原位透射电子显微镜技术的最新应用

施 敏¹ 唐 军¹ 金永明¹ 史岷山¹ 白星星¹ 新疆大学 新疆乌鲁木齐 830000

摘 要: 原位是一种在电子显微镜下完成实验过程,并随实验过程发生实时观察和记录的研究方法。在材料科学领 域,通过原位透射电子显微镜可对材料在发生反应时进行实时微观观察及记录分析,是近几年比较常用的技术手段。 原位透射电子显微镜能实现在原子层面实时观测样品在不同气氛或环境条件下,发生化学反应过程中的微结构演化 过程。是现有的唯一可进行原子级别实时观测的技术手段,对于材料结构分析领域的研究具有重要意义。 关键词:原位透射电子显微镜;原子;化学反应;材料科学;微结构

原位透射电子显微镜(in situ transmission electron microscope),简称为in-situ TEM,可用于对位于电镜内 部的样品进行实时观测和记录,以动态响应不同的外部 激励信号,是目前物质结构表征科学中最发展最广泛的 研究方向之一。该技术是在常规透射电子显微镜所具有 的高和高能量分辨率的基础上,在电子显微镜内部引入 力、热、电、电子束辐射和化学反应等外部激励,实现了 在外部激励下对物质微结构响应行为的动态和实时观测。

原位TEM的特点视透射电子显微镜样品杆的特性而 定。通常在样品杆上设计与原位反应所需的外场条件相 一致的样品台,就能实现样品区域的原位反应,针对需 要多种反应条件的,近几年原位耦合样品杆也在快速发 展。到目前为止,绝大多数的in-situ TEM都是基于样品 杆的设计,从而实现原位电学、力学、热学、辐照以及 样品杆上的气体环境等等。通过对近五年国内外的最新 研究进行总结,以期对in-situ TEM的研究和开发提供重 要的参考价值。

一、原位电学TEM在材料领域中的应用

原位电学TEM是将由压电陶瓷控制的电学扫描探针 整合后安装到TEM的样杆上,外部的电信号就可以施加 到导电探针上,作用到样品上^{III}。这样就可以用来研究 电场作用下,样品的结构和性质发生了怎样的变化。

Raymond R. Unocic等^[2]开发了原位电化学扫描/透射 电子显微镜,以实时和高分辨率对天然电解质环境中电

课题名称及编号:电子显微镜运行管理开放共享实验平 台建设PT2302

作者简介: 施敏(出生年:1992-), 女, 汉, 籍贯: 四 川巴中, 硕士, 实验师, 研究方向: 电子显微镜的实际 应用。 极-电解质界面上不断发生的电化学过程进行详细的特定位置表征。将定量电化学测量的能力与高分辨率实时成像、光谱和衍射相结合,从而获得纳米颗粒催化剂中 演变的图像信息。许国光等^[3]通过in-situ TEM方法研究 了钠离子在Nb₂O₅纳米片(001)面内及[001]方向的电化 学嵌入行为,发现由于纳米片晶体存在大量的位错和畴 界,钠离子可通过这些缺陷穿越(001)面扩散。Qiao Y 等^[4]通过in-situ TEM研究了纳米锂电池中的放电反应。 实现了核壳结构和内部空隙二氧化锰碳纳米棒的锂离子 插入过程的可视化。并发现在放电过程中内部空隙起到 了缓冲作用,同时,电极的循环能力和高倍率放电能力 也得到了提高。

现在大部分的原位电学TEM技术主要应用于纳米电 极材料上,实现了离子扩散运动的可视化,可为构建更 好的电极材料指明了一条有前景的途径。

二、原位力学TEM在材料领域的应用

原位力学TEM,是在样品杆中连接纳米压印、拉应 力、应变力的应变样品杆,完成对透射电镜中微区样品 进行相应的原位力学实验,并对样品在这些外力作用下 力学性质的变化进行实时监测。原位力学TEM之所以能 得到快速发展,是因为它能直接呈现出表征材料在外力 作用下的内部结构,这种实时测试观察,与传统TEM观 测方法还是存在很大的差距。

A. M. Minor等^[5]在透射电子显微镜中通过原位纳米 压痕研究了外延TiN/MgO(001)体系的变形行为,发现 TiN在室温下可以通过位错运动发生小规模塑性。Yoon J 等^[6]研究了超薄无定形碳薄膜在TEM内进行原位纳米机 械测试过程中的拉伸和断裂行为。并发现在单轴拉伸下, 超薄碳膜呈现出极大的塑性应变。陈国新等^[7]采用insitu TEM技术,研究了单根直径<20nm的多壁碳纳米管 在轴向载荷下形貌和结构的演化过程,发现碳纳米管柔 韧性好,抗压能力强。陈曦等^[8]采用in-situ TEM表征技 术,发现了金属间化合物层在钛/铝熔镗焊接头界面的拉 伸断裂行为。在in-situ TEM拉伸过程中,容易出现焊缝 熔接区铝合金晶粒内部的位错塞积现象,同时发现试样 倾向于容易在焊缝的熔接处断裂。尹嘉明等^[9]首次实现 了非晶合金纳米线的in-situ TEM观察,采用热双金属片 拉伸装置结合高分辨TEM的方式,发现了非晶合金纳米 线在室温下的明显尺寸效应,非晶状态在变形过程中始 终保持不变,没有出现形变诱发纳米晶的现象。

原位纳米力学TEM多用于合金材料,研究了在力学 发生时对材料的微观结构的影响,从而揭示微观结构对 合金材料的性能的作用。

三、原位热学TEM在材料科学中的应用

现在,可在TEM样品杆上结合一个加热芯片,就可 以实现对样品的温度控制。可进行温度控制的TEM样本 杆成为原位热循环实验的最佳选择。

Ceniceros-Reyes M A 等¹⁰¹使用装有加热芯片的insitu TEM 对氧化石墨烯的还原加热进行了实验观察。还 原在加热材料时,通过获取不同温度下的选定区域电子 衍射图,发现在将氧化石墨烯原位加热至1200℃时,石 墨六边形结构发生了重新排序。Jo E.等¹¹¹利用in-situ TEM 研究了 Cu-Zn 合金二元界面在热扩散过程中的组成 和结构演变。从原子角度研究了非晶态合金氧化物的结 晶过程,并探讨了其表面和界面的形貌和结构演化。证 明了原子尺度上无定形到晶体转变的机理。魏铭言等¹¹²¹ 通过in-situ TEM 研究了氮离子注入后,镍基涂层在原位 加热过程中的气泡生长行为,由此发现界面对气泡的生 长存在影响,从而增加基体元素的扩散,为合金提供一 定的抗腐蚀能力。

现有的原位热学TEM既可以升温到1000℃,也可以 对样品进行退火处理,这有助于更好地了解本体氧化物, 特别是复杂金属氧化物的结晶过程。

四、结语与展望

综上所述,原位透射电子显微镜技术越来越多的应 用在球差矫正透射电子显微镜上,这表明对材料结构的 研究将进入超微结构时代,这将更深层次的解决之前在 材料结构中存疑的问题,大大提升材料结构研究的深度。 相比于透射电子显微镜,原位透射电子显微镜研究的是 样品在外界激励下的响应行为,记录样品在一定时间范 围内的动态演化过程。因此,可以真实观测的微观结构 的变动,对解决材料结构变化规律这一问题有显著效果。 但实际操作中仍然需要注意电子束带来的热效应,辐照 损伤,静电积累等问题。随着in-situ TEM的分辨率越来 越高,对图像存储和处理的硬件设备的要求也会越来越 严苛,这需要未来的智能技术解决这一难点。

参考文献

[1] 孙慕华.纳米微区锂离子固态电化学过程的原位 透射电镜研究[D].中国科学院大学[2024-03-16].

[2]Mirsaidov U, Patterson J P, Zheng H, et al.In situ electrochemical scanning/transmission electron microscopy of electrode – electrolyte interfaces[J].MRS Bulletin, 2020, 45(9):738–745.DOI:10.1557/mrs.2020.226.

[3]许国光,王琪,苏毅,刘美男,李清文,张跃钢.原位透射电镜研究正交相五氧化二铌纳米片的电化学储钠机制[]].物理化学学报,2022,38(8):15-21.

[4]Qiao Y , Jia P , Ren W ,et al.In-situ observation of the electrochemical lithiation of a single MnO@C nanorod electrode with core/shell structure[J]. 2021.

[5]Minor A M , Stach E A , Morris J W ,et al.In-situ nanoindentation of epitaxial TiN/MgO (001) in a transmission electron microscope[J].Journal of Electronic Materials, 2003, 32(10):1023–1027.DOI:10.1007/s11664–003–0084–4.

[6]Yoon J , Jang Y , Kim K ,et al.In situ tensile and fracture behavior of monolithic ultra-thin amorphous carbon in TEM[J].Carbon, 2022.DOI:10.1016/j.carbon.2022.04.062.

[7]陈国新,崔俊峰,卢焕明,等.单根超细多壁碳 纳米管大尺寸弹性形变过程原位纳米力学研究[J].化学物 理学报,2022(4).

[8]陈曦,姜楠,毕江, et al. 钛/铝激光熔钎焊接头 原位TEM拉伸断裂行为[J].焊接学报,2021,42(11): 8.DOI: 10.12073/j.hjxb.20210420001.

[9] 尹嘉明,高鹏,姚草根,等.Al基非晶合金原位 TEM 拉伸塑性形变研究[J].兵器材料科学与工程,2021. DOI: 10.14024/j.cnki.1004-244x.20210525.001.

[10]Ceniceros-Reyes M A, Marin-Hernandez K S, Sierra U, et al.Reduction of graphene oxide by insitu heating experiments in the transmission electron microscope[J].Surfaces and Interfaces, 2022.DOI:10.1016/ j.surfin.2022.102448.

[11]Jo E , Park J H , Park J ,et al.Different thermal degradation mechanisms: Role of aluminum in Ni-rich layered cathode materials[J].Nano Energy, 2020, 78:105367. DOI:10.1016/j.nanoen.2020.105367.

[12]魏铭言, 雷鹏辉, 张平, 等.Nb涂层N36结合 金原位加热过程中的缺陷演化行为[J].稀有金属材料与工程, 2023, 52(8): 2985-2992.