

# 三維原子分辨電子成像學之研發與應用

## Development and Application of Electron Tomography at Atomic Resolution

陳柳谷、陳福榮

Liu-Gu Chen, Fu-Rong Chen

此文章中，我們展示由像差修正之高分辨電子顯微鏡得到全息像進而重構材料表面形貌與內部三維原子結構的分析法。目前穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) 因球面像差修正器 (Cs corrector) 的發展，其穿透式電子顯微影像已經能達到次埃 (sub-Å) 等級的空間解析度，進一步提升分析原子結構的能力。然而，傳統穿透式電子顯微鏡影像分析受限投影於二維尺度，無法真實反映待測樣品的形狀與結構，而材料性質又與原子間的排列及交互作用有關，因此電子顯微術發展的最終目標將扮演材料性質與材料結構的重要分析橋梁，而如何從二維影像找回材料之三維資訊是極為重要的課題，本文中模擬的雙層石墨烯 (bilayer graphene)、油酸單分子 (oleic acid molecule) 以及實驗的鍺奈米晶粒 (Ge nano-crystal)、氧化鎂 (MgO) 晶粒與奈米金橋 (nano Au bridge) 全息像重構回三維原子結構為例。

In this article, we introduce an atomic resolution tomography method using electron holography reconstructed from Cs corrected electron microscope. This method is allowed for quantitative analysis of three-dimensional atomic structure and surface topography from only one projected direction. Recently, TEM has capability to analyze material with sub-Å resolution with a Cs corrector. However, the real structure in three dimensions (3D) and the whole shape of material still can not be directly revealed from electron micrographs due to the limitation of two dimensional projected image. Certainly, materials properties can be corrected with the atomic arrangement in three dimensions. The ultimate goal of electron microscopy is to act as a communication channel between structure and properties of materials. It is therefore a very important issue how to determine the atomic positions in three dimensions from two dimensional projected images. We demonstrated our methodology using the simulated exit wave functions of a bilayer graphene, oleic acid molecules and experimental cases including of Ge nano-crystal, MgO and nano Au bridge.

## 一、前言

十六世紀末期，光學顯微鏡的發明開啟了人類對於肉眼無法觀測到的微小物體的好奇心並提供了最佳的觀察工具，進而加速了近代的科學研究，第一位將光學顯微鏡用以科學分析微小物質的科學家是義大利人伽利略 (Galileo Galilei)，他於 1611 年通過顯微鏡觀察微小的昆蟲眼睛，並對此昆蟲的複眼進行了觀測與描述。此外，另一個著名的顯微鏡科學研究是英國人虎克 (Robert Hooke) 利用可見光搭配他所自行發明的複合式顯微鏡觀察到軟木塞的細胞壁，並定義出細胞 (cell) 此名詞，從此開啟了顯微學蓬勃發展的大門。到了十八世紀，光學顯微鏡已經能將物體放大 1000 倍的倍率，使人們能更清楚的觀察分析微生物體的樣貌、尺寸和些許生物體內的構造。但隨著現代科技製程的進步，目前科技上的研究發展已經進入到奈米尺度，使得光學顯微鏡的應用受到限制，因為光學顯微鏡受限於光源，其一般可見光源的解析度只能達到約可見光波長一半 (概略 0.3 微米)。因此，在二十世紀初，另一種顯微鏡被開發並解決了光學顯微鏡解析度不足的問題。

1931 年，德國科學家魯斯卡 (Ernst Ruska) 利用電子束當作顯微鏡的新光源，利用電子束繞射及聚焦的成像原理，發明出世界上第一台穿透式電子顯微鏡 (TEM)，因為波粒二象性其高能量電子束的短波長特性，成功的解決了傳統光學顯微鏡的空間解析度極限問題，成為目前材料與生醫領域分析研究的最佳利器。而魯斯卡也因發明穿透式電子顯微鏡而於 1986 年獲得諾貝爾物理獎，近幾年來，更由於球面像差校正器的發展，促使穿透式電子顯微鏡的解析度目前可達到 50 皮米 (pm)<sup>(1)</sup>，此解析度已遠小於單顆原子的尺寸了。但電子顯微鏡仍有些問題尚待解決，其中最主要的是顯微鏡的共同問題。由於顯微鏡的成像原理，使得顯微鏡只能提供我們待測樣品的投影二維影像圖，而無法反應出樣品的真實三維結構與尺寸大小。在 1959 年，有現代奈米科技之父之稱的費曼 (Richard Phillips Feynman) 在知名的「底部還有大量空間」的演講 (There's Plenty of Room at the Bottom)<sup>(2)</sup> 中便點出了

材料的性質與材料的三維結構有著正相關性，也就是說，原子的三維排列將會影響到此材料的性質表現，例如不同尺度大小的奈米金溶液，會因不同激發能階的關係呈現不同的顏色變化，又或是化學反應中的速率快慢與反應物的總表面積相關等等，因此材料的三維尺寸，表面形貌以及晶格材料中各個方向的優先取面等，皆是影響材料性質表現的重要因子。因此在 1960 年代中，開始有三維度電子顯微術的發展。

1968 年，由 D. J. De Rosier 所率領的團隊成功的第一個發表了三維電子顯微術，他們利用穿透式電子顯微鏡拍攝了 T4 細菌於不同角度下的投影影像，並利用這些傾轉系影像 (tilt series images) 成功的解析 T4 細菌的三維結構，並達到 30 埃 (Å) 的解析度<sup>(3)</sup>，因此早期被廣泛應用於各種三維電子斷層顯微術中。但這些早期所發展的三維電子斷層顯微術不但受限於需要收集大量傾轉系影像<sup>(3)</sup>，進而造成收集時間冗長，加上由於電子顯微鏡是利用高能量的電子束成像，因此對於主要由碳氫氧等較低原子序所組成的樣品而言，若是利用穿透式電子顯微鏡進行觀察時，低原子序的原子對入射電子的散射能力較弱，除了將會造成影像對比因為低訊噪比而品質較差之外，同時高能量電子累積使待測樣品容易被電子束轟擊產生輻射損傷，造成電子顯微術的分析難度<sup>(4)</sup>。目前已有研究團隊陸續提出搭配球面像差修正器的電子顯微斷層術，包含了掃描穿透式電子顯微術 (scanning transmission electron microscopy, STEM)<sup>(5, 6)</sup> 以及穿透式電子顯微術<sup>(7, 8)</sup>，而本文將探討最新發展由電子全息像 (electron holograpy) 將可從單一投影方向的訊息解析材料的三維原子結構，並應用於電子輻射敏感材料。

電子出射波 (electron exit wave)，即為全息像，是由一系列高解析分辨欠焦影像重構，當入射電子通過樣品後，電子波函數會與樣品中原子位能交互作用，造成電子波的相位改變<sup>(9, 10)</sup>。因此出射波全息像包含了材料內部原子結構所有訊息，以晶體材料分析為例，出射波結合電子通道穿隧理論 (channeling theory)<sup>(11)</sup>，將提供原子柱 (atomic column) 中的原子顆數 (厚度訊息) 以及搭配倒溯波法 (back propagation method) 與大爆炸原理 (big-

bang scheme)<sup>(7)</sup>，將提供原子柱的欠焦值，亦即原子在真實空間中的三維位置。本文將用奈米級厚度樣品及電子輻射敏感材料為例，將此理論方法在分析材料表面形貌與原子三維結構定量做清楚的說明。由最後結果中，我們不但成功重構厚樣品之原子級解析度的三維結構並發展低劑量電子全息術，有效的分析電子輻射敏感材料之三維結構，並且同時定量樣品中原子數目、外觀形貌以及原子分佈，這將填補傳統電子顯微鏡分析中所欠缺的一塊。

## 二、實驗方法

以晶體材料分析為例，在沿著晶軸方向觀察樣品時，我們的方法是利用電子通道穿隧理論，將影像中的每一個亮點當成單個原子柱的排列組，達到幾十個奈米厚度，因為原子柱與原子柱之間的交互作用可以被忽略，而在這模型中，原子柱中的原子可視為是一個微弱的透鏡並隨著深度的增加而周期性的聚焦電子波。根據電子通道穿隧理論，出射波函數  $\Psi_e(r, t)$  在距離出射面  $\Delta f$  距離可以分析表示為：

$$\Psi_e(r, t) = \Psi(r, 0) + \Phi_{1s}(r)(e^{-iEt} - 1)(1 - e^{-i\alpha\Delta f}) \quad (1)$$

其中  $t$  是原子柱的質量厚度， $\Psi(r, 0)$  是入射波， $\Phi_{1s}(r)$  是原子中  $1s$  殼層電子軌域的投影靜電位能的特徵態與特徵能量  $E$ ， $\alpha$  是常數。質量厚度 ( $t$ ) 由原子柱中的原子顆數及晶體材料中等距離的平面間距定義原子柱的質量厚度，特徵能量  $E$  則與原子序 ( $Z$ ) 大小成比例關係，定義了平均每顆原子的相位變化，單位為 rad/atom。因此， $Et$  是整個原子柱的總相位變化值<sup>(10, 12)</sup>。

如圖 1(a) 所示，以一個奈米晶粒原子模型為例， $\Delta f$  是原子柱的出射平面與出射波函數的影像平面之間的局部距離。每個出射波函數中的像素 (pixel) 皆帶有複數訊息並構成單位像素複數影像，包含了振幅影像 (amplitude image) 與相位影像 (phase image)，而電子通道穿隧理論提供了一種直觀的方法用來解析其物理含意，我們可以通過 Argand 圖繪製出射波中每個像素的複數影像

值。如圖 1(b)，從公式 (1) 中可描述兩個圓，分別是  $(e^{-iEt} - 1)$  以及  $(1 - e^{-i\alpha\Delta f})$ ，而這兩個圓會相交於一點(大約相互正交)座標：其中黑色圓圈是由原子柱的厚度 ( $Et$ ) 所決定，稱為質量厚度圓 (mass circle)，而紅色圓圈則是由樣品出射表面處與出射波影像平面之間的欠焦因子， $(-i\alpha\Delta f)$ ，所繪製的，稱為欠焦圓 (defocus circle)。

樣品出射表面處在真實空間中的精確位置由出射波函數在 Argand 圖中的質量厚度圓形與欠焦圓形交點所示，如圖 1(b) 質量厚度圓形的藍色點。每個原子柱中所包含的原子的總數則是由 Argand 圖中的相位角  $\theta'$  定義。原子總數的定義是相對於在 Argand 圖中  $(1, 0)$  處的真空波與  $Et$  的比值成比例。然而，樣品的幾何形狀通常不是平坦表面，因此在計算時，必需考慮局部欠焦值的出射波變化，而我們通過將每個原子柱的出射波沿著圖 1 中的紅色虛線欠焦圓傳播到共同影像平面中來計算局部變化的欠焦值 ( $\Delta f$ )，為了說明起見，我們在圖 1 中標示不同的紅色點 1-3 用以表示出射波傳播距離。若是我們追蹤每一個傳播距離之下的原子柱影像強度，將會發現影像強度隨著傳播距離形成橢圓體形狀 (圖 1(c))，其強度值在聚焦的「真實」 $z$  位置處將有最大值，同時也是 Argand 圖中質量厚度圓形和欠焦圓形相交的座標點，如圖 1(c) 中的藍點以及相對應的欠焦值。因此，若是我們將出射波中的每個原子柱傳播局部距離  $\Delta f(x, y)$ ，我們將可以測量樣品出射表面相對於一個共同影像平面的幾何形狀。以圖 1(a) 的兩種原子柱 a 與 b 為例，a 原子柱與 b 原子柱的表面高度有一個原子尺度的台階位移，若是我們追蹤 a 原子柱與 b 原子柱的傳播影像強度，將可得到此表面高度的差值，如圖 1(d)。因此從每個原子柱的 Argand 圖中，我們可以得到幾點訊息，包含推導出原子柱的平面投影 ( $x, y$ ) 位置、第三維度  $z$  的座標、原子柱的總質量和電子顯微鏡的殘餘透鏡像差。通過組合這些訊息，我們可以從一個投影方向重建出單原子解析度的 3D 原子模型。我們將此方法整理成以下幾點步驟：

- (1) 使用倒溯波原子分辨電子斷層成像術找到最大傳播強度 (maximum propagation intensity, MPI) 確定原子柱的出口表面的真實  $z$  高度 (焦距)，

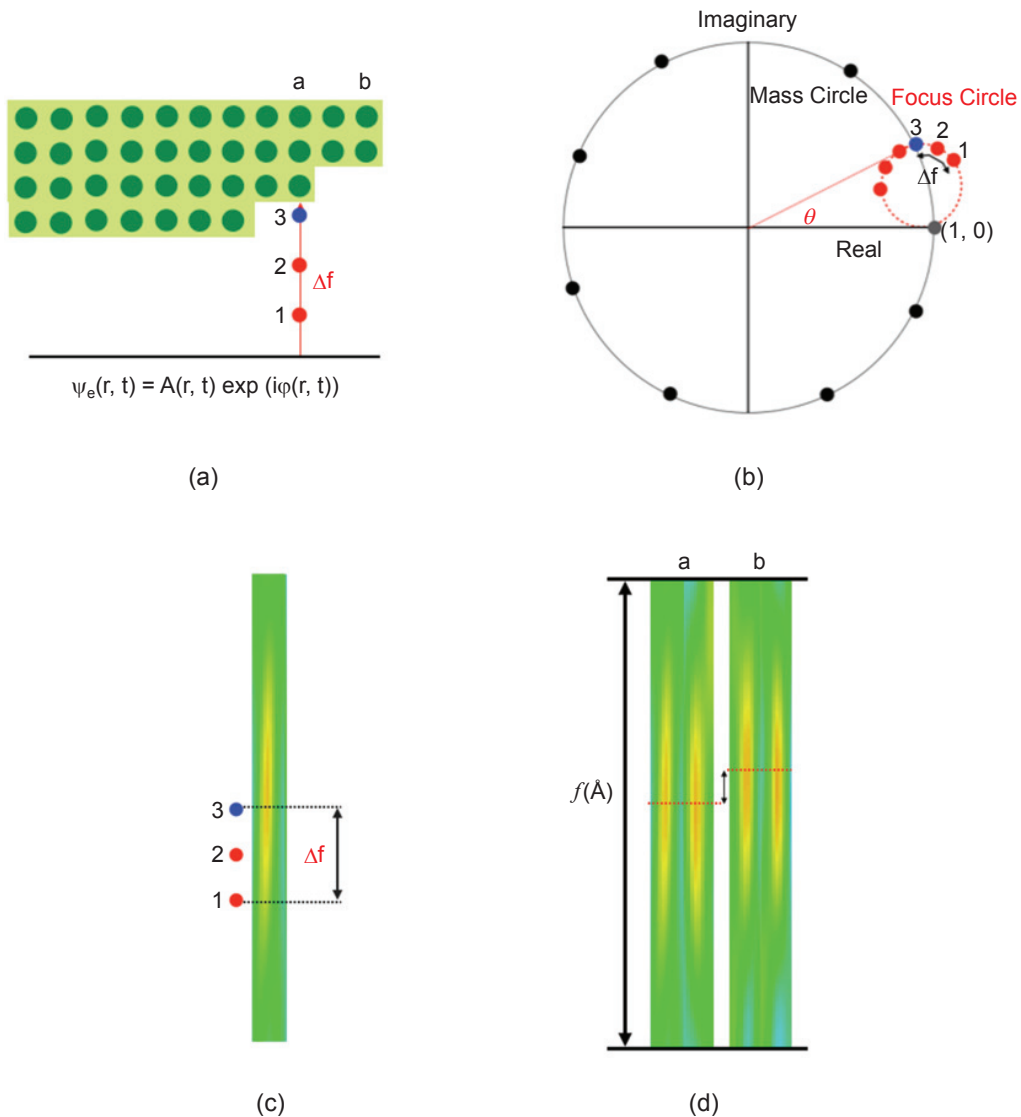


圖 1. (a) 奈米晶粒原子模型，不同原子柱中包含不同顆數的原子。每個原子柱從出射平面到出射波的高度  $\Delta f$  (電子束方向) 不同。(b) 出射波的複數值以 Argand 圖表示，隨著原子柱中原子數的增加，黑點沿著黑色圓圈移動；紅點隨著傳播距離  $\Delta f$  從 1 變為 3 而沿著紅色虛線移動。(c) 原子柱的傳播影像強度，其傳播強度達到最大值的焦距即為出射波至樣品出射面的間距。(d) 以 (a) 圖中的兩個不同原子顆數的原子柱為例，標示為 a 與 b 原子柱，其表面間距從 a 與 b 原子柱的傳播強度圖中檢測。

如圖 1(c) 所示。此真實  $z$  高度等效於在同一欠焦圓中紅色點和藍色之間的距離  $\Delta f$ 。

- (2) 使用大爆炸原子分辨電子斷層成像術精準化「 $z$ 」高度 ( $\Delta f$ )，使誤差小於  $1 \text{ \AA}$ 。
- (3) 通過每個原子柱的真實焦距校正出射波，並建立質量厚度圓形。

- (4) 測量相位影像中背景值的相位值  $\phi$ ，而背景即為原子柱之間的位置，對應於「零質量」，意即沒有任何原子，視為真空波 (1, 0)。因此用此背景值來校準聚焦校正出射波函數  $\Psi$ 。

$$\Psi(\text{norm}) = \frac{\Psi}{\phi} \quad (2)$$

公式 (2) 中的  $\Psi(\text{norm})$  是校準後的聚焦校正出射波函數，此步驟目的在於校正通過待測樣品中的平均內部電位。

- (5) 原子柱質量由校準後的出射波和接近 (1, 0) 的真空波之間的相位角  $\theta'$  所定義。如圖 1(b)， $\theta'$  與  $Et$  成比例。

接下來我們首先以單層/雙層石墨烯以及油酸單分子模型的模擬出射波為例，說明出射波函數(全息像)的確包含了三維的原子結構訊息，我們的方法可以解析沿著電子束方向上的原子間距離，也就是二維影像之外的第三個維度 ( $z$ )，根據以上步驟，我們能藉由電子顯微鏡分析材料的原始三維結構，最後我們將此理論方法應用於實驗重構的出射波。我們給出鍺奈米晶粒 (Ge nano-crystal)、氧化鎂 (MgO) 晶粒以及奈米金橋 (nano Au bridge) 三個例子，顯示我們的理論方法能解析各種材料的三維原子結構。

### 三、結果討論

#### 1. 單層和雙層石墨烯

單層與雙層石墨烯的原子模型如圖 2 所示，分別為俯視圖 (圖 2(a)) 與側視圖 (圖 2(b))，石墨烯層與層的理論間距值為  $3.4 \text{ \AA}$ 。我們利用商用電子顯微術分析軟體，MacTempas<sup>(13)</sup>，於倒晶格空間  $g_{\text{max}}$

$= 2.0 \text{ \AA}^{-1}$  的條件之下模擬出射波函數，包含出射波的振幅影像和相位影像，其相位影像如圖 3 所示。在雙層石墨烯的原子模型中，根據碳原子的三維空間位置排列可分成四種碳原子<sup>(7)</sup>：(1) 僅存在於下層中的碳原子 (綠色點)，(2) 在雙層重疊的區域中，與上層碳原子不重疊的下層碳原子 (淺綠色點)，(3) 上層碳原子與下層不重疊的碳原子 (橘色點)，和 (4) 兩層重疊的碳原子 (最亮峰，黃色點)。

我們將模擬的出射波函數進行倒溯波原子分辨電子斷層成像術，出射波函數的強度將隨著焦距值而變，接著找到原子柱影像最大傳播強度與相對應的焦距值，如圖 4(a) 所示，為色階強度圖形，若是我們追蹤石墨烯中不同層的碳原子柱的傳播影像強度，其不同層的碳原子將對應特定的聚焦位置，碳原子通過定位強度的最大值而被清楚地顯示，圖 4(a) 清楚指出在下層中的碳原子，即圖 3 中的綠色點與淺綠色點原子，透過倒溯波原子分辨電子斷層成像術，我們發現在同一層中的碳原子座落於相同的空間高度，而與上層的碳原子強度圖相比較 (橘色點)，在不同層的碳原子間距將是容易觀察到的，我們將圖 4(a) 中的強度與焦距軸劃成圖 4(b)。可以發現沿著  $z$  方向 (電子束方向) 的不同層碳原子的影像強度分佈，強度最大值在原子位置處達到峰值，而且此雙層間距也可以被清楚量測，為  $3.4 \text{ \AA}$ ，與我們原先所建立的石墨烯原子模型相符。因此我們可以從電子顯微鏡所拍攝的影像得到二維資訊 ( $x, y$ )，加上利用此理論方式得到原子在



圖 2. 單層/雙層石墨烯原子模型 (a) 俯視圖 (b) 側視圖。

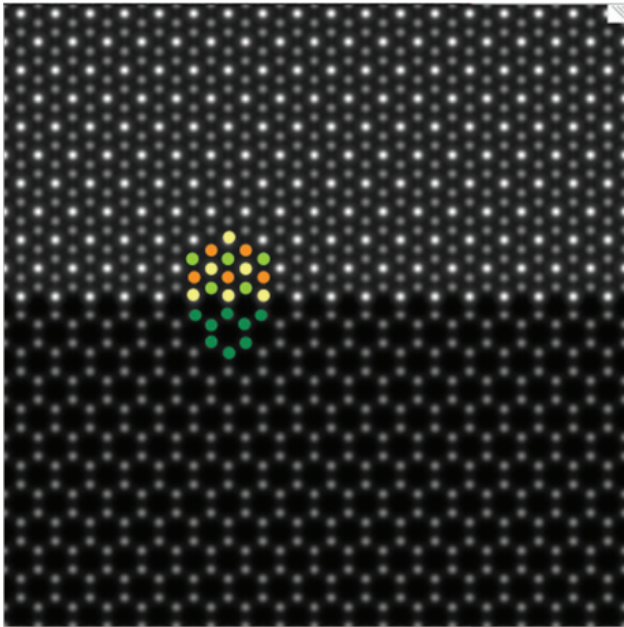


圖 3. 模擬石墨烯出射波相位圖，並分成四種碳原子：(1) 僅存在於下層中的碳原子 (綠色點)，(2) 在雙層重疊的區域中，與上層碳原子不重疊的下層碳原子 (淺綠色點)，(3) 上層碳原子與下層不重疊的碳原子 (橘色點) 和 (4) 兩層重疊的碳原子 (最亮峰，黃色點)。

第三個維度 ( $z$ ) 的資訊，我們便知道原子在三維空間的排列與分佈。接著量測每個原子柱的相位值，並畫在 Argand 圖中，根據質量厚度圓形，不同厚度的原子柱對應不同大小的相位角，如圖 4(c)，兩顆碳原子重疊的原子柱的相位角度為單顆碳原子相位角的两倍，其中位在 (1, 0) 的點是背景值，我們利用此背景值當作參考點，為零顆原子，在依相位比例找出原子柱厚度以及原子顆數。利用這些資訊，我們將可以重構出此原子三維模型，如圖 5 所示。

## 2. 油酸單分子

接著我們測試此理論應用於非週期性以及電子輻照敏感材料，以油酸分子 (Oleic acid) 為例，油酸分子近年來在實驗上常被用於控制鉑化鐵 (FePt) 奈米顆粒之間的平均間距<sup>(14, 15)</sup>，其分子式為  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ，從分子式中可以得知此材料的成分皆為較輕原子序的元素，包含碳

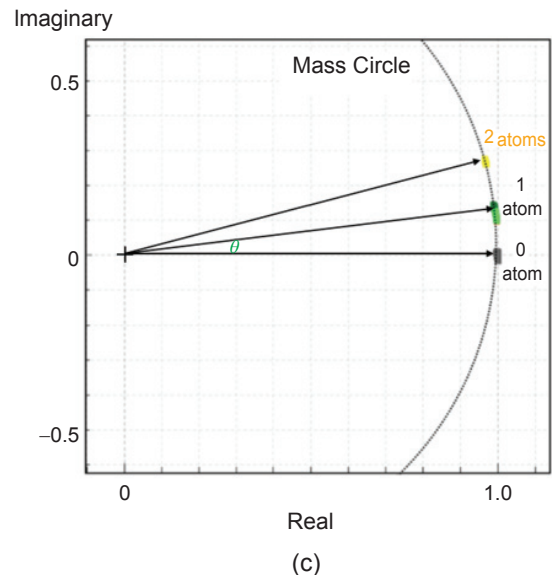
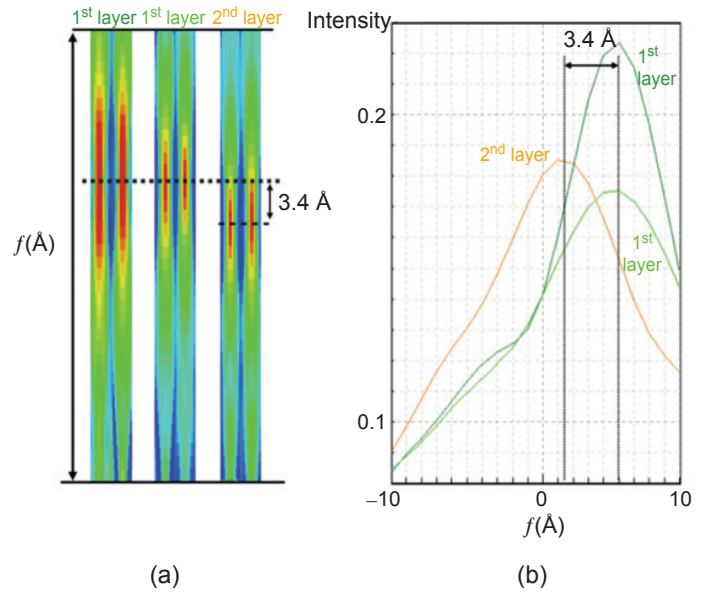


圖 4. (a) 不同層碳原子的原子柱傳播強度圖。(b) 傳播影像強度對傳播距離圖，橫軸為傳播距離，其雙層石墨烯間距為  $3.4 \text{ \AA}$ 。(c) 質量厚度圓，圖 3 中最亮點 (兩顆碳原子重疊) 的相位角度為單顆碳原子相位角的两倍。

氫氧，而這些元素在電子顯微鏡中一般較不易被分析。我們以順式油酸 (Cis-oleic acid) 模型為例，它的形狀趨近於一個 V 字型。並在三維空間中設置一個相互交叉的兩個油酸分子模型，分別為俯視圖 (圖 6(a)) 與側視圖 (圖 6(b))，此原子模型尺寸為  $30.1 \times 30.1 \times 10.8 \text{ \AA}^3$ 。為了與實驗影像值比較，出

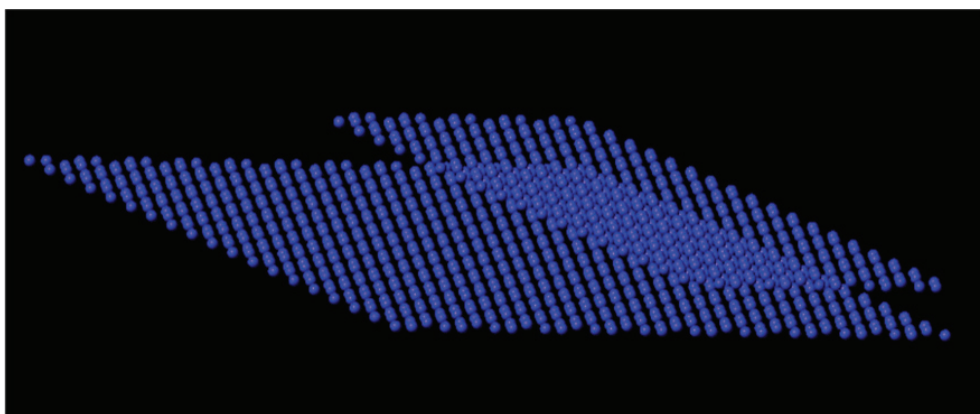


圖 5. 重構的三維原子石墨烯結構。

射波模擬條件為  $g_{\max} = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ ，這接近於在 80 kV 下操作的 TEAM 0.5 顯微鏡的分辨率極限<sup>(16)</sup>。

圖 7(a) 顯示了此模擬出射波的振幅影像，我們可以注意到兩個油酸分子在三維空間中交互分布的話，在沿著電子束方向投影成電子束影像時，將會產生原子投影位置重疊的情況，圖 7(a) 中以白色方框圈出此重疊區域，左上圖為此白色方框區域的放大圖，我們將重疊的原子投影位置以一個紅色星字號表示，因此在分析前，我們便可預測此投影位置將會有兩顆碳原子投影在相同影像平面中，而這也將可以被用來驗證我們分析結果是否正確。圖 7(b) 則為模擬的出射波相位影像，接著我們將研究

方法中的理論套入，並根據研究步驟進行分析，首先我們挑出其中一個油酸分子並選擇其中四顆原子作為說明，如圖 7(b) 中所標示的四顆原子，而標示圓點尺寸因以不影響原圖為主，因此皆以小圓點標示此四顆原子投影位置，接著我們重複研究方法中的步驟，我們追蹤每顆原子的傳播強度與相對應的焦距值，結果如圖 8(a) 所示，我們可以得到從標號 1 到 4 的原子有一個沿著  $z$  方向的焦距梯度，意即原子 4 在沿著電子束方向的位置會比原子 1 要來得高，而圖 8(b) 繪製了完整一個油酸分子的焦距圖 (focal mapping)，從圖 8(b) 中可以清楚發現此油酸分子模型的原子排列是呈現一個 V 字

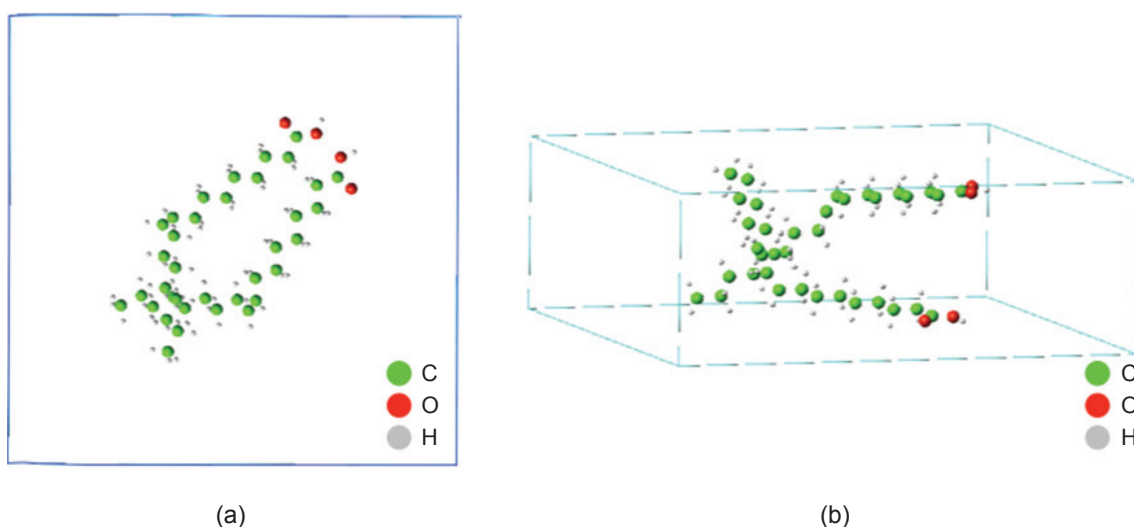


圖 6. 油酸原子模型 (a) 俯視圖 (b) 側視圖。

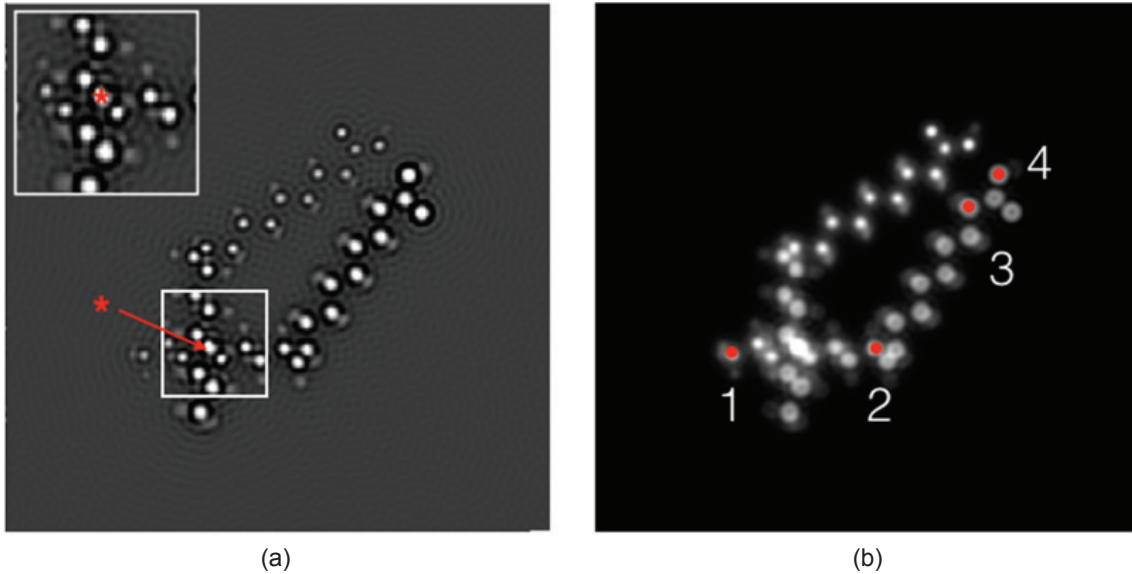


圖 7. 模擬油酸分子出射波圖，(a) 振幅影像圖，以白色方框圈出兩個油酸分子重。(b) 相位影像圖。

形的形狀，並且在沿著電子束方向上有一個焦距梯度，我們量測原始模型中的原子 1 與原子 4 的垂直高度 (電子束方向)，量測結果如圖 8(c)，此油酸分子模型中的兩端垂直間距為 7.5 Å，因此我們將圖 8(a) 中的原子 1 與原子 4 的影像強度對焦距軸繪製成圖 8(d)，我們可以清楚看到這兩個原子的垂直間距也是 7.5 Å，與模型中數值相符，因此皆由此步驟的驗證，我們仍可以知道輕元素的空間位置，而當我們擁有原子的三維資訊後，接著我們計算每個原子柱的相位值，並量測每個原子柱的厚度，畫在 Argand 圖中，如圖 8(e)，我們發現有一點的相位值較大，我們追蹤此原子在相位圖中的投影位置，發現就是先前所提到的星字號位置，我們標示成紅色，我們先前便已知星字號位置為兩個碳原子重疊的投影位置，而根據此質量厚度圓形，星字號的相位角度為單顆碳原子相位角的兩倍，與原始模型相符，因此研究方法中的步驟 3 至步驟 5 明確地提供原子的數目。結合由焦距圖 ( $z$  高度) 和質量圓 (原子數) 的資訊，我們可以重建兩個分子鏈的三維模型，忠實地再現原始輸入結構。

最後我們將此理論應用於真實實驗影像，並成功解析出各種類的材料結構，分別為鍺奈米晶粒、氧化鎂晶粒以及奈米金橋樣品<sup>(8)</sup>。詳細實驗說明如下：

### (1) 鍺奈米晶粒

本文中所分析的鍺奈米晶粒是從塊材的鍺單晶經過機械拋光 (mechanical polishing) 以及離子削薄 (ion milling) 所得到的，為一個 [110] 鍺奈米晶粒樣品，其表面產生具有淺角度的楔形的表面台階，接著用電子顯微鏡拍攝一系列欠焦分解影像用以出射波重構，其拍攝條件為 300 kV，球面像差係數 (Cs) 為 0 微米 (mm)，共 35 張的系列欠焦影像，每張間距 2 奈米焦距值。出射波的相位影像如圖 9(a)。

### (2) 氧化鎂晶粒

氧化鎂樣品是從氧化鎂 [001] 單晶拋光而來，並在 300 kV 的電子束下輻照幾分鐘，利用高能電子束消除樣品製備中所造成的表面粗糙度，並且形成具有一個均勻的 [100] 優先取向的堆疊立方結構，其電子顯微鏡拍攝條件為 300 kV，球面像差係數 (Cs) 為 -0.015 微米 (mm)，共 80 張的系列欠焦影像，每張間距 1 奈米焦距值。重構出射波的相位影像如圖 9(b)。

### (3) 奈米金橋

奈米金橋 [110] 樣品則是利用物理氣相沉積 (physical vapour deposition) 在鍺金屬上成長，當晶



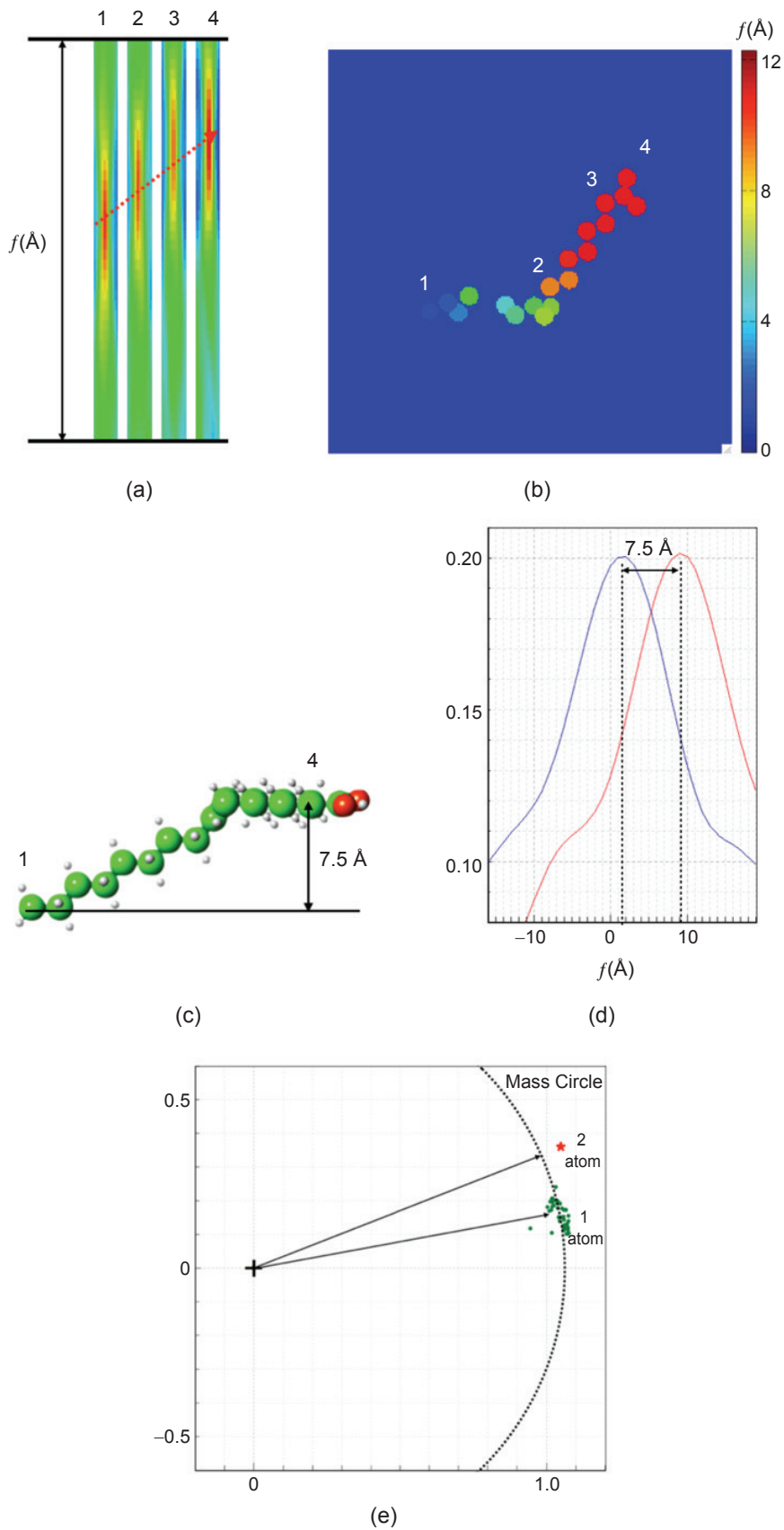


圖 8. (a) 原子柱傳播強度圖 (b) 油酸分子焦距圖 (focal mapping) (c) 原始油酸分子模型，測量其中原子 1 與原子 4 的垂直高度 (d) 傳播影像強度對傳播距離圖，原子 1 與原子 4 的間距為  $7.5 \text{ Å}$ ，與 (c) 相符。 (e) 質量厚度圖。

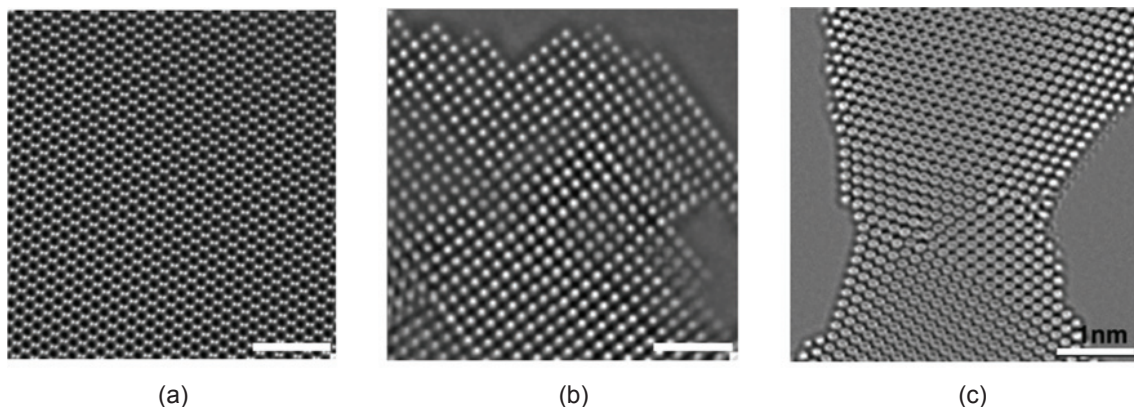


圖 9. 實驗重構的出射波影像 (a) 銻奈米晶粒 (b) 氧化鎂晶粒 (c) 奈米金橋。

體成長完畢後，再將銻蝕刻，產生具有平坦底部和拱形的奈米金橋樣品，其電子顯微鏡拍攝條件與銻奈米晶粒相同，相位影像如圖 9(c)。

當完成出射波重構之後，接著我們重複研究方式中的步驟，使用倒溯波原子分辨電子斷層成像術找到最大傳播強度確定原子柱表面的真實  $z$  高度，並使用大爆炸原子分辨電子斷層成像術精化此高度值 ( $\Delta f$ )。接著通過每個原子柱的真實焦距校正出射波，建立質量厚度圓形，求出每個原子柱的厚度與原子顆數。最後結合空間位置資訊與每個原子柱的厚度資訊，我們成功從單一投影方向的電子出射波函數重構回樣品的三維原子結構以及形狀。分析結果分別如圖 10(a) 所示，除了從圖 9(a) 的銻奈米晶粒影像找回此三維原子模型，我們更可進一步

分析此銻奈米晶粒的厚度約略介於 40 至 100 Å，以及不同的晶面方向與不同角度的樣品形貌 (圖 10(b))，還有晶粒表面積，圖 10 也展示出此模型的樣貌與樣品製備實驗相關，而圖 11 則展示了氧化鎂晶粒的重構模型，以及此各個表面的優先取向，驗證了氧化鎂在製程時會形成 [100] 優先取向的堆疊立方結構，最後圖 12 則是奈米金橋的三維重構模型，不但提供我們奈米金粒的表面積、晶粒尺寸以及各個表面方向之外，更能從任意角度分析此奈米金樣品的表面方向 (圖 12(b))，這些資訊將可提供我們優化使用奈米金在不同環境下會如何排列原子並參與反應，更能進一步了解材料性質與原子排列的關係。

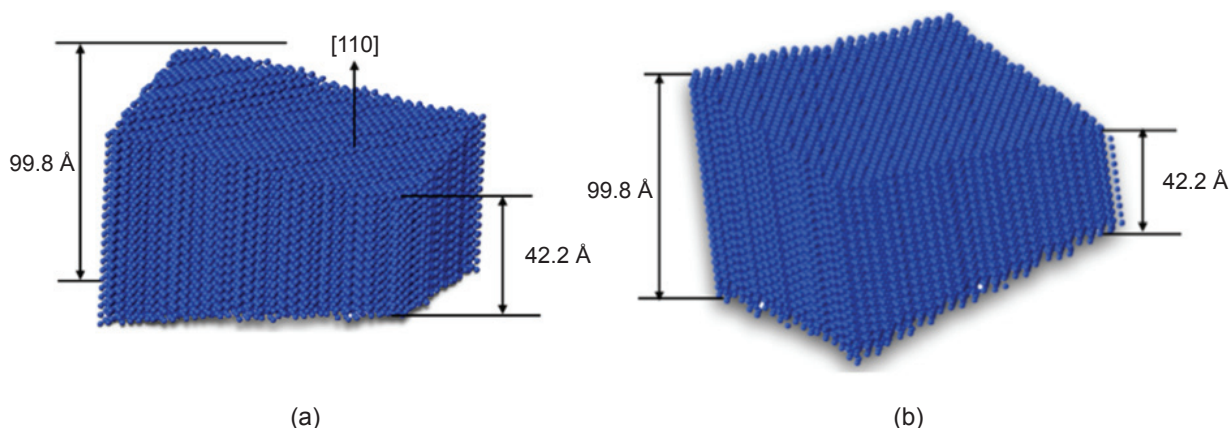


圖 10. 重構的銻奈米晶粒三維原子結構及形狀 (a) 側視圖 (b) 底部樣貌。

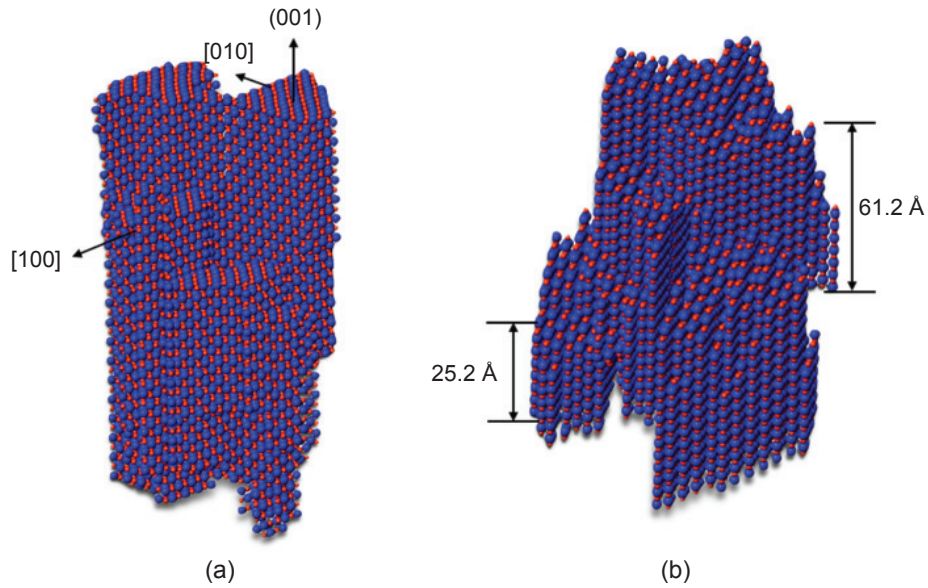


圖 11. 重構的氧化鎂晶粒三維原子結構及形狀：(a) 側視圖，(b) 底部樣貌。

#### 四、結論

藉由電子全息術，材料科學家不僅能從單一投影方向的電子出射波函數重構出奈米晶粒材料中的三維原子排列與表面形貌。此理論更進一步擴展應用於電子輻射敏感材料，適用於低加速電壓與低電子輻照劑量的條件，成功驗證並解析單一油酸分子在真實空間中的三維結構。綜合而言，電子全息術將能對電子顯微術提供更多種材料 (奈米晶粒、二

維材料、單分子材料以及電子輻射敏感材料) 進行三維原子結構排列、樣品形狀、表面形貌等各類分析，並達到單顆原子的空間解析度，大幅提升分析軟／硬物質三維原子結構的能力，更能量測重構樣品各表面積、表面優取方向與樣品體積等，使電子顯微術將能提供更多種詳細三維結構資訊，進而優化各種製程參數或是反應條件，使其被廣泛應用於各類領域。

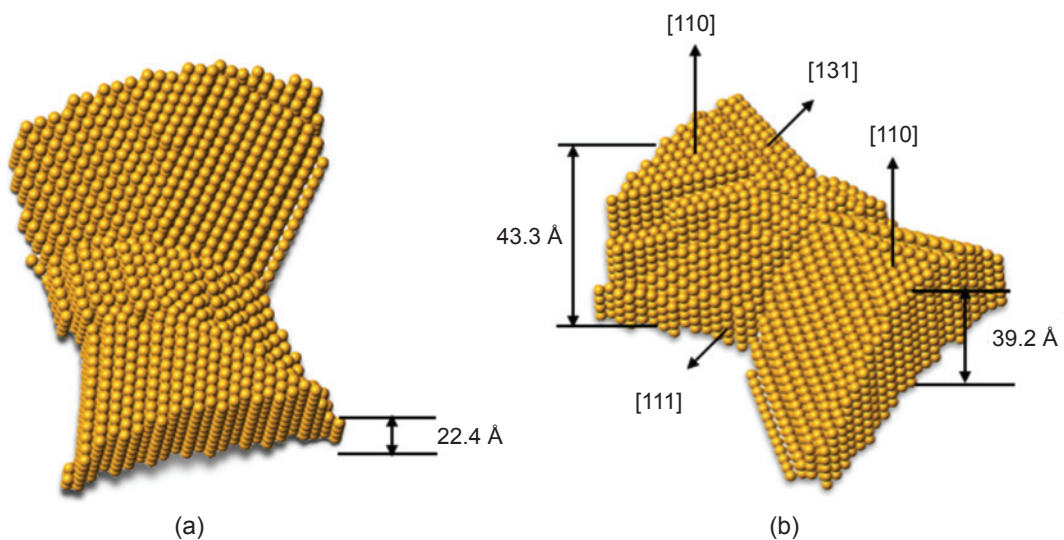


圖 12. 重構的奈米金橋三維原子結構及形狀：(a) 俯視圖，(b) 側視圖。

## 誌謝

感謝科技部 (MOST104-2221-E-007-067-M3Y) 提供研究經費上的支持。

## 參考文獻

1. R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski and U. Dahmen, *Phys Rev Lett* **102** (9), 096101 (2009).
2. R. P. Feynman, *Engineering and Science*, **23** (5), 22 (1960).
3. D. J. De Rosier and A. Klug, *Nature*, **217** (5124), 13 (1968).
4. R. F. Egerton, R. McLeod, F. Wang and M. Malac, *Ultramicroscopy*, **110** (8), 991 (2010).
5. S. Van Aert, K. J. Batenburg, M. D. Rossell, R. Erni and G. Van Tendeloo, *Nature*, **470** (7334), 374 (2011).
6. M. C. Scott, C. C. Chen, M. Mecklenburg, C. Zhu, R. Xu, P. Ercius, U. Dahmen, B. C. Regan and J. W. Miao, *Nature*, **483** (7390), 444 (2012).
7. D. Van Dyck, J. R. Jinschek and F. R. Chen, *Nature*, **489** (7416), 460(2012).
8. F. R. Chen, D. Van Dyck and C. Kisielowski, *Nature Communications*, **7**, 10603 (2016).
9. G. L. K. Kambe, F. Fujimoto, *Zeitschrift Naturforschung Teil A*, **29** (24), 1034 (1974).
10. W. K. Hsieh, F. R. Chen, J. J. Kai and A. I. Kirkland, *Ultramicroscopy*, **98** (2-4), 99 (2004).
11. A. Wang, F. R. Chen, S. Van Aert and D. Van Dyck, *Ultramicroscopy* **110** (5), 527 (2010).
12. D. VanDyck and M. O. deBeeck, *Ultramicroscopy* **64** (1-4), 99 (1996).

13. <http://www.totalresolution.com/>.

14. B. Barton, Buonsanti, R., Dong, A., Milliron, D., Hansen, L., Helveg, S., Jiang, B., Kisielowski, C., *Microsc Microanal*, **18**, 1606 (2012).
15. M. Bloemen, W. Brullot, T. T. Luong, N. Geukens, A. Gils and T. Verbiest, *Journal of Nanoparticle Research*, **14** (9), 1100 (2012).
16. C. Kisielowski, L.-W. Wang, P. Specht, H. A. Calderon, B. Barton, B. Jiang, J. H. Kang and R. Cieslinski, *Phys Rev B*, **88** (2), 024305 (2013).



陳柳谷先生為國立清華大學工程與系統科學系博士候選人。

Liu-Gu Chen is currently a Ph.D. candidate in the Department of Engineering and System Science at

National Tsing Hua University.



陳福榮先生為美國紐約州立大學石溪分校材料科學博士，現任國立清華大學工程與系統科學系教授。

Fu-Rong Chen received his Ph.D. in material science from Stony Brook

University of New York, USA. He is currently a professor in the Department of Engineering and System Science at National Tsing Hua University.