

# 原位透射电子显微学进展及应用\*

王荣明<sup>†</sup> 刘家龙<sup>††</sup> 宋源军

(北京航空航天大学物理学院 北京 100191)

2014-10-11收到

<sup>†</sup> email: rmwang@buaa.edu.cn

<sup>††</sup> email: jlliu@buaa.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20150205

## Progress and applications of in situ transmission electron microscopy

WANG Rong-Ming<sup>†</sup> LIU Jia-Long<sup>††</sup> SONG Yuan-Jun

(Department of Physics, Beihang University, Beijing 100191, China)

**摘要** 文章简要介绍了近年来原位透射电子显微学的进展, 并指出, 原位透射电子显微技术的发展使得在纳米、原子层次观察样品在力、热、电、磁作用下以及化学反应过程中的微结构演化成为可能。通过研究物质在外界环境作用下的微结构演化规律, 揭示其原子结构与物理化学性质的相关性, 指导其设计合成和微结构调控, 促进新物质的探索和深层次物质结构研究, 为解决凝聚态物理学中的具体问题提供了直接、准确和详细的方法。

**关键词** 透射电子显微学, 原位, 原子尺度, 结构演化

**Abstract** Recent progress in the application of in situ transmission electron microscopy (TEM) is briefly reviewed. It is emphasized that the development of advanced in situ TEM techniques makes it possible to investigate the evolution of materials under heat, strain, magnetic field, electric field or chemical reaction environments on the atomic scale. The mechanism of the microstructure evolution under various conditions and the relationship between the atomic structures and their properties can be obtained, which is beneficial for the design of new materials with tailored properties. The clarification of the structure-property relationship will help to develop new materials and solve related basic problems in the field of condensed matter physics.

**Keywords** transmission electron microscopy, in situ, atom scale, structural evolution

## 1 引言

原位透射电子显微分析方法是实时观测和记录位于电镜内部的样品对于不同外部激励信号的动态响应过程的方法, 是当前物质结构表征科学中最新颖和最具发展空间的研究领域之一。该方法在继承常规透射电子显微镜(简称透射电镜或TEM)所具有的高空间分辨率和高能量分辨率

优点的同时, 在电子显微镜内部引入力、热、电、磁以及化学反应等外部激励, 实现了物质在外部激励下的微结构响应行为的动态、原位实时观测。

在原位透射电镜中, 一般是通过改进电镜的样品台来实现原位检测功能, 如在样品台上引入不同的力、热、电、磁等外加信号, 或者引入环境气氛(见表1)。此外, 聚焦离子束等技术的发展实现了理想样品的制备, 为原位力学等测量提供了实验手段。

\* 国家自然科学基金(批准号: 11174023, 51371015)资助项目; 北京航空航天大学研究生精品课程建设项目(批准号: 211527)

表1 不同种类的原位TEM激励信号及在材料科学中的应用

信号加载	可能的应用
应力加载	延展性到易碎性的转变, 机械响应导致微结构的起源, 测量晶格应变
温度控制	热应力, 纳米粒子的粗糙化、烧结, 晶粒生长, 异质结构中应变的释放
电子束辐照	缺陷的形成, 纳米粒子的晶化, 掺杂, 形变, 驱动原子迁移
电场调控	电致迁移, 场发射, 电致机械共振, 畴转变, 相转变
磁场调控	金属稳定性, 磁相变
环境气氛处理	确认原子尺度化学反应过程中的现象, 设计聚合物合成途径

近年来, 球差校正技术的发展也进一步促进了原位电子显微学的发展。球差校正器的出现, 摆脱了传统电子光学设计中降低球差就必须减小电子透镜上下极靴缝隙的做法, 反而给物镜极靴缝隙留出更大空间, 对集成新的分析手段、放入环境包、允许大角度倾转等都十分有利。

此外还有时间分辨原位电子显微镜, 如飞秒电镜、四维电镜等, 由于其原理复杂, 对TEM进行了深度的改造, 本文未作介绍。

由于最近纳米科技的发展, 研究者们需要在原子尺度观察材料的结构与性质, 这使得原位TEM引起了人们极大的兴趣。装载像差校正器、差动抽运、微机电系统和外部信号样品台的TEM显微分析平台正在深刻地影响人们进行原位实验的方法, 引导人们不断发展在仿真环境中观察材料结构随性能变化的技术。近年来, 原位TEM技术在世界范围内的应用使得人们取得了突破性的成果, 我国科研工作者在其中做出巨大贡献, 本文对此做出回顾。

## 2 方法和结果

### 2.1 应力加载

自20世纪50年代以来, 科研工作者就将TEM应用于研究材料的位错、孪晶等静态结构信息及其产生变化的动态过程。自20世纪90年代以来, 光刻、电子束、微机电工艺等的发展使得微型拉伸挤压试验装置能够安装在有限的样品台空间(3 mm×15 mm×2 mm)内, 实现在保证应力测

试的分辨率高达nN量级的同时观察相应的形变响应, 逐渐成为目前电镜研究者的常用工具<sup>[1]</sup>, 同时发展起来的还有纳米压头<sup>[2]</sup>和原子力显微术<sup>[3]</sup>原位测试手段。最新发展的聚焦离子束刻蚀技术能够制备特定形貌的块体无机材料, 实现了定量测量规则样品的应力应变关系。这一系列配有拉伸挤压装置的原位样品台的出现与发展使得人们可以在电镜中实时地观察材料形变, 研究材料微结构的变化, 定量研究速率限制过程和机理。这有助于深入理解材料的机械性能、氢脆现象、应变层外延体系中位错影响的应变弛豫现象、薄膜和纳米颗粒的变形过程, 从而建立塑性形变的物理模型, 指导新型材料的加工制备过程。

晶体学中的孪晶变形是高度相干的非弹性剪切过程, 控制着许多材料的机械行为, 但是其起源和时空相干特性仍然未知。采用原位压缩应变技术, Q. Yu等发现, 产生变形孪晶所需的应力随着Ti合金单晶样品尺寸的减小而急剧上升, 当尺寸减小到1 μm时, 变形孪晶被尺寸效应更弱的塑性形变的位错所取代<sup>[4]</sup>。研究发现, 伴随着形变机理的转变, 亚微米柱状样品的最大流变应力趋向于一个和Ti理想强度相近的饱和值。通过建立模型解释变形孪晶的尺寸效应, 使得人们对变形孪晶尺寸效应的原理探索更进一步。另一方面, 采用原位TEM拉伸应变技术, 研究人员探索了VO<sub>x</sub>纳米线在应力作用下的弹性特性以及相变过程, 提出了一种探索纳米尺度机械性能和动力学相变过程的方法<sup>[5]</sup>。通过类似的实验过程定量研究了具有高硬度并能承受形变量高达20%的CdS纳米球在形变过程中的超高机械性能<sup>[6]</sup>。理想的

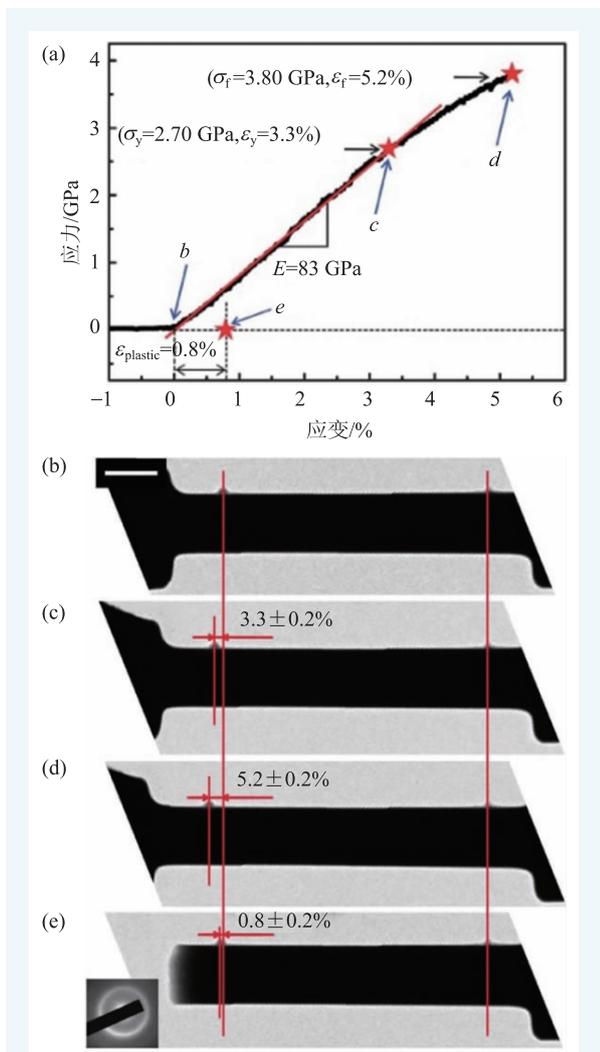


图1 CuZr金属玻璃样品(尺寸为220 nm)的拉伸行为和应变演化(a)原位拉伸测试下的应力应变实验曲线;(b—e)对应(a)中b—e点的不同拉伸长度下的金属玻璃样品;其中(e)为撤消图(d)中的拉力后恢复自然状态的样品,0.8%的伸长表明材料发生了塑性形变(引自文献[8])

弹性极限是材料能够承受的应力应变和弹性应变的最大值,已有大量实验和理论工作研究了结晶化金属的弹性极限<sup>[7]</sup>,但是对金属玻璃弹性极限的探索仍然较少。最近的工作表明,亚微米级的金属玻璃样品的理想应变极限和强度高达块材金属玻璃样品的2倍,和金属玻璃模型所预测的理想应变极限一致<sup>[8]</sup>。图1(a)显示CuZr合金金属玻璃的机械性能。杨氏模量 $E=83$  GPa,和块材类似,而屈服强度( $\sigma_y$ )高达2.7 GPa,是块体材料的2倍。当施加3.8 GPa的断裂强度( $\sigma_f$ )后,总应变为5.2%(见图1(d))。图1(e)显示在断裂发生之后撤消拉力,

样品将保持0.8%的塑性形变。因此有 $5.2\% - 0.8\% = 4.4\%$ 的形变可以在卸载拉力之后恢复原状,比图1(a)中显示的3.3%高,也就是说,在应力应变曲线偏离线性区域后,部分形变是由于额外的弹性形变造成的。这部分额外的弹性形变为 $4.4\% - 3.3\% = 1.1\%$ ,伴随发生的塑性形变是0.8%。图1(e)内插图电子衍射花样显示,在断裂面附近的区域没有发现明显的晶化现象。亚微米金属玻璃样品中发现的高弹性极限对于将金属玻璃应用于微机电系统和纳米电机系统而言具有诱人的前景。

## 2.2 温度控制

温度是影响材料所处状态和动态行为的最重要的因素之一,许多具有基础研究和商业应用意义的现象都出现在升温的过程中,例如固—固反应、固—液转变、成核和生长过程、烧结团聚、热应力等。因此,为研究某些样品在较高温度的相变行为,获得高质量的原子图像,原位TEM样品台必须满足两方面要求:(1)能获得较高温度的;(2)保持热稳定性和机械稳定性。最近发展的原位加热台<sup>[9]</sup>采用耐高温金属作为热源,将粉末样品直接喷溅到热源上,克服了传统加热台温度不够高、加热不够均匀、漂移大的缺点,将加热温度提高到了1727℃,并在15分钟内使样品的漂移率降低到 $\sim 0.1$  nm/s,从而实现了在高温( $>1000$ ℃)拍摄样品系列变化的高分辨电镜照片。高速图像传感器(CCD)的应用克服了拍摄曝光时间较长的缺点,减小了样品漂移造成的分辨率降低。此外,球差校正器使得物镜极靴间距扩大,减小了高温对极靴的影响。这些技术有效地提升了原位TEM在加热条件下的分辨率。

贵金属基二元金属纳米材料在催化应用方面具有极大的应用前景,影响其性能的结构因素主要有两种元素的结合类型、元素比例、界面结构及表面氧化态等。由于催化反应通常发生在较高温度的环境中,研究纳米催化剂在高温环境中的稳定性和结构演化过程具有重要意义。研究发现,高成分比例的Rh可以使得Pt-Rh合金纳米粒子保

持高达 850 °C 的热稳定性，而低成分比例的 Rh 会导致类蒸馏的行为：低熔点的 Pt 元素渗出，使得 Rh 元素比例上升，重新达到稳定态<sup>[10]</sup>。利用原位加热 TEM 研究高熔点 Rh 元素覆盖的 Pd-Rh 核壳纳米立方体在高温下增强的形状稳定性，发现 Pd-Rh 核壳纳米立方体在 500 °C 下退火 1 小时仍然能保持立方体形状，而 Pd 单质立方体在 400 °C 下退火 8.5 分钟就明显出现截角。这是由于高熔点 Rh 扩散包覆在 Pd 纳米立方体的角和边上，起到了稳定的作用。

因此 Rh 可以作为金属稳定剂提高低熔点金属 Pd, Pt 等材料的热稳定性<sup>[11]</sup>。此外，Au 基二元金属纳米材料(例如 Au-Ni, Au-NiO, Au-TiO<sub>2</sub>)等的界面被发现具有很高的催化活性，因此研究纳米粒子在实际的含氧气氛中的结构稳定性、抗表面碳化性等是进一步优化催化性能的关键。W. Liu 等研究了 Au-Ni 纳米纺锤体粒子在含氧气氛中的结构演化，发现将样品放置在空气中 30 天，部分 Ni 氧化形成 NiO 层并趋于表面，同时 Au 扩散包裹住内部 Ni 核，形成 NiO/Au/Ni 多层结构；将样品放置在空气中 85 天可观察到更加明显的扩散趋势；在 350 °C 下对样品退火 8 小时也观察到类似的结果<sup>[12]</sup>。为了研究 Ni 的氧化是否导致 Au 原子的扩散，或者 Au 的扩散是否仅依赖于退火的辅助，利用 TEM 原位加热和高角环形暗场像(HAADF)技术，研究了 Au-Ni 纳米纺锤体粒子在真空中不同温度下结构演化的过程(见图 2)。在温度从室温升至 300 °C 的范围内进行退火，没有发现明显的结构改变。在 400 °C 退火 2 分钟，可以发现 Ni 基体从球形变为具有特定面的结构，表面晶化形成单晶。将退火时间延长到 10 分钟能够观察到 Au 的扩散，富 Au 的顶端重结晶并且形状更规则，分散在 Ni 基体中的 Au 原子列明显趋向表面，而

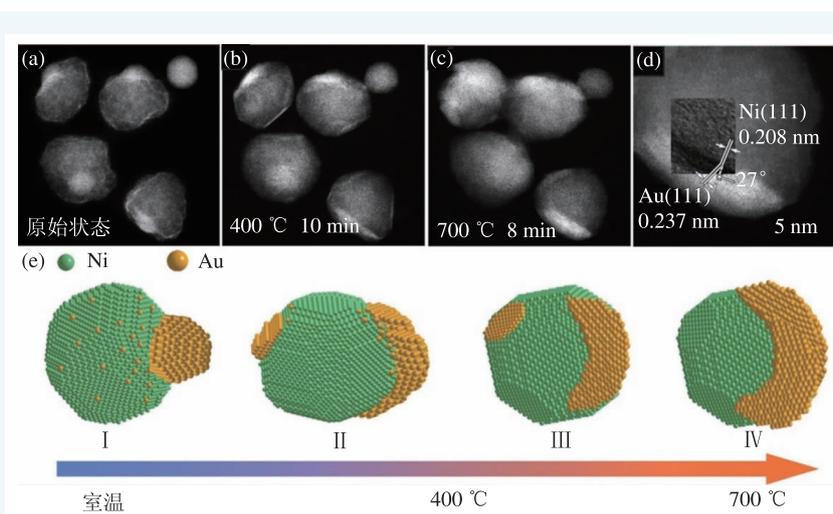


图 2 (a—c)同一区域的 Au-Ni 纺锤体粒子在真空中不同温度下退火的一系列高分辨原子序数衬度(简称 Z 衬度)像；(d)图(c)中右下角 Au-Ni 纺锤体粒子在整个退火过程之后的高分辨 Z 衬度像；(e)从两相分离的 Ni-Au 纺锤体粒子退火变化为 Au 包裹 Ni 基体的结构演化示意图(引自文献[12])

Au-Ni 界面变得平滑，表明 Au 和 Ni 两部分基体间具有择优取向的关系(见图 2(b))。在 420 °C 退火 15 分钟，可以发现两个 Au-Ni 纺锤体粒子由于热漂移而发生接触。当系统温度升高到 700 °C 下反应 1 分钟，Ni 基体二次结晶，从多面体变成带角的球形；平滑的 Au-Ni 界面被破坏，表明 Au 的成分再次扩散。随着退火时间延长到 8 分钟，可以观察到上方两个粒子的 Au 成分扩散到整个表面(见图 2(c))。对单个 Au-Ni 纺锤体粒子高分辨像表征发现，粒子内部的晶格间距仍然归于单晶 Ni，而不是 NiAu 合金，这表明 Au 和 Ni 的基体是分离的单晶。Au(111)面和 Ni(111)面取向之间的角度  $\theta$  为 27°，满足  $\cos \theta \approx d_{\text{Ni}(111)} / d_{\text{Au}(111)}$ ，这是为了补偿两个面间距之间的差异，从而降低系统能量(见图 2(d))。总结上述讨论，图 2(e) 给出了微结构演化过程的直观示意图。通过真空原位加热实验，我们研究了 Au-Ni 纺锤体中 Au 的扩散行为，这有助于理解二元异质结构 Au-Ni 纳米催化剂的稳定性，改善催化的应用效果。

### 2.3 电子束辐照

高能电子束具有较高的动能，根据样品材质

的不同,对辐照样品产生不同的作用。一方面,辐照可能损伤样品,产生不利的效应,可以通过扩散入射光斑和减小电流密度来降低辐照损伤。但是这可能会引起图像分辨率下降<sup>[13]</sup>。另一方面,电子束辐照也可以对样品进行修饰,改变纳米结构碳材料的机械、电子以及磁性质,带来有益的效应<sup>[14]</sup>。最近发展的电子束辐照与碳膜、石墨烯等材料相结合的原位技术在应力应变观测、单原子Fe层的制备过程中得到应用,具有潜在的应用价值。

通过改变与样品相互作用的电子束能量,R. M. Wang等研究了FePt纳米粒子在不同电子束流强度下的结构稳定性,分别观察到表面溅射、旋转和漂浮、熔化以及重结晶的过程<sup>[15,16]</sup>。多重孪晶是面心立方(FCC)纳米粒子(<10 nm)的常见结构,由不同尺寸的小晶粒组成,在满足局域吉布斯自由能最小的条件下能够呈现不同的形状。如果克服这个势垒,粒子就能在不同的形状间变化,因此粒子所处的易变的状态被称为准熔化态。确定势垒的量级有助于理解准熔化态,已发现温度的升高可以降低势垒。另一方面,有人认为粒子形状的转变是热动力学熔化态重结晶的过程。要从实验上研究纳米粒子不稳定性的机理,可以利用高能电子束激发粒子使其越过势垒,通过高分辨TEM观察晶格结构的变化,从而确定粒子形状演化的过程。在加速电压为300 kV、电流密度为20 A/cm<sup>2</sup>的条件下,对5—6 nm的FePt纳米粒子进行辐照,粒子仍然具有二十面体的形状,表明FePt粒子在当前条件下能保持稳定性。图3显示了FePt纳米粒子结构演化的出射波重构

TEM图像。粒子的尺寸在辐照过程中基本保持不变,外壳层的数量在经过20分钟和30分钟辐照后分别变成13层和12.5层。图3(c)表明粒子底部最外层的原子层已经被移除掉,外壳层的数量因此被标定为12.5层。表面原子溅射来源于入射电子束和表面原子的非弹性散射,导致一部分动能转移到原子上,克服原子的表面结合能,从而使原子脱离表面。将电流密度提高到50 A/cm<sup>2</sup>,粒子在碳膜上不再稳定,在不同的取向间转动。当辐照时间提高到60分钟时,粒子脱离碳膜并漂浮到真空中。每个FePt粒子具有不同的磁矩方向,在入射电子引起的磁场诱导下,邻近的粒子相互靠近并排成一行,使得极化方向平行于入射电子束。当电流密度提高到200 A/cm<sup>2</sup>时,粒子显示出准熔化的状态以及熔化和重结晶的行为。在系列实验中,粒子在准熔化和重结晶为二十面体两个过程之间循环变化。因此,电子束能够激发纳米粒子越过势垒,在不同的颗粒形状间变化,揭示了热动力学熔化和重结晶的过程,最终粒子的形状取决于特定尺寸下原子团簇的稳定状态。

由于对纳米设备的设计需求不断增长,Si纳米线的机械性能吸引了广大研究人员的兴趣,但是Si纳米线的塑性形变很难观察到。X. D. Han等将一维纳米线附着在破损的碳膜上,通过电子束辐照碳膜使其产生形变,从而引起附着的纳米线产生拉伸形变。利用这种技术,可以在不采用原位拉伸台的情况下使一维纳米线产生轴向拉伸或者弯曲(克服了原位拉伸台不能实现双倾的缺点),进而研究位错和塑性形变<sup>[17-19]</sup>。图4显示了SiC纳米线连续塑性形变的过程。形变最初,位错密度不断增加,晶格明显扭曲,在弯曲的区域出现无定形结构。随着反应时间增长,在纳米线拉伸最显著的区域出现完全的无定形区域。SiC纳米线这种不同寻常的现象对理解高温半导体在纳米尺度断裂和拉伸时引起的能带结构改变具有重要意义<sup>[18]</sup>。对室温下的Si纳米线进行同样的实验

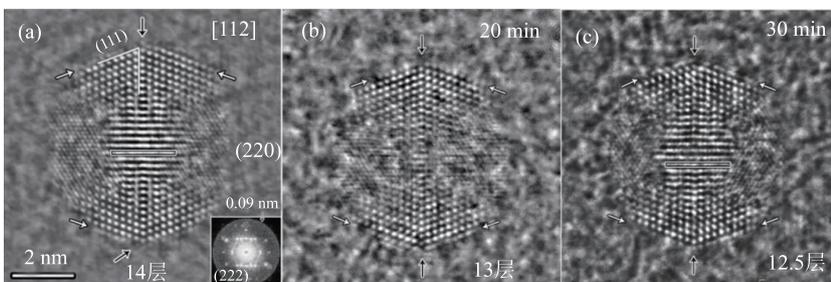


图3 典型的FePt纳米粒子持续地在~20 A/cm<sup>2</sup>的电子束流强度下表面溅射导致表层原子剥离的状态演化过程 (a)100秒;(b)20分钟;(c)30分钟(引自文献[15])

发现，纳米线无定形化后的直径减小为最初直径的24%，其拉伸后的长度增长到最初的125%<sup>[17]</sup>。S. Dai等利用电子束辅助实验证明，键的重形成过程可以在Si纳米线中产生塑性形变。此外，通过键的重形成过程中弹性能的释放，能够实现弹性—塑性形变的转变<sup>[20]</sup>。这样直接观察塑性形变过程中位错的发展和动力学全过程，对Si纳米技术的发展具有重要参考价值。

## 2.4 电场调控

扫描隧道显微技术(STM)与TEM的结合，开辟了原子尺度操控材料的同时进行观察的新途径，实现了在高空间分辨率和精确度下实时地记录电场调控的动力学过程<sup>[21, 22]</sup>。最近通过设计改造TEM样品杆，利用三维惯性滑移机理和压电杆精确地定位STM探头，可以对小尺度材料进行原位操作和电学测量，研究电致迁移<sup>[23, 24]</sup>、场发射<sup>[25, 26]</sup>和电致机械共振<sup>[22, 27]</sup>等过程。

J. Zhao等系统地研究了不同偏压下碳纳米管(CNT)中的质量输运现象<sup>[24]</sup>。考虑到三种质量输运机理：(1)热蒸发导致粒子尺寸变化；(2)温度梯度驱动导致热扩散；(3)电流驱动引起电致迁移，他们从实验上研究了单壁CNT中Fe纳米粒子的行为，发现热梯度力和电致迁移力依赖于粒子大小、纳米管长度、粒子所处的位置以及电流大小。当粒子加热到一定温度时，热蒸发现象开始出现，继续升温，热致迁移和电致迁移相继发生。他们提出，可以通过控制纳米粒子的排列，并用冷却系统来降低热致迁移，从而精确地以电致迁移的方式来控制纳米粒子的移动。

P. Gao等在常温环境下对CeO<sub>2</sub>薄膜施加偏压，研究CeO<sub>2</sub>的氧化还原过程<sup>[28]</sup>。他们原位观察到CeO<sub>2</sub>还原成为Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，撤掉电场，又被氧化成CeO<sub>2</sub>，这个相变过程是可逆的，能够循环进行。CeO<sub>2</sub>的氧化还原过程是氧空位形成和迁移的过程，平衡态下氧化化学势是温度和氧分压的函数。当施加偏压时，平衡态由氧化化学势和电势共同决定。施加偏压是为了降低氧原子脱离晶格的势

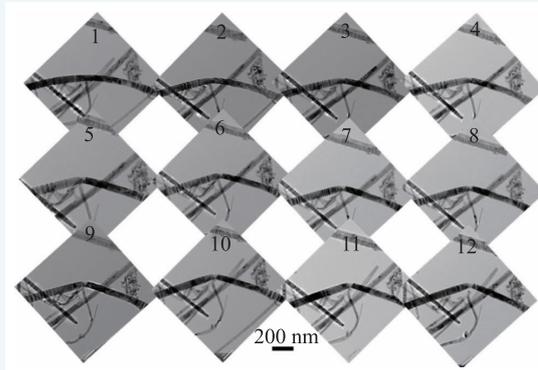


图4 原位观察SiC纳米线在室温下大角度塑性形变。塑性形变从第2个小图开始，整个过程持续3小时，在纳米线中部的断裂处可以观察到明显的无定形区域(引自文献[18])

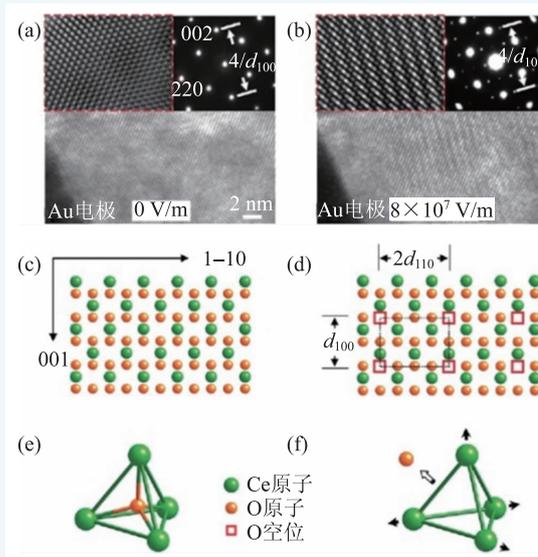


图5 外加偏压为(a)0 V和(b)6 V时沿[110]带轴方向的单晶CeO<sub>2</sub>薄膜的原位TEM图像；(c)完整的CeO<sub>2</sub>沿[110]方向的模型；(d)具有氧空位的模型；(e)CeO<sub>2</sub>可以看作Ce原子在角上、O原子在中心的正四面体；(f)氧空位会使阳离子由于库仑作用而相互排斥(引自文献[28])

垒，从而易于形成氧空位并驱动氧空位的迁移。这就证明除了通常的氧分压和温度参数外，电场可作为另一个新的参数调节CeO<sub>2</sub>相变的微观动力学过程，降低其工作温度，提高催化剂性能。在此基础上，他们还研究了CeO<sub>2</sub>薄膜电阻开关效应的微观机制，通过在TEM中原位记录电诱导氧空位迁移过程中CeO<sub>2</sub>结构的变化，给出了氧空位迁移直接导致电阻变化的实验证据<sup>[29]</sup>。图5(a), (b)分别显示了外加偏压为0 V和6 V(电场 $E \approx 8 \times 10^7$  V/m)

时的高分辨图像和电子衍射图样。当外加电场时,出现了额外的衍射斑点,同时高分辨图像显示结构发生了转变。超晶格反射表明,氧离子从 $\text{CeO}_2$ 薄膜上移除,同时引入的氧空位形成结构有序的 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 晶体。图5(c—f)为形成有序氧空位过程的结构模型。图5(d)显示了 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 沿[110]方向的单胞。当氧空位形成时,相邻的阳离子会沿图5(f)箭头所示方向产生相互排斥作用,因此,阳离子间距会拉大,形成氧离子迁移的通道,这个模型就是 $\text{CeO}_2$ 中氧离子快速扩散的基础。当撤掉外加电场时,空位能被可逆地恢复,并使 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 重新氧化成为 $\text{CeO}_2$ 。

$\text{LuFe}_2\text{O}_4$ 是一种新型电子铁电体,这类铁电体中的极化效应是由于电子强关联体系产生的电荷有序引起的,表现出磁、电和轨道耦合效应,能够用于可控性多功能微电子器件。Y. Zhang等采用变温原位电子显微镜术研究了 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ 在750 K到20 K变化的过程中经历的一系列电荷有序相变过程。 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ 基态包含两个与电荷有关的调制: $q_1=(1/3, 1/3, 2)$ 和 $q_2=q_1/10+(0, 0, 3/2)$ ,其中强度较大的 $q_1$ 调制波是该体系铁电自发极化的根源<sup>[30, 31]</sup>。L. J. Zeng等利用原位电场样品杆,在外加电场作用下观察 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ 材料微结构的变化,同时测量其 $I-V$ 特性,揭示了非线性 $I-V$ 特性与 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ 中电荷有序的关系<sup>[32]</sup>。TEM观察中最有趣的现象是,衍射花样中的卫星斑点在外加电场上升到一定值( $V_1=28$  V)后迅速消失,在电场撤出后又重新出现,表明在外加电场作用下材料发生了电荷有序态到电荷无序态的转变。这个过程与电输运行为中的非线性电输运行为相吻合。

## 2.5 磁场调控

尽管现代的TEM能够关闭物镜并使用预制场物镜用于成像,但样品区域的剩磁场(200—300 Oe)相对于软磁材料来说仍然过高,因此观察纳米材料的磁现象需要采用具有洛伦兹物镜或者弱激发长焦物镜的设备,将样品区域的磁场显著降低3—4个量级<sup>[33]</sup>。两种常见的方法可用来获得样品

的磁场分布。电子全息术是利用物波和参考波形成干涉电子全息图,经过傅里叶分析将出射波函数的相位和振幅分离,可以重构出样品的磁场分布。洛伦兹显微术是另一种典型的观察磁畴分布的成像方法,当电子束穿过磁性样品受到洛伦兹力作用时,其相位发生改变并导致图像衬度变化,使得磁畴显现为黑色或白色的窄带<sup>[34]</sup>。通过原位技术在样品位置生成不同取向和大小的磁场,对磁畴、畴壁以及电势分布、磁化翻转动力学过程等进行表征,极大地丰富人们对于物理机理的认识与理解。

利用洛伦兹TEM对Fe层进行微磁结构成像表征,S.G. Wang等探索了外沿生长的Fe/IrMn双层薄膜的翻转机制。磁化翻转发生在两个连续成核和扩展的磁畴中,相互磁矩取向为 $90^\circ$ 。由于IrMn层外沿生长在体心立方结构(BCC)的Fe层上,通过交换偏置诱导的单向各向异性叠加到Fe层的四重各向异性上,可导致不同取向的交换偏置效应<sup>[35]</sup>。图6(a)显示了外加磁场为+100 Oe时的菲涅耳衬度像,在图像中并没有观察到畴壁,说明整个样品处于单畴状态,磁化方向平行于外加磁场方向。图6(b)显示当外加磁场为-64 Oe时,可在左下角观察到畴壁,相对于Fe[100]方向顺时针旋转了 $45^\circ$ ,同时磁矩旋转了 $90^\circ$ 。图6(c)显示当外加磁场为-66 Oe时,畴壁相对于Fe[100]方向逆时针旋转了 $45^\circ$ ,同时磁矩相对于最初的状态旋转到了相反的方向。此时畴壁近乎垂直于图6(b)中的畴壁方向,表明畴壁的迅速翻转是由于磁畴快速的两步成核过程,并且畴壁两侧磁畴内的磁矩方向成 $90^\circ$ 。这种两步过程可能表明磁晶各向异性能和单向各向异性相差无几。图6(d)显示当外加磁场沿着Fe[010]方向并且垂直于交换偏置的方向时,磁滞回线在0和-70 Oe出现两次磁化翻转。当原位降低磁场到0 Oe时,出现了旋转 $+45^\circ$ 的畴壁,如图6(e)所示。磁场在0 Oe到-70 Oe之间除了一些磁矩翻转之外没有观察到畴壁。图6(f)显示,当逆向增大磁场到-70 Oe时,重新出现旋转 $-45^\circ$ 的畴壁。这两个畴壁之间的垂直取向表明,对称的二次转移的磁滞现象来

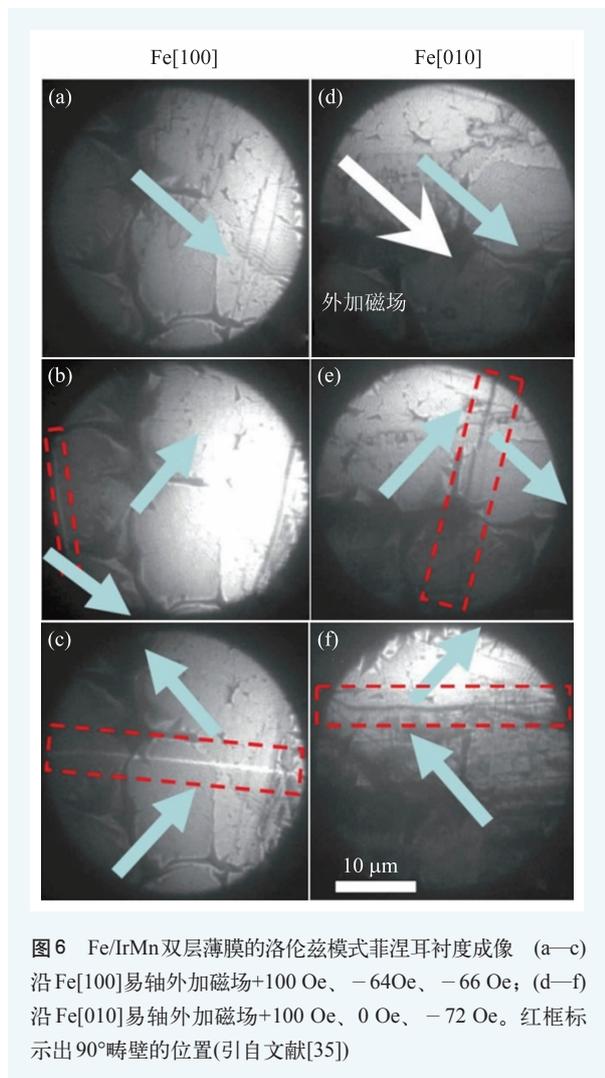


图6 Fe/IrMn双层薄膜的洛伦兹模式非涅耳衬度成像 (a—c) 沿Fe[100]易轴外加磁场+100 Oe、-64Oe、-66 Oe; (d—f) 沿Fe[010]易轴外加磁场+100 Oe、0 Oe、-72 Oe。红框标示出90°畴壁的位置(引自文献[35])

## 2.6 环境气氛处理

不同于常规的TEM, 原位环境透射电镜(ETEM)的样品区域可以提供高压的环境(高达40 mbars), 给人们提供了在原子尺度实时观察化学反应动力学过程的手段。研究人员在1997年首次通过改装Philips CM 30镜筒和光路, 并内部整合差动抽运, 实现了原子分辨率成像<sup>[36]</sup>。这种设计使得对

电镜成像和光谱能力的影响降到最低, 并在商业化的电镜中得以推广<sup>[37, 38]</sup>。

像差校正器的出现, 深刻地影响了原位实验的实施方式以及我们能够观察的材料种类。过去的TEM球差是通过减少极靴间的距离来实现的, 对于超高分辨率的极靴间距(~2 mm), 只有某些类型的原位样品台能够放入有限的空间进行观察, 极大地限制了实验的方式。对加速电压为300 kV的TEM, 将极靴间距从2.5 mm扩大到20 mm, 其Scherzer欠焦条件的点分辨率从0.16 nm下降为0.27 nm, 这足以破坏多数金属、半导体、陶瓷的高分辨成像的可能性。现在美国能源部TEAM项目研发的色差校正器(C<sub>s</sub>-corrector)能够保证即使在极靴间距为20 mm时仍能获得亚埃分辨率。安装于物镜上方和下方的球差校正器(C<sub>s</sub>-corrector)分别用于校正STEM模式和TEM模式的成像分辨率, 通过提高空间分辨率使得在不需要会聚照明电子束的前提下获得更高的束流强度, 从而提高信噪比。

催化剂在反应过程中形貌的变化是影响催化性能的重要因素之一, 研究纳米材料在催化气氛中的形貌变化有助于理解多相催化中催化剂性能及其结构的关系, 设计出具有高催化活性和耐久性的催化剂。Au纳米粒子负载在氧化物CeO<sub>2</sub>上显示出低温催化CO氧化的能力, 利用ETEM探索CO负载在Au纳米颗粒表面的行为, 发现Au对CO的吸附可以引起Au(100)面的重构<sup>[39]</sup>。用扫描隧道显微镜(STM)同样在CO吸附于Pt单晶表面的过程中观察到类似的重构现象<sup>[40]</sup>, 这种催化过程中重构现象的研究有助于理解多相催化的反应机理。Pt基二元金属纳米材料在质子交换薄膜燃料电池(PEMFC)、选择性催化CO氧化(PROX)、去除汽车尾气方面具有广阔的应用前景。J.L. Liu等研究了Pt/NiPt空心纳米球在催化CO氧化的过程中, 在CO和O<sub>2</sub>共同作用下, 参与催化反应的表层Pt原子的迁移规律<sup>[41]</sup>。通过原位观察发现, Pt/NiPt纳米球在350 K催化CO氧化前后均保持空心结构, 没有明显的结构变化。运用高分辨Z衬度像和晶体学分析技术研究图7(a), (b)虚线框区域内参与催化反应的表层原子的变化, 沿着[110]

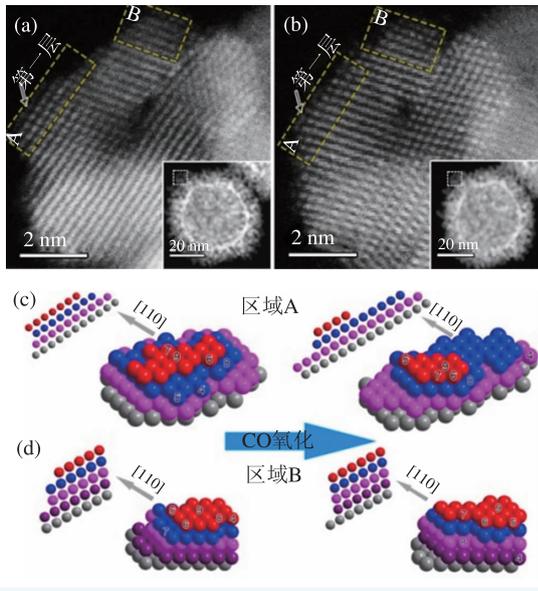


图7 Pt原子在催化CO氧化反应前后迁移的高分辨Z衬度像 (a)制备态样品;(b)催化后的样品。(c)和(d)分别为区域A和区域B在催化反应前后重构的三维原子模型图。模型上的数字代表该原子配位数(引自文献[41])

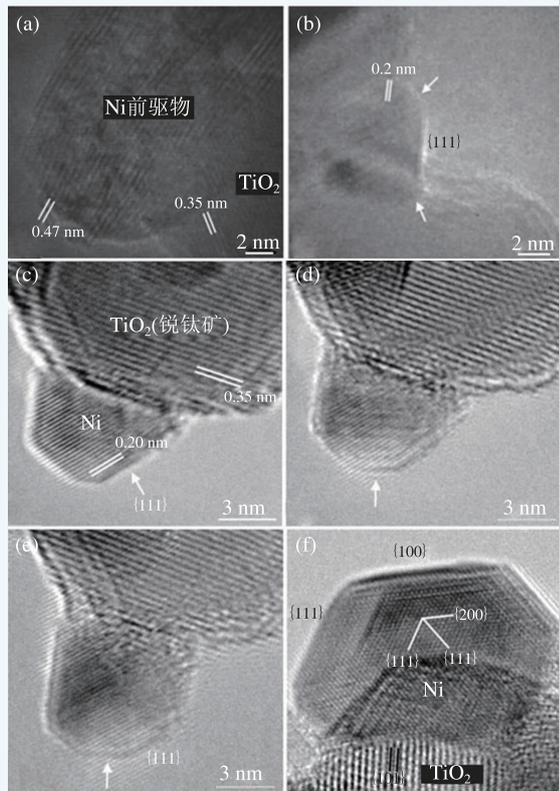


图8 Ni前驱物在0.2 Torr CO/N<sub>2</sub>, 350℃的气氛下经历不同反应时间还原生成Ni/TiO<sub>2</sub>催化剂的原位高分辨TEM像 (a)反应前;(b)60分钟;(c)90分钟;(d)102分钟;(e)180分钟;(f)300分钟(引自文献[47])

的方向观察区域A, 可以发现最外层的7列原子在反应之后变为4列原子, 而第二层的8列原子变为10列原子。根据STEM成像原理, 入射电子束在超薄样品中没有动力学衍射存在, 获得的二维原子像的点强度与三维空间中投影列原子的数量( $N$ )成线性关系, 因此每一列原子的数量可以定量计算获得。考虑到Pt纳米粒子可能以面心立方结构的单晶形式存在, 其表面能遵循 $\gamma_{111} < \gamma_{110} < \gamma_{100}$ , 依据能量最低定理, 我们重构出区域A中最外部的4层Pt原子在反应前和反应后的三维模型(见图7(c)), 并统计不同配位数Pt原子的变化情况, 发现在催化反应发生后, 低配位数Pt原子减少, 高配位数Pt原子增多, 总原子数基本保持不变。通过对区域B进行同样的分析, 可以发现具有和区域A相同的趋势, 表明在催化CO氧化反应后, 低配位数原子倾向于迁移成为高配位数原子。这种结构改变所引起的催化剂稳定性的变化是影响催化活性的重要原因。

另一方面, 原位ETEM广泛用于研究气—固和液—固界面晶体生长过程, 在可控环境中测定生长过程中的速率限制步骤, 探索如何控制纳米结构的生长。例如, 高分辨原位测量已被用于解释碳纳米纤维和纳米管<sup>[42, 43]</sup>、Si和Ge纳米线的生长<sup>[44, 45]</sup>、电化学沉积Cu纳米颗粒<sup>[46]</sup>等的生长机理。Jimmy Liu等利用等体积浸渍法制备了TiO<sub>2</sub>负载的Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>粒子, 在ETEM中分别通入CO和H<sub>2</sub>, 研究在还原气氛下单质Ni在高表面积氧化物载体上成核和演化的过程<sup>[47]</sup>。图8(a)显示了浸渍法制备的TiO<sub>2</sub>负载前驱物, 0.35 nm晶面间距对应锐钛矿TiO<sub>2</sub>(101)面, 0.47 nm晶面间距对应三斜Ni前驱物的( $\bar{1}11$ )面。在350℃下经CO还原60分钟, 可以发现表层晶面主要由Ni(111)面构成, 这是Ni金属的最低能量表面(见图8(b))。随反应时间增长, 新的表层晶面不断形成扩大, 同时最初形成的(111)表层晶面逐渐被消耗掉(见图8(c)—(e))。在反应时间达到300分钟后, Ni的(100)和(111)表层晶面长度分别为8 nm和6.7 nm(见图8(f))。在整个CO还原反应的过程中, 粒子的总体积和形状没有发生明显改变, Ni(111)面在最初1小时

内首先形成和生长,随着时间推移,(111)面不断减少,同时(100)和(110)低能面不断增多。面心立方结构的金属纳米粒子(111)面在真空环境中具有比(100)和(110)面更低的能量。但是,通过金属表面吸附气体,各向异性自由能可以发生变化。因此,实验结果表明,CO与Ni(100)和(110)面的吸附作用比(111)面更强烈,导致比(111)面更低的表面自由能。沿低指数晶带取向所拍摄的纳米粒子,其表层特定晶面的长度直接和各个晶面的自由能相关,比较(100)面和(111)面的表层晶面长度可以推断,(100)面的自由能比(111)面低16%。设计具有某个特定表层晶面结构的纳米粒子在多相催化应用中非常重要,因此原位研究为采用等体积浸渍法设计

合成高性能的纳米催化剂提供了基础性指导理论。

### 3 结束语

综上所述,结合像差矫正器与原位样品台的TEM显微分析平台可以精确地给出温度和材料形貌与性能的关系、应力应变规律、外加电磁场调控相变的过程以及研究不同气氛下多相催化动态过程与材料生长机理,提供了接近真实环境的条件,更直接地将材料的微观结构变化与外部信号关联起来。这对于拓展材料在微观尺度的实验手段,理解各种动态反应的本质,设计和制备具有新奇性能的材料有着重要意义。

### 参考文献

- [1] Zhu Y, Espinosa H D. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 2005, 102: 14503
- [2] Hsiung L M, Schwartz A J, Nieh T G. *Scripta Mater.*, 1997, 36: 1017
- [3] Golberg D, Costa P M F J, Lourie O *et al.* *Nano Lett.*, 2007, 7: 2146
- [4] Yu Q, Shan Z W, Li J *et al.* *Nature*, 2010, 463: 335
- [5] Guo H, Chen K, Oh Y *et al.* *Nano Lett.*, 2011, 11: 3207
- [6] Shan Z W, Adesso G, Cabot A *et al.* *Nat. Mater.*, 2008, 7: 947
- [7] Greer A L, Ma E. *MRS Bull.*, 2007, 32: 611
- [8] Tian L, Cheng Y Q, Shan Z W *et al.* *Nat. Commun.*, 2012, 3: 609
- [9] Kamino T, Saka H. *Microsc. Microanal. Microstruct.*, 1993, 4: 127
- [10] Cao A, Veser G. *Nat. Mater.*, 2010, 9: 75
- [11] Lu N, Wang J, Xie S *et al.* *Chem. Comm.*, 2014, 49: 11806
- [12] Liu W, Sun K, Wang R M. *Nanoscale*, 2013, 5: 5067
- [13] Zuo J M, Vartanyants I, Gao M *et al.* *Science*, 2003, 300: 1419
- [14] Krasheninnikov A V, Nordlund K. *J. Appl. Phys.*, 2010, 107: 071301
- [15] Wang R M, Zhang H Z, Farle M *et al.* *Nanoscale*, 2009, 1: 276
- [16] Wang R M, Dmitrieva O, Farle M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100: 017205
- [17] Han X D, Zheng K, Zhang Y F *et al.* *Adv. Mater.*, 2007, 19: 2112
- [18] Han X D, Zhang Y F, Zheng K *et al.* *Nano Lett.*, 2007, 7: 452
- [19] Wang L H, Zheng K, Zhang Z *et al.* *Nano Lett.*, 2011, 11: 2382
- [20] Dai S, Zhao J, Xie L *et al.* *Nano Lett.*, 2012, 12: 2379
- [21] Ohnishi H, Kondo Y, Takayanagi K. *Nature*, 1998, 395: 780
- [22] Poncharal P, Wang Z L, Ugarte D *et al.* *Science*, 1999, 283: 1513
- [23] Regan B C, Aloni S, Ritchie R O *et al.* *Nature*, 2004, 428: 924
- [24] Zhao J, Huang J Q, Wei F *et al.* *Nano Lett.*, 2010, 10: 4309
- [25] Cumings J, Zettl A, McCartney M R. *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88: 056804.
- [26] Wang Z L, Gao R P, de Heer W A *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80: 856
- [27] Xu Z, Bai X D, Wang E G *et al.* *J. Phys.-Condens. Mat.*, 2005, 17: L507
- [28] Gao P, Kang Z C, Fu W Y *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 4197
- [29] Gao P, Wang Z Z, Fu W Y. *Micron*, 2010, 41: 301
- [30] Zhang Y, Yang H X, Ma C *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98: 247602
- [31] Zhang Y, Yang H X, Guo Y Q *et al.* *Phys. Rev. B*, 2007, 76: 184105
- [32] Zeng L J, Yang H X, Zhang Y *et al.* *Epl-Europhys. Lett.*, 2008, 84: 57011
- [33] Schofield M A, Beleggia M, Lau J W *et al.* *JEOL News*, 2007, 42: 1
- [34] Chapman J N. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1984, 17: 623
- [35] Wang S G, Kohn A, Wang C *et al.* *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, 42: 225001
- [36] Boyes E D, Gai P L. *Ultramicroscopy*, 1997, 67: 219
- [37] <http://www.fei.com/products/tem/titan-etem/>
- [38] Jinschek J R. *Chem. Comm.*, 2014, 50: 2696
- [39] Yoshida H, Kuwauchi Y, Jinschek J R *et al.* *Science*, 2012, 335: 317
- [40] Tao F, Dag S, Wang L W *et al.* *Science*, 2010, 327: 850
- [41] Liu J L, Liu W, Sun Q *et al.* *Chem. Comm.*, 2014, 50: 1804
- [42] Helveg S, Lopez-Cartes C, Sehested J *et al.* *Nature*, 2004, 427: 426
- [43] Hofmann S, Sharma R, Ducati C *et al.* *Nano Lett.*, 2007, 7: 602-608.
- [44] Kodambaka S, Tersoff J, Reuter M C *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96: 096105
- [45] Kodambaka S, Tersoff J, Reuter M C *et al.* *Science*, 2007, 316: 729
- [46] Radisic A, Vereecken P M, Hannon J B *et al.* *Nano Lett.*, 2006, 6: 238
- [47] Li P, Liu J Y, Nag N *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 13883