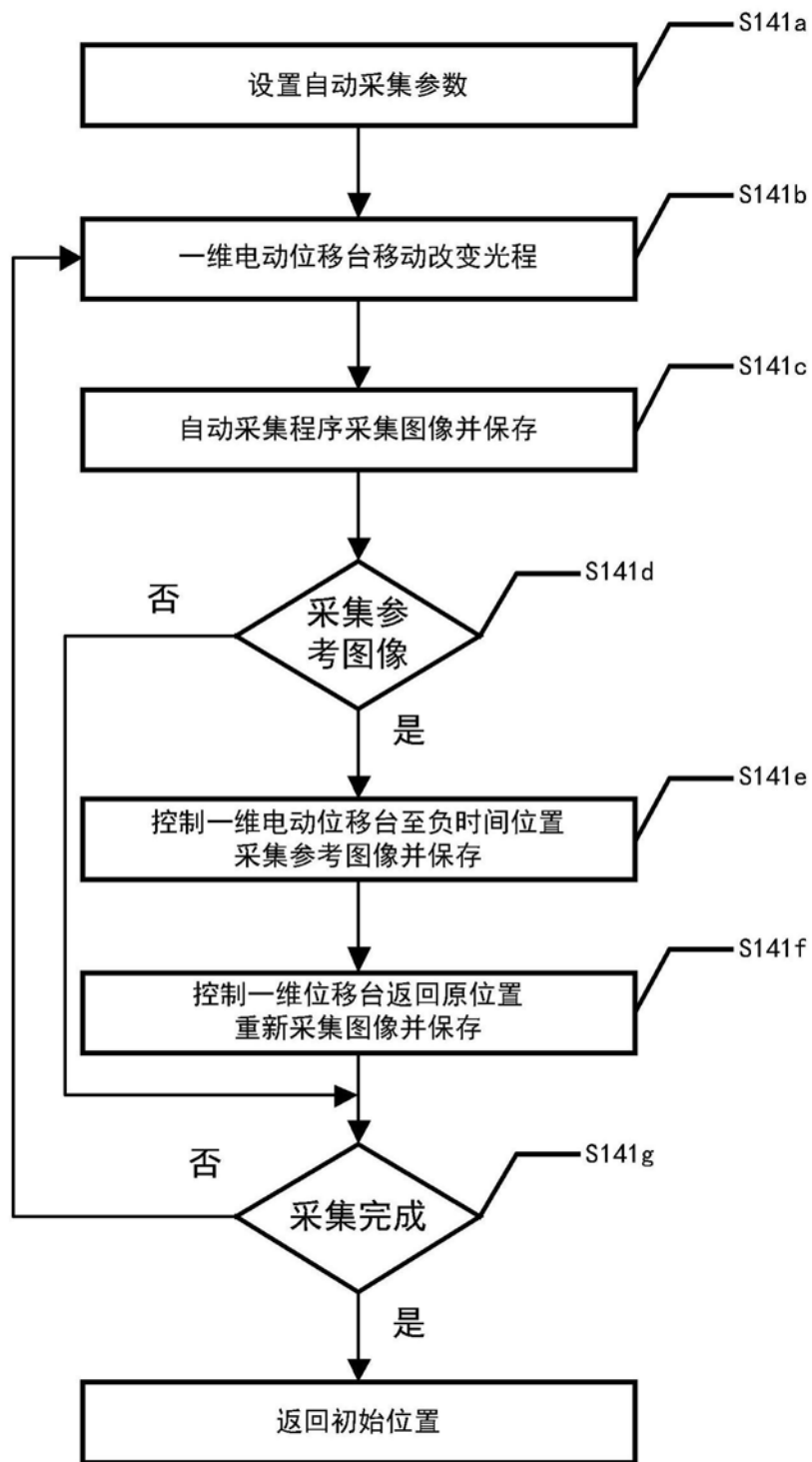


图9

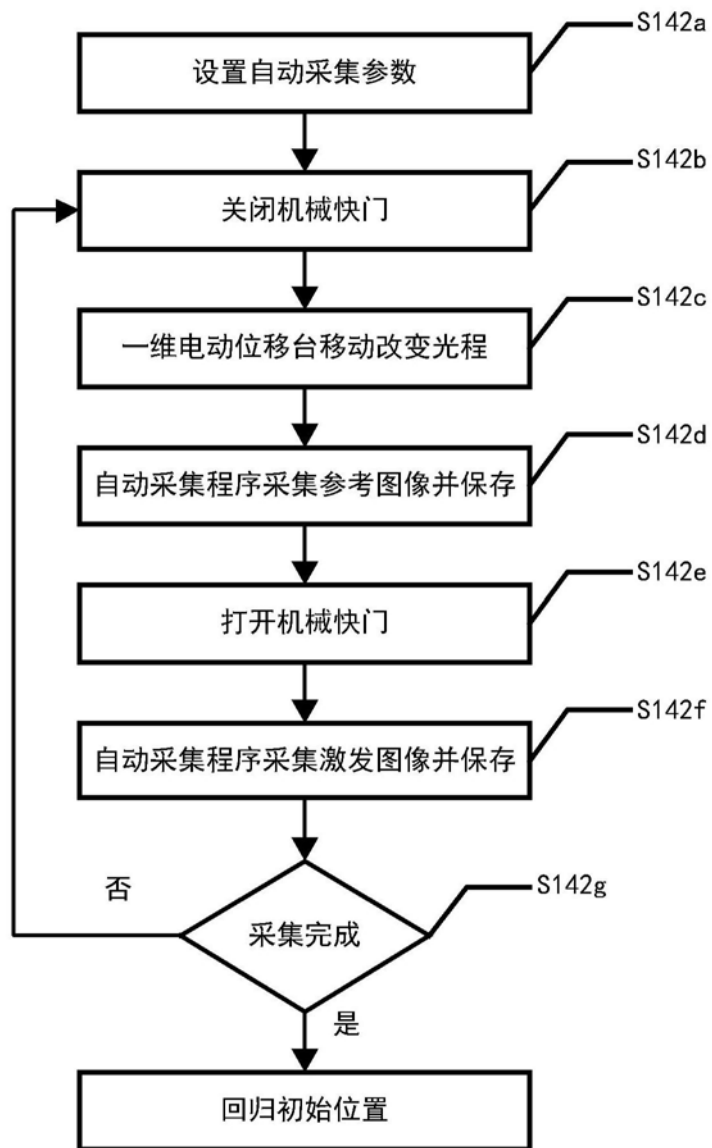


图10

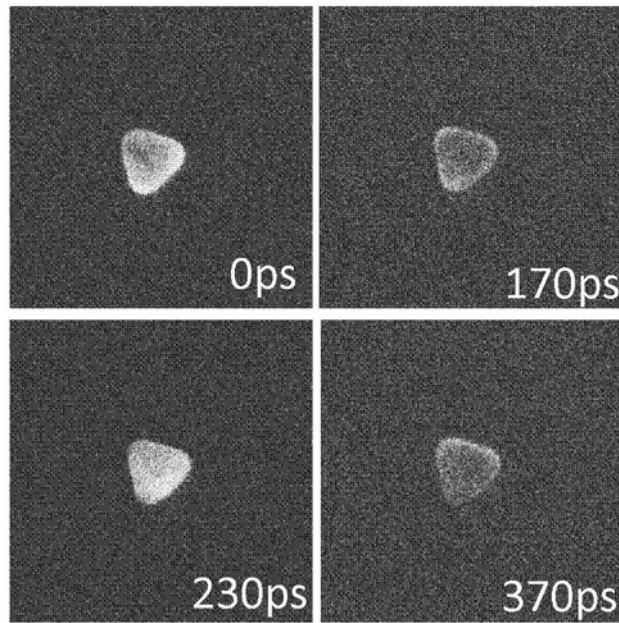


图11

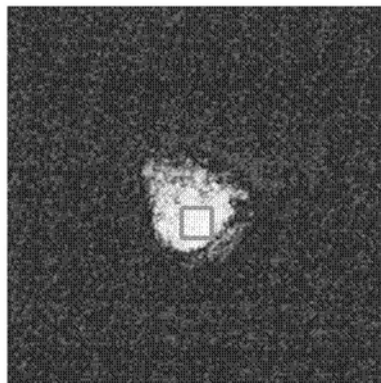


图12

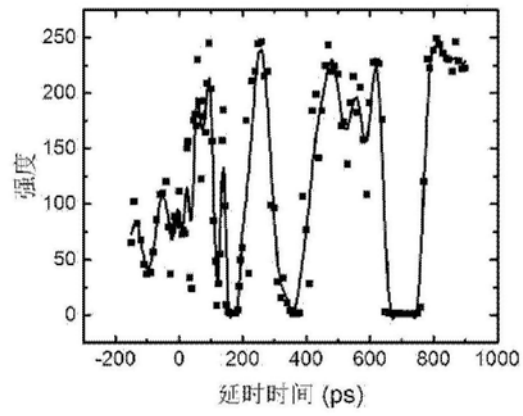


图13