

用高分辨电子显微像测定晶体结构的图像处理方法¹⁾

李方华

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

本文简要地介绍了一种测定晶体结构的新方法。此法立足于一幅高分辨电子显微像及相应的电子衍射花样。它实际上是一种借助于衍射分析技术的图像处理方法, 共分二步: 像的解卷和提高像的分辨率。第一步是把一幅在任意离焦条件下拍摄的像转换成结构像; 第二步是用相位外推技术提高像的分辨率。最终结构像的分辨率将超出电子显微镜分辨本领的限制。

Abstract

A new approach to crystal structure determination based on a single high resolution electron microscope image and the corresponding electron diffraction pattern is introduced. This is, in fact, a kind of image processing by means of an electron diffraction analysis technique and contains two steps: image deconvolution and resolution enhancement. In the first step the image, taken under arbitrary defocussed conditions, is transformed into the structure image; in the second step the image resolution is enhanced by a phase extension technique. The resolution of the final structure image exceeds the resolution limit of the electron microscopy.

1956年, Menter用透射电子显微镜直接观察到酞菁铜和酞菁铂晶体的点阵条纹像^[1]。当晶体中有刃位错时, 在像上可见条纹的中断和弯曲。这种像属相位衬度像。由于试样很薄, 电子波透过试样后, 波振幅的变化微不足道, 像的衬度主要来自波相位的变化。随着电子显微镜分辨本领的不断提高, 70年代初, 飯島澄男等和植田夏等分别观察到钨钛氧化物晶体中原子团和氯代酞菁铜有机晶体中分子轮廓的相位衬度像^[2,3], 这是最早的高分辨电子显微像。因为像直接反映了晶体结构, 所以又称结构像。此后, 以相位衬度像为实验基础, 以动力学电子衍射的物理光学模型为理论基础^[4], 在透射电子显微学中逐渐形成了一个新的分支学科——高分辨电子显微学。

高分辨电子显微学的发展为测定晶体结构提供了一种新的手段。它尤其适用于测定缺陷晶体的局域结构, 以及测定X射线衍射方法难以解决的微小晶体结构。但是, 高分辨电子显微像并不总直接反映晶体结构, 原因是像的衬

度与成像系统各种电子光学参数(如物镜球差、色差、离焦量、电子束的相干性等)密切相关; 像的衬度也随晶体的厚度而异。只有当晶体很薄, 如厚度在10nm以内, 且物镜处于最佳欠焦状态时, 像才能直接反映晶体的结构。此时的像称最佳欠焦像, 或称结构像。在一般情形下, 像上所反映的是试样结构受电子光学系统调制后的图像, 而非结构本身。目前用高分辨电子显微镜测定晶体结构时, 大都使用尝试法, 即先选用试样的薄区拍摄一系列不同离焦条件的像, 从中挑选出最佳欠焦者, 再根据最佳欠焦像的衬度建立一个或多个晶体结构模型, 针对各个模型计算一系列不同厚度和不同离焦量的理论像, 并与实验像相比较。当某系列理论像与实验像相一致时, 即认为该系列理论像所对应的结构模型是正确的。这种方法显然有局限性。如果待测结构事前完全未知, 则往往难以从一系列实验像中确定出哪一张是反映结构的

1) 本文介绍的研究工作成果获中国物理学会第二届叶企孙物理奖——编者注。

最佳欠焦像;如果试样不耐辐照,则难拍摄到一系列不同离焦条件的像。为此,很有必要发展新的方法。本文所报道的图像处理方法便是在这样一种指导思想下发展起来的^[1]。此外,即使能从一系列实验像中挑选出结构像,像上所反映的结构往往比用衍射方法测出的结构粗糙。这是因为像的分辨率受电子显微镜的分辨本领所限。用透射电子显微镜也可以拍摄试样的电子衍射花样。电子衍射花样所包含的结构信息并不受显微镜分辨本领的限制。不过,电子衍射花样只记录下衍射波振幅,失去了波相位。像却同时含有衍射波振幅和相位的信息。如何把二者结合起来提高像的分辨率,则是本文工作的第二个指导思想^[2]。

一、像的解卷

一幅在任意离焦条件下拍摄的高分辨电子显微像,是试样的投影电势分布函数与物镜衬度传递函数傅里叶变换的卷积。电势分布函数是代表结构的函数。于是,对像作解卷处理相当于把像转换成电势投影图,也就是转换成结构像。解卷需要知道物镜的衬度传递函数,其中包含了成像的各种电子光学参数。对于一台固定的电子显微镜,其物镜球差、色差、光源相干性等参数大体上可知,只有离焦量难以测准,而它对像衬的影响又很大。这样,对像作解卷处理的工作便归结为测定离焦量了。如果任意地设置一个离焦值(称尝试离焦值),用它进行像解卷,则可得到一套结构因子和一幅电势投影图,分别称尝试结构因子套和尝试电势投影图。前者是后者的傅里叶变换。设置一系列尝试离焦值后,得到一系列尝试结构因子套和一系列尝试电势投影图。只要有办法判断哪一套结构因子或哪一幅电势投影图是正确的,便完成了像解卷的工作,也得到了正确的离焦值。实践证明,在倒易空间或正空间中都可以找到所需的判据。在倒易空间的判据是X射线单晶体结构分析直接法所使用的 Sayre 等式,又称结构因子之间关系式。可以认为,在一系列尝试结构因子套中,与 Sayre 等式符合得最好的一

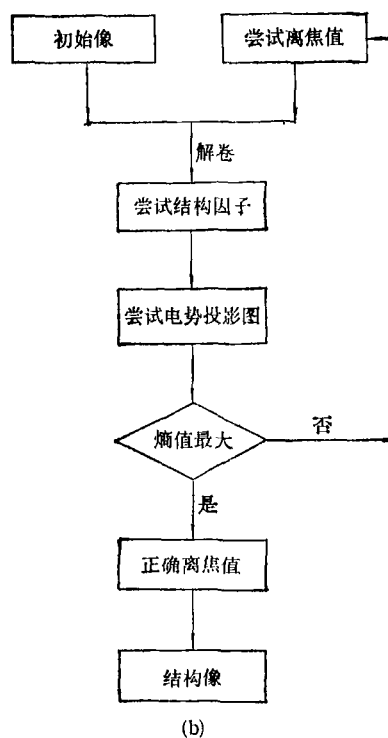
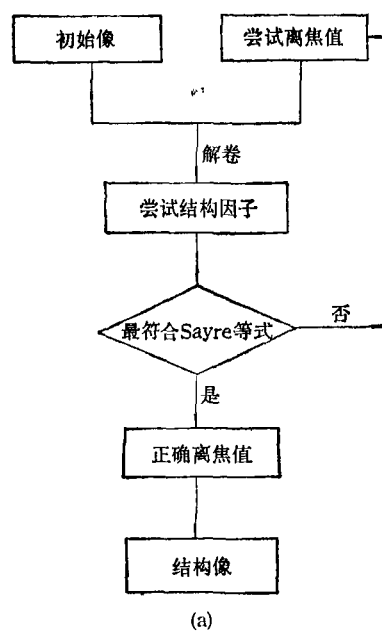


图1 (a)借助 Sayre 等式和(b)借助最大熵原理进行解卷的示意图

套是正确的^[1]。正空间的判据建立在最大熵的原理上,即针对每一个尝试电势投影图计算出熵值,认为有最大熵者为正确的电势投影

图^[8]。图 1(a)和图 1(b)分别给出了借助 Sayre 等式和最大熵值作为判据的解卷过程。

二、提高像的分辨率

无论是在最佳欠焦条件下拍摄的结构像，或是经解卷处理后得到的结构像，它们的分辨率均受电子显微镜的分辨本领所限，估且把这种像称为低分辨率结构像。相应地对低分辨率结构像作傅里叶变换，便得到低分辨率的衍射波振幅和相位。电子衍射花样所提供的衍射波振幅不受电子显微镜分辨本领所限，包含有更高空间频率的结构信息，估且称高分辨率衍射波振幅。把像和衍射花样二者所包括的结构信息结合起来，借助结构因子之间关系式，可以外推出高分辨率衍射波相位。对高分辨率的衍射波作傅里叶反变换，便得到一幅高分辨率的结构像，它的分辨率超出了电子显微镜的分辨本领^[9]。图 2 是用相位外推法提高像分辨率的示意图。

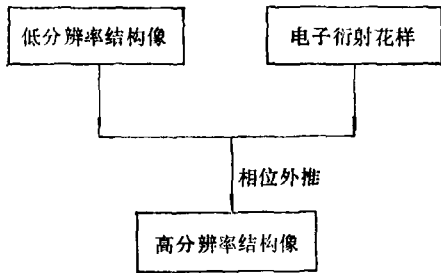


图 2 用相位外推技术提高像分辨率的示意图

三、氯代酞菁铜模拟计算像的处理

氯代酞菁铜晶体由平面状分子[图 3(a)]组成。晶体属单斜晶系，晶胞参数 $a = 1.962\text{nm}$ ， $b = 2.608\text{nm}$ ， $c = 0.376\text{nm}$ ， $\beta = 116.5^\circ$ ，可参阅文献[10]。当晶体沿 c 轴投影时，分子恰好相互重叠[图 3(b)]。相应的电势投影图示于图 4 的左上方，它包含了分辨率达 0.1nm 的结构细节，铜、氯、碳和氮原子均清晰可见。图 4 的左下方是氯代酞菁铜晶体沿 c 轴投影的计算像，计算条件为：电子加速电压 500kV ，物镜球差系数 1.0mm ，欠焦距 100nm ，电子显微镜的

分辨本领 0.2nm 。因为计算像的离焦量远离最佳欠焦距，所以像不反映晶体结构，但进行解卷处理后(图 4 右下方)，便基本上与结构相似。只是像的分辨率受电子显微镜的分辨本领所限，不能分辨出单个原子。再经相位外推处理后，便得到图 4 右上方的分辨率结构像，它与图 4 左上方的电势投影图很相近，全部原子均清晰可见，说明像的分辨率已从 0.2nm 提高至 0.1nm 。

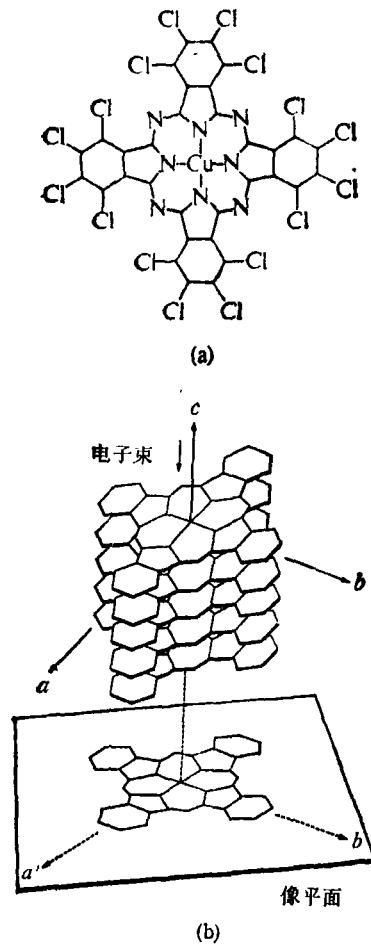


图 3 (a)氯代酞菁铜分子和(b)氯代酞菁铜晶体中的分子沿 c 轴投影的示意图

四、 $\text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{Nb}_2\text{O}_5$ 晶体结构测定

$\text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{Nb}_2\text{O}_5$ 晶体属四方晶系，晶胞参数 $a = b = 2.75\text{nm}$ ， $c = 0.394\text{nm}$ 。用 H-9000 高分辨电子显微镜沿 c 轴拍摄了一系列不同离焦

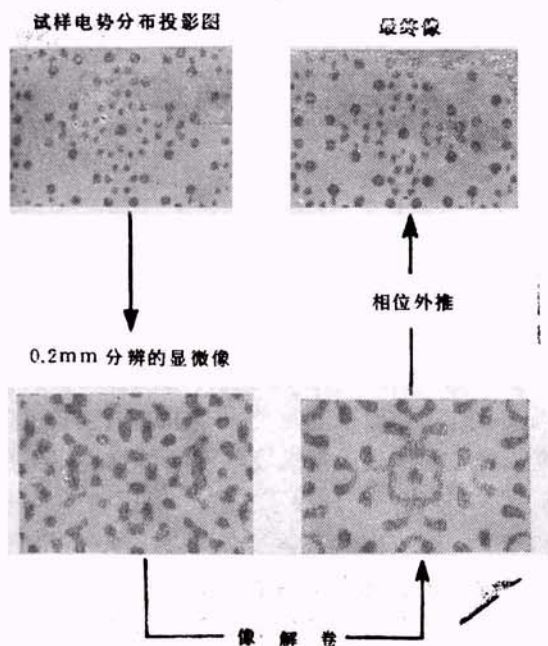


图4 氯代酞菁铜晶体模拟计算高分辨电子显微像的图像处理

左上方是晶体沿c轴投影的电势分布图,包含了分辨率达0.1nm的结构细节;左下方是晶体沿c轴投影的计算像;右下方是解卷处理给出的低分辨率结构像;右上方是经相位外推后得到的高分辨率结构像

条件的像。像的衬度彼此间相差颇大。因为结构事先完全未知,所以无法确定哪一张像是反映结构的。图5左上方是从该系列像中取出的一幅像,并经数字化和消噪音处理,像上显示了一个晶胞。图5右上方是相应的电子衍射花样。把二者结合起来,经解卷处理后得低分辨率结构像,它的衬度与解卷前截然不同,说明起始像是在远离最佳欠焦条件下拍摄的。根据晶体的化学组成和电子显微镜的分辨本领(0.19 nm),初步判断,低分辨率结构像中的强点代表铌原子,弱点代表钾原子。显然,像的分辨率尚不足以显示氧原子。经过相位外推处理后,便得到图5下方的高分辨率结构像,像上全部原子均清晰可见,铌原子为大黑点,钾原子为次大的黑点,每个钾原子周围被六个或七个铌原子包围,氧原子为更小的黑点,每个铌原子周围有四个或五个氧原子所包围。图5下端是用从像所测得的原子位置画出的结构投影图。图中有

物理

对角联线的四边形表示一个铌氧八面体,铌原子位于体心,氧原子位于顶点。铌氧八面体相互之间共顶点相连,形成三边、四边、五边、六边和七边形通道;四边和五边形通道由铌原子占据;六边和七边形通道由钾原子占据。

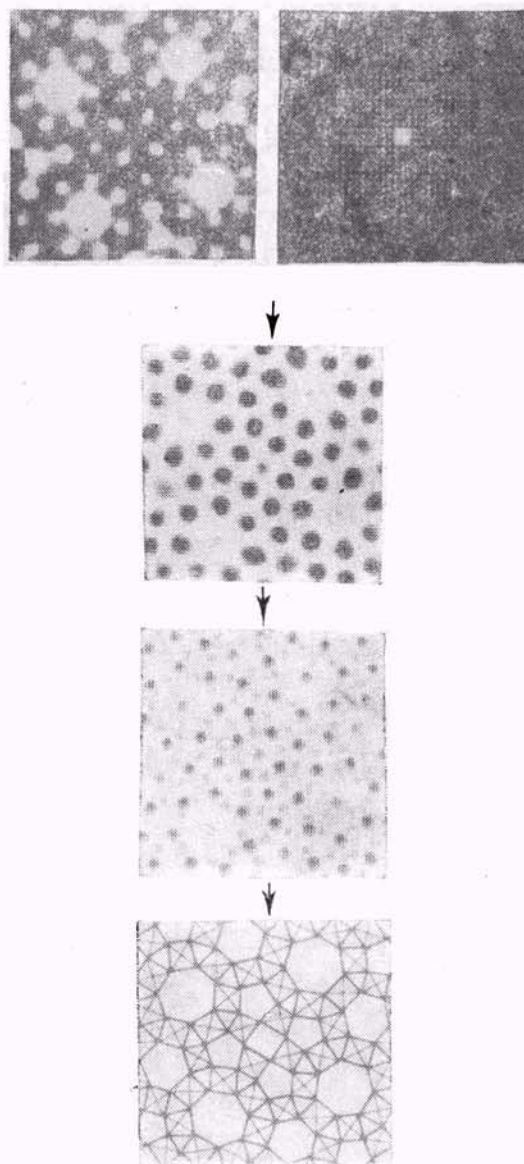


图5 $K_2O \cdot 7Nb_2O_5$ 晶体结构测定过程图

从一幅高分辨电子显微像(上、左)和一幅电子衍射花样(上、右)出发,经过解卷处理,得低分辨率结构像(中、上),像上显示出铌原子和钾原子,再经相位外推处理,得高分辨率结构像(中、下),像上显示出全部原子,铌原子最黑,钾原子次之,氧原子最浅;下图是根据高分辨率结构像画的结构模型投影图

(下转第207页)