

# 原子級電子斷層顯微術之簡介與發展

## Introduction to Atomic Electron Tomography

陳健群

Chien-Chun Chen

電子顯微鏡的在二維影像的高解析度已廣泛應用在材料科學和結構生物學領域。斷層掃描也因可非破壞性地顯現內部三維結構，為臨床醫學成像領域帶來革命性的影響。訊號處理廣泛的用於電機資訊工程，將訊號與噪音分離，從而提取真實資訊。在過去的半個世紀裡，晶體結構內部的缺陷由於能顯著改變材料的物理化學性質，吸引了材料科學家的注意。通過組合幾種全新技術：一、掃描透射電子顯微鏡搭配環形暗場偵測器，獲得原子解析度二維投影圖像。二、質心校準法解決投影對應共同轉軸的問題。三、等斜率斷層重組技術減輕資料遺失問題並實現最佳的三維解析度。四、三維傅立葉維納濾波提升三維重組訊噪比。通過這些組合，在三維斷層重組中達到 2.4 埃的解析度。觀察到在鉑奈米顆粒內晶界處的原子台階與差排錯位。在最近的發展中，更獲得奈米材料中每個原子的三維座標與化學元素，並用來計算材料的應力和磁性。這個強大的技術為結構與功能材料領域的應用提供了一個獨一無二的工具。

Electron microscopy with the high resolution in planar images has found wide application in materials science and structural biology. Tomography has also made a revolutionary impact of non-destructively revealing three-dimensional (3D) structures, especially in clinical medical imaging. Digital signal processing is applied to a broad range of electrical engineering to extract the information from noisy signals. Imperfections inside the crystalline structures have caught material scientists' eyes due to the capability of significantly changing properties of materials. A remarkable advance in the field of electron tomography has been made by combining several novel techniques: scanning transmission electron microscopy with annular dark-field detector to obtain high-resolution two-dimensional projection images, the center of mass alignment method to solve the misalignment problem, the equally sloped tomography method to achieve best spatial resolution by alleviating the missing wedge problem, and the 3D Wiener filtering to enhance the signal-to-noise ratio. With these combinations, a 2.4-angstrom resolution in the 3D reconstruction is demonstrated. Atomic steps and dislocations at the grain boundary inside a 10nm platinum particle are observed. In the most recent developments, three-dimensional coordinates and chemical species of individual atoms are obtained to calculate the strains and magnetic properties of materials. This powerful technique has raised a great potential for applications to structural and functional materials.

### 一、前言

諾貝爾物理獎得主理查·費曼 (Richard Philips Feynman) 在 1959 年的經典演講「底部還有很多空

間」<sup>(1)</sup> 中指出，若能看到原子的位置，任何複雜的物質都可以輕易地被分析。另一位物理獎得主菲利普·安德森 (Philip Anderson) 亦在 1995 年的論文中提及<sup>(2)</sup>：凝態理論最深、最有趣且尚未被解決的

問題，是玻璃的性質和相變的理論，其背後的原因就是因為人們無法得知材料中原子的位置。因此，「看見」材料內三維結構中的原子位置，顯然已經成為一個非常重要的問題，解析其結構更是科學家長期以來的夢想。一旦可以直接顯示原子在三維結構中的位置，原子位置即可作為初始模型代入理論計算，從而模擬與理解各種材料的性質和機制。這不僅是最直接增進人們了解各種先進材料性質的方法，在奈米元件結構檢測的應用上亦極為重要。

在過去的一個世紀，即便所有其他成像技術<sup>(3-8)</sup>有著顯著的進展，X 光結晶學是唯一可提供物質三維原子結構的方法，在 20 世紀的結構學中扮演著舉足輕重的角色<sup>(9)</sup>。其基本原理為假設樣品中有成千上萬相同晶胞 (unit cell)，通過 X 光照射在毫米或微米尺寸的晶體樣品上產生布拉格繞射點 (Bragg peaks)，使科學家獲得原子構成不同晶面間距的資訊，去組成一個平均的三維原子模型。值得注意的是，具有原子位置的平均模型並不意味著真正的原子解析度。雖然晶體中晶格參數的訊息可以從晶體學中獲得，但在奈米元件製造技術極為進步的今天，對科學家來說，具有能顯著改變材料物理性能的晶體缺陷更具吸引力，而這早已不是 X 光結晶學可以滿足的。

為了研究完美晶體中的缺陷，使用電子源是比光子源更好的選擇。電子的散射微截面約比光子大十萬倍，而利用電子源與材料之間強烈的交互作用，可以獲得足夠強度的訊號來探測單顆原子。隨著電子光學的發展，以及其他成像技術的顯著進步，最新的研究進展證實了這種可能性<sup>(10)</sup>。掃描式穿隧顯微鏡 (scanning tunneling microscope, STM)、掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM)、原子力顯微鏡 (atomic force microscope, AFM) 與穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 皆已成功地達到亞原子級解析度。尤其是球像差修正器的發展，更使得穿透式電子顯微鏡可達到 0.5 埃的解析度，成為研究人員研究奈米元件原子結構的最佳工具。利用掃描穿透式電子顯微鏡 (scanning transmission electron microscope, STEM) 掃描的單層石墨烯之間不同界面的個別原子排列，更是顯現

出電子顯微鏡量測細節的驚人能力<sup>(11)</sup>。

各式電子顯微鏡提供了原子級的二維影像，但卻沒有任何一種方法可以真正得到奈米材料的三維原子結構。利用斷層掃描技術 (computed tomography, CT) 從一系列數個不同角度的二維投影來獲得三維影像，很可能是非破壞地獲得正確三維資訊的唯一方法。在臨床醫學成像中，隨著第一台 X 光斷層掃描儀於 1961 年建成<sup>(12)</sup>，斷層掃描已經廣泛應用於非破壞性觀測人體內部結構，並且在過去半個世紀中也具有突出的歷史<sup>(13-17)</sup>。幾個著名的重建方法，如濾波反投影 (filtered back projection, FBP)<sup>(18)</sup>、代數重建技術 (algebraic reconstruction technique, ART)<sup>(19,20)</sup>，以及同時迭代重建技術 (spontaneous iterative reconstruction technique, SIRT)<sup>(13)</sup> 皆在醫學成像領域得到了成功的開發和應用。

然而，即使科學家自 1968 年起就應用了這些重建方法，直至 2012 年，利用電子光源進行斷層掃描來獲得材料的三維原子結構依然未能達成，重建解析度僅達 1 奈米<sup>(23)</sup> 並不足以觀測到原子排列。因此，以原子解析度進行斷層掃描重建已被視為是一大挑戰<sup>(21-23)</sup>。電子斷層掃描與醫學斷層掃描的主要區別，在於二維投影的數量相當侷限。與人體內的器官或腫瘤不同，奈米級樣品的二維投影數目是由輻射損傷 (radiation damage) 來決定的。入射到樣品上的電子源因需達到較高解析度而採用的高能電子 (80–300 keV)，這通常會造成相當的輻射損傷，因此投影數量只有數十張。這在數據分析和影像重建方面產生了三個主要問題：投影對應旋轉軸的對齊問題、極座標與直角座標之間的插值問題，以及遺失部分角度投影的變形問題。

在 2012 到 2017 年間，創新的電子斷層顯影技術，是最具普遍性也最有潛力達成費曼於 1959 年對顯微學家的挑戰<sup>(24-27)</sup>。結合了掃描穿透式電子顯微鏡、創新的等斜率斷層重組技術與影像除噪，實現了三維重組可以達到 2.4 埃的解析度<sup>(24)</sup>；觀測到奈米顆粒內幾乎所有的原子，並在晶界上發現刃錯位 (edge dislocation) 與螺旋錯位 (screw dislocation)<sup>(25)</sup>；解析了鎢針針尖的三維原子排列，觀測到點缺陷 (point defect)，並以三維全原子模型計算針尖

所受的應力<sup>(26)</sup>。2017 年初，此技術亦成功得到鐵鉑奈米顆粒中每一顆原子的三維座標與所屬元素，並以此計算該種顆粒的磁性性質<sup>(27)</sup>。可以想見此技術若能落實並普及，將可以對學界與產業界造成多麼巨大的影響！

以下本文將從實驗儀器與設計、影像處理與三維重組、學理應用與成就三個方面，詳細介紹此技術的基本原理與現階段最新的發展。

## 二、掃描穿透式電子顯微鏡與高角度環形暗場偵測器

電子斷層掃描一詞最早出現於 1968 年<sup>(28, 29)</sup>，主要為在低溫下迅速冷凍生物樣品減低其輻射損傷並使用穿透式電子顯微鏡來得到生物樣品的三維影像。其三維的解析度為 2–5 奈米<sup>(30)</sup>。對於相似的病毒或生物巨分子，冷凍電子顯微術 (cryo-electron microscopy, Cryo-EM) 可得到接近原子解析度平均三維結構而無需結晶<sup>(31, 32)</sup>，但這個「相似樣品」的假設卻無法應用於材料科學上的樣品。由於每個微結構的原子排列或錯位都不相同，將所有樣品平均將導致無法觀測單一缺陷的問題。另外，對於病毒或生物巨分子，科學家們通常已對結構有相當的認識，例如病毒多為正多面體，以及蛋白質分子為胺基酸與肽鍵的組成。這些背景知識在影像訊號品質不佳時，提供了三維影像判讀時的重要資訊與限制條件<sup>(33)</sup>。當然，在一般材料科學家所關心的樣品中，通常都對其三維原子結構所知甚少，遑論利用背景知識來得到精準的結構。此外，在穿透式電子顯微鏡影像中的材料樣品，所產生的繞射與相位對比都遠較生物樣品來得強，也使得收集的影像無法直接視為投影並進行斷層重組。承前所述，對一般材料樣品，我們必須有與生物樣品完全不同的處理方法。而球像差修正器與掃描穿透式電子顯微鏡的發明，則為材料樣品的三維原子顯影帶來一線曙光。

儘管電子顯微鏡在 1930 年代即超越光學顯微鏡的解析度，但其解析度卻遠遠不及電子波長。最主要的因素即為電磁透鏡的球面像差<sup>(34)</sup>。而在 1947 年，科學家首度發現，其中影響最大的三

階球面像差，可以利用光學元件的組合將其抵消<sup>(35)</sup>。經過超過 60 年的努力，科學家終於能讓電子顯微鏡達到 0.5 埃的解析度並大幅提高其對比度<sup>(36)</sup>。這樣的高解析度與高對比度使得影像的訊噪比 (signal-to-noise ratio) 得以大幅提升，也使得三維原子座標可以更精確測定。這對原子級電子斷層顯微術 (atomic electron tomography, AET)<sup>(37)</sup> 有著決定性的影響。

另一個關鍵性的進展就是掃描穿透式電子顯微鏡與環形暗場 (annular dark-field, ADF) 偵測器的問世。承前所提，穿透式電子顯微鏡搭配冷凍技術在生物影像領域獲得極大的成功，因生物樣品主要為碳、氮、氧等輕元素所構成，滿足弱相位物體近似 (weak-phase-phase approximation)，所得到的投影影像強度可直接用於斷層重組。在材料領域中，樣品多為比較重的元素組合而成，並不滿足弱相位物體近似的原則，因此主要為相位對比影像的穿透式電子顯微鏡並不適合用來進行材料樣品的斷層顯影。這個限制可利用掃描穿透式電子顯微鏡與環形暗場偵測器獲得解決<sup>(38, 39)</sup>。掃描穿透式電子顯微鏡的基本工作原理如圖 1，利用透鏡組將入射電子束匯聚成一個小於 1 埃的點，對每次入射的電子，在極小的區域內與樣品內的原子產生碰撞，其中散射的電子就利用環形暗場偵測器來收集。改變環形暗場偵測器的內徑可以決定散射電子的性質，一般認為，當內徑大於 40 毫弧度 (mrad) 時，其散射電子主要近似於非同調拉塞福彈性散射，此時繞射與相位對比的效應都減小許多，而影像強度主要來自樣品厚度與所含元素的原子序，其強度約與原子序的 1.8 次方成正比<sup>(40-42)</sup>。當每次改變電子束位置對樣品進行掃描時，所得到的散射電子數目即包含了該位置厚度與原子序在縱深方向的疊加資訊。

## 三、二維投影質心校準與等斜率斷層重組

雖然利用掃描穿透式電子顯微鏡可以得到與樣品強度及厚度相符的原子解析度投影，而不同角度的投影也可以利用將奈米樣品置於樣品桿並旋轉樣品桿來取得，但這並不意味三維原子級影像即唾手

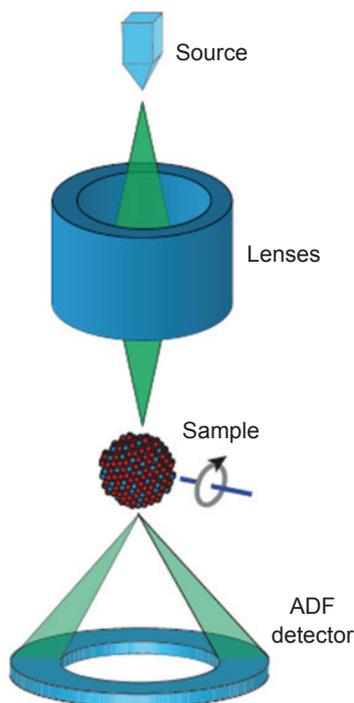


圖 1. 掃描穿透式電子顯微鏡示意圖<sup>(37)</sup>。電子束經過聚焦透鏡在樣品位置處匯聚成小於一埃的小點，每次電子擊打的區域皆是樣品中極小的局部性區域，散射出來的電子經由環形暗場偵測器予以收集，其散射電子的量與該小區域的厚度與原子序的 1.8 次方成正比。當掃描完整個區域即可獲得整個區域的投影資訊。

可得。其中尚有三個主要問題必須被克服：

第一，為了在投影採集期間將待測樣品始終保持在視場內，實驗者需手動旋轉樣品架並移動樣品桿平台來得到投影。因此，這些各個角度的投影並不對應於相同的旋轉軸。雖然在理論上如果入射光為平行光時，並不需要找到真正樣品桿的旋轉軸，但是仍需要將所有的投影對齊到單一共同旋轉軸才能正確地執行三維重建。過去尋找共同旋轉軸的方法是交叉相關 (cross-correlation) 比對法。基於「僅有小角度差異的投影應當相似」的假設，通過尋找交叉相關函數的最大值來對齊相鄰角度的兩投影至共同旋轉軸。然而，如投影數量僅少量時，兩個投影之間的角度差不再符合小角度差異的假設，相似性的關係將不復存在。當角度增量較大時，交

叉相關法會使整個系列的投影產生偏移 (也就是對應共同旋轉軸的偏差隨角度越高而偏差越大)，這種偏移在三維重建會造成的圓形物體形變成香蕉形，這在一般三維重建相當常見。但是質心校準法與傳統的校準方法完全不同，因為在平行光束的條件下，可以選擇任意的共同旋轉軸 (只要平行於真實的旋轉軸即可)，所以可以選定共同旋轉軸通過質心時的特殊幾何狀態。對於每個二維投影，質心總是在旋轉期間繞真實轉軸旋轉 (如圖 2)。當共同轉軸在質心且落於原點上，則可移動每張投影使其質心位在原點，則該投影組將精確地對應於共同旋轉軸位在原點上的狀況。這種特殊的校準法可以輕易地以高精度完成而且沒有前述來自鄰近角度投影的累積誤差。

第二，由於每一張投影皆是由像素形成的二維圖像，可以想像是 XY 平面上的格子點，將所有旋轉的二維影像放在一起，所有數據點的分佈可以想像是圓柱坐標中的網格點 (圖 3 左)。因為三維重建是在直角座標系的格子點上，從而產生另一個問題：從極座標格點到直角坐標格點的插值問題。當投影數量大並且相鄰投影的角度差小時，內插僅產生較小的誤差。相反地，特別是在原子級電子斷層顯影中，有限的投影數量會在插值上產生更大的誤差。這些誤差會降低三維重建的解析度，導致無法判讀原子結構。解決的方法是利用虛極傅立葉轉換 (pseudo-polar Fourier transform)<sup>(43)</sup>。基於傅立葉切片定理 (Fourier slice theorem)，實空間中的二維投影經過傅立葉轉換，在數學上等價於三維傅立葉空間中的一張二維切片。如果可以有足夠數量的二維切片來補滿三維傅立葉空間，則可以通過對傅立葉空間進行反傅立葉轉換來獲得三維重建 (實空間)。由於現實上並不存在極座標與直角座標之間的快速傅立葉變換，因此一般都是先將傅立葉空間由極座標內插成直角座標，再進行反傅立葉轉換。因為傅立葉空間的相位內插非常困難，實務上此方法的可行性不高。本研究發現虛極傅立葉轉換能夠以無插值的情況下在虛極坐標和直角座標之間進行轉換，簡易地解決了這個問題。如圖 3 右所示，虛極格子點的主要特徵為放射狀網格，角度分佈為具有等分斜率的角度，如  $\tan^{-1}(1/4)$ 、 $\tan^{-1}(1/4)$ 、 $\tan^{-1}(3/4)$  …

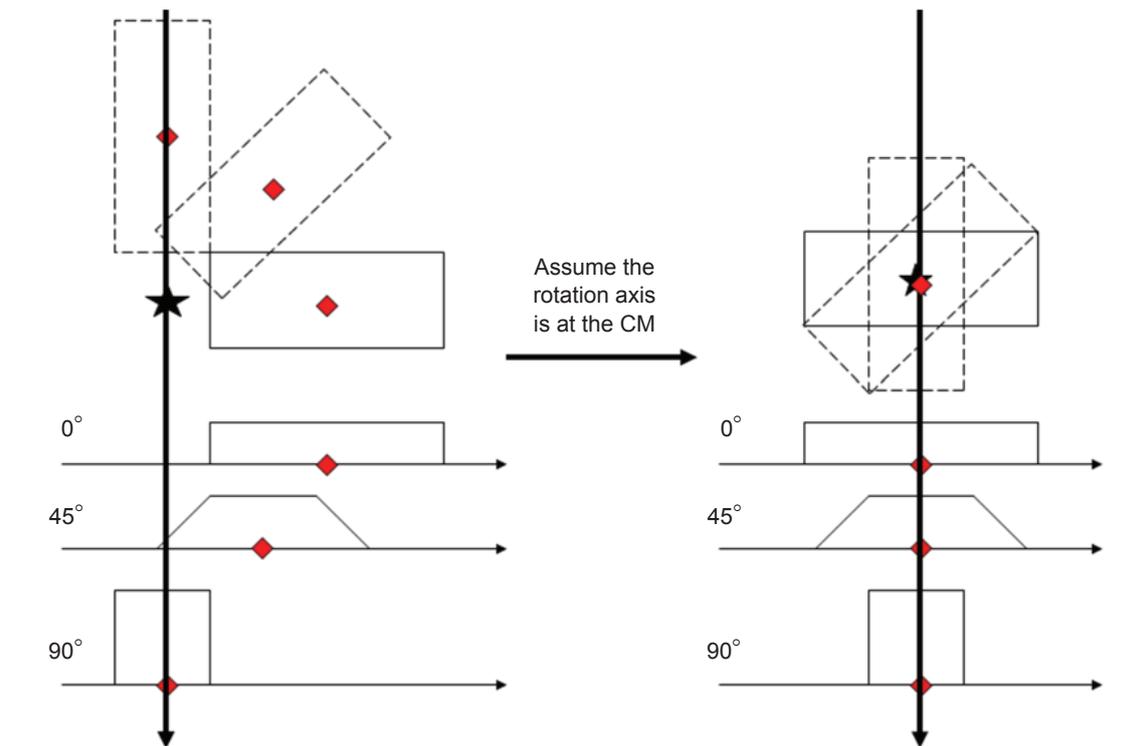


圖 2. 投影質心校準法示意圖。圖左為質心與真實轉軸及入射光之間的關係，其中黑箭頭方向為入射光方向，紅色菱形為質心，而黑色星號為真實轉軸位置。假設樣品為長方物體，其 0, 45, 90 度二維投影上質心與真實轉軸的相互位置如圖左下方。由於共同轉軸可選擇任一平行於真實轉軸的軸線，倘若選擇通過質心位置的軸線為共同轉軸，則樣品、投影質心與轉軸位置將變成圖右所示。其優點為將個別投影平移使質心位於原點即可完成投影校準。

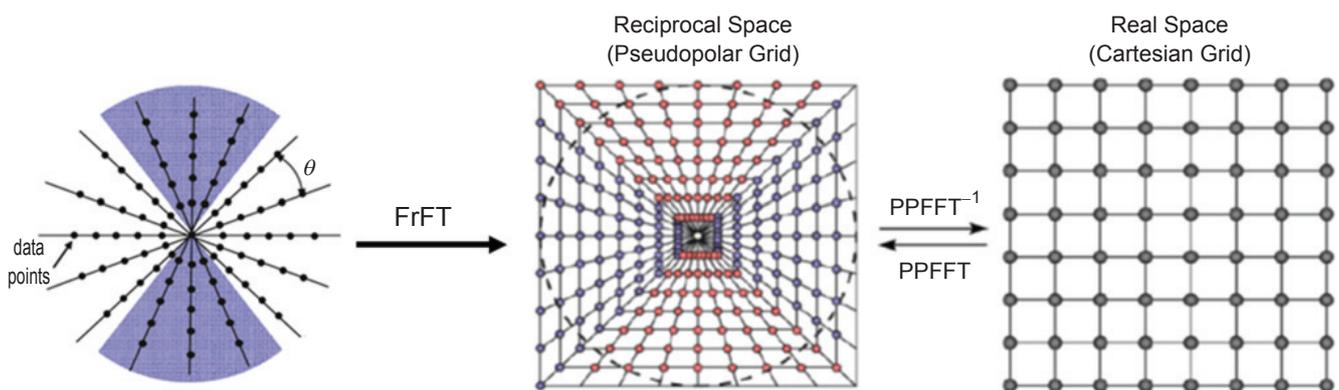


圖 3. 極座標、虛極座標與直角座標格點之關聯。圖左為極座標格點，實驗所獲得的數據分布位於極座標的格點。圖中為虛極座標格點，可經由虛極傅立葉轉換與圖右的直角座標作轉換，毋須多餘的內插。虛極座標的角度分布為等斜率角，因此實驗中的等角度收集需改變成等斜率角收集，方可滿足虛極座標的條件。

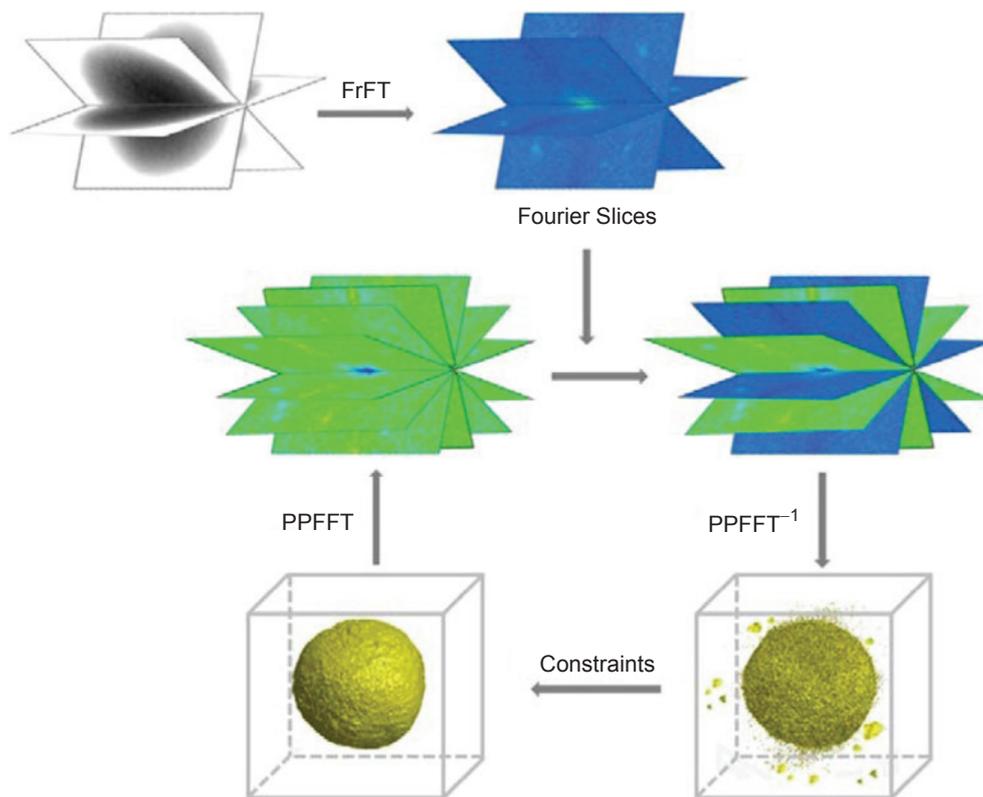


圖 4. 等斜率斷層重組技術之流程。左上圖為實驗收集各角度的投影，經由分數傅立葉轉換後得到在虛極座標上的傅立葉切片 (藍色切片)，此為三維傅立葉空間中的部分已知條件。迭代迴圈中的右上步驟，表示藍色的切片為實驗所得的資料 (用於每次迭代中的限制條件) 而綠色切片為未知 (隨機給定)。經過反轉換後在右下步驟 (實空間) 會看到重組與雜訊，此時即可利用實空間的限制條件 (例如樣品為獨立樣品) 來濾除雜訊而得到左下步驟。經過轉換得到左上步驟後將實驗所得的資料取代對應切片，又再得到右上步驟。如此不停迭代直到影像無任何改變為止。

等。為了滿足特殊的角度分布，必須以特定的計算角度收集實驗影像。一旦以等斜率角獲得投影，則可以計算虛極網格上的傅立葉切片，再利用反虛極傅立葉轉換到三維實空間。此即為等斜率斷層投影的核心轉換。

第三，輻射傷害除了導致投影數目受限，更嚴重的問題是造成影像收集的不完整。對於單軸旋轉的投影組，當旋轉角度高於 75 度時，入射電子束會受到樣品桿阻擋，使得部分角度的資訊遺失 (missing wedge)。這些遺失的投影在傳統的重建方法上會產生重組的影像往遺失資訊的角度方向上的形變。解決影像遺失的方法是利用迭代法。在三維

傅立葉空間中可由二維投影得到部分資料點；而在三維實空間，我們可以利用一些條件，例如物體為獨立 (isolated) 物體，使得在兩個空間中都有部分資訊來協助改善迭代過程 (如圖 4)。當重組影像不再有任何更新時，迭代過程即可中止。這個方法的優點在於，傅立葉空間中已有部分相位的資訊，相位對應的是結構的位置。在結構位置已經決定的狀況下，隨機輸入的未知資訊 (遺失的投影資訊以隨機資料填入) 並不影響迭代結果的穩定性與唯一性。這個方法已在不同的實驗狀況下證實可以得到最佳的重組解析度<sup>(44-46)</sup>。

利用掃描穿透式電子顯微鏡搭配環形暗場偵測

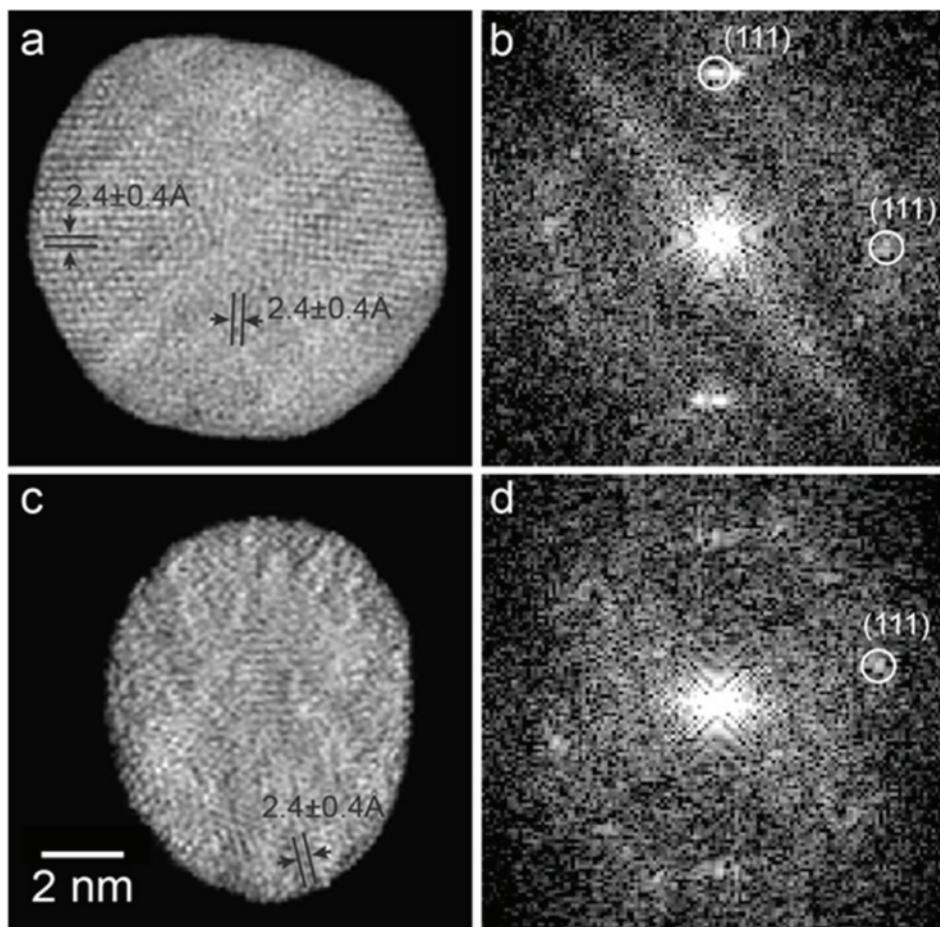


圖 5. 金奈米顆粒經由等斜率斷層重組得到三維重組後，取出單原子厚度的切片，並利用傅立葉轉換定義其解析度。(a) 為沿 0 度投影方向切片，(b) 為其傅立葉轉換。(c) 為沿 90 度投影方向切片，d 為其傅立葉轉換。圖 (b) 與 (d) 皆可觀測到 (111) 的布拉格點，顯示三維重組達到 2.4 埃的原子級解析度。值得注意的是，此奈米顆粒因置於標準樣品桿上 (非針狀樣品)，當角度大於 70 度或小於 -70 度皆無法收集影像，但三維重組卻可回復得到 90 度方向的原子級影像。

器，科學家從單一的金奈米顆粒取得 69 個不同角度的投影，搭配質心校準法與等斜率斷層重組取得三維影像。在取得三維重組之後，選取 0 度與 90 度方向的單原子層厚切片 (圖 5)，並利用二維傅立葉轉換進行解析度測定。在傅立葉空間上，金的 (111) 布拉格點清晰可見，顯示此兩個方向皆達到 2.4 埃的解析度。值得注意的是，90 度方向本因高角度資料遺失，在迭代初始時是以隨機數值輸入，而迭代結束時卻可將原來遺失的訊息回復，從而獲得完整的原子結構。

#### 四、維納濾波與三維原子模型

儘管三維重組可在各個方向甚至投影遺失方向達到原子級解析度，然而在圖五的切片中，大部分的區域仍然無法觀測到原子。此外，樣品是由樣品桿上的碳膜支撐，碳膜厚度在高角度變得比低角度更厚。因此，與低角度影像相比，來自膜厚造成的影像背景要嚴重得多。這會降低拍攝影像的品質，特別是影像的解析度。通過將獲得的影像傅立葉轉換後可觀察到布拉格點變弱，這表示解析度變得越來

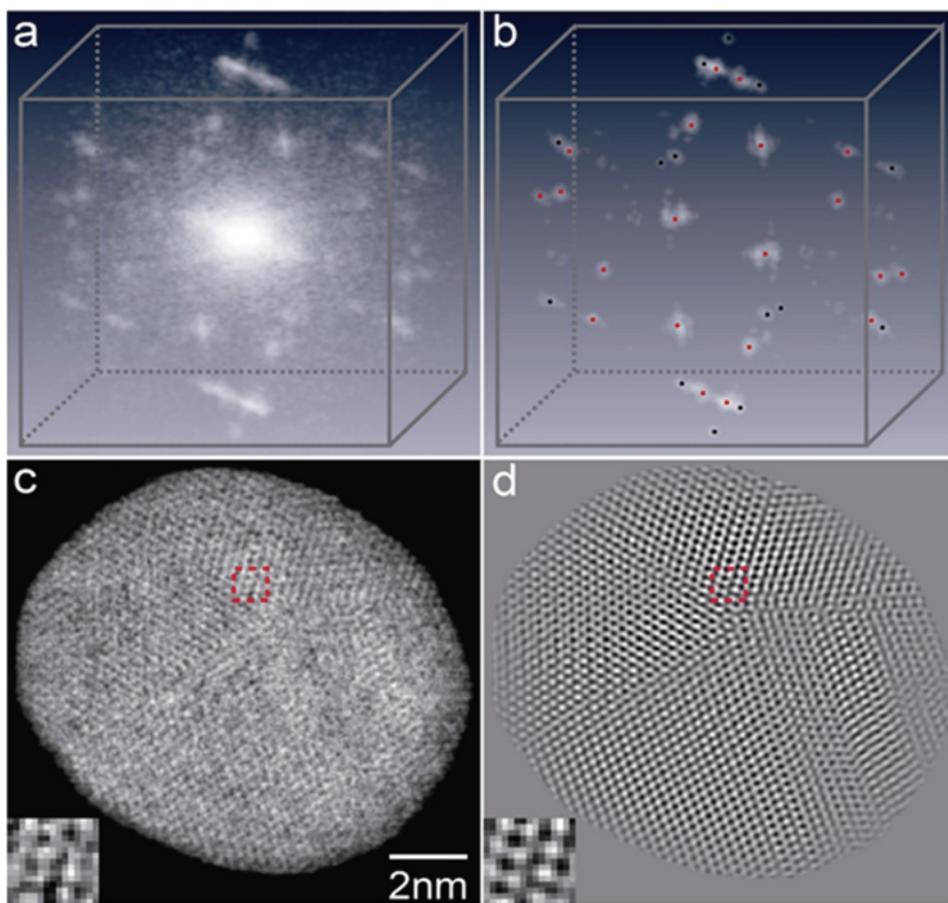


圖 6. 鉑奈米顆粒在利用傅立葉空間維納濾波前後之影像比較。(a) 為原始三維重組之傅立葉空間強度分布，(c) 為原始重組中之單層原子厚度切片，可約略在較佳區域觀測到單顆原子。(b) 為經過維納濾波後三維重組之傅立葉空間強度分布，僅留下富含原子位置資訊的部分，而低頻部分與雜訊皆被濾除。(d) 為濾波後重組中之同一單層原子厚度切片。可發現經由影像濾波後所有原子皆可被觀測到，比對影像較佳區域，濾波前後的原子結構彼此相符。

越差。另一個影響觀測原子的因素是，單一原子的訊號極弱，重組後的訊噪比太低而無法顯示單顆原子。如果不能看到單顆原子，則想要測定樣品內的三維原子結構也就不可能實現。

即便是今日最好的電子顯微鏡，仍需要影像除噪來得到更好的影像品質，而最簡單實用的方法就是維納濾波 (Wiener filtering)。維納濾波的基本原理為尋找一個線性的濾波函數，使得過濾後的影像 (實驗影像經過濾波) 與真實影像的平方差為最小。對一般的多晶樣品來說，在傅立葉空間中有許多包

含晶面位置訊息的布拉格點。因此，在傅立葉空間使用維納濾波的效果要比實空間好得多<sup>(47)</sup>。將維納濾波應用到多晶奈米顆粒的等斜率斷層重組上 (此例為由 104 張不同角度的二維投影所獲得的三維重建)，可以由獲得重組之後的單原子層切片中看到幾乎所有的原子 (圖 6)。而因為所有原子都可以被看見，在不同晶形的介面上也可以觀測到各種不同的錯位，如原子階梯隨著不同縱深的單原子層產生移動與差排錯位 (圖 7)，這在過去利用各式電子顯微鏡所收取的影像中都是不可能看到的大突破

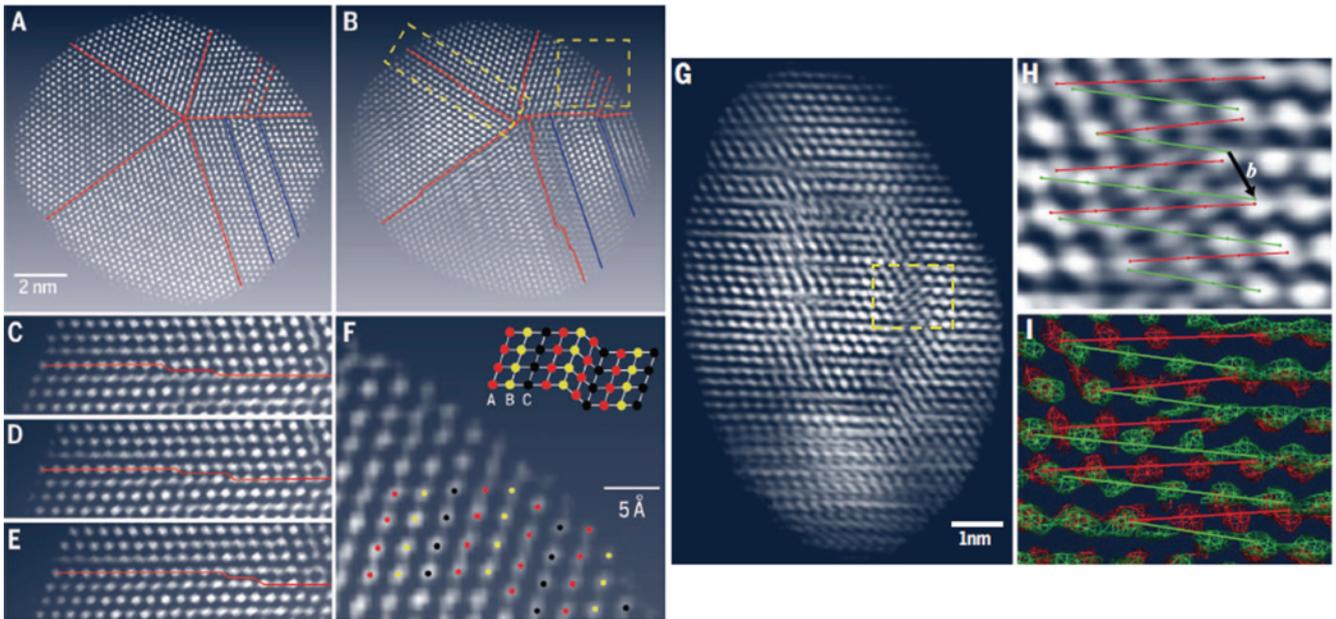


圖 7. (A) 鉑奈米顆粒在 0 度的二維投影，顯見此顆粒為五重對稱，而且不同晶相的邊界平整(紅實線)。(B) 在三維重組之後，觀察單層原子切片發現晶界並不平整。(C)、(D)、(E) 放大晶界區域並觀測連續三層原子排列，除了晶界並不平整，亦發現原子台階的挪移。(F) 原子層排列順序發生改變。(G)、(H)、(I) 取出晶界上下兩層原子，放大黃框處的影響，在上下兩層發現螺旋錯位 (H)，將上下兩層原子以不同顏色標記 (I)，可發現螺旋錯位中典型的 Z 字形折線 (紅、綠實線)。

(48)。

當然，在看到所有原子之後，下一步就是挑戰費曼所提出的三維原子定位。原子定位的困難在於三維重建可供利用的資料是離散格子點上的數值，且由於解析度的問題，一個原子所占的格子點數並不多。現階段較佳的處理方式，是利用三維的高斯函數來擬合一個原子範圍內包含的格子點。三維高斯函數共有八個變數 (背景、振幅、三維位置與三維半高寬)，而單一原子所含的格子點數目通常可達變數的三倍以上，因此擬合過程不會發生資料點不足的情況。利用三維高斯擬合可以得到每個原子的粗略座標。此時，再參考蛋白質結晶學領域的做法，以傅立葉空間的布拉格點進行原子座標的微調最佳化。最後，將此座標置入分子動力學 (molecular dynamics) 的初始條件計算是否為能量穩定的原子結構。

圖 8 為鎢針尖端的真實三維原子模型。針狀樣品可以克服高角度投影無法收集的問題，此鎢針的三維重組是由 62 張介於 90 到 -90 度的二維投影

所重構，搭配前述的後置資料分析完成。針尖因受到表面能與應力的影響，不會形成完美的體心立方結構，而原子級斷層顯微術是唯一能直接觀測到原子偏移的技術，並能從偏移的原子位置去計算出針尖所受到的應力 (圖 9)。同樣的，該原子位置亦可用來計算材料內缺陷的強度等重要性質的影響，這對結構性材料領域是極為重要的工具。

## 五、合金奈米顆粒與元素分辨

在材料領域中，合金也是相當重要的一個領域。欲觀測奈米材料中每個原子的元素分布，擴大電子斷層顯微術的應用價值，就必須發展具有元素解析能力的原子級斷層顯微術。依據前述理論，掃描穿透式電子顯微鏡搭配環形暗場偵測器的電子散射與原子序的 1.8 次方成正比，理論上應具有元素分辨的能力。實務上，電子的多重散射、電子束的收斂角度 (convergent angle)、實驗影像的張數與背景值、資料處理與重組技術皆會影響三維重組之後

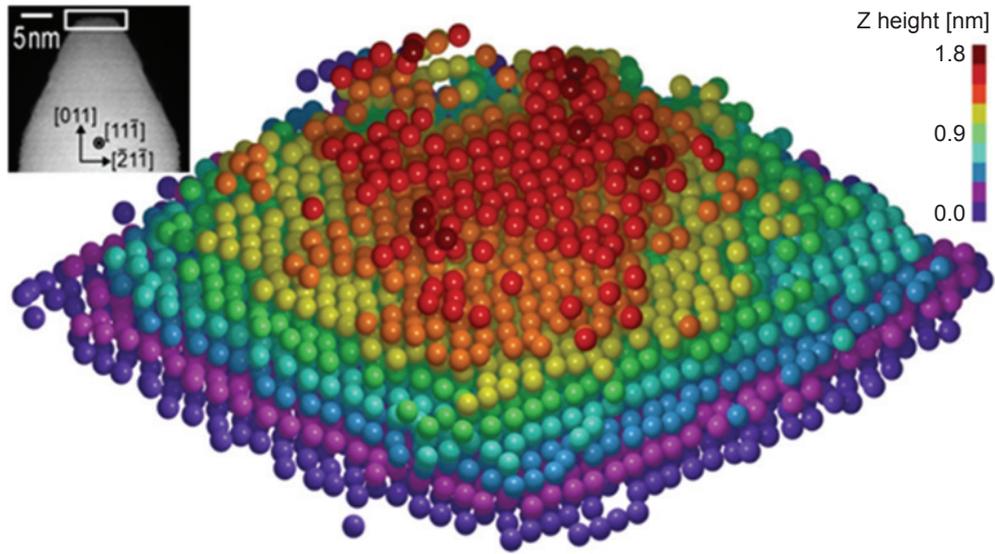


圖 8. 鎢針針尖經由原子級電子斷層顯微術所得到之真實原子模型。左上圖為鎢針沿著 [011] 方向旋轉 0 度的投影圖。考慮到三維重組的限制，我們擷取針最尖端共九層原子的部分進行重組。原子三維位置經最佳化後所得之原子模型如圖所示，每種不同顏色代表不同的原子層。此三維重組可達到約 0.2 埃的精準度。

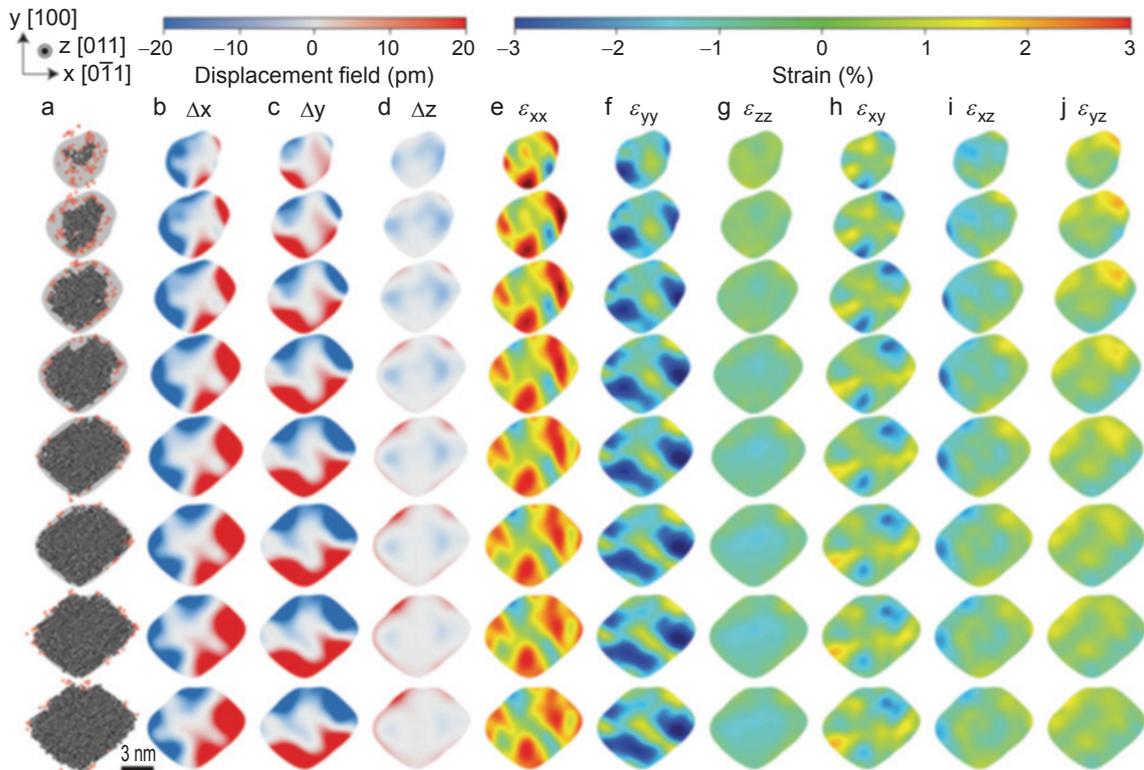


圖 9. a 鎢針針尖模型每一層原子的分布。依據每一層原子與標準體心立方模型進行比對，即可獲得每個原子在三個方向的偏移量如圖 b、c、與 d。由原子偏移量可再計算針尖各處所受到的應力，並模擬計算結果相比對。

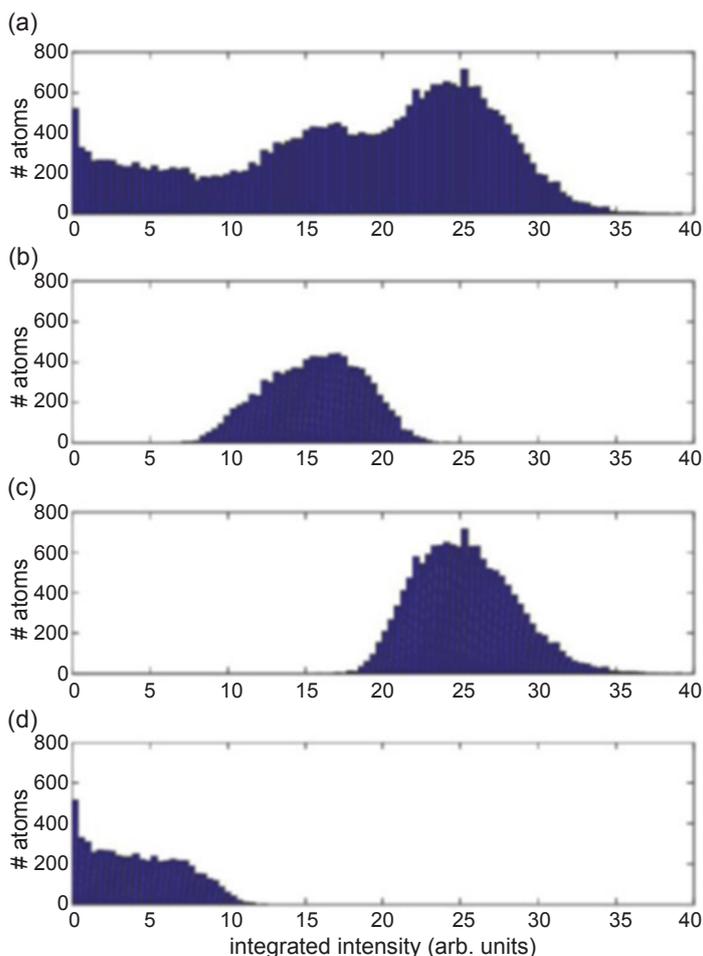


圖 10. (a) 鐵鉑合金奈米顆粒實驗之三維重組後所有原子的強度與個數分布圖。可清楚分辨其分布為雙峰分布，重組後鉑原子的強度約為鐵原子的 1.5 倍。考慮到鐵、鉑的原子序有三倍的差異，原子序若有足夠大的差異則有機會觀測到不同原子的分布。(b)、(c)、(d) 利用計算方法將雙峰分布與背景分開，依次為鐵、鉑、背景值。

的原子強度對比。以目前最先進的儀器技術所能得到的三維重建，可分辨出原子序差別三倍的雙元素合金奈米材料。以鐵鉑奈米顆粒為例，從所得的三維重建中取得原子位置，將每個原子所包含的格子點的值加總起來，即可到一顆原子的強度。一個 10 奈米左右的奈米顆粒約包含超過 25,000 顆原子，因此可以將個別原子強度分組製成直方圖 (圖 10)。由圖 10 可以看到此直方圖成雙峰分布，其中總值較大者為鉑、較小者為鐵，而總值靠近零的原

子為背景雜訊。將雙峰分開，便可分出哪些為鉑原子、哪些為鐵原子。

將所得原子種類與座標一一對應，即可獲得鐵鉑奈米顆粒的三維原子模型 (圖 11)，其中各種不同的原子排列結構亦可一一顯現。更重要的是，鐵鉑奈米顆粒在不同元素排列的狀況下所展現的磁性差別極大。這些真實的原子模型可以提供理論學家計算並解釋不同製成產生的相異結構與磁性，對功能性材料的範疇也能帶來極大助益。

## 六、結論

在 2012 到 2017 年的技術發展期中，原子級電子斷層顯微術透過三維重建達到原子解析度，到可以分辨原子序差異較大的異種元素，提供了不管是結構性材料或是功能性材料一個獨一無二的量測工具，讓科學家對先進奈米材料可以有更深入的了解。儘管比起目前幾種得到三維原子結構的方法，原子級電子斷層顯微術提供了較優的三維解析度、解析縱深、以及無需假設原子結構的選擇，但輻射損傷卻是一個較大的致命傷。受限於必須收集多角度的投影，使用掃描穿透式顯微鏡的聚焦電子束也使問題更加惡化。未來的解決方式將會往曝光時間縮短、使用低能量電子、使用較小的光圈，以及冷凍樣品的方向發展。一旦可以克服輻射損傷的問題，便可一舉挑戰玻璃結構與半導體缺陷等極其重要的學理與應用問題。

## 參考文獻

1. R. P. Feynman, *Journal of Microelectromechanical Systems*, **1**, 60 (1992) (A reprint of the talk).
2. L. Gross, *et al.*, *Science*, **325**, 1110 (2009).
3. F. Christine, *et al.*, *Plant Cell*, **20**, 1504 (2008).
4. L. B. Rad, *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **25**, 2425 (2007).
5. R. V. Lapshin, *American Scientific Publishers.*, **14**, 105 (2011).
6. G. Schitter and M. J. Rost, *Materials Today*, **11**, 40 (2008).
7. J. C. Meyer, *et al.*, *Nature*, **454**, 319 (2008).
8. A. Amzallag, *et al.*, *Nucleic Acids Research*, **34**, e125 (2006).
9. J. C. Kendrew, *et al.*, *Nature*, **181**, 662 (1958).
10. S. Helveg, *et al.*, *Nature*, **427**, 426 (2004).
11. P. Y. Huang, *et al.*, *Nature*, **469**, 389 (2011).
12. W. H. Oldendorf, *Ire Trans Biomed Electron.*, **8**, 68 (1961).

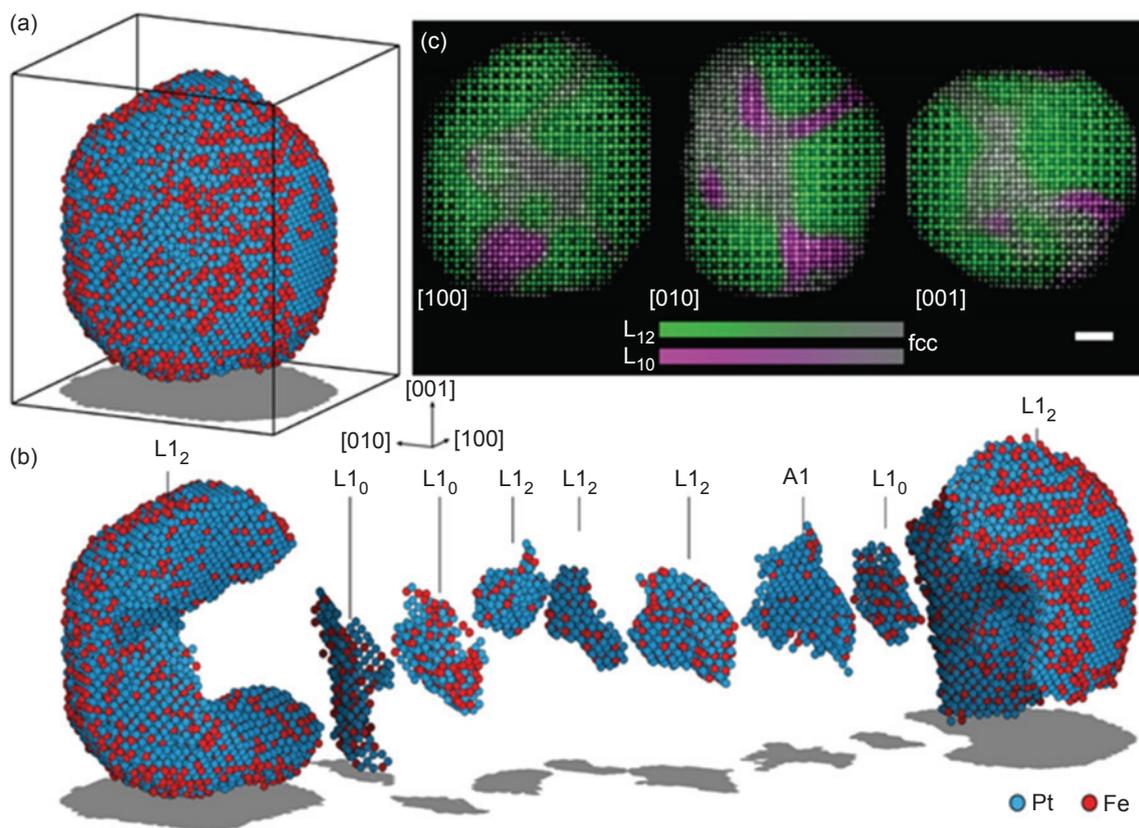


圖 11. (a) 鐵鉑奈米顆粒之三維重組與真實原子模型。(b) 奈米顆粒內部極為複雜原子排列之展示，有層狀結構 ( $L1_0$ 、 $L1_2$ ) 與隨機結構 (A1)。此影像顯見除了三維原子座標之外，原子級電子斷層顯微術亦具有分辨元素的能力。(c) 三維重組在三個方向的單層原子影像。搭配元素分辨與不同的三維層狀結構，可清楚呈現不同層狀結構之間的過渡情形。而這所有的資訊將大大協助理論學家計算該奈米材料的磁性性質。

13. A. C. Kak and M. Slaney, *Principles of computerized tomographic imaging*, IEEE Press, New York, (1988).
14. J. Radon, *Ber. Saechsische Akad. Wiss.*, **29**, 262 (1917).
15. J. Radon, *IEEE Trans. Med. Imaging.*, **5**, 170 (1993).
16. H. Hornich, *IEEE Trans. Med. Imaging.*, **5**, 169 (1986).
17. S. Kaczmarz, *Sciences Mathematiques.*, **35**, 355 (1937).
18. S. R. Deans, *The Radon Transform and Some of Its Applications*, New York: John Wiley & Sons . (1983)
19. R. Gordon, *et al.*, *Journal of theoretical biology*, **29**, 471 (1970).
20. F. Natterer, *The mathematics of computerized tomography* (1986).
21. W. Ludwig, *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.*, **34**, 602 (2001).
22. J. S. Barnard, *et al.*, *Science*, **313**, 319 (2006).
23. P. A. Midgley, and M. Weyland, *STEM Tomography, In Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis.*, 353 (2011).
24. M. C. Scott, *et al.*, *Nature*, **483**, 444 (2012).
25. C. -C. Chen, *et al.*, *Nature*, **496**, 74 (2013).
26. R. Xu, *et al.*, *Nature Mat.*, **14**, 1099 (2015).
27. Y. Yang, *et al.*, *Nature*, **542**, 75 (2017).
28. D. J. De Rosier and A. Klug, *Nature*, **217**, 130 (1968).
29. R. G. Hart, *Science*, **159**, 1464 (1968).
30. J. Frank, *Electron Tomography: Methods for Three-Dimensional Visualization of Structures in the Cell*, Springer, (2010).
31. E. Callaway, *Nature*, **525**, 172 (2015).
32. Y. Cheng, *Cell*, **161**, 450 (2015).
33. A. T. Brünger, *et al.*, *Acta Crystallogr. D*, **54**, 905 (1998).
34. O. Scherzer, *Z. Phys.*, **101**, 593 (1936).
35. O. Scherzer, *et al.*, *Optik*, **2**, 114 (1947).
36. R. Erni, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 096101 (2009).
37. Jianwei Miao, *et al.*, *Science*, **353**, aaf2157-1 (2016).
38. M. Koguchi, *et al.*, *J. Electron Microsc.*, **50**, 235 (2001).
39. P. A. Midgley, *et al.*, *Chem. Commun.*, **2001**, 907 (2001).
40. D. A. Muller, *Nat. Mater.*, **8**, 263 (2009).
41. S. J. Pennycook and P. D. Nellist, *Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis*, Springer, (2011).

42. J. M. LeBeau, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 206101 (2008).  
43. J. Miao, *et al.*, *Phys. Rev. B.*, **72**, 052103 (2005).  
44. B. P. Fahimian, *et al.*, *Phys. Med. Biol.*, **55**, 5383 (2010).  
45. H. Jiang, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **107**, 11234 (2010).  
46. Y. Zhao, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **109**, 18290 (2012).  
47. L. D. Marks, *et al.*, *Ultramicroscopy*, **62**, 43 (1996).  
48. P. J. McNally, *Nature*, **496**, 37 (2013).  
49. B. Zhang and D.S. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 8504 (2013).



陳健群先生為加州大學洛杉磯分校物理博士。目前任職於國立中山大學物理學系，並為國家實驗研究院及國家同步輻射研究中心合聘助理研究員。

Chien-Chun Chen received his Ph.D. in physics from California University, Los Angeles (UCLA), USA. He is currently an assistant professor in the Department of Physics, National Sun Yatsen University and he is an assistant research fellow of National Applied Research Laboratories and National Synchrotron Radiation Research Center .