

· 学科进展与展望 ·

像差校正电镜和材料界面的精细原子构型与其特性

——第82期“双清论坛”综述

于荣¹ 杜奎² 杨志卿² 钟琥葵¹ 郑雁军³ 车成卫³

(1 清华大学材料系, 北京 100083; 2 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016;
3 国家自然科学基金委员会工程与材料科学部, 北京 100085)

[摘要] 像差校正电镜的出现,使人们可以从亚埃的尺度观察材料结构,从而可能给材料研究带来重大改变。以此为背景,第82期双清论坛“走向亚埃世界:材料界面工程中精细原子构型与其特性”于2012年10月21—23日在北京召开,来自国内外23个大学和科研院所的38名专家参加了这次论坛。论坛就球差校正电镜的发展及其在材料结构观察和界面调制中的应用问题展开了热烈的讨论,凝练出了该领域的关键科学问题,对领域内需要重点发展及优先资助的方向提出了建议。

[关键词] 透射电子显微镜,像差校正,材料科学

1 前言

材料科学是研究材料成分和组织结构、加工工艺、基本性质和使用性能之间关系的一门科学。人们对材料微观结构的认识水平,往往决定了对材料的理解深度。

从历史上看,材料显微分析工具的发明和使用,往往对材料的研究起到直接的推动作用。在显微镜发明之前,人类就能制造出很多性能优异的材料,例如著名的大马士革宝刀。然而由于对材料微观结构不了解,人们也无法解释为什么同样是千锤百炼,有的铁就变成了大马士革宝刀,有的就不行,也因此那些古代的绝世技艺非常容易失传。而人类发明了衍射仪、电子显微镜等微观结构分析工具后,可以更好地理解材料并控制材料性能,由此促进了人类制备和使用材料水平的显著提高。目前,任何材料的研究如果离开了微观结构方面的分析都是无法想象的。

透射电子显微镜是功能非常强大的材料结构分析工具,可以给出材料的晶体对称性、结构像、元素种类和微观分布等,其强大的原子级别的原位微观分析能力是任何其他现有的手段所无法替代的。透

射电镜的关键参数是分辨能力,而影响其分辨能力的关键因素之一是球差。所谓球差,是像差的一种,指光学透镜的中心和边缘的光学折射能力不符合预定规律而造成的图像模糊或扭曲。在可见光学中,可以通过凸透镜和凹透镜的配合来消除球差,但遗憾的是,这个方法很难在电子光学中实现。实际上,上个世纪有专家已经宣判,透射电镜无法用这个方法来消除球差,因为电磁透镜只能是凸透镜。

而到了上个世纪即将结束的时候,奇迹出现了,人们制备出了具有负球差系数(类似于凹透镜)的电磁透镜,并制备出了功能强大的球差校正仪。配合其他的消像差手段,例如单色器,像差校正电镜的分辨能力有了质的飞跃,从埃的水平进入到亚埃的水平。这种进步,不啻于一场电子显微分析领域的革命。

如何抓住这难得的历史机遇,利用像差校正电镜提升我国材料研究的水平?在此背景下,国家自然科学基金委员会于2012年10月在北京召开了第82期双清论坛,主题是“走向亚埃世界:材料界面工程中精细原子构型与其特性”。

2 论坛的基本情况

论坛主席由中国科学院金属研究所叶恒强院

本文于2012年12月20日收到。

士、清华大学朱静院士、浙江大学张泽院士和西安交通大学贾春林教授共同担任。包括中国科学院物理研究所李方华院士、北京航空航天大学姚骏恩院士、英国皇家学会院士与 Nion 公司总裁 Krivanek 教授等来自国内外 23 个大学和科研院所的 38 名专家学者参加了本次论坛。

国家自然科学基金委员会高端平副秘书长在开幕词中指出,材料科学的重大发展与新材料体系的产生都离不开对材料微观结构的深入研究,显微技术的发展使我们对于材料科学的认识越来越深刻,也给新材料的研发带来机遇与挑战。

本次论坛的目的,就是要及时抓住国际上物质结构表征分辨水平的突破性进展这一机遇,探讨材料显微结构和性能之间关系的关键问题,强调材料、物理、化学等多学科交叉,结合国际研究前沿,根据我们国家的实际基础和特色,讨论亚埃尺度分析在物质科学上可能引起的突破,从而确定我们国家未来十年乃至中长期在该领域的研究重点和急需解决的重要科学问题,凝练今后 5—10 年的重点资助方向。

本次论坛通过 8 个大会邀请报告和 19 个专题学术报告,研讨了亚埃分辨电子显微学的国内外研究现状、前沿科学问题和发展趋势,深入讨论了亚埃分辨电子显微学对物质科学认知层次的重大推动作用,以及其在材料、物理、化学等科学与工程领域的基础性和战略性地位。

3 亚埃分辨电子显微分析的现状和发展趋势

“工欲善其事,必先利其器”。在 20 世纪 90 年代,电子光学仪器领域出现了革命性突破,在透射电镜中成功实现了球差校正,将分辨率提高到亚埃尺度,给材料结构的研究带来了重大机遇。与之对应,基于像差校正电镜的材料结构分析平台迅速普及,在世界范围内已安装 400 余台,中国大陆已预订和安装了 18 台(此外中国台湾地区已有 8 台)。

清华大学朱静院士回顾了从提出电磁透镜像差校正思想到实现商品化的历程,介绍了清华大学利用我国 2008 年引进的第一台像差校正电镜完成的多个研究实例,展示了像差校正电子显微学在包括能源材料、功能材料和关键结构材料等体系的界面与表面原子层次结构的新发现,阐述了亚埃尺度结构信息对实现物质科学认知的突破及对认识结构和性能关系的重大作用。朱静院士结合自己的深切体

会,认为像差校正电子显微镜带来的亚埃尺度结构和化学信息将对物质科学产生重大冲击。

英国皇家学会院士 Krivanek 教授以 Nion 像差校正扫描透射电镜为例,展示了像差校正扫描透射电镜在物质结构认知上提供的能力与机遇:不仅是 0.5 埃的空间分辨率,而且能对单个原子进行化学分析。另外,随着单色器的研究进展,研究人员有可能在不久的将来把电镜的能量分辨率由 700 meV 提升到 10 meV,由此可以揭示复杂结构体系中的精细电子结构与局域声子谱等新的结构信息。

中国科学院金属研究所叶恒强院士结合高温合金中复杂结构的 Laves 相金属间化合物、合金材料中单个合金化原子的成像与鉴别、位错与溶质原子的交互作用等像差校正电镜电子显微学研究实例,指出亚埃尺度结构信息是准确认识材料的原子构型,从而深刻理解材料的力学、物理和化学性质和机制的有力手段,必将在材料及相关领域带来新发现和新认识。

中国科学院物理研究所李方华院士介绍了赝弱相位体的像衬理论和在此基础上发展的图像解卷处理方法。通过揭示 SiC 中的多种缺陷核心的原子构型,讨论了像差校正电镜成像的一些特点,说明了解卷处理应用于像差校正高分辨像的重要作用和意义。南京大学王鹏教授介绍了在像差校正基础上发展的双球差和色差校正电镜 3 维共聚焦电子显微学技术及应用实例,显示了像差校正技术在获取材料的 3 维结构与化学信息的巨大优势和潜力。复旦大学高尚鹏副教授介绍了电子能量损失谱的计算方法和软件,有助于结合实验数据分析材料的电子结构。

4 可能取得突破的重要材料体系

亚埃水平的物质结构分析可提供更清晰的材料原子结构和电子结构线索,有可能推动一系列量大面广的基础材料、具有重大需求的战略材料或尖端科技相关材料的研究进展。这其中最为紧迫的领域包括如下几个方面:

4.1 工程结构材料

工程结构材料,如钢铁、高温合金、高性能轻质合金等在国民经济与国防建设中起着重要的支撑作用。随着材料制备、加工工艺日益发展,国际上工程结构材料的设计与加工制备工艺研究已经脱离了早期试错法的发展模式,而是将金属结构材料中合金相的可控生长、加工制备、服役行为研究深入到原子尺度。

浙江大学张泽院士从我国在飞机涡轮叶片高温

合金材料长期落后于发达国家的现状谈起,通过与国内某大型铝合金企业在耐热铝合金的合作研究实例,一针见血地指出,国家重大战略需求合金材料产业落后的一个重要根源,在于对材料显微结构的认识和合金相的科学调控水平低。张泽院士还结合一个现代镍基高温合金中关键合金元素镍与钨的协同关系研究例子,展示了在原子层次的显微结构研究对发展战略性材料高温合金的重要意义和迫切性,指出把金属结构材料的制备、加工工艺建立在科学的材料结构与性能关系基础上的重要性。张泽院士从战略角度提出:“合金材料的原子尺度显微结构研究不仅是一个学术问题,更是解决我国战略性结构材料发展的关键问题,建立在显微结构调控基础上的材料制备加工工艺,决定了材料产业的水平,甚至国家重大战略需求材料发展的成败”。

中国科学院金属研究所马秀良研究员结合不锈钢的点蚀问题,展示了电子显微学所具有的高空间分辨率在材料基础科学问题的认识和理解上的重要作用。上海交通大学陈明伟教授报告了钢中超细析出物的原子构型和金属玻璃局域原子结构的像差校正电子显微学研究结果,指出电子显微学是现代材料科学与工程不可或缺的研究手段。湖南大学陈江华教授展示了软件像差校正技术在铝合金中析出相的研究结果,及其对理解铝合金析出强化的重要作用,同时指出了国内现有关于铝合金热处理和热加工微观结构的认识非常落后的局面。

4.2 电磁功能材料

功能材料包括磁性、铁电、超导、半导体等广泛的材料领域,主要基于材料中的电子结构来调控材料的物理性能,因而从发展初期人们就非常关注功能材料在原子尺度的微观结构。

西安交通大学贾春林教授从诺贝尔物理学奖获得者 Kroemer 的名言“界面就是器件”出发,阐述了界面在功能材料研究中的核心作用,进而展示了负球差成像技术在分析铁电氧化物中界面原子结构方面的优越性,揭示了多组元异质界面材料体系中纳米尺度微区的结构与性能。南京大学潘晓晴教授集中于氧化物界面与器件,通过在电镜中原位外加电场研究了铁电薄膜的极化畴的动态变化规律,介绍了界面的新颖的电子特性,以及应变对氧化物界面性能的调控。中国科学院物理研究所杨槐馨研究员介绍了新型超导材料中电荷序引起的极化效应和新型多铁材料的拓扑涡旋畴的像差校正电镜研究结果。武汉大学王建波教授报告了结合像差校正电镜

与电子全息研究半导体同质异构界面的原子构型与自发极化的结果。浙江大学王勇教授以拓扑绝缘体与化合物半导体为例,介绍了像差校正技术获得原子尺度元素分布的优势。中国科学院物理研究所葛炳辉副研究员介绍了氧化物超导体中无公度调制结构的精确测定方法。

4.3 能源材料与环境材料

能源与环境不仅是科学与技术问题,在 21 世纪也越来越成为政治与国际关系关注的核心问题。以催化剂与电极材料等为代表的能源与环境材料对能源的产生与转化、环境的保护与治理发挥着关键作用。厦门大学化学系周至有副教授从化学合成与催化剂设计的角度讨论了原子尺度表征在催化剂设计中的关键作用,也提出了对催化剂的原子尺度 3 维结构与原位表征方面的迫切需求。清华大学于荣副教授结合近期对催化剂表面结构的探索性研究,展示了像差校正电镜在研究催化剂与绝缘体表面结构方面的潜力,指出复杂材料体系的表面科学将迎来一个重要的机遇期。中国科学院物理研究所谷林研究员介绍了像差校正环形明场扫描透射电子显微方法,结合锂离子电池材料展示了这种技术在轻元素成像方面的优势。中国科学院化学研究所曹安民研究员以催化材料和锂电材料为中心,说明了材料精细结构的确定对于明确材料的结构与性能之间的关系的决定性作用。

4.4 纳米材料

纳米材料是材料研究的热点。由于尺寸效应与表面效应,材料在纳米尺度往往表现出不同于块体的特殊性能。美国橡树岭国家实验室 Wu Zhou 博士与康奈尔大学 P. Huang 利用石墨烯、氮化硼等 2 维晶体材料为模型,在低电压、低剂量的方式下,成功地在亚埃尺度下对晶界原子构型进行了表征,利用电子能量损失谱的叠加,得到了单个原子的电子能量损失谱,并介绍了对晶体缺陷位置的局域阴极荧光、等离子激发能力的表征。

南京理工大学赵永好教授报告了通过多种晶界控制增强增韧纳米超细晶金属的研究结果,讨论了纳米金属与晶界相关的变形机理。东南大学孙立涛教授介绍了在原位电镜中纳米材料动态行为的研究结果。华中科技大学高义华教授介绍了纳米碳管中填充物的原位驱动。北京大学俞大鹏教授总结了他们近年来利用高空间高能量分辨的阴极荧光光谱分析技术开展纳米功能材料的结构与性能关系的研究结果,着重介绍了纳米线物理性能的应变调控。国

家纳米科学中心唐智勇研究员从化学合成的角度提出了对透射电镜在纳米材料的结构分析方面的迫切需求,如纳米材料生长的原位电镜观察等。

5 今后研究的关键科学问题和重点发展方向

本次论坛围绕材料的精细原子构型问题,深入交流与讨论了像差校正电子显微学设备与方法的发展趋势,以及材料研究对精细结构分析的迫切需求。专家们认为,像差校正电子显微学的研究将对材料的结构与性能关系带来突破性的知识增量,并推动材料科学与工程整体的快速发展,促进材料产业及密切相关的先进制造业的产业升级。会议总结与凝练了若干关键科学问题和未来重点的发展方向:

(1) 发展像差校正电子显微学成像的基础理论与分析技术,以充分挖掘图像中的结构信息;

(2) 研究高温合金、先进钢铁材料、高性能轻质合金等工程结构材料中的界面结构与形变结构,通过界面调控获得优异的综合力学性能与组织稳定性;

(3) 探索材料中人工界面构成的精细原子构型与新的物理特性,发展基于原子尺度的表面与界面控制的功能材料与器件;

(4) 研究能源材料与环境材料中的表面与界面科学问题,探索催化材料的表面、催化材料与载体的界面精细结构与催化性能的关系;

(5) 研究纳米材料的精细原子构型,建立纳米材料的微观结构与生长机理、可控合成以及性能调控的系统认识;

(6) 发展原子分辨的原位电子显微实验方法,

研究材料在多个外场作用下(如光、电、磁、温度、气氛等)的精细原子构型与其特性变化。

朱静院士在发言中总结了原子分辨电子显微学在物质认知科学与先进材料研究中的重要性,指出了我国电子显微学工作者的历史使命:抓住这次发展机遇,努力争取物质认知科学的重大突破,丰富人们在原子层次对材料的结构性能关系的认识,为我国的科技创新做出基础性的贡献。

6 结语

第82期双清论坛“走向亚埃世界:材料界面工程中精细原子构型与其特性”涉及材料科学、物理学和化学等诸多学科。像差校正电镜的出现,不仅自身是电子光学的一大进展,更是人类分析物质结构的一个新的有力武器。从人类历史上看,分析手段的重要进步往往带来一大批相关的重大发现。球差校正电镜的出现刚刚十年,人们热切期盼着其对物质结构分析领域的重要推动。

电镜作为分析手段,和其他常规手段不同的是,对操作人员的要求非常高。只有操作人员自身具有很高的材料知识素养和研究能力,才能充分利用电镜获得重要的科学发现。我国在此领域内某些点上的研究处于世界一流水平,而我国比较落后的战略材料的研究又对亚埃尺度电镜分析有重要需求。会议建议,充分抓住像差校正电镜这一历史机遇,积极稳步地培养一支更高水平的研究队伍,促进相关领域的科学进步,尤其是我国具有领先地位的方向和有重大国家需求的方向,继续推动我国在相关领域的国际影响力。

ABERRATION-CORRECTED TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE, ATOMIC HYPERFINE STRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF MATERIALS INTERFACE —Summary of 82th Shuangqing Forum

Yu Rong¹ Du Kui¹ Yang Zhiqing² Zhong Xiaoyan¹ Zheng Yanjun³ Che Chengwei³

(1 Department of Materials Science, Tsinghua University, Beijing 100083;

2 Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016;

3 Department of Engineering and Materials Sciences, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085)

Abstract Aberration-corrected transmission electron microscope offers for the first time the materials researchers a possibility for characterizing materials structure at a sub-angstrom resolution level. This may bring important changes in materials science. Under this background, the 82nd Shuangqing Forum was held during 21st-23rd, October 2012 in Beijing, themed as “Walk into a sub-angstrom world: atomic hyperfine structure and characteristics in materials interface engineering”. Thirty-eight experts and scholars from 23 universities and research institutions, both from domestic and abroad, attended the forum. The topics

(下转第 153 页)

KEY SCIENTIFIC ISSUES ON THE PATHOGENESIS AND REPAIR OF SPINAL CORD INJURY — Summary of 81th Shuangqing Forum

Wu Zhourui¹ Zhu Yuangui² Cheng Liming¹ Sun Yi¹
Dai Jiangwu³ Cao Heqin² Dong Erdan²

(1 *Affiliated Tongji Hospital of Tongji University, Shanghai 200065*; 2 *National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085*;
3 *Institute of Genetics and Developmental Biology, Chinese Academy of Science, Beijing 100101*)

Abstract Spinal cord injury (SCI) has remained a challenging area for scientists and clinicians due to the adverse and complex nature of its pathogenesis. To date, clinical therapies for debilitating SCI are largely ineffective. In order to promote the research and enhance the collaboration in this field, National Natural Science Foundation of China (NSFC) held the 81st Shuangqing Forum entitled “Critical scientific issues in spinal cord injury and its repair”. This forum mainly focuses on the advance of clinical therapy, the pathogenesis of secondary injury, and the transplantation-based treatments after SCI. Moreover, key scientific issues on this field are compacted and discussed in the forum. Finally, suggestion are proposed for the basic and clinical research, and funding support for SCI in the coming decade in China.

Key words spinal cord injury, secondary injury, repair, regeneration, stem cells

(上接第 132 页)

include the developments of Aberration-corrected transmission electron microscope, and its application in the observation and modulation of materials interface. After a lively discussion, the forum reached summarization of the key scientific issues of the field, and suggested highlights in the further Funding scheme.

Key words transmission electron microscope, aberration-corrected, materials science

(上接第 137 页)

REVIEW ON THE 77TH SHUANGQING FORUM “MECHANISMS OF MICROBIAL DRIVEN CYCLING OF BIOGENIC ELEMENTS IN TYPICAL ECOSYSTEMS” —Summary of 77th Shuangqing Forum

Yang Haihua¹ Dong Xiuzhu¹ Huang Li¹ Lian Bin² Wen Mingzhang³

(1 *Institute of Microbiology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101*;

2 *Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002*;

3 *Department of Life Sciences, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085*)

Abstract The 77TH Shuangqing forum focused on “mechanisms of microbial driven cycling of biogenic elements in typical ecosystems” was held in Guiyang during 25—27TH, August 2012. Topic of this forum was related to microbiology, geochemistry, ecology and bioinformatics. Participants reported their own work and discussed hot issues and trends in the study of microbial driven cycling of biogenic elements in the oceans, wetland and soils. Technological innovations in geomicrobiology were also a main topic in the forum. The participants reached a consensus on starting a new research initiative and outlined important research, taking into consideration the current status of research in the field in China. They also suggested that the new initiative should aim to understand mechanisms underlining microbial driven cycling of biogenic elements in typical ecosystems by focusing on novel metabolic pathways and novel ways of energy conservation.

Key words ecosystems, cycling of elements, microbe, driving mechanism, Shuangqing Forum