

高分辨扫描透射电子显微镜原理及其应用*

贾志宏[†] 丁立鹏 陈厚文

(重庆大学材料科学与工程学院 重庆 400044)

2015-01-20收到

[†] email: zhihongjia@cqu.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20150704

The principle and applications of high-resolution scanning electron microscopy

JIA Zhi-Hong[†] DING Li-Peng Chen Hou-Wen

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

摘要 扫描透射电子显微术是目前应用最广泛的电子显微表征手段之一, 具有分辨率高、对化学成分敏感和图像直观易解释等特点。其中高分辨扫描透射电子显微镜可以直接获得原子分辨率的Z衬度像, 结合X射线能谱(EDS)和电子能量损失谱(EELS), 可在亚埃尺度上对材料的原子和电子结构进行分析。文章简述了扫描透射电子显微镜的基本原理及其应用现状, 重点论述了高角环形暗场(HAADF)和环形明场(ABF)像的成像原理、特征和应用。此外, 文中还对原子尺度分辨率的X射线能谱及电子能量损失谱元素分析方法进行了简述。

关键词 扫描透射电子显微镜, 高角环形暗场像, X射线能谱, 电子能量损失谱

Abstract Scanning transmission electron microscopy (STEM) is currently one of the most widely used methods for microscopic imaging, due to its advantages of improved resolution, high compositional sensitivity, and directly interpretable images. High-resolution STEM can directly obtain atomic resolution Z-contrast images, and also analyze the atomic and electronic structure of materials on a sub-angstrom scale in combination with X-ray energy-dispersive spectrometry (EDS) and electron energy loss spectrometry (EELS). The fundamental concept and applications of STEM are briefly introduced, and the principle, characteristics and applications of high angle annular dark field and annular bright field imaging are described. The characteristics and applications of EDS and EELS are also briefly described.

Keywords scanning transmission electron microscopy, high angle annular dark field imaging, X-ray energy-dispersive spectrometry, electron energy loss spectrometry

1 引言

近20年来, 随着电子显微技术的不断发展, 高分辨扫描透射电子显微术(STEM)已经成为目前最为流行和广泛应用的电子显微表征手段和测试方法。相比于传统的高分辨相位衬度成像技术, 高分辨扫描透射电子显微镜可提供具有更高分辨

率、对化学成分敏感以及可直接解释的图像, 因而被广泛应用于从原子尺度研究材料的微观结构及成分。其中高角环形暗场像(HAADF-STEM, Z衬度像)为非相干高分辨像, 图像衬度不会随着样品的厚度及物镜的聚焦的改变而发生明显的变化, 像中亮点能反映真实的原子或原子对, 且像点的强度与原子序数的平方成正比, 因而可以获得原子分辨率的化学成分信息^[1]。近年来, 随着

* 国家自然科学基金(批准号: 51271209)资助项目

球差校正技术的发展,扫描透射电镜的分辨率及探测灵敏度进一步提高,分辨率达到亚埃尺度,使得单个原子的成像成为可能。此外,配备先进能谱仪及电子能量损失谱的电镜在获得原子分辨率 Z 衬度像的同时,还可以获得原子分辨率的元素分布图及单个原子列的电子能量损失谱。因而我们可以在一次实验中同时获得原子分辨率的晶体结构、成分和电子结构信息,为解决许多材料科学中的疑难问题(如催化剂、陶瓷材料、复杂氧化物界面、晶界等)提供新的视野^[2]。目前商业化的场发射扫描透射电子显微镜,不仅可以得到高分辨的 Z 衬度像和原子分辨率的能量损失谱,而且其他各种普通透射电子显微术(如衍射成像、普通高分辨相位衬度像、选区电子衍射、会聚电子衍射、微区成分分析等)均可以在一次实验中完成,因而高分辨扫描透射电子显微术将在材料科学、化学、物理等学科中发挥更加重要的作用。

2 扫描透射电子显微术工作原理

扫描透射成像不同于一般的平行电子束透射电子显微成像,它是利用会聚电子束在样品上扫描形成的。如图1所示^[1],场发射电子枪发射的相干电子经过会聚镜、物镜前场及光阑,会聚成原子尺度的电子束斑。通过线圈控制电子束斑,逐点在样品上进行光栅扫描。在扫描每一个点的同时,放在样品下方且具有一定内环孔径的环形探测器同步接收高角散射的电子,对应于每个扫描位置的环形探测器把接收到的信号转换为电流强度,显示于荧光屏或计算机屏幕上,因此样品上扫描的每一点与所产生的像点一一对应。连续扫描样品的一个区域,便形成扫描透射像(STEM)。

在入射电子束与样品发生相互作用时,会使电子产生弹性散射和非弹性散射,导致入射电子的方向和能量发生改变,因而在样品下方的不同位置将会接收到不同的信号。如图2所示,在 θ_2 范围内,接收到的信号主要是透射电子束和部分

散射电子,利用轴向明场探测器可以获得环形明场像(ABF)。ABF像类似于TEM明场像,可以形成TEM明场像中各种衬度的像,如弱束像、相位衬度像、晶格像。 θ_2 越小,形成的像与TEM明场像越接近;在 θ_2 范围内,接收的信号主要为布拉

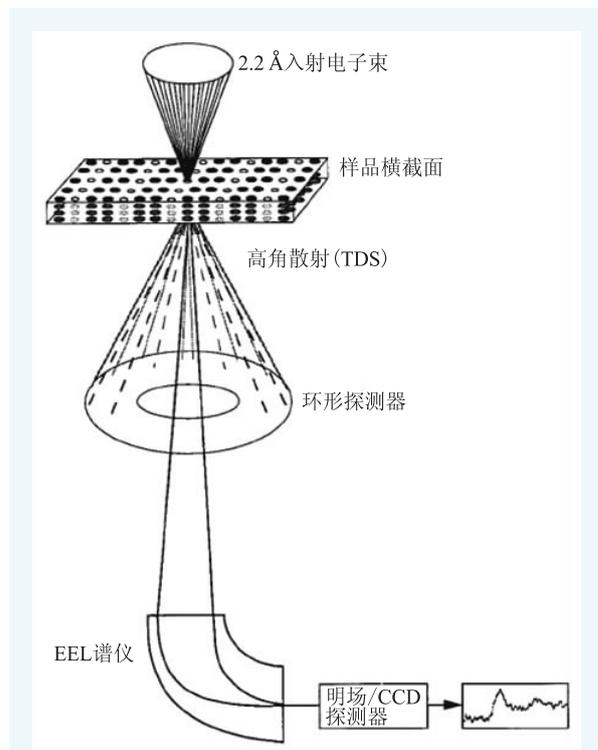


图1 STEM工作原理图^[1]

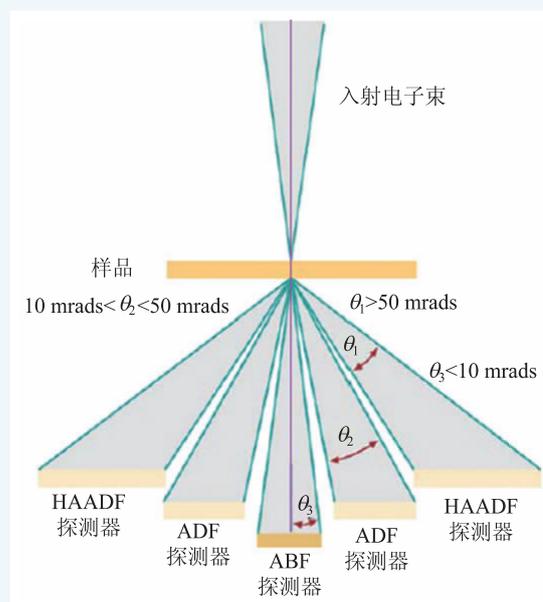


图2 STEM中探测器分布示意图^[5]

格散射的电子, 此时得到的图像为环形暗场像(ADF)^[3]。在同样成像条件下, ADF像相对于ABF像受像差影响小, 衬度好, 但ABF像分辨率更高; 若环形探测器接收角度进一步加大, 如在 θ 范围内, 接收到的信号主要是高角度非相干散射电子, 此时得到的像为高角环形暗场像(HAADF, Z 衬度像)。

Z 衬度像利用高角散射电子, 为非相干像, 是原子列投影的直接成像, 其分辨率主要取决于电子束斑的尺寸, 因而它比相干像具有更高的分辨率。 Z 衬度像随试样厚度和物镜聚焦不会有很大变化, 不会出现衬度反转, 所以像中的亮点总是对应原子列的位置^[4]。

根据Pennycook等人的理论, 在散射角 θ_1 和 θ_2 所包括的环形区域中, 散射电子的散射截面 σ 可以用卢瑟夫散射强度 θ_1 到 θ_2 的积分来表示, 经过积分后可以得到

$$\sigma = \left(\frac{m}{m_0}\right) \frac{Z^2 \lambda^4}{4\pi^3 a_0^2} \left(\frac{1}{\theta_1^2 + \theta_0^2} - \frac{1}{\theta_2^2 + \theta_0^2} \right),$$

其中 m 为高速电子的质量, m_0 为电子的静止质量, Z 为原子序数, λ 为电子的波长, a_0 为玻尔半径, θ_0 为博恩特征散射角。因此, 在厚度为 t 的试样中, 单位原子数为 N 时的散射强度 I_s 为

$$I_s = \sigma N t I,$$

这里的 I 为单个原子柱的散射强度。

从以上两式可以看出, HAADF探测器得到的像点强度正比于原子序数的平方, 因而也被称为 Z 衬度像, 这使我们能够凭借像点的强度来区分不同元素的原子, 由此得到原子分辨率的化学成分信息, 像的解释简明直接, 一般不需要复杂的计算机模拟, 因而 Z 衬度像尤其适合于材料中缺陷及界面的研究^[6]。

STEM中除了通过环形探测器接收散射电子的信号成像, 还可以通过后置的电子能量损失谱仪检测非弹性散射电子信号, 得到电子能量损失谱(EELS), 分析样品的化学成分和电子结构。此外, 还可以通过在镜筒中样品上方区域安置X射线能谱探测器进行微区元素分析(EDS)。因此在一次实验中可以同时样品的化学成分、原子结

构、电子结构进行分析^[7]。

3 扫描透射电子显微术成像

3.1 原子分辨率HAADF像

获得高分辨 Z 衬度像的两个必要条件是原子尺度的高亮度电子束斑和环形探测器。电子束的束斑只有小于或等于0.2 nm时才能获得原子分辨率的图像, 因此将电子束聚焦为小而亮的束斑对于提高扫描透射电镜的分辨率至关重要。由于透射电子显微镜的电磁透镜存在很大的像差, 限制了可形成的最小束斑及其电流强度, 从而直接影响像的分辨率和信噪比。利用球差校正技术, 可以使得电镜获得更小的电子束斑及更高的束斑电流强度。配备球差校正器的电镜在200 kV电压下可获得至少0.1 nm的电子束斑, 同时电子束电流密度提高10倍以上, 使得 Z 衬度像的分辨率和探测敏感度进一步提高, 电镜的分辨率进入亚埃尺度, 可以获得单个原子的成像^[8]。高分辨率 Z 衬度像可以从原子尺度来研究界面、纳米相和缺陷结构成分以及元素偏聚等复杂的材料结构^[9]。2011年, FEI公司推出了配有Chem-iSTEM技术的球差校正Titan G2 80-200电镜, 将超稳定的高亮度Schottky FEG源与探针校正技术结合, 实现了0.08 nm的原子分辨成像。2014年5月, 日本电子株式会社(JEOL)发布了其新一代球差校正电镜JEM-ARM300F, HRTEM的分辨率可以达到0.05 nm, HAADF-STEM分辨率达到0.063 nm, 将商业化的透射电镜推向了一个新极限。

近几年来, 球差校正扫描透射电子显微镜已经在从原子尺度认识材料发挥了重要作用。以镁合金材料为例, 孪晶是镁合金塑性变形的重要方式, 控制孪晶的形成及生长是使镁合金获得良好成形性的关键。如图3所示, Jianfeng Nie^[10]等采用HAADF-STEM对经过室温压缩和回火后Mg-Gd, Mg-Zn合金的孪晶界进行原子尺度的表征, 在 $\{10\bar{1}1\}$ 、 $\{10\bar{1}2\}$ 、 $\{10\bar{1}3\}$ 孪晶界面处分

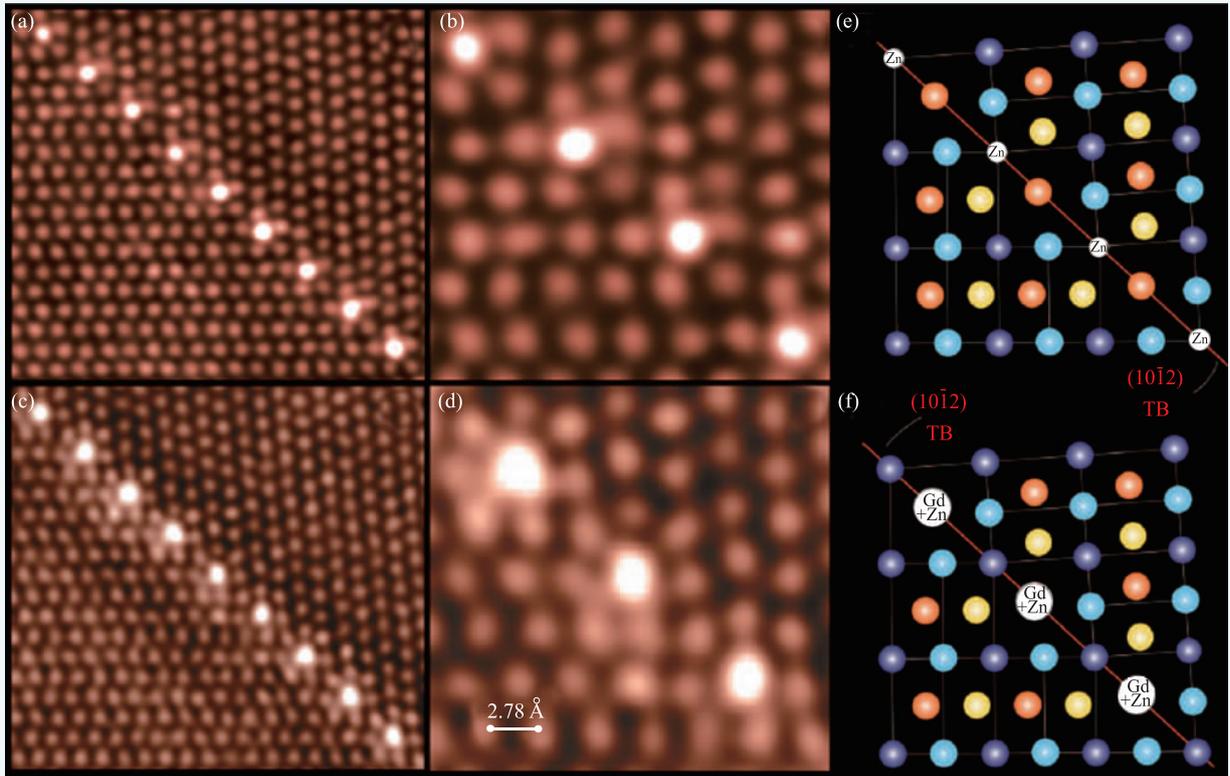


图3 孪晶界处溶质原子周期性排列。(a), (b)为Mg-1.9 at.%Zn合金孪晶界处HAADF-STEM图像；(c), (d)为Mg-1.0 at.%Gd-0.4 at.%Zn合金孪晶界处HAADF-STEM图像；(e), (f)为(c), (d)中图像的示意图，其中的TB为孪晶界^[10]

别发现了Gd, Zn原子的周期性偏聚。由于HAADF-STEM中原子柱的亮度与原子序数成正比, 因而Gd和Zn的原子柱可以在孪晶界上明显观察到。Gd和Zn在孪晶界面上的周期性偏聚可有效地降低孪晶的弹性应变能, 并对孪晶的运动起到钉扎作用, 从而产生一定的强化作用。这一发现可以为理解六方和面心立方金属的孪晶结构、成分开拓新的视野, 并为有效调控合金的成分及热处理工艺奠定基础。

3.2 原子分辨率ABF像

ABF探测器主要是收集透射电子束和部分散射电子成像, 与HAADF像中衬度与 Z^2 成正比不同, ABF像衬度与原子序数 $Z^{1/3}$ 成正比, 因而其对化学元素的变化更加敏感, 尤其是轻元素^[11]。如Li原子由于散射电子强度非常低, 在HAADF像中通常无法观测到, 而在ABF像中则可以清楚地观察到。富锂锰氧化层(LLOs, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{TM}_{1-x-y}\text{O}_2$,

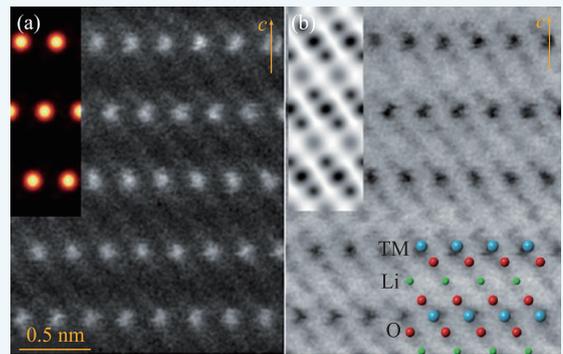
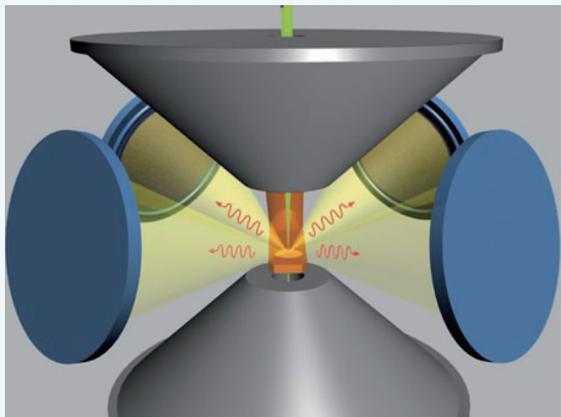
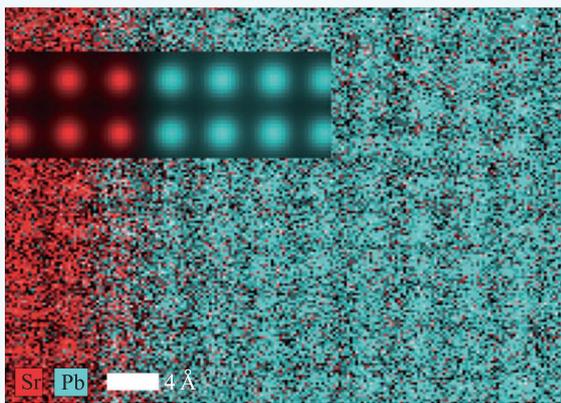


图4 LiTMO_2 结构沿[100]方向的HAADF-STEM(a)和ABF-STEM(b)高分辨图^[12]

$\text{TM}=\text{Ni, Co, Mn, Fe}$ 或 Cr)等是锂离子电池中最具吸引力的阴极材料, 但是由于Li, O原子难以观测, 这种材料的结构并未研究清楚。Haijun Yu^[12]等通过球差校正的高分辨ABF-STEM技术对LLOs进行观测, 从原子尺度上揭示了该材料的结构。图4为LLO材料中 LiTMO_2 结构沿[100]方向的高分辨HAADF-STEM和ABF-STEM像, HAADF像中的亮点及ABF像中的暗点对应图中

图5 超级X射线能谱探测器^[14]图6 SrTiO₃—PbTiO₃界面处EDS元素原子分布图^[14]

过渡族金属(TM)的位置,而在ABF像中, TM原子柱夹层中微弱的暗点对应的是Li和O原子柱的位置。

4 高分辨率X射线能谱和电子能量损失谱元素分析方法

4.1 X射线能谱分析

从纳米尺度理解材料的化学成分对于理解材料的微观结构至关重要,而X射线能谱分析(EDS)是电子显微分析方法一种最基本、最重要的微区成分分析方法。EDS主要通过检测样品与电子束相互作用激发的特征X射线的能量进行元素分析,具有探测速度快、分析元素范围广、对样品损伤小,适合分析重元素等特点,但是由于X射线的采集效率较低(仅能收集样品表面大概

1%的X射线),空间分辨率不高,仅局限于定性及半定量分析。STEM-EDS能谱分析原理类似于TEM和SEM的能谱分析,但是其空间分辨率更高,可以进行点、线、面扫描分析^[13]。近年来,随着球差校正技术的发展及探测器采集效率的提高,获得原子分辨率的EDS元素分布图成为可能。FEI公司推出的Titan G2 ChemiSTEM球差校正电镜配备超稳定的高亮度肖特基(Schottky)FEG源和高灵敏度的超级X能谱探测器(Super-X EDS探测系统),该探测器采用4个对称的硅漂移探测器(SDDs)(见图5)及无窗口设计,极大地提高了探测敏感度和探测速度,使得探测时间从小时变为分钟,可以在几分钟之内获得原子分辨率的二维元素分布图。因此,该技术有潜力解决许多材料科学中的难题,如分析原子种类的极性,界面处的元素偏聚,测量浓度低达0.01%的微量元素,描述元素的三维组成等等。

图6为SrTiO₃—PbTiO₃界面沿<100>方向的EDS元素分布图,这是双钙钛矿的一种典型结构,具有铁电性、超导性及半金属性。Sr和Pb的原子柱可以清晰地EDS元素分布图中显现,有效地揭示了SrTiO₃—PbTiO₃界面的化学成分及结构。通过EDS面扫描可得出,Ti的亚晶格连续地穿越界面,而Sr和Pb的亚晶格在界面处中断,同时在EDS面扫描中会发现一些元素混杂的情况,这可能是由于入射电子的漫延性及散射电子的背底较强^[14]。

此外,JEOL公司在其JEM-ARM200F冷场球差电镜上配置了电制冷的100 mm²的EDS探测器,也可以实现原子分辨的成分像。图7为GaAs半导体材料EDS元素原子分布图,从图中可以清晰地识别单个Ga和As原子。

4.2 电子能量损失谱分析

在入射电子束与样品发生相互作用时,除了会产生弹性散射外,还会产生非弹性散射,使电子损失一部分能量,通过对出射电子按损失的能

量进行统计计数, 便可以得到电子能量损失谱(EELS)。因而可以在采用环形探测器收集弹性散射电子成像的同时, 通过电子能量过滤系统得到电子能量损失谱。通常把EELS谱分为三个部分: 一是零损失峰, 它包括未经过散射和经过完全弹性散射的透射电子以及部分能量小于1 eV的准弹性散射透射电子的贡献; 二是低能损失区, 主要包括激发等离子体振荡和激发晶体内电子的带间跃迁的透射电子; 三是高能损失区, 其中电离损失峰主要来自激发原子内壳层电子的透射电子的贡献^[15]。

由于非弹性散射电子大都集中分布在一个顶角很小的圆锥内, 探头安装

合适时, EELS的接收效率很高。EELS在成分分析方面与X射线能谱功能相似, 特别是对轻元素较为敏感, 而EDS对重元素较为敏感。此外, 电子能量损失谱的能量分辨率(约1 eV)远远高于X射线能谱的能量分辨率(约130 eV), 不仅能得到样品的化学成分、电子结构、化学成键等信息, 还可以对EELS各部分选择成像。EELS不仅可以明显提高电子显微像与衍射图的衬度和分辨率, 而且可以提供样品中的原子尺度元素分布图, 这是其他电子显微学分析无法比拟的^[16]。在STEM中得到高分辨Z衬度像的同时, 可以精确地将电子束斑停在所选的原子列上, 用较大的接收光阑, 就可以得到单个原子列的能量损失谱。原子分辨率的Z衬度像与电子能量损失谱结合, 可以在亚埃的空间分辨率和亚电子伏特能量分辨率下研究材料界面和缺陷及电子结构、价态、成键和成分等, 为研究材料原子尺度成分与宏观

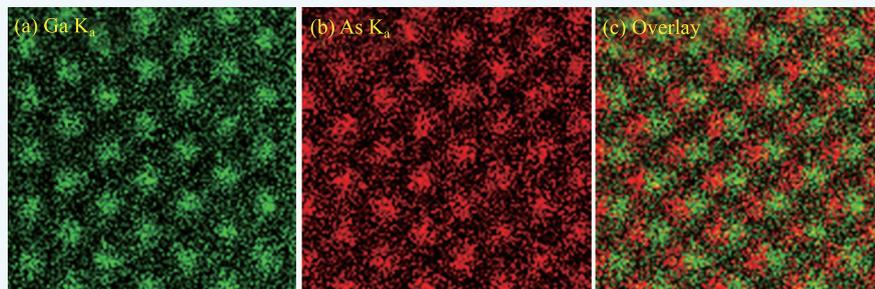


图7 GaAs半导体材料的EDS元素原子分布图 (a)Ga原子分布; (b)As原子分布; (c)Ga与As原子分布(图片来自于JEOL公司)

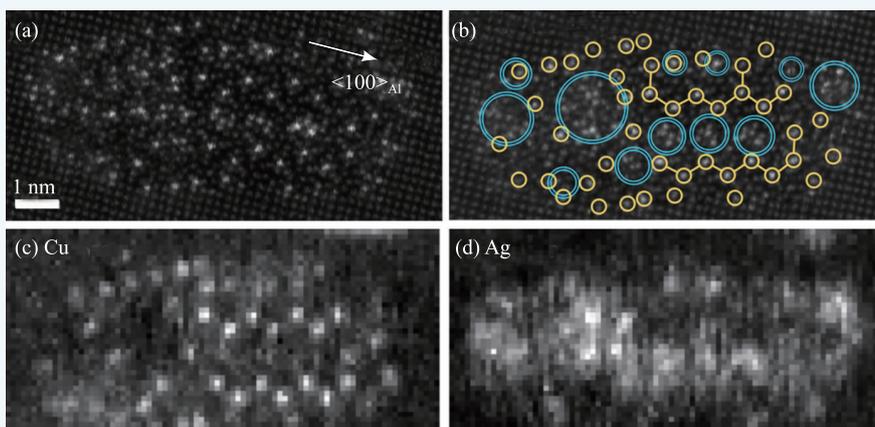


图8 (a)和(b)为Q'相的HAADF-STEM高分辨图像((b)图中标注了Cu, Ag原子的大致分布); (c)和(d)分别为Cu和Ag元素的EELS元素分布图^[18]

性能的关系提供新的途径^[17]。

虽然Z衬度高分辨成像可以获得原子序数衬度, 但是它并不能确定元素的种类, EDS和EELS则是探测元素种类的有效方法, 其中EELS由于具有较高的探测敏感度和可以分析电子的态密度而受到极大关注。图8为Al-Mg-Si-Cu-Ag合金中Q'相的HAADF-STEM高分辨像及Cu和Ag的EELS元素面分析。从EELS元素面分析中可以清晰地探测到Cu和Ag元素在Q'相内的分布规律。其中Cu原子主要分布在析出相与基体的界面处, 并且产生无周期的结构; 而Ag原子在析出相内的分布比较分散, 主要分布在非共格界面处, 且Ag原子柱在析出相内部形成一定的特定结构, Ag原子和Cu原子不会混合排列。探究Ag及Cu原子柱在第二相内的分布情况对于理解Ag, Cu添加对析出相形核的促进作用有重要意义^[18]。

美国Time 封面刊登
D-Wave量子计算机:
选用Bluefors &
Cryomech低温制冷机

BlueFors

CRYOGENICS



BF-LD BF-SD BF-Horizontal
无液氮稀释制冷机

CRYOMECH
WORLD LEADERS IN CRYOREFRIGERATION FOR MORE THAN 50 YEARS



氮回收及液化系统、脉管制
冷机、GM制冷机、氮再液化
器、低温恒温槽、液氮系统

**Cryomech和Bluefors中国
唯一销售及技术服务商**

提供覆盖各主要温区（最低至几
毫K）的低温设备及系统。敬请
随时联系我们，我们可以提供各
类定制化设计的低温解决方案。

赛浩（上海）仪器有限公司

www.scikro-instru.com

+86-21-69133626

info@scikro-instru.com

SCIKRO

5 结束语

深入原子尺度研究物质的结构一直是人类的终极追求之一，随着透射电子显微镜及其相关部件的发展，目前配备球差校正器、单色器和高能量分辨率过滤器的FEG STEM可以在亚埃尺度下研究材料的原子和电子结构，从而从根本上理解材料宏观性能和微观组织的关系，这对于促进固体物理、固体化学、材料科学、生命科学等领域的发展具有重要意义。目前随着我国对科研、教育的投入逐年增大，我国高校及院所引入的球差校正透射电镜越来越多，这必将促进我国电子显微技术的快速发展，原子分辨率的扫描透射电子显微术也必将在科技发展中发挥更重要的作用。

致谢 感谢日本电子公司胡晋生提供相关的设备和测试结果图片。

参考文献

- [1] Browning N D, Chisholm M F, Pennycook S J. *Nature*, 1993, 366: 143
- [2] Varela M, Lupini A R, Benthem K V *et al.* *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2005, 35: 539
- [3] 叶恒强, 王元明. 透射电子显微学进展. 北京: 科学出版社, 2003. 217
- [4] 李超, 杨光. *物理*, 2014, 43: 597
- [5] Williams D B, Carter C B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer, 2009. 158
- [6] 戎咏华. 分析电子显微学导论. 北京: 高等教育出版社, 2006. 408
- [7] Hutchison J L, Titchmarsh J M, Cockayne D J *et al.* *Ultramicroscopy*, 2005, 103: 7
- [8] 李斗星. *电子显微学报*, 2004, 23: 278
- [9] James E M, Browning N D. *Ultramicroscopy*, 1999, 78: 125
- [10] Nie J F, Zhu Y M, Liu J Z *et al.* *Science*. 2013, 340: 957
- [11] Lu X, Zhao L, He X *et al.* *Advanced Materials*, 2012, 24: 3233
- [12] Yu H, Ishikawa R, So Y G *et al.* *Angewandte Chemie*, 2013, 52: 5969
- [13] D'Alfonso A J, Freitag B, Klenov D *et al.* *Physical Review B*, 2010, 81: 100101
- [14] Allen L J, D'Alfonso A J, Freitag B *et al.* *MRS Bulletin*, 2012, 37: 47
- [15] 章晓中. 电子显微分析. 北京: 清华大学出版社, 2006. 234
- [16] 李斗星. *电子显微学报*, 2003, 23: 269
- [17] Allen L J, Findlay S D, Lupini A R *et al.* *Physical Review Letters*, 2003, 91: 105503
- [18] Wenner S, Marioara C D, Ramasse Q M *et al.* *Scripta Materialia*, 2014, 74: 92