

·科技纵横·

探索物质结构之透射电子显微镜

眼睛是人类认识客观世界的第一架“光学仪器”，但它的能力却是有限的，通常认为人眼睛的分辨率为0.1 mm。17世纪初，光学显微镜(图1)出现，可以把细小的物体放大到千倍以上，分辨率比人眼睛提高了500倍以上，这也是人类认识物质世界的一次巨大突破。随着科学技术的不断发展，直接观察到原子是人们一直以来的愿望，电子显微学的出现为人们实现这一夙愿提供了可能。随着电子显微学的不断发展和进步，透射电子显微镜(图2)的分辨率已经达到了亚埃量级，电子显微镜已经成为材料学领域不可或缺的代表手段。另外，电子显微学与纳米科学、生物学等的结合，使得电子显微镜的功能日渐扩大，同时它也促进了这些领域的飞速发展。

透射电子显微镜的起源与发展

透射电子显微镜起源于20世纪20~30年代。1924年，德布罗意提出了粒子具有波动性。1926—1927年，Davisson、Germer以及Thompson Reid实验发现了电子衍射，从而证明了电子的波动性，因此想到可以用电子代替可见光来制作电子显微镜，以克服光波长对分辨率的限制。1926年，德国学者Busch提出采用轴对称的磁场有可能使电子聚焦，为电子显微镜的制作提供了理论依据。1933年，Ruska等人做出了世界上第一台透射电子显微镜。1934年，电子显微镜的分辨率已经达到了500Å，Rus-

ka也因此获得了1986年的诺贝尔物理学奖。1939年，德国西门子公司造出了世界上第一台商品透射电子显微镜(TEM)，分辨率优于100 Å。之后，美国Arizona州立大学物理系的Cowley教授等定量地解释了相位衬度像，即所谓高分辨像(高分辨TEM图像见图3)，从而建立和完善了高分辨电子显微学的理论和技术。高分辨电子显微术能够使大多数晶体中的原子列成像，目前高分辨电子显微术已经是电镜中普遍使用的方法，其分辨率已经达到了1~2 Å。

除了波长限制了透射电镜的分辨率外，透射电镜的像差，包括色差、球差、像散和畸变，也使得透射电镜的分辨率难以突破1 Å。20世纪末，球差校正器研制成功，球差校正电子显微镜减小了非局域化效应的影响，进一步提高了透射电镜的分辨率，已经达到了亚埃量级。随着球差校正电子显微镜应用的普及，球差校正电子显微学在逐渐形成和发展。此外，近20年来，随着电子显微术的不断发展，扫描透射电子显微镜术(STEM，其图像见图4)也成为了广泛应用的表征手段。相比于传统的高分辨相位衬度成像技术，扫描透射电镜具有分辨率高，对化学成分敏感，图像直观容易解释等优点。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射线能谱和电子损失谱，还可以获得原子分辨率的元素分布图和单个原子列的能量损失谱，因此可以在一次实验中得

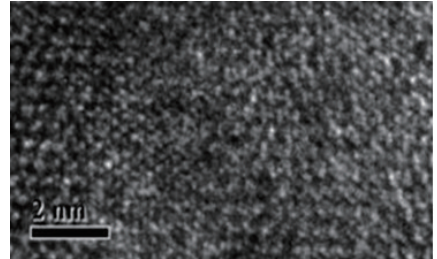


图3 高分辨TEM图像(图片来源:百度网)



图4 富锂材料表面STEM图像^[1]

到原子分辨率的结构、化学成分和电子结构等信息。

透射电子显微镜的应用

透射电镜具有分辨率高、可与其他技术联用的优点，在材料学、物理、化学和生物学等领域有着广泛地应用。

材料的微观结构对材料的力学、光学、电学等物理化学性质起着决定性作用。透射电镜作为材料表征的重要手段，不仅可以用衍射模式来研究晶体的结构，还可以在成像模式下得到实空间的高分辨像，即对材料中的原子进行直接成像，直接观察材料的微观结构。电子显微技术对于新材料的发现也起到了巨大的推动作用，D.Shechtman借助透射电镜发现了准晶^[2]，重新定义了晶体，丰富了材料学、晶体学、凝聚态物理学的内涵，D.Shechtman也因此获得了2011年诺贝尔化学奖。

在物理学领域中，电子全息术能够同时提供电子波的振幅和相位信息，从而使这种先进的显微分析方法在磁场和电场分布等与相位密切相关的研究上得到广泛应用。目前，电子全息已经应用在测量半导体多层薄膜结构器件的电场分布、磁性材料内部的磁畴分布等方

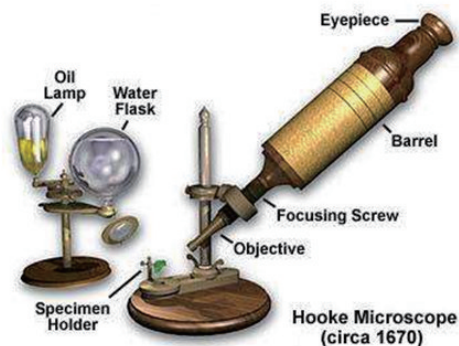


图1 罗伯特·胡克发明的光学显微镜(图片来源:百度网)



图2 HT7700-日立透射电子显微镜(图片来源:百度网)

面。中国科学院物理研究所的张喆和朱涛等^[3]利用高分辨电子显微术和电子全息方法研究了Co基磁性隧道结退火热处理前后的微观结构和相应势垒层结构的变化,研究结果表明,退火处理可以明显地改善势垒层和顶电极、底电极之间的界面质量,改进势垒本身的结构。

在化学领域,原位透射电镜因其超高的空间分辨率为原位观察气相、液相化学反应提供了一种重要的方法。利用原位透射电子显微镜进一步理解化学反应的机理和纳米材料的转变过程,以期从化学反应的本质理解、调控和设计材料的合成。目前,原位电子显微技术已在材料合成、化学催化、能源应用和生命科学领域发挥着重要作用。透射电镜可以在极高的放大倍数下直接观察纳米颗粒的形貌和结构,是纳米材料最常用的表征手段之一。天津大学的杜希文和美国Brookhaven国家实验室的Houlin L.xin等^[4]用原位透射电镜观察了Co/Ni双金属纳米粒子在氧化过程中形貌的变化,充分混合的Co、Ni合金粒子经过氧化后,Co和Ni发生了空间上的部分分离,并在理论上对该现象进行了解释。

在生物学领域,X射线晶体学技术和

核磁共振常被用来研究生物大分子的结构,已经能够将蛋白质的位置精度确定到0.2 nm,但是其各有局限。X射线晶体学技术基于蛋白质晶体,研究的常常是分子的基态结构,而对解析分子的激发态和过渡态无能为力。生物大分子在体内常常发生相互作用并形成复合物而发挥作用,这些复合物的结晶化非常困难。核磁共振虽然能够获得分子在溶液中的结构并且能够研究分子的动态变化,但主要适合用来研究分子量较小的生物大分子。近年来冷冻电镜技术突破了冷冻成像和图像处理瓶颈,发展成为当今结构生物学广泛应用的新兴技术。它可以以快速、高效、简易、高分辨率解析高度复杂的超大生物分子结构,在很大程度上超越了传统的X射线晶体学技术。清华大学施一公研究组^[5]利用酵母细胞内源性蛋白提取获得了性质良好的样品,利用单颗粒冷冻电子显微镜技术,解析了酵母剪接体近原子水平的高分辨率三维结构,阐述了剪接体对信使RNA前体执行剪接的工作机理。

透射电子显微镜的发展方向

目前,透射电子显微术有几个重要

的发展方向。第一,分辨率的提升。分辨率一直是透射电镜发展的目标和方向,发展新一代单色器和球差校正器,进一步提高透射电镜的能量分辨率和空间分辨率,尤其是对低压电镜。第二,发展原位透射电镜技术。原位透射电镜在材料合成、化学催化、生命科学和能源材料领域有着重要应用,可以通过在原子尺度下实时观察和控制气相反应和液相反应的进行,从而研究反应的本质机理等科学问题。第三,更加广泛的应用在生物大分子结构研究中。冷冻电镜在生物大分子结构研究中的广泛应用,将推动冷冻电镜技术的不断发展。冷冻电镜在生物学领域的应用越来越受到重视,成为连接生物大分子和细胞的纽带和桥梁。

从透射电子显微镜的诞生到今天的八十多年来,人们借助透射电镜解决了很多科学难题。透射电镜也在不断发展进步,功能日益全面,性能日益改善,虽然在发展过程中还存在一些问题和挑战,相信在众科研工作者的共同努力下,问题终将解决,透射电镜的各项技术也将进一步发展和突破。

参考文献

- [1] Qing R P, Shi J L, Xiao D D, et al. Enhancing the kinetics of Li-rich cathode materials through the pinning effects of gradient surface Na⁺ doping [J]. *Advanced Energy Material*, 2016, 6(6): 1501914.
- [2] Shechtman D, Blech I, Gratias D, et al. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry[J]. *Physical Review Letters*, 1984, 53:1951-1953.
- [3] 张喆, 朱涛, 冯玉清. Co基磁性隧道结势垒结构的电子全息研究[J]. *物理学报*, 2015, 12.
- [4] Han L L, Meng Q P, Wang D L. Interrogation of bimetallic particle oxidation in three dimensions at the nanoscale[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13335.
- [5] Yan C Y, Hang J, Wan R X. Structure of a yeast spliceosome at 3.6-angstrom resolution[J]. *Science*, 2015, 349(6253): 1182-1191.

文谷林

作者简介 中国科学院物理研究所,研究员。

(责任编辑 王丽娜)