

# 当谈论球差校正透射电镜时，我们在谈论什么？\*

柯小行<sup>1,2,†</sup> 隋曼龄<sup>1,2,††</sup>

(1 北京工业大学 材料与制造学部 北京 100124)

(2 北京工业大学 固体微结构与性能北京市重点实验室 北京 100124)

2021-12-14收到

† email: kexiaoxing@bjut.edu.cn

†† email: mlsui@bjut.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20220704

## What are we talking about when we talk about aberration-corrected transmission electron microscopy?

KE Xiao-Xing<sup>1,2,†</sup> SUI Man-Ling<sup>1,2,††</sup>

(1 Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(2 Beijing Key Laboratory of Microstructure and Properties of Solids, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**摘要** 透射电子显微镜(简称透射电镜)是能够直观分析材料微结构的最重要工具之一。在透射电镜近百年的发展历史中,近些年来球差校正透射电镜的研发与应用乃是最具革命性的发展,不但进一步延伸了通向微观世界之路,更为材料科学的快速发展提供了关键的工具与研究方法。文章通过介绍球差校正透射电镜的原理、优势、应用及发展,来回答“什么是球差校正透射电镜”,“球差校正透射电镜有什么突出作用”,“球差校正透射电镜除了拍原子还能做什么”这三个问题。

**关键词** 透射电子显微镜, 球差校正透射电镜, 原理及应用

**Abstract** Transmission electron microscopy (TEM) has been one of the most important analysis techniques to visualize the microstructure of materials in a direct way. In the course of almost a hundred years of progress, the birth of aberration-corrected TEM (AC-TEM) has been the most recent revolutionary development, and has been essential for the advancement of materials science in the past decades. In this article, we review the principle, advantages, applications and developments of AC-TEM through three questions: “What is AC-TEM?”, “How is AC-TEM advantageous?”, “What else can AC-TEM do more than acquiring atomic-resolution images?”.

**Keywords** transmission electron microscopy(TEM), aberration-corrected TEM(AC-TEM), principle and applications

## 1 引言

2021年11月25日, *Nature Materials* 期刊在线发表了浙江大学和西安交通大学等合作团队在Ti-Mo合金研究方面的最新成果:利用球差校正

透射电镜原位观察到了Mo原子的有序偏聚和结构演变过程(图1(a)),从而提出了航空及生物医用钛合金材料的非典型相变机制<sup>[1]</sup>。同日, *Nature*

\* 国家自然科学基金(批准号:12074017)、国家自然科学基金创新群体(批准号:51621003)、北京市高层次创新群体(批准号:IDHT20190503)资助项目

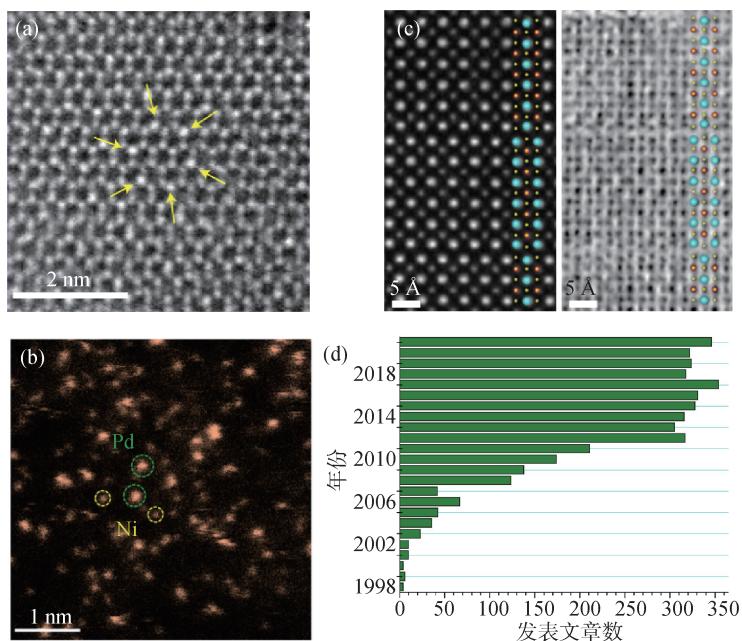


图1 (a) Mo在Ti-Mo合金中有序偏聚的球差校正透射电镜表征结果<sup>[1]</sup>; (b)高密度分散的单原子催化剂的球差校正透射电镜表征结果<sup>[2]</sup>; (c)层状结构镍酸盐的球差校正透射电镜表征结果<sup>[3]</sup>; (d)在Scopus数据库检索“aberration-corrected TEM”得到的研究文章发表数量的统计结果

*Nanotechnology* 期刊在线发表了新加坡国立大学等团队在超高浓度单原子催化剂合成方面的进展,并通过球差校正透射电镜表征了超高浓度单原子催化剂的成功制备结果(图1(b))<sup>[2]</sup>。同年11月22日, *Nature Materials* 报道了层状镍酸盐的超导特性,并由球差校正透射电镜表征了层状镍酸盐的原子结构(图1(c))<sup>[3]</sup>。11月18日, *Nature Catalysis* 报道了苏黎世联邦理工学院、上海科技大学、福州大学合作团队在苯—乙烯催化形成苯乙烯上的重要成果,文中亦通过球差校正透射电镜揭示了作为该反应催化剂的MgO二维纳米片上的Ir单原子分散<sup>[4]</sup>。可见,仅一周内*Nature*重要子刊上就接连发表了4篇由球差校正透射电镜表征提供重要研究数据的工作。然而,上述文章的发表仅仅是众多应用球差校正透射电镜分析材料微结构的部分代表。据不完全统计,以“aberration-corrected TEM”为关键词在Scopus数据库内进行检索,可以看到相关研究论文从2008年开始快速增长(图1(d)),已成为现如今材料科学研究的重要表征方法。

十余年来,球差校正透射电镜的应用不仅对材料学科具有重要的贡献,而且支撑了多学科交叉发展。以单原子催化剂为例,低载量、高效率的单原子催化剂是近年来的研究热点,在催化化学领域取得了巨大的成果和应用。球差校正透射电镜是表征单原子的负载与构型最直观且有效的手段,如图1(b)所示的例子中对Pd、Ni单原子进行了清晰的成像。类似的例子在结构材料、功能材料的研究中不胜枚举。然而,作为材料微结构分析的一种重要手段,也有部分研究者对这种方法缺乏了解或存在误解,比如“球差校正透射电镜能看到原子”或者“普通透射电镜认为看不到的结构,用球差校正透射电镜就能看到了”。因此,我们希望能够通过这篇文章的介绍,让更多的读者

和研究者了解球差校正透射电镜。本文将通过简述球差校正透射电镜的原理、优势、应用与发展,就大家通常关注的问题进行简单地探讨。

## 2 什么是球差校正透射电镜?

### 2.1 透射电镜的发展

透射电子显微镜(简称透射电镜)以被高压加速后的高能电子束为入射光源,利用电子束与物质的相互作用,对物质的微结构进行成像与分析的一种仪器。高能电子束经过电磁透镜的逐级偏转与会聚,辐照到极薄的样品材料上。电子束与材料相互作用后得到不同的信号,如透射电子、弹性散射和非弹性散射电子、特征X射线等,由不同的探测手段捕获并进行分析,从而反映材料的结构特征和物理化学特征,如图2所示。

高能电子束的粒子性,是理解电子与材料进行相互作用的基础;而电子束的波动性,是理解透射电镜成像的基础。众所周知,波粒二象性由

德布罗意于1924年提出。1928—1929年，德国科学家E. Ruska搭建了第一台装有单一电磁透镜的“电子放大镜”，并于1931年与M. Knoll制造出了装有两个电磁透镜的电子显微仪器，被公认为历史上第一台真正意义上的透射电子显微镜；1939年，西门子公司对透射电镜实现商业化并推向应用<sup>[5]</sup>。自此，透射电镜逐步进入实验室和科研院所，分辨率由纳米尺度发展到现在的亚埃尺度，成为少数能够直接观察到“原子”的表征手段之一。1986年，Ruska因发明透射电镜荣获一半的诺贝尔物理学奖(另一半由扫描隧道显微镜的发明者Binnig和Rohrer共享)。

透射电镜在我国的发展也已经走过半个多世纪的历程。1949年新中国成立后，新政府在接收南京交通部广播电台时意外发现一台崭新设备，但不知为何物。钱临照先生派人查看，原来是一台英国Metropolitan-Vickers公司制造的EM2/1M型透射电子显微镜。这是新中国拥有的第一台透射电子显微镜，被分配到中国科学院物理研究所，以此开始了我国的电子显微镜工作。1957年，Ruska访问中国，在交流报告中提到中国完全有能力自己制造电子显微镜。1958年起，时在中国科学院长春光学精密机械与物理研究所工作的黄兰友等组织一批青年骨干开始研制透射电子显微镜，并于1959年制造出第一台国产透射电子显微镜，献礼国庆十周年庆典<sup>[5, 6]</sup>。1980年由我国电镜研究领域的领袖郭可信

院士、柯俊院士、黄友兰院士等31位科学家发起并筹备的中国电子显微镜学会在成都正式成立，距今已走过41载春秋。据不完全统计，我国目前已有透射电镜近2000台，其中球差校正透射电镜约170台(截至2021年上半年)，为材

料学科的发展做出了重要贡献。

## 2.2 什么是球差?

透射电镜的结构示意图如图3(a)所示，对应的图3(b)为透射电镜的剖面图。大家所熟悉的光学显微镜，可见光被物镜和目镜偏转，通过会聚、发散实现不同的放大倍数与聚焦等功能。在电子显微镜中，这个功能通过各级电磁透镜实现，包括聚光镜系统(C1, C2, C3)、物镜(上物镜, 下物镜)、中间镜及投影镜等(图3(a))。现代电镜中使用的电磁透镜是由铜芯线圈绕在中空的软铁圆柱上得到的，如图3(c)所示。入射电子束穿过圆柱

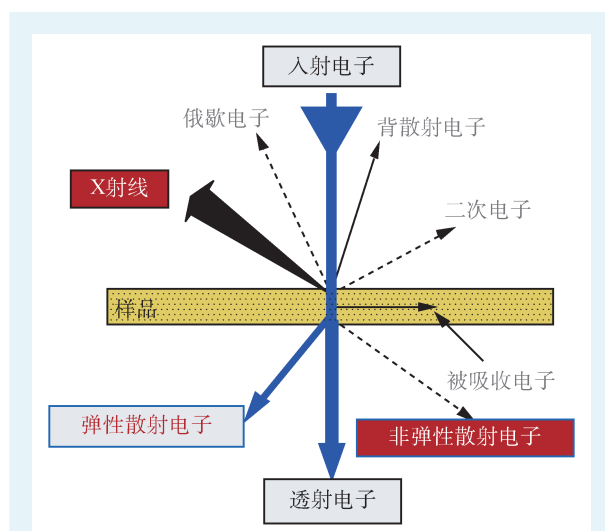


图2 电子与材料相互作用示意图

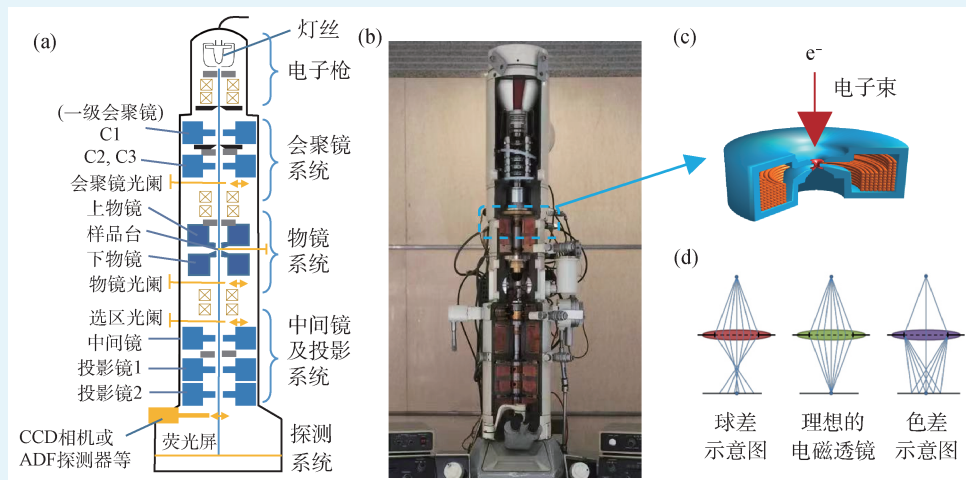


图3 (a)透射电镜结构示意图；(b)透射电镜剖面照片(我国第一台高分辨透射电镜JEOL-200CX，拍摄于中国科学院金属研究所)；(c)电磁透镜示意图；(d)像差(球差及色差)示意图



中轴线上小孔时,受到通电线圈产生的磁场作用后,产生偏转,从而实现了透镜的功能。然而,电磁透镜的磁场分布特点具有不可避免的缺陷,因此导致其并非理想透镜,其对成像产生的影响统称为像差。

像差有很多种,其中对电镜成像及分辨率影响较大的是“球差”和“色差”,如图3(d)所示。球差是球面像差(spherical aberration)的简称:当电子束经过透镜时,接近透镜中轴的电子束受到磁场的影响较弱,其偏折角度较小;而远离透镜中轴(即更靠近线圈)的电子束受到磁场的影响较强,偏折角度较大。因此,经过电磁透镜后原本应会聚于一点的电子束,却形成一个弥散的圆斑,从而影响成像分辨率。同理,色差是指具有能量分散的电子束在经过透镜后无法会聚于一点的现象。虽然电子枪对电子束施加一定的加速电压 $E$ ,但是由于加速电压的波动、电子枪发射电子的能量分散,以及样品环境的干扰等因素,导致电子束能量有一定的分布区间 $E \pm \Delta E$ ,因此实际得到的电子束具有一定波长展宽。由物面上的一点发出的电子波在经过电磁透镜时,波长较长的电子束偏折角度较大,波长较短的电子束偏折角度较小,从而在像面上扩展成圆盘,即产生色差。

## 2.3 球差如何影响透射电镜的成像?

球差和色差是如何影响透射电镜成像的呢?我们首先介绍透射电镜常用的三种工作模式:衍射(diffraction)、透射成像(TEM)、扫描透射成像(STEM),然后分别简述像差如何影响每种工作模式。

### 2.3.1 衍射模式

在衍射模式中,电子束经过周期性的晶体结构后产生衍射,并在背焦面上形成衍射花样。衍射花样是物质结构分析的基础,虽然物镜球差会使电子衍射(尤其是采用较小的选区光阑时)产生离域效应<sup>[7]</sup>,但是一般认为电子衍射受到物镜球差的影响较为有限,因此常规的衍射分析无需考虑球差的影响。

### 2.3.2 透射成像模式

TEM是最常用的成像模式,可以简单理解

为:平行入射的电子束经过样品材料的散射后,透射的电子抵达荧光屏或者CCD等探测器时所形成的电子显微像。根据像衬度产生机理,可以分为三种类型:质厚衬度、衍射衬度和相位衬度。

质厚衬度与样品材料的元素组成、密度、厚度等因素相关。例如,对于同样厚度的样品,重元素对电子的散射程度大于轻元素,从而对应更少的透射电子并产生较暗的衬度;而同样元素组成的样品,较厚的区域能够透射的电子更少,从而产生较暗的衬度。衍射衬度与晶体取向有关,可以简单理解为:当电子束透过同样组成与厚度的样品区域时,在一部分符合布拉格衍射条件的晶粒处产生衍射,亦即部分电子束被偏转,从而与不符合衍射条件的晶粒产生不同的衬度。质厚衬度与衍射衬度通常发生在较低的放大倍数下,受到球差的影响可以忽略不计。

相位衬度则是受到球差影响较大的衬度像。相位衬度发生在较高的放大倍数下,也就是我们常说的高分辨TEM(HRTEM)像,一般对应于原子分辨率的成像范畴。相位衬度的成像原理可以简单理解为:当电子束经过周期性晶体结构时,电子波受晶体势场影响,如图4(a)所示,不同的晶体结构对应不同的原子种类及排列(如图中的A列和B列为不同类型的原子,呈周期排列),从而具有不同的晶体势场;当入射电子波进入晶体后,电子波受到晶体势场的影响,经过A列及其周围的波与经过B列的波具有不同的传播路径;在材料足够薄的情况下,仅仅相位被晶体势场改变,从而使离开材料时的出射波具有不同的相位,因此得到的衬度称为相位衬度<sup>[7, 8]</sup>。

理解相位衬度是理解高分辨原子像的基础,要点如下:(1)产生相位衬度的条件是弱相位物体近似(weak phase object approximation),即电子束穿透样品仅改变相位,而振幅的变化忽略不计,因此要求必须是薄晶体,也只有薄样品才能拍到原子像;(2)不同厚度的晶体得到的相位衬度像仅有衬度的区别,而无周期性的改变;(3)入射电子波受晶体势场影响之后的出射波的相位,反映了真实的晶体结构;(4)高分辨原子像并不是原子的



照片，而是离开材料之后的出射波经过物镜、中间镜等各级透镜之后形成的衬度，即相位衬度。

那么像差是如何影响相位衬度像(高分辨原子像)的呢？如上所述，相位衬度像是出射波经过物镜等电磁透镜之后在探测器上形成的图像，而电磁透镜的像差对相位衬度像的影响，可以由衬度传递函数(CTF)描述如下<sup>[9]</sup>：

$$T(H) = A(H)\exp[i\chi_1(H)]\exp[-\chi_2(H)]T_s(H)$$

$H$ 为物镜的后焦面，相当于垂直于入射电子束且通过原点的倒易点阵平面内的二维坐标矢量。该函数依次描述了物镜光阑、离焦和球差的综合效应、光源的时间相干性(即色差)，以及光源的空间相干性(即入射束的发散度)这四个因素对CTF的贡献，简述如下：

(1)  $A(H)$  等于1(物镜光阑孔内)或0(物镜光阑孔外)；

(2)  $\chi_1(H) = \frac{\pi}{2}C_s\lambda^3H^4 + \pi\Delta f\lambda H^2$ ，描述离焦 $\Delta f$ 与球差 $C_s$ 的综合效应；

(3)  $\chi_2(H) = \frac{1}{2}\pi^2\lambda^2D^2H^4$ ， $D$ 是色差离焦扩展，与色差有关；

(4) 假设光源呈高斯分布的条件下， $T_s(H) = \exp[-\pi^2\theta^2H^2(C_s\lambda^3H^2 + \Delta f)^2]$ ， $\theta$ 为入射束的半发散角。

从公式上可以理解，电子波长 $\lambda$ (受加速电压影响)、离焦量 $\Delta f$ 以及球差系数 $C_s$ 等都会影响HRTEM的成像质量。典型的CTF如图4(b)所示，黄色的包络线描述空间相干性与色差的影响，黑色的振荡部分受球差和离焦量的影响。

CTF的重要性在于其从理论上给出了不同条件下的点分辨能力和信息分辨率极限。对于一定的 $C_s$ 和 $\lambda$ ，总能找到一个欠焦条件，使得CTF曲线在一个较宽的范围内是一个平坦区，且区域内CTF值接近-1，这个欠焦条件称Scherzer聚焦。点分辨能力(即最佳点分辨率)由Scherzer欠焦条件下CTF曲线与横坐标的第一个交点(零点)对应的空间频率(即第一次衬度翻转对应的倒矢量)决定。信息分辨率则可以理解为，能够从出射波平面传递到像平面的空间频率极限，由光源的空间相干性和时间相干性(即色差)决定(图4(b))。 $C_s$ 对点分辨能力的影响，可以简化成为 $\rho_s \approx 0.66C_s^{1/4}\lambda^{3/4}$ <sup>[7, 8]</sup>，因此减小 $C_s$ 可以有效地提高点分辨能力，并逼近信息分辨极限。在常规TEM中，物镜球差系数约为1—2 mm(最低可至约0.5 mm)；而经过校正的球差系数可在亚微米范围内调节，甚至可以接近于0。

最后我们通过成像模拟演示CTF与球差对成像的影响。图4(c)，(d)为 $\text{MoS}_2$ 的HRTEM像模拟，通过多片模型理论分别模拟了在物镜球差未校正( $C_s=1.2$  mm)和球差校正( $C_s=0$  μm)条件下，不同厚度(2.5—12.5 nm)的 $\text{MoS}_2$ 的系列离焦像( $\Delta f=-4-4$  nm)。从图中我们可以看到：(1)不同厚度的样品会产生

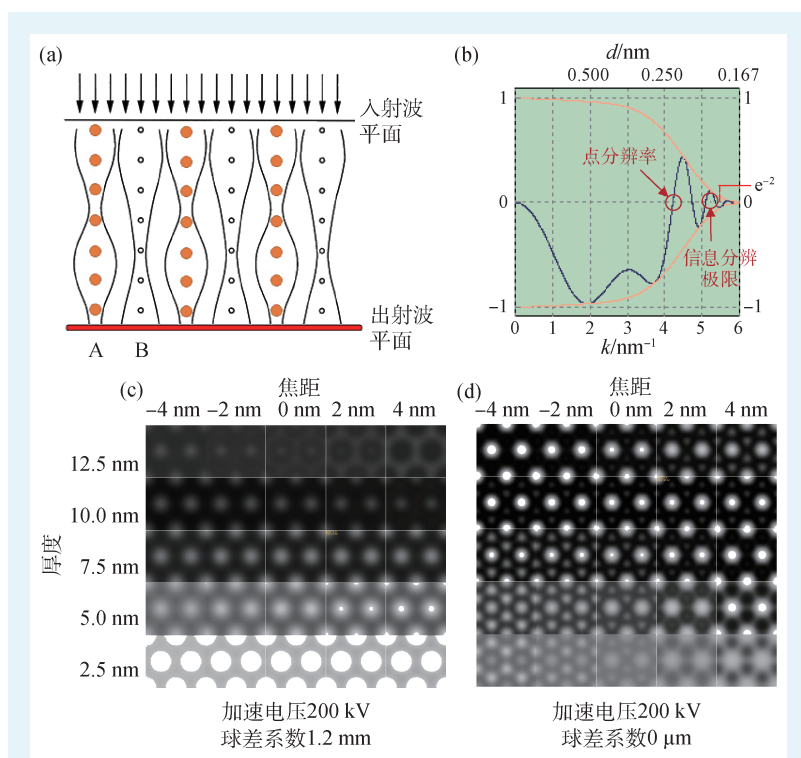
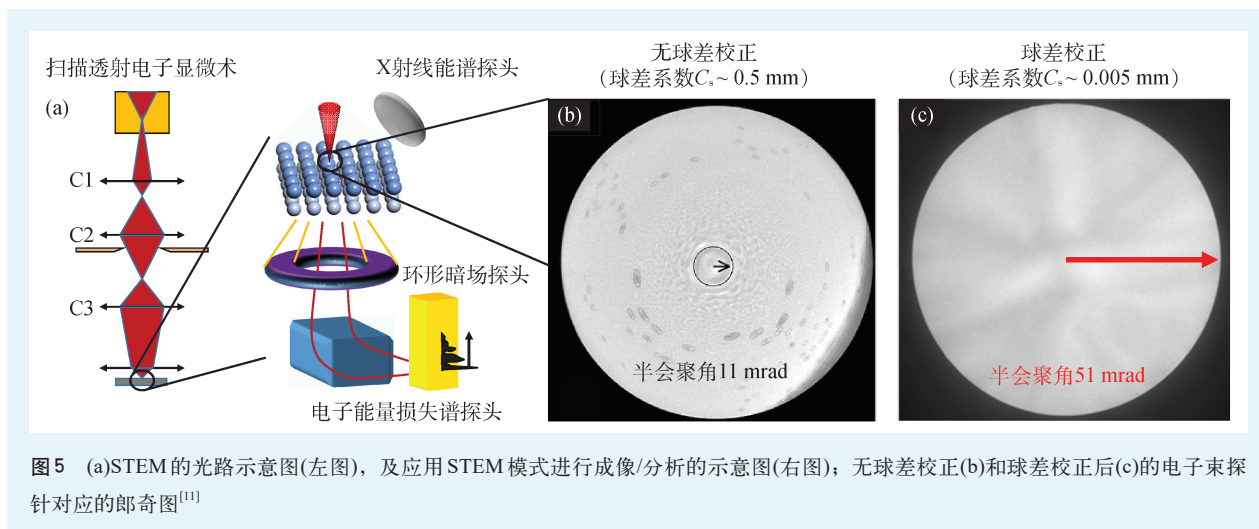


图4 (a)薄晶体相位衬度产生示意图，出射波平面的相位受不同原子列影响而产生差异；(b)衬度传递函数示意图；(c)，(d)使用多片模型理论模拟的球差未校正和球差校正条件下，不同厚度 $\text{MoS}_2$ 系列的离焦像



不同的衬度, 验证了相位衬度的产生机理; (2)球差未校正的HRTEM只显示六次对称性, 但图像分辨率较低, 而球差校正后的HRTEM不但揭示了六次对称性, 同时具有更高的分辨率, 能够区分Mo和S; (3)离焦量对图像分辨率和衬度亦有影响, 正焦条件下的图像分辨率低于负焦, 而实际工作中, 最佳欠焦量Scherzer的焦点总是在负焦。

### 2.3.3 扫描透射成像模式

STEM是一种利用聚光镜将电子束会聚成探针后在样品上进行扫描, 通过收集电子探针与样品相互作用产生的信号进行成像或分析的工作模式, 其工作原理如图5(a)所示。以最常用的STEM成像为例: 当电子与材料作用发生卢瑟福散射时, 散射电子的散射角与材料成分相关, 重元素因具有更强的散射能力使更多的电子被散射到高角度, 而轻元素对电子的散射较弱, 一般采用高角环形暗场(HAADF)探测器进行收集成像, 能够获得对原子序数敏感的HAADF-STEM像。同理, 利用X射线能谱(EDX)、电子能量损失谱(EELS)等探测器收集被电子探针激发出的样品区域的特征X射线、非弹性散射电子等, 可以在获取结构信息的同时获取物理化学信息。

不难理解, 提高STEM分析能力、实现原子分辨率甚至亚原子分辨率的关键, 在于如何获得小于原子尺寸且不受像差影响的电子探针。由于电子探针是由聚光镜(C1, C2, C3)的逐级偏转形成的(图5(a)), 因此消除聚光镜的球差起到了提高

分辨率的关键作用。STEM中电子束的球差校正一般通过郎奇图(Ronchigram)进行判定: 郎奇图可以简单理解为会聚束聚焦在非晶材料上形成的衍射斑, 因与电子束探针的波函数相关, 因此用于判定像差<sup>[10]</sup>。典型的郎奇图如图5(b), (c)所示<sup>[11]</sup>: 常规电镜形成的电子束仅在11 mrad的半会聚角范围内不受球差影响, 而最小的聚光镜光阑(黑色圆圈及箭头所示)无法消除球差带来的畸变; 而经过球差校正的聚光镜获得的探针具有51 mrad的半会聚角(红色箭头所示), 大于光阑尺寸, 从而可以通过选取光阑或调整半会聚角在较大范围内获得不受球差影响的亚埃尺寸的电子探针, 实现原子甚至亚原子分辨率。

## 2.4 如何校正

至此我们已经了解, 球差主要对高分辨原子像产生影响: HRTEM受物镜球差影响, HRSTEM受聚光镜球差影响。因此, 对球差的校正也是针对物镜和聚光镜分别展开: 物镜球差的校正通过在物镜下方安装球差校正器实现, 而对聚光镜球差的校正通过在三级聚光镜(C3)的下方安装球差校正器实现(图6(a), (b)<sup>[12]</sup>)。基于此就不难理解, 我们平常提到的“双球差”是指在一台电镜上同时安装了物镜球差校正器和聚光镜球差校正器, 而“单球差”则需要明确是物镜球差还是聚光镜球差校正电镜, 并根据实验需求

(HRTEM 或 HRSTEM)选择对应的仪器。

我们仍然以物镜球差校正器为例，简述球差校正器的工作原理。在上一小节中，我们提到相位衬度像受像差等因素影响，因此有像差函数如下<sup>[13]</sup>：

$$\chi(\omega) = \Re \left\{ A_0 \bar{\omega} + \frac{1}{2} C_1 \omega \bar{\omega} + \frac{1}{2} A_1 \bar{\omega}^2 + B_2 \omega^2 \bar{\omega} + \frac{1}{3} A_2 \bar{\omega}^3 + \frac{1}{4} C_3 (\omega \bar{\omega})^2 + S_3 \omega^3 \bar{\omega} + \frac{1}{4} A_3 \bar{\omega}^4 + B_4 \omega^3 \bar{\omega}^2 + D_4 \omega^4 \bar{\omega} + \frac{1}{5} A_4 \bar{\omega}^5 + \frac{1}{6} C_5 (\omega \bar{\omega})^3 + S_5 \omega^4 \bar{\omega}^2 + R_5 \omega^5 \bar{\omega} + \frac{1}{6} A_5 \bar{\omega}^6 + B_6 \omega^4 \bar{\omega}^3 + D_6 \omega^5 \bar{\omega}^2 + F_6 \omega^6 \bar{\omega} + \frac{1}{7} A_6 \bar{\omega}^7 + \frac{1}{8} C_7 (\omega \bar{\omega})^4 + S_7 \omega^5 \bar{\omega}^3 + R_7 \omega^6 \bar{\omega}^2 + G_7 \omega^7 \bar{\omega} + \frac{1}{8} A_7 \bar{\omega}^8 \right\} .$$

其中  $\omega$  及  $\bar{\omega}$  互为共轭，与 CTF 函数中的  $H$  矢量含义一致，但为方便函数表达分解为互为共轭的参数<sup>[13]</sup>， $A_1, B_2, C_1, S_3$  等代表各种像差，如  $A_{1...7}$  代表  $n$  ( $n = 1, \dots, 7$ ) 级像散， $B_{2...6}$  为  $n$  ( $n = 2, \dots, 6$ ) 级慧差， $C_1$  为离焦量等， $C_3$  为球差系数。调整这些系数，便可调节像差对成像的影响。图 6(c) 为球差校正软件工作状态下的截屏，显示的正是这些像差的数值，而当科研工作者调整校正器时，实际调节的即为像差系数。因此，球差校正器虽以球差命名，但实际通过调整各种像差，优化 CTF，提升图像分辨率。类似地，聚光镜球差校正器同样通过优化各项系数，获得接近理想状态的电子探针，具体过程不再赘述。

虽然球差对成像影响的电子显微理论在 19 世纪中期就已成熟，但是受限于技术难度，直至 19 世纪 80 年代才由 H. Rose 和 M. Haider 两位德国科学家开始了球差校正器的研发。他们设计了多极子校正装置，通过多组可调节磁场的磁透镜组对电子束的洛伦兹力作用逐步调节，实现对球差的校正；并按照设计思路初步制造了由六极、八极磁铁和圆形透镜共同组成的电子光学器件，在实验室初步取得了成效。1989 年，两位科学家与 Jülich 研究中心电子显微实验室的主任 K. Urban

共同讨论出两个六极电磁透镜和四个圆形传导透镜的组合设计方案(图 6(a), (b))，其中六极子校正装置如图 6(d)所示<sup>[14]</sup>。三位科学家讨论的方案最终成功实施，并得到了令人欣喜的结果：1998 年 4 月，*Nature* 期刊正式发表由 200 kV 球差校正透射电镜拍摄到的 GaAs 原子结构像，使点分辨率突破了 1.4 Å；Haider 等人也创办了 CEOS 公司，并致力于推动像差校正器的商业化<sup>[5]</sup>。Rose, Haider 和 Urban 三人作为球差校正透射电镜的重要贡献者，获得了 2011 年的沃尔夫奖。

自此以后，球差校正透射电镜逐步成熟，分辨率也逐步提升，以 300 kV 加速电压为例，球差校正透射电镜具有至少 0.7 Å 的点分辨能力。如图 7 所示，在单晶硅样品中对球差校正前后的 HRTEM((a), (b)) 和 CTF((c), (d))，可以看到球差校正后能清晰地分辨 Si(110) 哑铃状结构，且具有清晰的晶界，点分辨率逼近信息分辨极限。值得一提的是，有一种对球差校正透射电镜的误解是“只有球差校正透射电镜能分辨原子”，这种说法并不准确，因为早在 19 世纪 70 年代，透射电镜的发展就已经实现了原子分辨率，即使非球差校正的场发射透射电镜也能够实现约 2 Å 的点分辨率。

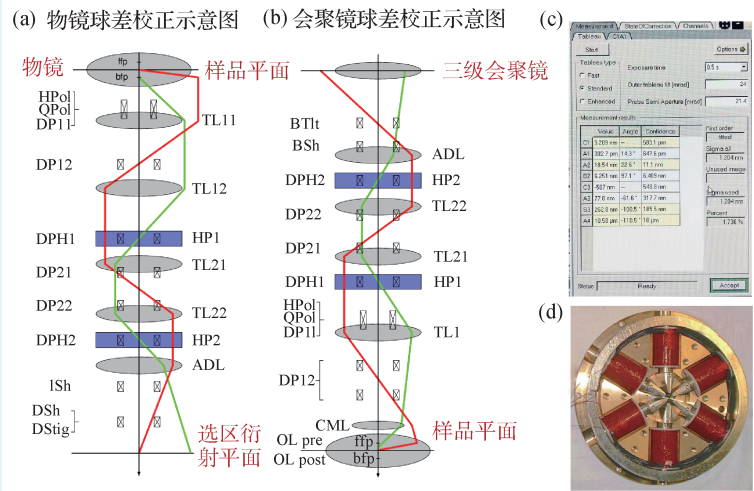


图 6 CEOS 公司设计制造的球差校正透射电镜构造示意图，(a) 当球差校正器置于物镜和选区衍射平面之间，可实现球差校正 TEM；(b) 当球差校正器置于三级聚光镜与样品平面之间，可实现球差校正 STEM。注意，图中物镜和选区衍射平面之间/三级会聚镜和样品平面之间为球差校正器，包含一系列透镜和线圈，皆由英文简写标识。其中两个蓝色长方形标识 HP 是六极电磁透镜，四个灰色椭圆形标识是圆形传导透镜<sup>[12]</sup>；(c) 球差校正软件工作界面；(d) 六极子校正装置示意图<sup>[14]</sup>



球差校正透射电镜的意义在于将点分辨率提高至亚埃级的同时，还能抑制离域效应，对材料的表面和界面结构研究尤其有利。我们将在下一个问题里，讨论球差校正透射电镜对材料研究的帮助。

### 3 球差校正透射电镜有什么突出作用？

#### 3.1 球差校正透射电镜如何帮助我们研究材料？

球差校正透射电镜的应用对材料学科的发展起到了巨大的推动作用。下面分别对 TEM 和 STEM 两种模式进行简单概括。

对 TEM 模式而言，物镜球差校正的优势主要体现在三个方面：

(1) 分辨率的提升。根据上面的介绍，物镜球差校正能使  $C_s$  系数在微米至亚微米范围内调节，甚至可以接近于 0，提升了 HRTEM 的空间分辨率。在此不做赘述。

(2) 离域效应(delocalization)的抑制。离域效应可以简单理解为：本应属于一个像点的信息出现在附近像点对应的位置上，通常会在 HRTEM 像中在材料界面附近或样品边缘出现了不该出现

的衬度。离域效应的产生与球差有密切关系，对于 HRTEM 而言，离焦量越接近 Scherzer 焦点，图像分辨率越高，但离域效应越显著，唯有提高电压或减小  $C_s$  能够抑制离域效应。因此，球差校正透射电镜极大地推动了材料表面和界面的研究。

(3) 低压条件下的成像。让我们再回到点分辨率公式  $\rho_s \approx 0.66C_s^{1/4}\lambda^{3/4}$ ，可见分辨率与  $C_s$  和电子波长  $\lambda$  成正比。在高加速电压下，电子波长较小，能一定程度弥补  $C_s$  对成像分辨率的影响，这也是 19 世纪六七十年代发展超高压电镜(高达兆伏)的原因之一。而电子波的粒子性又指出，高电压意味着高能量的电子束，会对辐照敏感的材料带来损伤。例如二维材料石墨烯、二硫化钼等，其撞击损伤电压阈值仅为 60—80 kV 甚至更低。但是，低电压加速的电子波长更长，在无球差校正的情况下，不但分辨率低，而且离域效应会更加突出。因此，球差校正的 HRTEM 对低电压成像有较显著的改善。以图 8(a)—(c) 的碳纳米管为例，200 kV 无球差校正的碳纳米管表面有可见的损伤；120 kV 无球差校正时损伤几乎可忽略，但离域效应明显(箭头所示处为材料表面的离域效应)；而 80 kV 及球差校正条件下，不但没有损伤，实现了原子分辨率，而且没有离域效应，表面结构清晰<sup>[15]</sup>。

简单总结来说，物镜球差校正的 HRTEM 对于损伤机制以撞击损伤为主的电子束敏感材料，例如石墨烯、碳纳米管、二硫化钼等二维材料，能够在低电压下获得原子级的分辨率；对于材料的表面/界面分析，能够通过抑制离域效应获得清晰的表界面结构。需要额外指出的是，由于 HRTEM 是相位衬度像，因此需要结合像模拟理解原子结构，切忌直观地理解为衬度的强弱直接对应于不同种类的原子或者真空(与质厚衬度不同)。

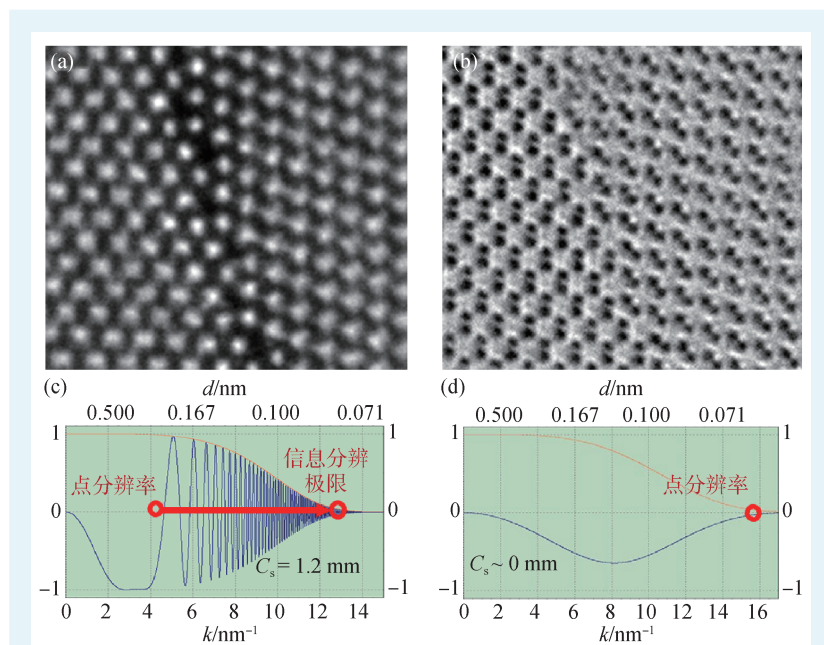


图7 球差校正前后单晶硅晶界的HRTEM像((a), (b))及对应的CTF((c), (d))<sup>[11]</sup>

对 STEM 模式而言, 聚光镜球差校正通过获得亚原子尺度的电子探针实现亚埃级的分辨率。STEM 的应用比 TEM 更广泛, 且理解更直观。以最常用的 HAADF-STEM 为例, 被高角环形探测器捕获的电子大部分是被重元素散射的电子, 且衬度与对应元素的原子序数相关, 在获得原子结构像的同时能够获取成分的相对信息, 因此在单原子催化剂(图 8(d))、复杂氧化物的界面表征(图 8(e))等方面有广泛的应用<sup>[16, 17]</sup>。而应用环形明场(ABF)探

测器的 ABF-STEM, 对轻元素也能进行成像, 被 Ikuhara 等人首先应用于锂电材料的研究中, 实现 Li 的原子级成像(图 8(f))<sup>[18, 19]</sup>。需要注意的是, 在中角度/低角度环形暗场(MAADF-/LAADF-)和 ABF-STEM 成像条件下, 参与成像的电子则不仅仅是卢瑟福散射的电子, 衬度中也包含相位衬度、衍射衬度, 因此也需要借助像模拟来理解相衬度与结构的关系。

除了成像之外, 聚光镜球差校正的 STEM 也极大地丰富了高空间分辨率下的化学信息表征。当球差校正后的电子探针结合 EDX、EELS 等谱学分析, 能够在高空间分辨率成像的同时获取元素信息、价键信息等。这部分的内容, 我们将在 4.1 节中进一步补充。

### 3.2 如何利用好球差校正透射电镜

虽然球差校正透射电镜有很大的优势, 但也会有部分使用球差校正透射电镜的研究者提出一些疑惑: 为什么我费心预约的球差校正透射电镜机时没有得到文献中那样的结果? 是我的样品不适合球差校正透射电镜, 还是操作的问题? 进一步来说, 什么时候需要球差校正透射电镜, 什么时候用常规透射电镜即可呢? 下面我们从如何获得高质量结构像的角度给出几个简单的判据:

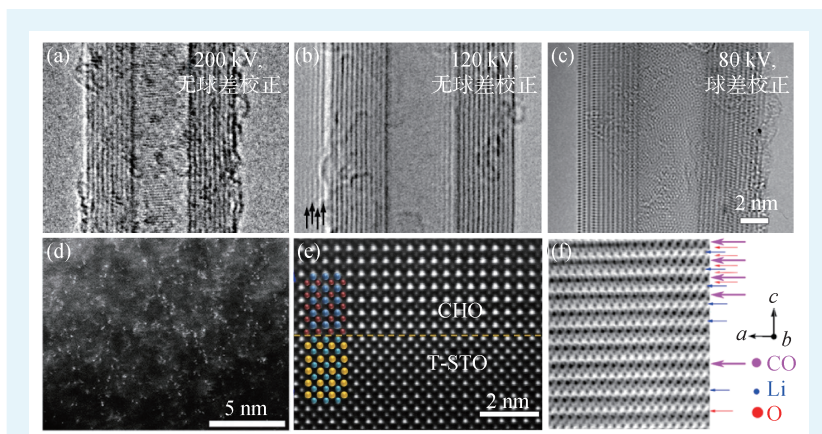


图 8 (a)–(c) 碳纳米管在 200 kV 无球差校正、120 kV 无球差校正及 80 kV 球差校正条件下的 HRTEM 像<sup>[15]</sup>; (d) Pt-Co 单原子催化剂的球差校正 HAADF-STEM 像<sup>[16]</sup>; (e) 铁电氧化物异质结的球差校正 HAADF-STEM 像<sup>[17]</sup>; (f) 锂电材料的球差校正 ABF-STEM 像<sup>[18]</sup>

(1) 样品厚度。上文已经介绍了 HRTEM 形成相位衬度像的原理, 即球差校正是针对相位衬度像提出的校正, 而获取相位衬度像的前提条件是, 样品符合弱相位体近似条件, 一般认为中/轻元素组成的样品材料厚度至少在 5 nm 以下才有可能符合弱相位体近似条件, 一般情况下几十纳米厚度的样品满足赝弱相位物体近似或柱体近似<sup>[9]</sup>。对于纳米材料而言, 二维纳米材料、纳米颗粒、纳米线等一般厚度较小; 而对于块材而言, 则需要通过样品减薄制备得到薄区, 才有可能获取高质量的成像。因此, 样品制备是限制材料在球差校正透射电镜上获得理想分辨率的瓶颈之一。对于 STEM 而言, 厚度条件会相对宽松一些。但总的来说, 样品厚度是影响成像质量的重要因素。很多时候, 当研究者用较厚的样品进行分析时, 是很难利用到球差校正透射电镜的优势的。

(2) 结晶性。透射电子显微学以晶体材料为研究对象, 通常是沿着晶体结构的特定晶向投影成像。但随着材料学的发展, 越来越多的纳米晶甚至非晶材料由于具有优异的性能而需要进行结构表征与研究。但由于其结晶性较差, 通常难以获得理想的成像效果。一个比较实际的建议是选择 TEM 模式, 相对较容易获得晶格像, 同时提高纳米材料的分散度并使用超薄支撑膜。但从另一个角度讲, 球差校正透射电镜也为非晶的研究提



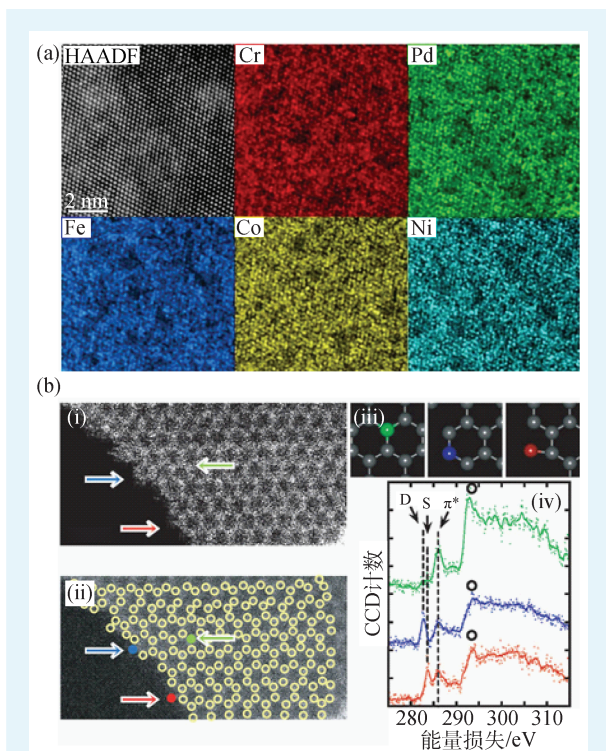


图9 (a) 高温合金材料中的原子结构像及原子尺度的元素分布<sup>[21]</sup>; (b) 石墨烯不同配位的碳原子的STEM-EELS分析<sup>[22]</sup>。其中, (i) 是石墨烯的原子分辨率环形暗场STEM图像, 绿色、蓝色和红色箭头分别表示 $sp^2$ 杂化的C原子、双原子配位的C原子和单原子配位的C原子; (ii) 是(i)图的示意图, 圆圈标注为碳原子所在位置; (iii) 是三种不同配位结构C原子的结构图; (iv) 是上述三种不同构型C原子处获得的碳-K(1s)能量损失近边结构谱, 可以清晰地分辨不同配位环境对应的电子结构的异同

供了一个新的契机<sup>[20]</sup>, 但前提是具有极薄的样品厚度。

(3) 用好电子衍射。对于某些材料, 如样品较厚、电子束极度敏感的材料, 也可以通过电子衍射获得丰富的信息, 与成像互相辅助。电子衍射几乎不会受到球差的影响, 而且可以在极低的电子束剂量下工作, 对于部分实验来说是一个很好的方案。

当我们理解了球差校正透射电镜的工作原理、适用条件以后, 可以为自己的材料表征实验进行初步的判断与规划, 真正利用好球差校正透射电镜这个工具, 并结合像模拟等手段正确理解球差校正透射电镜获得的图像衬度, 真正理解所研究材料的结构。

## 4 球差校正透射电镜除了拍原子还能做什么?

提到球差校正透射电镜, 部分研究者或研究生会比较直观地将其等同于拍原子像的工具。实际上, 球差校正透射电镜在近年来不断发展, 正在成为一个全面的研究工具。因篇幅有限, 选取一部分功能简述如下。

### 4.1 结合谱学探测

在电子与材料相互作用的过程中, 除了用于成像的透射电子、衍射电子、散射电子等, 还有其他信号产生, 例如特征X射线、非弹性散射能量损失电子、二次电子等(图2)。因此在电镜中, 通过安装X射线探测器、电子能量损失谱仪、二次电子探头等, 对这些信号进行分析, 在获取形貌和微结构信息的同时, 得到元素、价态和配位等信息。结合球差校正STEM, 通过亚原子尺度的电子探针, 能够在获取原子分辨率图像的同时, 获取原子分辨率的元素分布和价键信息等。以图9(a)为例, 在高温合金材料中, 同时获取原子结构像以及Cr, Pd, Fe, Co, Ni元素的原子尺度分布<sup>[21]</sup>。再结合球差校正STEM与电子能量损失谱, 能够在原子尺度获取石墨烯中不同配位的碳原子的价态和价键(图9(b))<sup>[22]</sup>。因此, 球差校正透射电镜的应用极大地拓展了我们在原子尺度甚至是亚原子尺度对材料物理化学的理解。

### 4.2 结合原位实验

常规的透射电镜实验都是在高真空的条件下获得材料的静态结构信息, 而实际应用中不同的材料有其特定的服役条件或环境。如结构材料在应力加载的条件下进行服役, 而服役过程中的结构变化与其强度、塑性等力学性质密切相关; 铁电材料等功能材料, 会在外场条件如温度变化、电场驱动下发生相变; 催化材料在液相或气氛反应环境中发生演变。而关注材料微结构如何在外



场作用或环境氛围中发生变化,称为原位实验,是目前重要的研究方法(图10(a))<sup>[23]</sup>。结合球差校正透射电镜,发展原位或使役条件的样品台,能够在真实的反应条件中直接观察材料微结构的变化。例如结合气氛环境,能够在原子尺度直接观察TiO<sub>2</sub>表面吸附水分子及其演变(图10(b))<sup>[24]</sup>。更多结合加热、电场、气氛、液体环境的原位电镜方法正在开展。需要指出的是,在气氛或者液体环境中,由于一定浓度的气体分子或液体会增强散射(等同于样品厚度大大增加),从而阻碍了原子尺度信息的获取,因此也并不是所有的原位实验都能结合球差校正透射电镜实现原子分辨率,需要结合实际情况进行分析。

### 4.3 结合三维重构

透射电镜中的成像,无论是TEM还是STEM,都是三维物体在二维平面内的投影,因此材料的三维结构信息是部分缺失的。如何利用二维投影重构材料的三维信息,也是当前研究的一个前沿课题。球差校正透射电镜通过获取原子尺度的投影,为原子尺度的三维重构提供了前提条件。例如通过多角度投影并结合傅里叶变换,获取原子的三维分布<sup>[25]</sup>,甚至可以结合气氛环境的原位实验获取原子三维结构的动态

变化<sup>[26]</sup>。另外还有电子叠层衍射(ptychography)、纵深剖析(depth profiling)等方法。虽然每种方法都有各自的限制条件与应用范围,但是球差校正透射电镜为我们打开了通向三维原子世界的大门。

## 5 展望

球差校正透射电镜进入应用以来已有十余年的历程。目前随着球差校正透射电镜的推广与普及,以及面临材料学研究涌现出的新问题,相关技术也正在各研究领域蓬勃发展。

从像差校正的角度来说,球差校正以后面临的是色差的校正。事实上,已有少数科研单位开始着手进行色差校正器的应用与研究,如德国于利希(Jülich)的Ruska研究中心等。然而,色差校正对分辨率的提升不如球差校正显著,且造价高昂,因此除部分特殊研究工作的需要,色差校正器还没有扩大推广。色差校正器的应用更多的是结合EELS等谱学表征方法,为化学结构、磁结构等在原子尺度的表征提供可能性。

丰富的原位表征手段,包括硬件的发展与方法学的发展,是继球差校正以后最主流的发展方向。尤其是面对多样化的材料特点及其使役条件下的结构变化,在原子尺度直观观察并深入理解

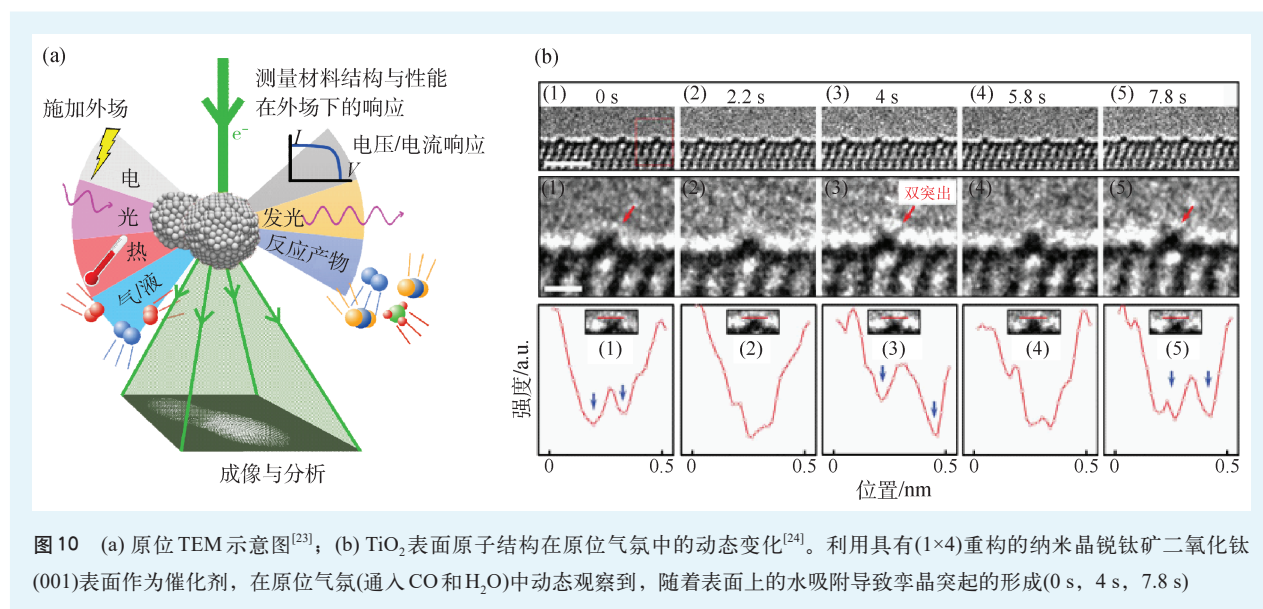


图10 (a) 原位TEM示意图<sup>[23]</sup>; (b) TiO<sub>2</sub>表面原子结构在原位气氛中的动态变化<sup>[24]</sup>。利用具有(1×4)重构的纳米晶锐钛矿二氧化钛(001)表面作为催化剂,在原位气氛(通入CO和H<sub>2</sub>O)中动态观察到,随着表面上的水吸附导致孪晶突起的形成(0 s, 4 s, 7.8 s)

微结构在使役条件(如结合多种外场、不同的环境氛围)下的动态变化,与其他谱学方法相辅相成,具有巨大的潜力与发展空间。同时,深入理解电子束与环境氛围的相互作用,正确理解环境氛围中不同衬度的产生机理,才能正确理解构效关系,因此相关理论亦迫切需要发展。

面对原位表征提出的要求,虽然球差校正器已经从硬件上解决了空间分辨率的问题,但是动态的结构表征对时间分辨率提出了更高的要求。因此,探测器是目前的一大发展方向。如近年来直接电子探测器的发展,能够使数据采集能力达到毫秒甚至亚毫秒每帧。但同时产生大量的数据,因此需要发展相应的大数据分析方法<sup>[27]</sup>。

电子束辐照敏感材料的表征,也是当前发展的一个重要方向。以能源材料为例,如金属有机框架(MOF)材料、有机无机杂化卤素钙钛矿材料、纯无机卤素钙钛矿材料等,在电子束辐照的条件下结构迅速降解,且降解机制复杂。除了在入射电子的能量(电压)以及辐照剂量上进行优化,还可以采用冷冻样品方法<sup>[28]</sup>、提升探测器的能力、

发展电子显微学方法学等实现高质量成像及分析。如通过应用直接电子探测器或者集成差分相位对比(iDPC)探测器的方法,能够获得MOF材料的原子结构<sup>[29, 30]</sup>。而应用叠层衍射等电子显微方法学,也能通过低剂量电子辐照解析材料的原子结构<sup>[31]</sup>。

另外,高通量透射电镜、超快电镜、冷冻电镜也都在蓬勃发展,因篇幅有限,不再展开叙述。

球差校正透射电镜投入应用与发展不过十余年,然而因突破了球差对分辨率的限制,将空间分辨率拓展到亚埃尺度,在短短十余年间已经产出了丰富的成果,并激发了多方法、多学科的交叉应用与蓬勃发展,为材料科学领域(以及生命科学领域)的飞速发展提供了不可忽视的助力。

**致谢** 在本文写作过程中,感谢各位同行的帮助与指导。特别致谢中国科学院物理研究所王玉梅副研究员、浙江大学田鹤教授、华中科技大学唐江教授、上海科技大学李军研究员、松山湖材料实验室吴波博士、赛默飞资深电镜专家及商务发展高级经理王斌杰博士给予的帮助。

## 参考文献

- [1] Fu X *et al.* Nature Materials, 2022, 21: 290
- [2] Hai X *et al.* Nature Nanotechnology, 2022, 17: 174
- [3] Pan G A *et al.* Nature Materials, 2022, 21: 160
- [4] Liu P *et al.* Nature Catalysis, 2021, 4: 968
- [5] 章效锋. 显微传: 清晰的纳米世界. 北京: 清华大学出版社, 2015
- [6] 姚骏恩. 电子显微学报, 1996, 15(2-4): 353
- [7] Williams D B, Carter C B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, 2nd ed., Boston: Springer, 2009
- [8] 朱静, 叶恒强, 王仁卉等编著. 高空间分辨分析电子显微学. 北京: 科学出版社, 1987
- [9] 李方华. 电子晶体学与图像处理. 上海: 上海科学技术出版社, 2009
- [10] Schnitzer N *et al.* Microscopy Today, 2019, 27(3): 12
- [11] 赛默飞透射电镜用户手册
- [12] <https://www.ceos-gmbh.de/en/produkte/residualsCEXCOR>, 2021
- [13] Erni R. Aberration-Corrected Imaging in Transmission Electron Microscopy. London: Imperial College Press, 2010
- [14] Müller H *et al.* Microscopy and Microanalysis, 2006, 12: 442
- [15] Ke X *et al.* Beilstein Journal of Nanotechnology, 2015, 6: 1541
- [16] Li X *et al.* Advanced Materials, 2021, 33(48): 2106371
- [17] Zhang M *et al.* Nature Communications, 2019, 10: 4026
- [18] Lu X *et al.* Nano Letters, 2012, 12: 6192
- [19] 肖东东, 谷林. 物理, 2014, 43: 543
- [20] Hirata A *et al.* Nature Materials, 2011, 10: 28
- [21] Ding Q *et al.* Nature, 2019, 574: 223
- [22] Suenaga K *et al.* Nature, 2010, 468: 1088
- [23] <https://crozier.engineering.asu.edu/research/transmission-electron-microscopy/operando-transmission-electron-microscopy/>, 2021
- [24] Yuan W *et al.* Science, 2020, 367: 428
- [25] Miao J *et al.* Science, 2016, 353: aaf2157
- [26] Altantzis T *et al.* Nano Letters, 2019, 19: 477
- [27] Ge M *et al.* Materials Today Nano, 2020, 11: 100087
- [28] Li Y *et al.* Science, 2017, 358: 506
- [29] Zhu Y *et al.* Nature Materials, 2017, 16: 532
- [30] Shen B *et al.* Nature Communications, 2020, 11: 2692
- [31] Chen Z *et al.* Nature Communications, 2010, 11: 2994