

球差校正透射电镜积分差分相位衬度成像技术的原理及应用

▶程永鑫 关波

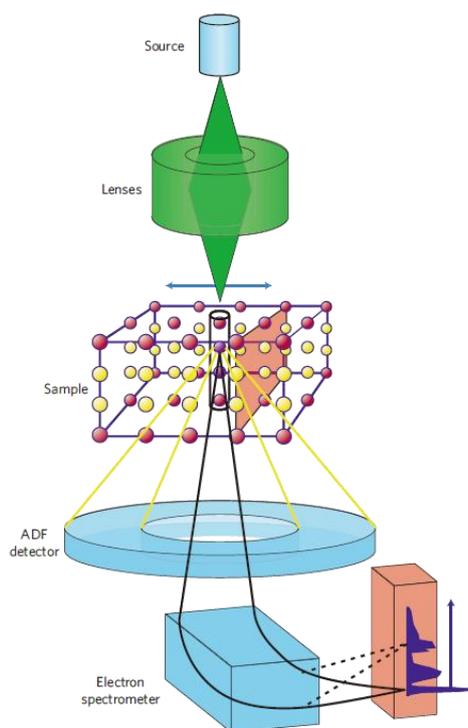
(分析测试中心电镜组 Tel: 010-62558935 Email: chen Yongxin@iccas.ac.cn)

1、透射电镜 STEM 成像技术简介

材料的结构解析及缺陷、共生等结构细节表征是揭示材料构效关系和设计合成新型功能材料的必备要素。透射电子显微镜(TEM, Transmission electron microscope)在引入场发射电子源和球差校正器后,分辨率已达到 50 pm^[1-3],可以观察绝大多数晶体的原子结构。

球差校正的扫描透射成像技术(STEM, Scanning electron Microscopy),是将电子汇聚成亚埃尺寸的束斑在薄样品表面进行扫描(如图 1),入射电子穿透样品时与样品局部静电场发生作用穿透样品后形成散射电子波,在 STEM 探测器平面形成衍射图案。STEM 探测器收集一部分衍射图案的信号,其积分强度与材料的静电场相关^[4]。其中,应用探测器收集小角度散射角(通常收集角为 0-10mrad)形成明场像(BF-STEM, Bright field),应用环形探测器收集较高角度(通常收集角为 10-40 mrad)的散射信号形成环形暗场像(ADF-STEM, angle annular dark field),收集更高角度的散射信号(通常收集角大于 40 mrad)形成高角环形暗场像(HAADF-STEM, High angle annular dark feild),在 HAADF-STEM 图像中,原子柱对应着图像中的亮点,并且亮点的亮度与该原子柱平均原子序数 Z 相关(亮度通常与 $Z^{1.6-2.0}$ 成正比),也称为 Z 序数衬度像,因此 HAADF-STEM 图像容易解释,是使用最广泛的 STEM 成像技术^[5]。利用这种技术可以获得石墨烯中单个碳原子的图像^[6-8],还可以区分出二维 BN 中的 B 和 N 原子^[9]。但是,很多材料中往往会包含原子序数相差很大的多种元素,例如金属原子紧挨着碳、氧、氮、氢等轻原子,相较于金属原子这些轻原子散射能力太弱而不容易被探测到,因此 HAADF-STEM 无法对轻重原子进行同时成像。在 2010 年前后发展起来的环形明场成像技术(ABF-STEM, Annular bright field),通过降低收集角可获得足够的轻原子信号,能够对轻重原子同时成像,应用 STEM-ABF 技术已实现对氢、氧、氮和锂等轻原子进行成像,但是该技术对样品要求样品必须足够薄,例如样品厚度必须小于 10 nm,否则无法探测到氢原子^[10-13],然而很多样品很难做到比

较薄积分差分相位衬度像（iDPC-STEM, integrated differential phase contrast）技术是近几年发展的一种成像模式^[14]。此成像技术具有以下特点：首先，iDPC-STEM 是直接电子相位的成像模式，能够反映样品的投影电势信息；第二，iDPC-STEM 图像衬度与原子序数近似呈线性关系，有利于轻元素和重元素同时成像；第三，iDPC-STEM 模式电子利用率较高，且在图像积分过程中可以过滤不可积分的噪音信息，进而能够在极低电子剂量的条件下，同时保持较高的分辨率和信噪比，得到足够的结构信息，这非常适合于表征电子束敏感材料^[15, 16]。

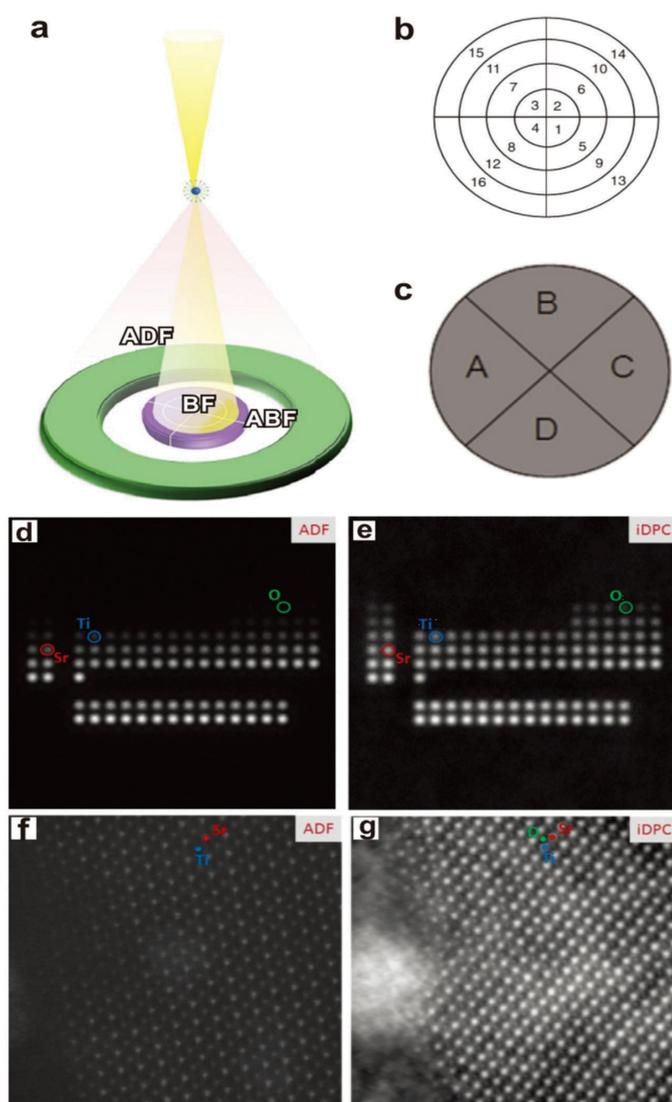


●图1、扫描透射电子显微镜主要部件

2、iDPC-STEM 成像技术的原理

对于使用 HA ADF, ABF 探测器的 STEM 成像，信号由散射电子在衍射平面的旋转对称积分获得，这种情况下，仅利用了一小部分散射电子形成图像，同时丢失了一些关于样品散射电子方位角分布的有用信息，因此，HAADF-STEM, ADF-STEM, ABF-STEM 的整体剂量效率很低。Shibata 等人开发出了一种分割式 STEM 探测器，其大小与传统探测器相同，除了具有旋转对称性的 STEM 探测器之外，还分割成不同象限的探测器如图 2a 所示，早期的是 4 分割的探测器，最

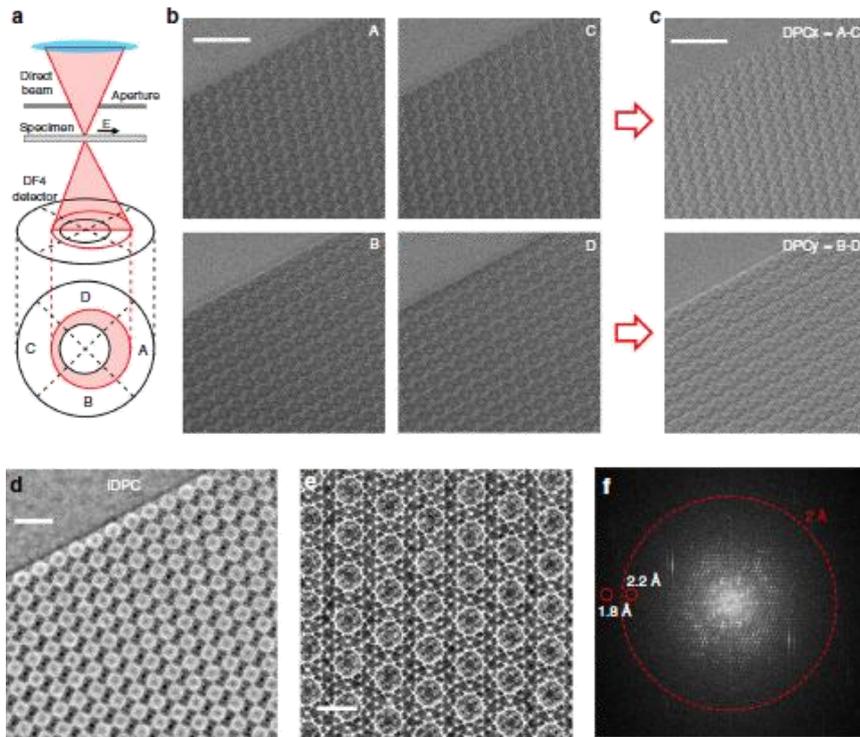
新的探测器由 16 个环形象限（图 2b）组成，每个象限与一个专用的闪烁体/光电倍增管耦合^[17]。分割探测器收集了几乎全部范围的散射电子，并记录其空间分布。分割探测器可以通过组合从不同分割通道获取的图像来实现不同的成像模式，从而提高了剂量效率并实现多功能性，这种基于分段探测的成像技术能够以相对较低的总剂量同时对整个元素周期表中的轻元素和重元素进行成像（图 2d, e）^[18, 19]。通过微分运算将四个象限信号相结合（2c），iDPC-STEM 技术在晶上重建相位图像，该图像可以反应样品内部原子静电势投影，因此可以直接解析样品的原子结构。图 2f-g 分别为通过常规 ADF-STEM 和 iDPC-STEM 技术获得的 SrTiO₃ 的图像，相比于 ADF-STEM 图像可以更清楚地观察到氧原子柱和碳污染，这表明在 iDPC-STEM 模式下对低原子序数元素成像更有优势。



● 图 2、a) ADF,BF,ABF 示意图；b) 四环 16 分割探测器和 c) 用于 STEM 成像的全象限探测器分割；d)模拟元素周期表中元素的 ADF-STEM 和 e) iDPC-STEM 成像衬度对比；f) 在相

同的成像条件下记录 SrTiO₃ 的 ADF-STEM 图像和 g) iDPC-STEM 图像。

早在上世纪 70 年代，就有科学家从理论上指出“会聚束衍射花样的质心在样品的不同区域会发生移动，移动的方向和幅度与样品的投影内势分布具有线性关系，而投影内势又与原子信息直接相关”^[20]。iDPC-STEM 技术则是巧妙的借助多分区探头和优化算法，获取了衍射花样的质心移动信息，实现了将衍射花样质心的移动信息间接地展现出样品的原子位置信息，，因此，iDPC-STEM 技术增强了使球差校正电镜捕获原子信息的能力，可实现对材料中轻、重元素原子同时成像，并大幅改善了对电子束敏感材料的成像质量。图 3 展示了通过 iDPC-STEM 技术获得金属有机物框架材料的高分辨像的过程，即通过图 3a 中所示的四分割 STEM 探头获得四个象限信号图（A-D），然后计算出 DPC 图像的垂直分量分别为 $DPC_x=A-C$ 和 $DPC_y=B-D$ （如图 3c）。通过二维积分，可以获得 iDPC-STEM 图像如图 3d 所示，图 3e 是进一步放大的图像，可以看出有机物框架结构内部更多的原子细节，图 3f 为 iDPC-STEM 高分辨像的傅里叶变换图谱，可以看出高分辨图像分辨率已经突破 2\AA ^[21]。



●图3、iDPC-STEM对MIL-101<110>方向投影成像。(a) iDPC-STEM原理示意图，入射电子束和样品中电场作用发生偏转，并被四分割探测器所接收；(b)四分割DPC探测器分别获得A-D四象限中的图像；(c)由(b)中四象限图像得到DPC图像；(d) 由(c)中DPC图像二维积分获

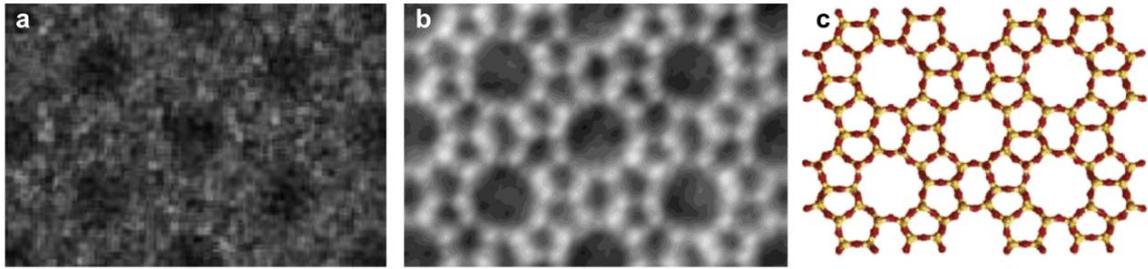
得iDPC图像；(e)为(d)中iDPC-STEM图像放大图；(f)为对应的FFT图谱。

3、iDPC-STEM 成像技术的应用

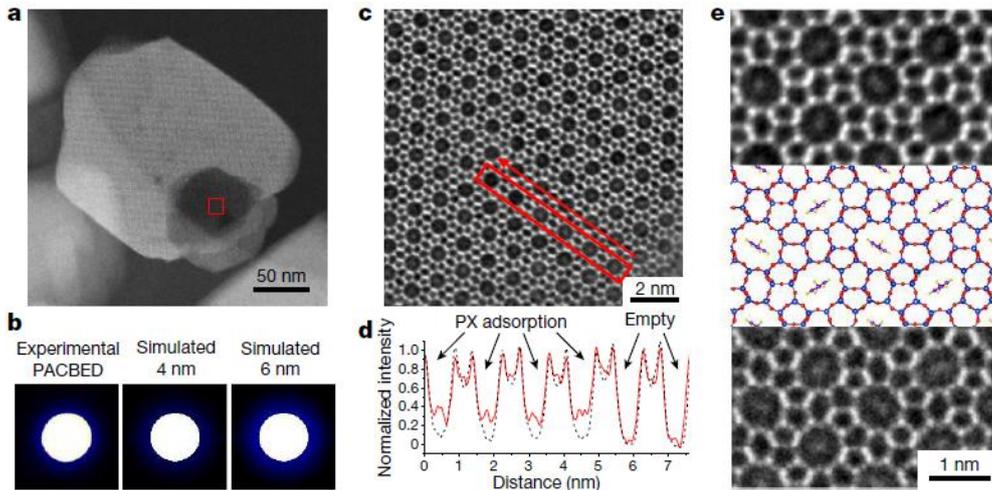
3.1 电子束敏感材料的原子结构成像

在球差校正透射电子显微镜成像过程中，透过样品的高能电子作为信息载体能够提供原子级分辨率的图像，同时高能电子也会对样品产生损伤。对于金属、半导体等这类结构较为稳定的无机材料而言，在采集图像时电子损伤可以忽略不计，但是对于沸石分子筛和金属有机物框架等对电子束敏感的材料，样品受到的电子束损伤后结构破坏，导致无法得到本征的原子结构。在实际采集图像过程中，为了避免这种损伤，就必须降低电子束流（电子剂量），低剂量导致图像的信噪比和分辨率降低，只能得到有限的结构信息，无法满足原子级解析催化剂结构的要求。因此，如何在极低电子束流下保持图像的高信噪比和分辨率，是沸石分子筛、金属有机物框架及其他电子束敏感材料在透射电子显微镜表征中面临的重大挑战。iDPC-STEM 技术在电子敏感材料和轻元素组分成像上展现出潜在的优势，为在实空间表征多孔骨架材料和其中吸附的有机小分子提供了可能。

图 4 是在低剂量电子束流（ ~ 2 pA）成像条件下获得的沸石分子筛的 ADF-STEM 和 iDPC-STEM 图像，图 4b 中的 iDPC-STEM 图像可以清晰的区分氧原子衬度，与图 4c 中的结构模型对应，而 ADF-STEM 图像（图 4a）却无法得到有效的原子衬度信息 [22]。Shen 等人利用 iDPC-STEM 技术实现了对二维 ZSM-5 分子筛内的单个对二甲苯（PX）分子直接成像^[16]（如图 5 所示），PX 分子可以作为探针分子来探测每个孔道内的范德华相互作用，基于对分子取向的成像和二维 ZSM-5 的原子级解析，揭示了小分子被限域在亚纳米尺寸的孔道中的机制。单个小分子成像一直是纳米技术和分子科学的里程碑，尤其是将有机小分子的成像分辨率推进到埃级精度是对电镜技术的巨大挑战，这项工作展示了 iDPC-STEM 技术对于有机分子成像的能力，实现了对小分子和多孔材料体系的直接成像和结构分析，并用于研究它们之间复杂的主客体相互作用，可以期待这种成像技术会为对多种单分子行为带来全新的理解。

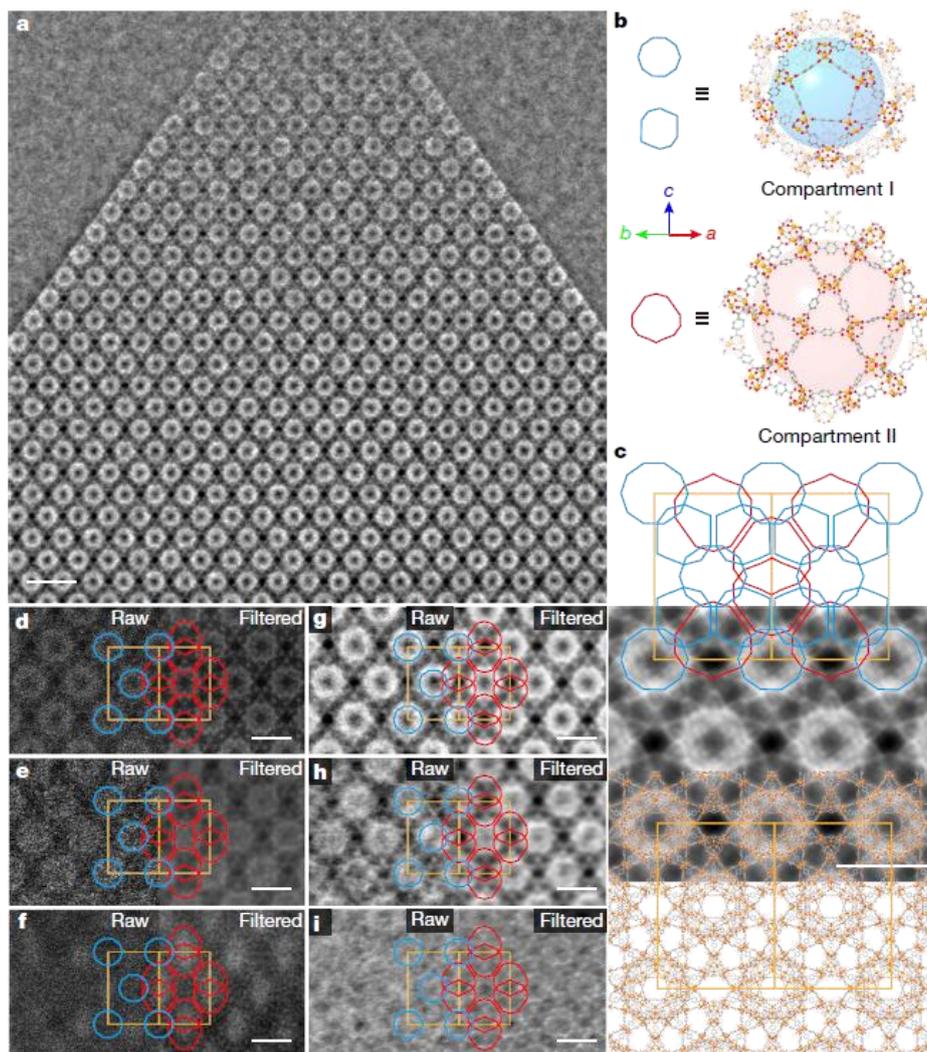


●图4、二维沸石分子筛的(a) ADF-STEM图像; (b) iDPC-STEM图像; 以及(c)其结构模型图。



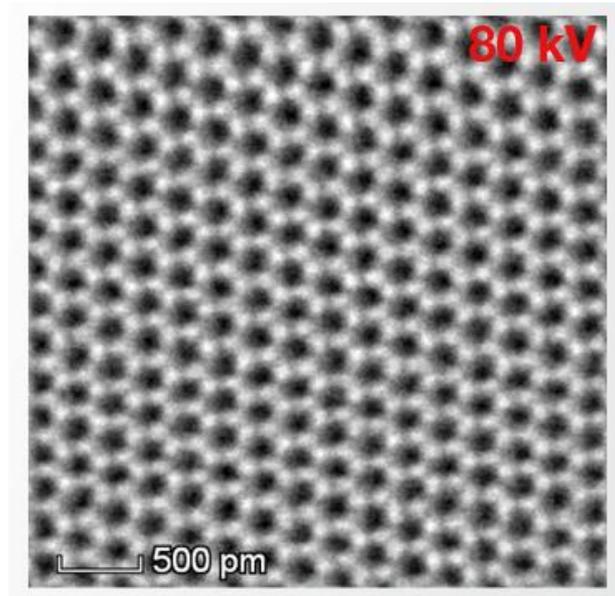
●图5、ZSM-5通道中对二甲苯单分子成像。(a) 刻蚀后的ZSM-5晶体的ADF-STEM图像; (b) 实验和模拟的会聚束电子衍射图谱用来确定观察区域样品厚度; (c)图(a)中薄区域对应的iDPC-STEM图像; (d)图(c)中红框区域衬度强度曲线。(e)通道中包含对二甲苯单分子ZSM-5 iDPC-STEM图像放大图(上), 原子结构模型(中)和模拟图像(下)的对比。

Jiang 等人通过在基于对苯二甲酸铬的金属有机物物框架(MOFs, Metal organic frames) (MIL-101)及其衍生物的不同孔中生长 TiO_2 , 在 MOF 晶体中创建“分子间隙”, 用于光催化气体转换的功能材料^[23]。尽管通过高分辨 TEM 或者 STEM 表征沸石、介孔二氧化硅等多孔材料已经是常规的分析方法, 但由于其极高的电子束灵敏度, 用这种方法来研究 MOFs 仍然具有很大的挑战性。Jiang 等人通过 iDPC-STEM 方法可以有效的采集电子信号, 进而可以通过低剂量获得高信号比的图像。如图 6 所示, 在纯 MOFs 和 TiO_2 填充的 MOFs 复合材料中分别获得分辨率分别为 3.9 \AA 、 5.2 \AA 和 3.2 \AA 、 3.1 \AA 的 HAADF-STEM 和 iDPC-STEM 图像^[23]。



●图6、MOFs 单晶体中TiO₂占位透射电子显微镜观察。(a) MIL-101-Cr [110]方向iDPC-STEM图像；(b)I型空隙和II型空隙原子结构和拓扑占位，对应的介孔分别用蓝色 (I) 和红色 (II) 画出；(c) MIL-101-Cr iDPC-STEM图像反映了其二维投影势，并覆盖了孔排列（上）和原子结构模型（下）；不同TiO₂占位比例的MIL-101-Cr(d-f)原始和过滤后的HAADF和(g-i)iDPC图像。标尺：a, 10 nm；c, d-i, 5 nm。

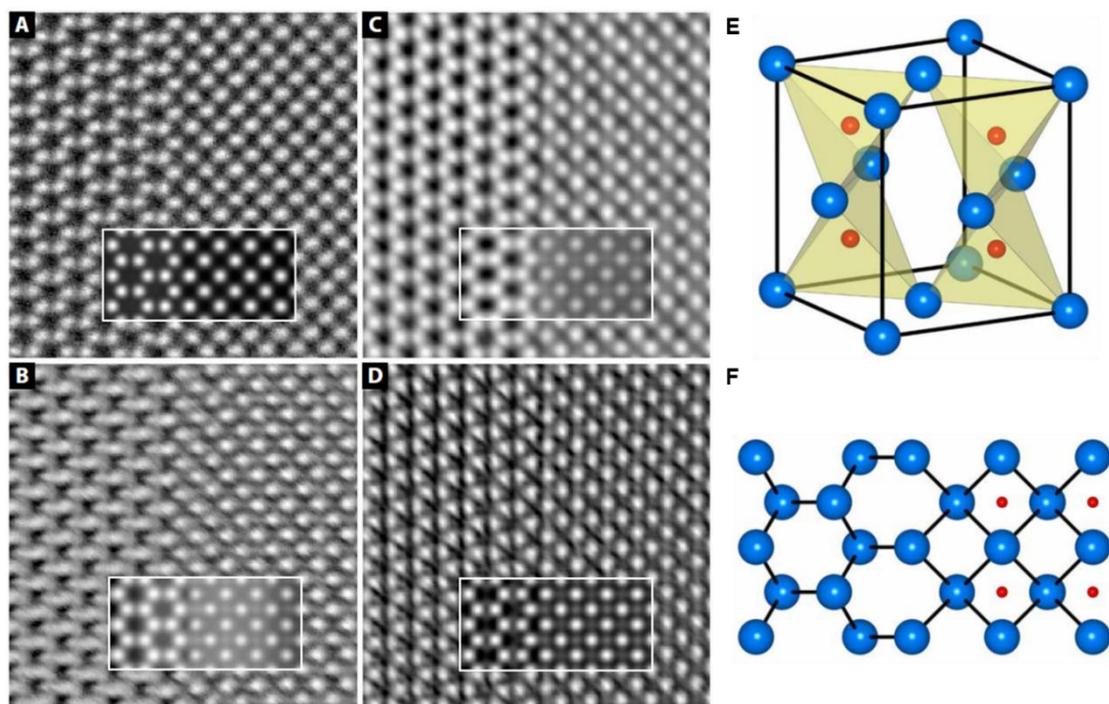
很多对电子束加速电压敏感的二维材料，如石墨烯等，要想在低加速电压下获得高质量的原子结构往往比较困难，一方面是由于相比于高电压，低电压下电镜的分辨率降低，另一方面由于样品中单层或少层原子散射的电子信号比较弱，使用传统的 HADDF-STEM, ADF-STEM 成像质量不高。由于 iDPC 采集到部分低角度散射信息，并且具有极高的信号使用效率，可以获得这类材料在低电压条件下高质量的原子像，图 7 是应用中国科学院化学研究所的 Spectra300 球差校正透射电镜在 80kV 下使用 iDPC-STEM 成像技术获得的石墨烯的原子像。



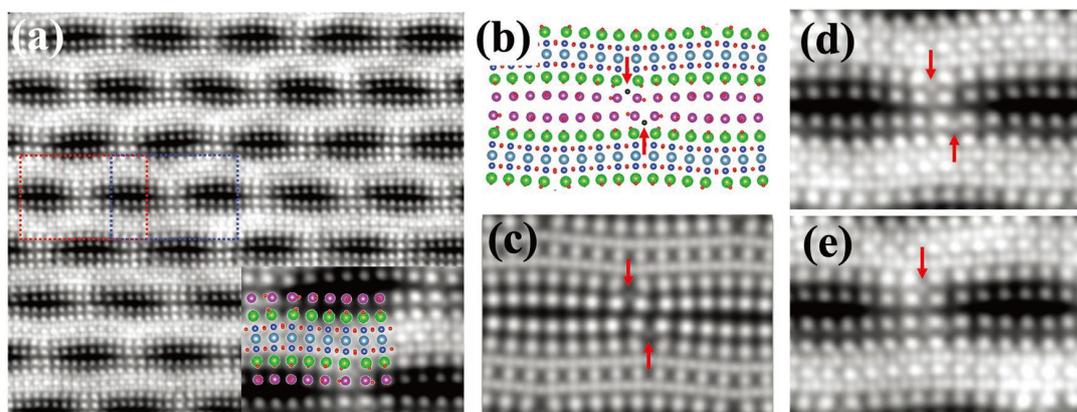
●图7、石墨烯的原子结构iDPC-STEM成像

3.2 轻元素原子直接成像

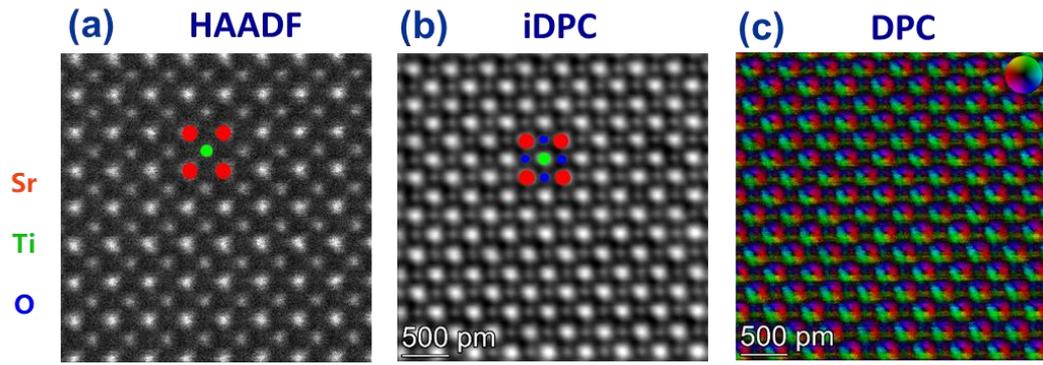
在很多材料中同时含有重元素和碳、氮、氧等轻元素，由于轻重元素对电子散射能力的差异，通过常用的 HAADF-STEM 成像模式往往只能得到重原子的占位信息，而无法获得轻元素的占位信息。对轻元素敏感的 ABF-STEM 成像，对样品成像条件要求非常苛刻，iDPC-STEM 技术对轻元素组分成像具有较宽松的条件。图 8 是 α -Ti 和 γ -TiH 界面结构不同 STEM 模式的成像对比，iDPC-STEM 成像在较厚的样品区域 (~ 30 nm) 可以获得氢原子衬度，而 ABF-STEM 图像中很难观察到氢原子的衬度^[4]。Song 等人利用 iDPC-STEM 技术，直接在原子尺度上观察到了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 中掺杂氧原子的位置 (如图 9 所示)，研究表明，室温下掺杂氧原子位于 BiO 和 SrO 原子层中间的张应力区域，并呈现不均匀分布，有的区域出现成对的氧原子，有的区域呈现单个氧原子，这些原子结构解析为超导机制的理解提供了帮助^[24]。图 10 为 SrTiO_3 在不同成像模式下沿 [100] 方向的原子分布图像，可以看出 HAADF-STEM 图像中看不到轻元素氧的衬度 (图 10a)，而 iDPC-STEM 可以观察到氧的占位。



●图8、 α -Ti和 γ -TiH界面结构不同成像模式图像对比。(A) HAADF图像；(B) 衬度反转后的ABF图像；(C) iDPC图像；(D) 衬度反转后的dDPC图像；(E) γ -TiH晶体结构示意图；(F) α -Ti和 γ -TiH界面结构示意图。插图为相应模式下F中界面结构模拟图，对应样品厚度为30 nm。

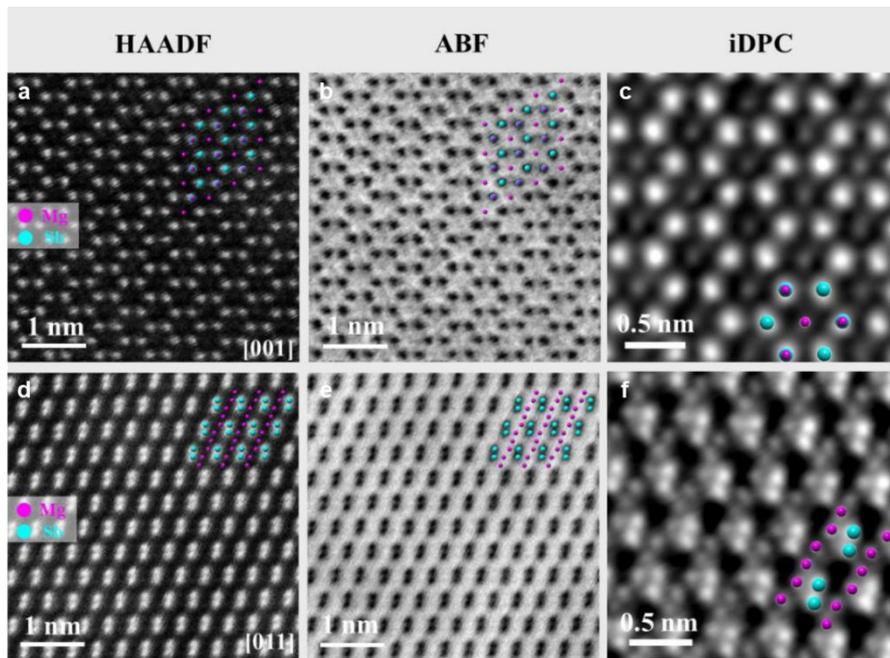


●图9、原子分辨iDPC-STEM对掺杂氧原子成像。(a)沿Bi-2212晶胞b轴iDPC-STEM图像；(b)沿晶胞b轴包含掺杂氧原子Bi-2212原子结构模型，其中氧原子为红色箭头标记位置；(c)根据(b)中原子结构模型模拟出的iDPC-STEM图像；(d, e)分别为(a)中红色和蓝色框放大图，可以观察到红色箭头标记处掺杂氧原子衬度。



●图10、SrTiO₃晶体结构原子成像。(a) HAADF-STEM图像；(b) iDPC-STEM图像；(c) DPC成像。

对于热电材料Mg₃Sb₂来说，其Mg原子化学缺陷直接决定了其电荷和热量传输特性，然而由于Mg原子序数相较于Sb差异太大，不能提供足够的散射信号，在常规HAADF-STEM成像中无法观察到Mg原子位置信息（如图11a、d所示）。即使通过对轻元素敏感的ABF-STEM成像技术也不能很好的反应Mg原子的位置信息(如图11b、e所示)，通过模拟发现ABF-STEM模式下只有样品厚度低于15 nm时Mg原子还有明显衬度。通过iDPC-STEM模式可以很好的获得Mg₃Sb₂相的全原子占位信息，这为研究Mg原子缺陷提供成像可能^[25]。



●图11、Mg₃Sb₂原子分辨率STEM图像。(a-c)分别为Mg₃Sb₂为沿[001]方向HAADF-STEM、ABF-STEM和iDPC-STEM图像；(d-f)分别为Mg₃Sb₂沿[011]方向HAADF-STEM、

ABF-STEM和iDPC-STEM图像。

总之，球差校正电镜中的 iDPC-STEM 成像技术，能够在低电子剂量条件下，得到较高信噪比的原子级图像，而且可对轻重元素同时成像，因此非常适合对不耐电子束损伤的有机及有机无机杂化的材料如多孔框架材料、有机晶体材料等进行原子级的结构表征，获取这些材料的原子级结构将为材料的精准合成、结构调控及构效关系研究提供不可或缺的信息。

参考文献:

- 1、 M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius, K. Urban, Electron microscopy image enhanced. *Nature* **1998**, *392*, 768.
- 2、 R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, U. Dahmen, Atomic-resolution imaging with a sub-50-pm electron probe. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 096101.
- 3、 H. Sawada, Y. Tanishiro, N. Ohashi, T. Tomita, F. Hosokawa, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Takayanagi, STEM imaging of 47-pm-separated atomic columns by a spherical aberration-corrected electron microscope with a 300-kV cold field emission gun. *J. Electron Microsc.* **2009**, *58*, 357.
- 4、 S. de Graaf, J. Momand, C. Mitterbauer, S. Lazar, B.J. Kooi, Resolving hydrogen atoms at metal-metal hydride interfaces, *Sci. Adv.* **2020**, *6(5)*, 4312.
- 5、 B. Rafferty, D. Nellist, J. Pennycook, On the origin of transverse incoherence in Z-contrast STEM. *J. Electron Microsc.* **2001**, *50*, 227.
- 6、 R. Zan, U. Bangert, Q. Ramasse, K. S. Novoselov, Metal – graphene interaction studied via atomic resolution scanning transmission electron microscopy. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1087.
- 7、 H. Sawada, T. Sasaki, F. Hosokawa, K. Suenaga, Atomic-resolution STEM imaging of graphene at low voltage of 30 kV with resolution enhancement by using large convergence angle. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114*, 166102.
- 8、 B. Chen, V. L. Do, G. ten Brink, G. Palasantzas, P. Rudolf, B. J. Kooi, Dynamics

of GeSbTe phase-change nanoparticles deposited on graphene. *Nanotechnology*. **2018**,*29*, 505706.

9、 O. L. Krivanek, M. F. Chisholm, V. Nicolosi, T. J. Pennycook, G. J. Corbin, N. Dellby, M. F. Murfitt, C. S. Own, Z. S. Szilagy, M. P. Oxley, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy. *Nature*.**2010**, *464*, 571.

10、 S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, Robust atomic resolution imaging of light elements using scanning transmission electron microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 191913.

11、 S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, Y. Ikuhara, Dynamics of annular bright field imaging in scanning transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*.**2010** , *110*, 903.

12、 Y. Oshima, H. Sawada, F. Hosokawa, E. Okunishi, T. Kaneyama, Y. Kondo, S. Niitaka, H. Takagi, Y. Tanishiro, K. Takayanagi, Direct imaging of lithium atoms in LiV₂O₄ by spherical aberration-corrected electron microscopy. *J. Electron Microsc.* **2010** , *59*, 457.

13、 R. Ishikawa, E. Okunishi, H. Sawada, Y. Kondo, F. Hosokawa, E. Abe, Direct imaging of hydrogen-atom columns in a crystal by annular bright-field electron microscopy. *Nat. Mater.* **2011**,*10*, 278.

14、 Lazić, I.; Bosch, E. G.; Lazar, S. Phase contrast STEM for thin samples: Integrated differential phase contrast. *Ultramicroscopy*. **2016**, *160*, 265.

15、 Zhou, Y.; Xu, X.; Carlsson, A.; Lazar, S.; Pan, Z.; Ma, Y.; Terasaki, O.; Deng, H. Local structure evolution in MOF single crystals unveiled by scanning transmission electron microscopy. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 4966.

16、 Shen, B.; Chen, X.; Wang, H.; Xiong, H.; Bosch, E.; Lazić, I.; Cai, D.; Qian, W.; Jin, S.; Liu, X.; Han, Y.; Wei, F. A single-molecule van der Waals compass. *Nature* **2021**, *592*, 541.

17、 N. Shibata, Y. Kohno, S. D. Findlay, H. Sawada, Y. Kondo, Y. Ikuhara, *J.*

Electron Microsc. **2010**, *59*, 473.

18、 E. G. T. Bosch, I. Lazic, S. Lazar, *Microsc. Microanal.* **2016**, *22*, 306.

19、 A. Carlsson, I. Alexandrou, E. Yücelen, E. G. T. Bosch, I. Lazic', *Microsc. Microanal.* **2018**, *24*, 122.

20、 E.M. Waddell, J. N. Chapman, *Optik* .**1979**,*54(2)* , 83.

21 、 B. Shen, X. Chen, K. Shen, H. Xiong, F. Wei, Imaging the node-linker coordination in the bulk and local structures of metal-organic frameworks, *Nat. Commun.* **2020**, *11(1)*, 2692.

22、 I. Lazic, E.G.T. Bosch, S. Lazar, M. Wirix, E. Yücelen, Integrated Differential Phase Contrast (iDPC)–Direct Phase Imaging in STEM for Thin Samples, *Microsc. Microanal.* **2016**,*22(S3)*, 36.

23、 Jiang, Z.; Xu, X.; Ma, Y.; Cho, H. S.; Ding, D.; Wang, C.; Wu, J.; Oleynikov, P.; Jia, M.; Cheng, J.; Zhou, Y.; Terasaki, O.; Peng, T.; Zan, L.; Deng, H. Filling metal–organic framework mesopores with TiO₂ for CO₂ photoreduction. *Nature*, **2020**, *586*, 549.

24、 D. Song, X. Zhang, C. Lian, H. Liu, I. Alexandrou, I. Lazić, E.G.T. Bosch, D. Zhang, L. Wang, R. Yu, Z. Cheng, C. Song, X. Ma, W. Duan, Q. Xue, J. Zhu, Visualization of Dopant Oxygen Atoms in a Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} Superconductor, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29(45)*, 1903843.

25 、 P. Nan, A. Li, L. Cheng, K. Wu, Z. Liang, F. Lin, C. Fu, T. Zhu, B. Ge, Visualizing the Mg atoms in Mg₃Sb₂ thermoelectrics using advanced iDPC-STEM technique, *Mater. Today Phys.* **2021**, *21*, 100524.