

高分辨电子显微学的新进展

——走向亚埃电子显微时代

李建奇[†]

(中国科学院物理研究所 北京电子显微镜实验室 北京 100080)

摘要 简要介绍了高分辨电子显微学的最新进展. 特别指出, 随着空间分辨率突破 1\AA 和亚埃分辨率的电子显微镜的快速普及, 电子显微学及相关研究领域将进入一个快速发展的阶段. 装备有球差校正器和能量单色器的新一代电子显微镜将很快进入实验室, 给出高质量的原子结构图像(分辨率优于 1\AA) 和高能量分辨率的电子能量损失谱(优于 0.1eV). 这一进展将对晶体结构学、材料科学、物理学、纳米科学及生命科学产生重大影响, 也为解决很多重要结构问题提供新机遇.

关键词 亚埃分辨率, 球差校正, 电子能量单色器

Recent developments in high-resolution electron microscopy

——Sub-Angstrom electron microscopy era in sight

LI Jian-Qi[†]

(*Institute of physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract Recent remarkable progress in the field of sub-Angstrom high-resolution electron microscopy (HRTEM) is briefly reviewed. In particular, it is shown that numerous important structural issues can now be studied with the arrival of this kind of advanced HRTEM in laboratories. Sub-angstrom HRTEM could significantly promote the development of crystallography, material science, physics, nano-materials and biology. The typical new generation HRTEM facility, equipped with Cs-corrector and monochromator, will give us high-quality atomic HRTEM images with a resolution better than 1\AA , and also high resolution electron energy loss spectra with a resolution better than 0.1eV .

Keywords sub-angstrom resolution, Cs-corrector, monochromator

高分辨电子显微镜是人类认识微观世界的重要桥梁. 我们在观察世界的过程中, 无论用肉眼还是用显微镜, 空间分辨率都是确定图像清晰度的最重要指标. 近一年来, 无论是专业电子显微学研究者, 还是材料物理和纳米器件领域的学者, 甚至普通的大学生, 在谈论微观原子世界时, 常常提到亚埃显微分辨率. 的确, 经过电子显微学专家和技术人员几十年的努力, 高分辨电子显微镜的分辨率已经突破了一个新的空间尺度“ 1\AA ”($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$, 一百亿分之一米). 这一重要进展大大拓展了观察微观世界的的能力, 使我们的视觉世界可直接触及更深层次的微观原子世界. 同时也将对材料科学、物理学、纳米科学及生命科学产生重大影响, 为解决很多重要结构问

题提供新的机遇.

自从 Ruska 1930 年发明电子显微镜以来, 提高电镜分辨率一直是电子显微学研究者追求的一个重要目标. 1955 年以前, 由于当时的真空技术不高, 电子发射源的寿命短和亮度低, 在这个时期电子显微镜技术发展较慢, 电子显微镜基本停留在低加速电压和低分辨率($\sim 10\text{nm}$)水平. 20 世纪 60 年代到 70 年代, 电子显微镜在很多国家受到重视, 电子显微学基本理论和实验技术得到了迅速发展, 特别是电镜制造技术和实验室技术日趋成熟, 电镜分辨率逐步

2005-11-12 收到

[†] Email: ljq@aphy.iphy.ac.cn

提高,大量的高分辨率电子显微镜商业化.在这一时期,世界上多个 TEM 公司诞生,例如:G. E (美国), Farrand Optical Company (美国), Philips Electron Optics (荷兰), Hitachi (日本), Karl Zeiss (德国), AEI (英国), Vikers (英国), UEMV (前苏联), Cameca (法国), JEOL (日本), KYKY (中国). 到 80 年代末期,国际上已经成立了多个国家电镜实验室(中心),电子显微镜分辨率达到原子分辨($\sim 0.15\text{nm}$ — 0.3nm),也出现了几台造价很高的超高压高分辨电镜,加速电压 $1\text{—}3\text{MeV}$,其分辨率好于 0.15nm . 20 世纪 90 年代以来,人们不断改进电子显微镜的电子光学系统,同时装配了高相干性场发射电子枪(FEG TEM),开发了新型实用的球差校正器(C_s -corrector)和电子单色器(monochromator). 在综合多种现代技术的基础上,进一步提高了电子显微镜的图像质量和分辨率. 特别在近一两年中,多个优秀国际电子显微镜实验室和电子显微镜研发公司,在传统高分辨透射模式(HRTEM)和高分辨扫描透射模式(STEM)都突破了 1\AA 空间分辨率. 图 1—图 4 为世界电子显微镜学的一些前沿结果举例. 图 1 为 Si [112] 晶带轴的扫描透射原子图像,间距为 0.78\AA 的 Si 的原子对在图中清晰可见^[1]. 更重要的是 2005 年商业化的高分辨透射电镜的分辨率达到 0.78\AA . 世界上多个开放电镜实验室(美国,日本,德国等等)将在一两年内装备这种先进设备. 2005 年进入实验室的装有球差校正器和电子单色器的显微镜达到 20 多台,中国台湾大学购置了一台,目前已经开始调试使用. 亚埃电子显微镜的普及对电子显微学、材料科学和物理学将产生难以预期的重大影响,可以解决很多重要结构问题,同时也将在更小的微观领域内产生一些具有挑战性的新型研究课题.

以新技术研发为基础,以提高电镜分辨率为主要标志是现代电子显微学及其应用技术发展的显著特点. 在提高传统高分辨透射电子分辨率的研究中,人们发展了多种理论方法和新型技术手段,其中球差校正(C_s -corrected)电子显微术和高分辨显微图像处理都致力于亚埃电子显微学的发展,并且取得了很大的进展. 晶体电子显微图像处理方法包括通过解卷和电子衍射动力学效应校正等内容,使图像的分辨率大大提高,更为准确地显示每个原子的位置和衬度^[2]. 球差校正电子显微术在提高图像质量和推动电子显微学发展方面取得了世人瞩目的成绩. 从电子显微学的基本理论分析出发,传统高分辨电镜的分辨率(Scherzer 分辨率),对于给定的电子

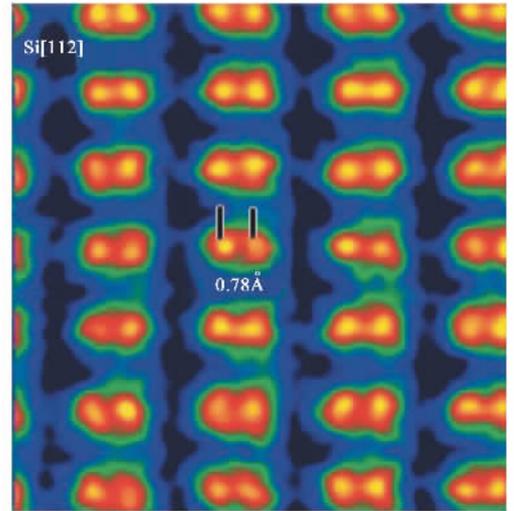


图 1 Si [112] 晶带轴的扫描透射原子图像,间距为 0.78\AA 的 Si 的原子对在图中清晰可见(P. D. Nellist 等)

波长(λ)和球差系数(C_s) $d_{\text{分辨率}} = 0.65 C_s^{1/4} \lambda^{3/4}$. 所以,要提高 TEM 的分辨率可以通过提高电镜的加速电压(电子波长 λ 随电压的升高而减小)和减小物镜的球差系数实现. 虽然超高压高分辨电镜可在一定程度上提高电镜的分辨率,但超高压超高分辨电子显微镜造价高,而且需要高额的维护和日常运行费用. 开发新型实用的球差校正器改善球差系数(C_s)是提高分辨率的主要手段,目前已经取得很大成功. 在一些新型高分辨电镜上安装新型实用的球差校正器,可以根据具体实验情况调节球差系数,为高分辨晶体图像分析提供一种新的成像模式,大大开拓了微观结构的研究领域,同时也给电子显微学的研究提出了一系列新课题. 实验结果表明,在小球差模式下,球差校正图像不但可以明显提高图像的分辨率,还可以显著改善高分辨图像的衬度离位等等. 图像分辨率的进一步提高,拓展了可以应用的高频率衬度^[3-5]. 图 2(a)为使用安装球差校正器的新型高分辨电镜所拍摄的金刚石[110]晶带轴的高分辨原子图像,其中间距为 0.89\AA 的两个哑铃原子对 C 原子可清晰地分开^[3];图 2(c)和(d)为金颗粒的球差校正前后的实验透射高分辨原子图像,可以清楚看到衬度离位在球差校正以后明显减小,样品边缘的高分辨像衬度均匀,像点清晰^[4]. 电子单色器是近几年来兴起的一项新技术,发明电子单色器的原始动力是使电子能量损失谱具有更高的能量分辨率,以探测材料的电子结构,如氧化态,半导体能量隙等等. 结合电子单色器和球差校正器,是大幅度提高电镜分辨率的主要途径. 在新一代商业化的电子

显微镜上,电子能量损失谱的能量分辨率已达到了 0.1eV ,这对电子能量损失谱在材料物理领域的研究有着重大意义.图3为YBCO超导体的高分辨电子能量损失谱,高的EELS的能量分辨率使从EELS的精细结构分析中得到更丰富的物质电子结构信息成为可能^[6].可以看出,在 5eV 以下,完整晶体的电子结构和层错缺陷区域的电子结构有明显区别^[6].

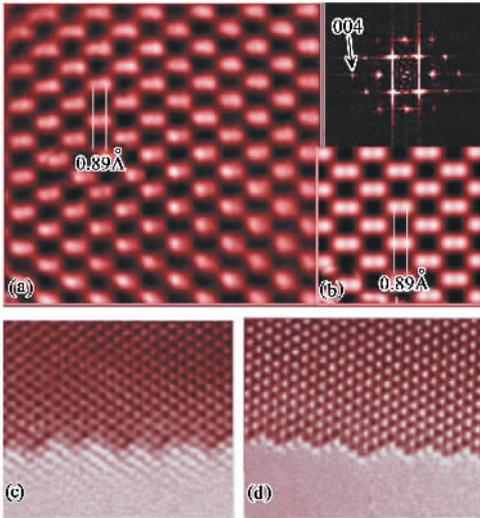


图2 金刚石 $[110]$ 晶带轴的(a)实验透射高分辨原子图像,其中在哑铃原子对中,间距为 0.89\AA 的两个C原子可清晰地分开;(b)经过出射波重构的高分辨图像(O'Keefe M A等).金颗粒的实验透射高分辨原子图像(c)没有球差校正;(d)球差校正以后的图像,可以清楚地看到衬度离位在球差校正以后明显减小.样品边缘的高分辨像衬度均匀,像点清晰(Freitag B等)

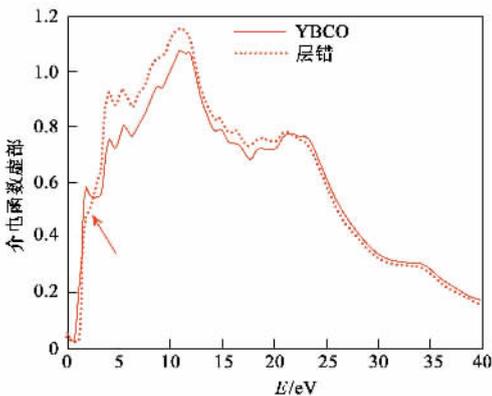


图3 YBCO超导体的高分辨电子能量损失谱,可以看出,在 5eV 以下,晶体的电子结构和层错缺陷区域的电子结构有明显区别(Emi R等)

现在部分国际顶尖级的电子显微镜实验室已经开始对FEI Tecnai型电镜或JEOL电镜进行改造安装

球差校正器和电子单色器.根据美国FEI公司的最新报道,该公司推出了一种新型 300kV 电镜,同时配有CEOS公司的球差校正器和FEI公司的电子单色器,点分辨率高达 0.5\AA .同时样品室拥有足够的活动空间,保证一些新型电子显微和原位技术的应用.

20世纪90年代以来,随着电子显微镜硬件的不断发展,尤其是具有场发射电子枪的透射电子显微镜(FEG TEM)的出现和普及,一种高分辨扫描透射成像技术(STEM),即原子分辨原子序数衬度像(以下简称 Z 衬度像)在材料微观分析方面崭露头角,成为当代电子显微学发展的新领域,目前STEM的空间分辨率也已突破 1\AA .埃尺度的高亮度电子束及环形探测器是得到高分辨 Z 衬度像必需具备的两个必要条件.STEM技术的发展也经历了几个重要阶段,1970年,Crewe等发明了环形探测器,1988年美国橡树木岭(Oak Ridge National Laboratory)国家实验室的Pennycook教授等,在型号为HB-501 STEM(100kV ,电子束斑尺寸小于 0.25nm)得到了高温超导层状材料($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$)的原子分辨的 Z 衬度像,图像直接给出原子序数不同的原子层状结构图像,利用原子序数的变化可以很好地解释图像中原子的衬度区别.近五年来,STEM技术及相关部件的发展非常迅速,并在应用方面取得了一系列值得关注的好结果.随着球差校正器的不断革新,几个国际优秀实验室近期将球差校正器安装在原子分辨STEM电子显微镜上,电子束斑尺寸可以小于 0.5\AA ,同时可以得到高质量的原子分辨STEM图像,其分辨率优于 1\AA .这种高分辨 Z 衬度像不但可以分辨晶体结构的原子分布,而且还可以直接显示晶体原子种类的分布(化学元素分布),原子点在图像中的亮度正比于原子序数的平方(Z^2).图4(a)为 $\text{La}_{0.002}\text{Ca}_{0.998}\text{TiO}_3$ 的 Z 衬度原子图像,可以明显看出,重原子La的图像点更明亮.在多数新型原子分辨STEM电子显微镜上,都装备有电子能量损失谱分析(EELS)仪,可以对单个原子像点进行同步(原位)的EELS分析^[7].图4(b)是用装备有球差校正器STEM得到的 Z 衬度原子像中各标记单原子列对应的的电子能量损失谱, 832eV 和 849eV 是La的M线系本征峰,可以看出3号谱正好对应La原子^[7].在近期的研究中,利用这种先进电子显微技术,人们得到了很多具有挑战性的结果.另一方面,球差校正STEM的发展推动了相应的原子分辨率 Z 衬度像的成像方法和理论的研究, Z 衬度像的计算机模拟比相位衬度像也更为复杂,因为在 Z 衬度像

的计算机模拟中,必须考虑入射电子束探针在每一个扫描点上发生动力学衍射的情况。把电子束斑尺寸减小至亚埃尺度,此时背底信号非常低,在Z衬度像中较容易引入假的像点,所以相应的STEM图像理论分析及其高分辨模拟技术也迅速发展起来。

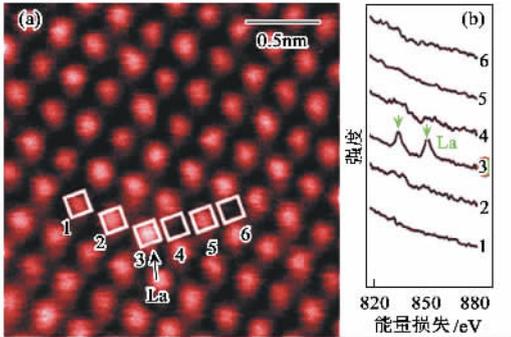


图4 (a) $\text{La}_{0.002}\text{Ca}_{0.998}\text{TiO}_3$ 的Z衬度原子图像,可以看出重原子La的图像点更明亮(b)单个原子列的电子能量损失谱,可以看出3号谱正好对应La原子列。832eV和849eV是La的M线系本征峰(Findlay S D等)

现在部分国际顶尖级的电子显微镜实验室配备

有专业的STEM电镜。多个公司推出了新型300kV球差校正电镜和STEM附件。

目前,我国大陆还没有购置扫描透射模式(STEM)和球差校正高精尖的电子显微镜,但是,已经有多个电子显微学界的科学家和国际优秀实验室合作开展球差校正电子显微学的研究。在不久的将来,随着配有球差校正器和单色器的高分辨电子显微镜进入我国,我们将在电子显微学、物理学、材料科学、纳米科学开拓出新的研究领域。

参考文献

[1] Nellist P D, Chisholm M F, Dellby N *et al.* *Science*, 2004, 305 :17
 [2] Wan Z H, Li F H. *Zeitschrift für kristallographie*, 2003, 218 : 308
 [3] O'Keefe M A, Hetherington C J D, Wang Y C *et al.* *Ultramicroscopy*, 2001, 89 :215
 [4] Freitag B, Kujawa S *et al.* *Ultramicroscopy*, 2005, 102 :209
 [5] Jia C L, Urban K. *Science*, 2004, 303 :2001
 [6] Erni R, Browning N D. *Ultramicroscopy*, 2005, 104 :176
 [7] Varela M, Findlay S D, Lupini A R *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1995, 92 :95502



· 物理新闻和动态 ·

纳米级金属催化剂的特性

催化剂是一种能够在化学反应中提高反应速率而本身在反应结束后并不消耗的物质,它在化学工业和现在最热门的纳米材料制备中具有非常重要的作用。特别是纳米催化剂,其表面原子占有的体积比非常大,表面原子配位不足及高的表面能,使这些表面原子很容易与其他原子反应。因此,纳米催化剂的催化活性显著高于传统催化剂,被国内外称作第四代催化剂。在均匀催化剂中讨论较多的就是所谓的尺寸效应。普遍的解释是,尺寸越小,比表面越大,催化活性越强。最近的一些工作讨论了纳米级金属催化剂在其他方面的重要特性,如颗粒尺寸的起伏和稳定性^[1],催化剂的结构^[2]和作用机理^[3]等。

催化剂颗粒尺寸的起伏和稳定性也属于纯粹的纳米尺度效应,它们是由于颗粒维度的降低而导致的。Johanek等的研究^[1]表明,催化剂颗粒尺寸的起伏能够显著影响其宏观催化行为。他们分析了在Pd纳米颗粒催化剂表面上CO氧化的化学双稳性,即在给定的反应条件下有两种运动学稳定区域共存。在小颗粒情形,只能观察到球形单稳现象,它是由于两种运动学区域之间颗粒起伏诱导的运动学转变所导致的。人们期望催化剂颗粒起伏诱导效应对催化活性的影响比颗粒尺寸本身的影响更大。

Chen等^[2]研究了生长在氧化钛表面上的Au催化剂结构,即有序的Au(1×1)单原子层和Au(1×3)双原子层对CO氧化过程的影响。一般地说,氧化物表面金团簇的高催化活性不仅取决于金原子下

面的载体,而且还依赖于催化剂结构,如颗粒厚度、形状以及金属的氧化态等。Chen等^[2]发现Au双原子层比单原子层的催化活性更为显著,催化反应速率超过一个数量级,证实了高度分散的Au颗粒本身比金-氧化物界面区、金的氧化状态等对催化活性的影响大得多。

我们知道,Pd-Au合金催化剂在氢燃料电池、污染控制等方面均有重要应用,在Pd中加入Au能够极大增强Pd的催化活性,选择性和稳定性。Chen等^[3]利用乙烯生成乙烯基酸盐的反应过程研究了Pd-Au合金中Au的催化活性增强效应,解释了催化活性增强的原因,即Au加入Pd-Au合金中的催化增强作用在于使Pd单原子层分离开来,有利于Pd表面与最终生成物的接触,同时还抑制了不必要的副产物如CO、CO₂表面吸附C的形成路径。

由此可见,纳米级金属催化剂的催化作用是一个极其复杂的过程,通过深入研究和理解其催化特性和作用机理,将能够最大限度地发挥它高效的催化作用。

参考文献

[1] Johanek V *et al.* *Science*, 2004, 304 :1639
 [2] Chen M S, Goodman D W. *Science*, 2004, 306 :252
 [3] Chen M S *et al.* *Science*, 2005, 310 :291

(四川师范大学物理与电子工程学院 徐明)