

無透鏡繞射影像術

Lensless Coherent Diffractive Imaging

Roman Dronyak、唐欣瑜、陳福榮、梁耕三

Roman Dronyak, Hsin-Yu Tang, Fu-Rong Chen, Keng-San Liang

近年來高解析電子顯微鏡學發展蓬勃，目前在實空間的二維影像已可達到次埃級 (sub-Å) 的解析力。儘管如此，電子顯微鏡仍有許多本質上的問題尚待解決，其中又以磁透鏡像差及相位遺失，使得影像無法直接定量解釋，故希望藉由無透鏡繞射影像術將上述的問題解決。無透鏡繞射影像術並非真的不使用電子顯微鏡中常使用的電磁透鏡成像，而是使用干涉性佳的電子束在倒空間記錄一系列繞小強度，並利用並合模擬迭代法，回復帶有樣品訊息的電子波函數相位。這樣的方法可成功地恢復遺失之相位及修正透鏡像差對影像造成的影響，使得影像可以直接解釋並定量樣品，故稱之為無透鏡繞射影像術。此外，儘管電子繞射影像術還在發展階段，仍可利用此項技術還原出高解析度的氧化鎂奈米顆粒三維影像及其出射波重構。

Recent advances in high-resolution transmission electron microscopy were of most popular in the field of phase problem, correction of electromagnetic lens aberrations, and three-dimensional atomic tomography. The phase restoration and elimination of lens aberrations could be achieved simultaneously by applying coherent diffractive imaging (CDI) technique in electron microscopy. High resolution image (sub-Å) could be obtained by Fourier transform of high frequency signal from reciprocal space. The aberration-free 3-dimensional structure can be reconstructed from a series of diffraction patterns. The phase of exit wave can be retrieved from diffraction pattern by applying HIO algorithm. Although the method of coherent electron diffractive imaging remains under development, we have successfully performed a detailed investigation of the electron CDI restoring the 3-dimensional structure of MgO nanocrystals and the electron exit wave.

一、前言

材料科學是一門涵蓋領域極為廣泛的學問，基本上只要是探究材料本質的研究都可歸類至材料科學的範疇，材料科學更是幾世紀以來科技發展的基礎。其中，電子顯微鏡在材料定性、定量、性質及結構分析上的貢獻更是其他分析儀器鞭長莫及，可謂是材料科學研究中最不可或缺的工具。電子顯微鏡的解析度近幾年來不斷的提升，尤其是穿透式

電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) 已可達到次原子級 (sub-Å) 的解析度，也就是說目前的穿透式電子顯微鏡已可清晰的觀察到原子影像，這對現代的科技絕對是非常了不起的突破。

儘管電子顯微鏡解析能力可達到如此精細的尺度，但系統本身中任何的干擾都可能大幅降低電子顯微鏡的解析能力。而其中又以電磁透鏡的像差影響最為巨烈。在電子顯微鏡中，利用電子束當光源並利用電磁透鏡成像。成像的理論包括兩個重要的

空間，分別為倒空間或又稱作為傅利葉空間及影像空間又稱作實空間。一個完美的電磁透鏡在成像的過程中會發生兩次傅利葉轉換，第一次的傅利葉轉換會將電子束聚焦在倒空間上的一個點，第二次傅利葉轉換會將電子成像在實空間中。然而磁透鏡都不是完美的，故電子經過試片後，帶有試片結構訊息的電子波函數會被電子顯微鏡系統中的轉移函數修正，其中又以像差對電子波函數的修正最巨，並使得實空間影像解析度下降，且造成由電鏡系統所成之影像無法直接被釋。

另外在實際操作電子微鏡時，大多使用 CCD (charge-coupled device)、IP (image plate) 或是底片記錄影像。但在記錄或是拍照的過程裡，僅有電子波函數的振幅可以被記錄下來，電子波函數的相位部份都已遺失。但其實電子波函數的相位比起振幅帶有更多且更細微的樣品訊息。若能成功的記錄電子波函數相位，便可以利用電子顯微鏡系統回復出樣品的真實三維結構。

在此我們將介紹利用尚未被物鏡像差污染的繞射強度，成功的回復出繞射相位，進而重構三維奈米材料之結構的方法原理及實際操作例子。這樣的方式稱為繞射影像學。

二、繞射影像學

長久以來，如何去除磁透鏡的像差、找回遺失的相位及三維原子影像重建，一直是電子顯微鏡必需克服的障礙。在繞射影像術中使用相干性極佳的電子束當繞射光源，照射於樣品上，利用在焦平面上所記錄的繞射花樣，以並合模擬 (hybrid input/output algorithm, HIO) 遞回法還原出電子波函數的相位。儘管如此，目前的原子級解析度影像都只限於二維的影像，三維影像中最好的解析度為 4.5 Å，這部分的研究是由美國普渡大學 (University of Purdue) 的團隊使用 JEM3000 的電子顯微鏡觀察一個病毒⁽¹⁾，如圖 1 所示，其中使用了約三千張的影像，使用約七千台的電腦耗費約十萬個小時，也就是大約一百天才將三維的病毒的三維影像重建出來，這樣的計算量跟資源的運用並不是一般研究團隊負擔得起。且在一般的電子顯微鏡中，必須利用

大角度 ($\pm 90^\circ$) 傾轉的一系列影像才可完整的將三維結構還原。繞射影像學利用倒晶格空間的特性，樣品只需傾轉微小角度 (約 $1^\circ - 2^\circ$)，並取得其一系列的繞射強度，就可以回復樣品原來的三維面貌，並同時去除像差。且因減少傾轉角至小於 2° ，不僅可減少倒晶格空間的影像使用量，降低電腦的運算量，還可避免轉動樣品後，樣品必需重新再對齊的繁複步驟。

如圖 2 中所顯示，傳統的電子顯微鏡利用透鏡呈像，故影像的品質決定於透鏡系統的好壞。但繞射影像學則是利用倒晶格的繞射強度並以搭配電腦運算，可還原出樣品的真實三維樣貌。在早期，繞射影像術大多數都應用在 X 光繞射圖解樣品結構^(2,3)。現在只是將繞射影像術光源由 X 光換成電子束，故又稱為 electron coherent diffractive imaging (ECDI)⁽⁴⁾。以電子束當光源的好處就在於電子的波長短、能量高，對樣品的輻射損傷較少，且與物質的作用力遠比 X 光強，故可收集到更高頻率的訊息，也就是可得到比 X 光更高解析度的影像。除此之外，電子束可被聚焦到很小的一點，也就是說，可以利用電子束觀察奈米尺度下的樣品或是非常小範圍的局部區域。且利用倒晶格空間的繞射影像所建立之真實空間影像，可除去磁透鏡造成的像差，這些優勢都可大幅提升影像的解析度。

在介紹繞射影像學之前，我們先來了解長期困擾科學發展的一個重要的議題－相位問題。

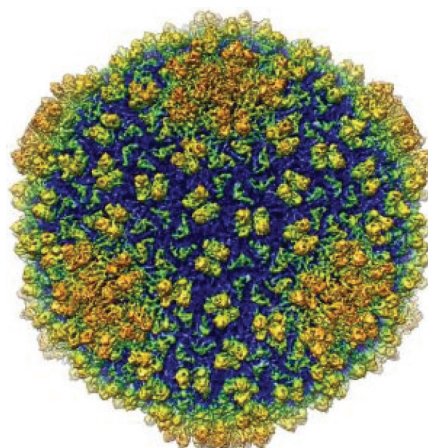


圖 1. 高解析穿透式電子顯微鏡建立出的三維病毒影像⁽¹⁾。

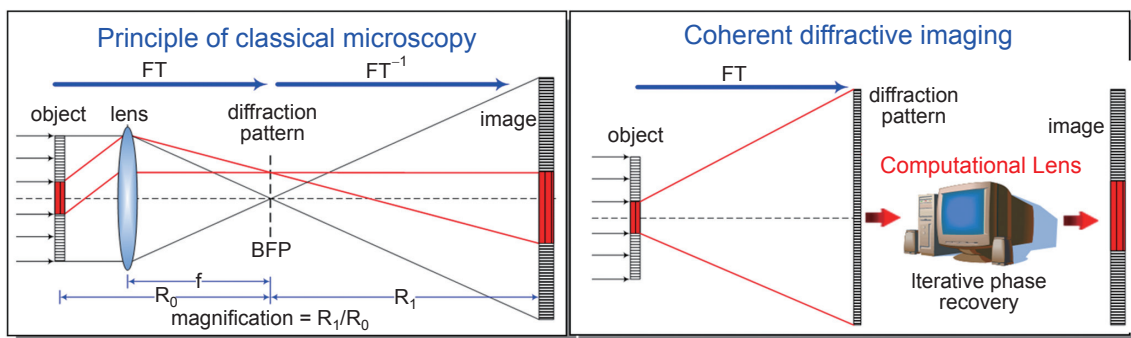


圖 2. 傳統電鏡系統與繞射影像術概念比較圖。

三、相位問題

假設一簡單的週期波函數 ψ 可被表示為振幅部分乘以相位部分，如式 1，其中 A 代表波函數的振幅， θ 則代表相位。而相位所指的就是波函數在週期中所在的角度。而相位差則是指，兩個振幅與週期頻率相同的波函數，但擁有不同的相位，也就是位於不同的週期角度上，如圖 3 中藍色與紅色的波函數之間在某一個時間點上，差了 $\Delta\theta$ 相位差。

$$\psi = A \exp(i\theta) \quad (1)$$

當電子束經過原子時，一系列原子的正靜電位能可視為電子的穿透通道，類似聚焦透鏡作用，高能電子束穿透過樣品時，動力散射電子會侷限在原子通道中，並有週期性會聚情形⁽⁵⁾。而原子最內層軌域 (1s state) 的束縛能 (eigenenergy) 為最高 (2nd state 的能量遠小於 1st state，故不考慮)，亦對電子束束縛的作用最強，也是為什麼電子經過原子列的運動為週期性函數，故可以用 1s state 來解釋電子繞射波動⁽⁵⁾。故電子在經過樣品後，其相位會被樣品改變。藉由求出電子波函數 (包括振幅及相位)，就可以找回樣品的訊息。在樣品出口處，經樣品改變後的電子波函數，我們稱之為出射波 (exit wave)。出射波帶有樣品三維結構的訊息，而繞射影像學的概念便是完整的還原出射波。

正如之前所提到的，波函數的相位比振幅帶有更多且更細微的樣品結構訊息，我們可以利用圖 4 來解釋。假設有兩個物件分別為物件 1 及物件 2，經由傅利葉轉換，在倒空間中可以分別得到物件 1

的振幅和相位以及物件 2 的振幅和相位。此時我們將物件 1 的相位與物件 2 的相位互換並作逆傅利轉換後，可分別得到影像 1 及影像 2。影像 1 便是由倒空間中物件 1 的強度加上物件 2 的相位而得到的影像，從圖中可明顯的看出，影像 1 與物件 2 的形貌頗為相似；同樣的，影像 2 則是由倒空間中物件 2 的強度加上物件 1 的相位而得到的影像，而影像 2 與物件 1 的形貌較為相像。由此可知相位訊息比起振幅訊息更能確切的描繪出樣品的真實形貌。

但很不幸地，當在倒晶格空中記錄繞射花樣的同時，通常已遺失所有的相位訊息，由式 1 和式 2 可說明此現象。假設電子之波函數利用 CCD 或底片記錄波函數時，只偵測到波的強度 I 。強度等於波函數乘以它的共軛函數，相乘的結果波函數的相位部分被消去，只留下振幅的平方 ($I = A^2$)，如式 2 所示。故 CDI 即是利用電子顯微鏡所記錄到倒晶格空間的振幅訊息，藉由 HIO⁽⁷⁾ 的數學迭代法找回電子束經過原子通道時的相位改變，便可找回樣品的原始樣貌。

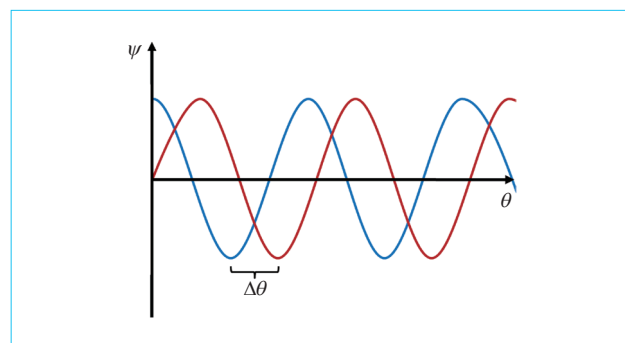


圖 3. 波函數相位差示意圖。

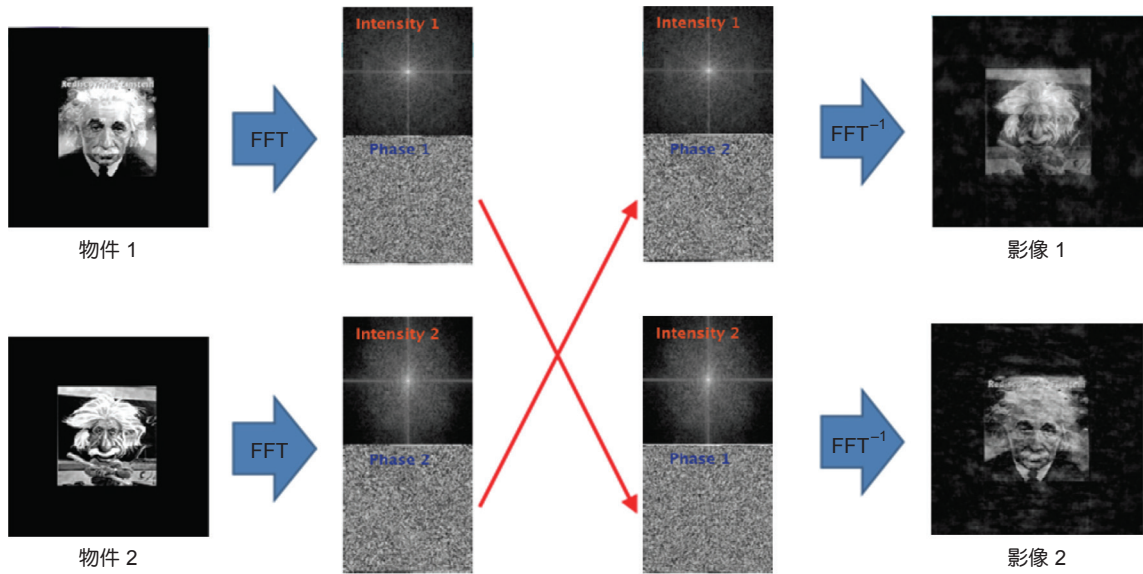


圖 4. 不同物件間彼此互換相位後的影像重構示意圖⁽⁶⁾。

$$I = \psi\psi^* = (A \exp(i\theta)) \cdot [A \exp(-i\theta)] = A^2 \quad (2)$$

四、並合模擬⁽⁷⁾

圖 5(a) 中顯示，一個無限延伸的週期性晶體， $S(u)$ ，在倒晶格空間上會呈現出周期性的繞射點， $\tilde{\varphi}_\infty(r)$ ；對一個方形有限的形狀函數， $S(r)$ ，在倒晶格空間中其繞射圖形為「sinc (sin(x)/x) 函數」， $S(u)$ ，如圖 5(b)；故對一個有限長度的週期性晶體，繞射點會因形狀效應，沿著相對應的倒空間軸向延伸，形成「sinc (sin(x)/x) 函數」。也就是每一個繞射點都是由形狀效應延伸的「sinc (sin(x)/x) 函數」而組成，如圖 5(c) 所示。且圖 5(a) 中，一個晶格間距為 d 的無限延伸晶體，經過傅立葉

轉換後就可以得到點與點距離正比於 $1/d$ 的繞射圖形。對一個奈米材料來說，其晶體大小是有限的，經過傅立葉轉換後，原來的每一個繞射點都變成「sinc 函數」。

實驗上我們記錄一張電子顯微影像，如圖 6(a)。圖中為奈米單晶氧化鎂 (MgO) 的立方晶體。圖 6(b) 則為氧化鎂 {200} 平面在晶軸 [001] 中形成的繞射花樣。其繞射強度的分佈完全符合了氧化鎂正方晶粒在 [001] 方向的投影形狀—幾乎是一個正方形。利用圖 6 中的實驗影像及數據，依序帶入圖 7 中的步驟，可將還原出繞射空間中出射波的相位，也就是繞射影像學方法，詳述如下。

以圖 6(b) 所記錄到的繞射強度， $|FT[\Psi(x, y)]|$ ，當成已知的條件，且 $\psi_1(u, v) = |FT[\Psi(x, y)]| \cdot \Psi(x, y)$

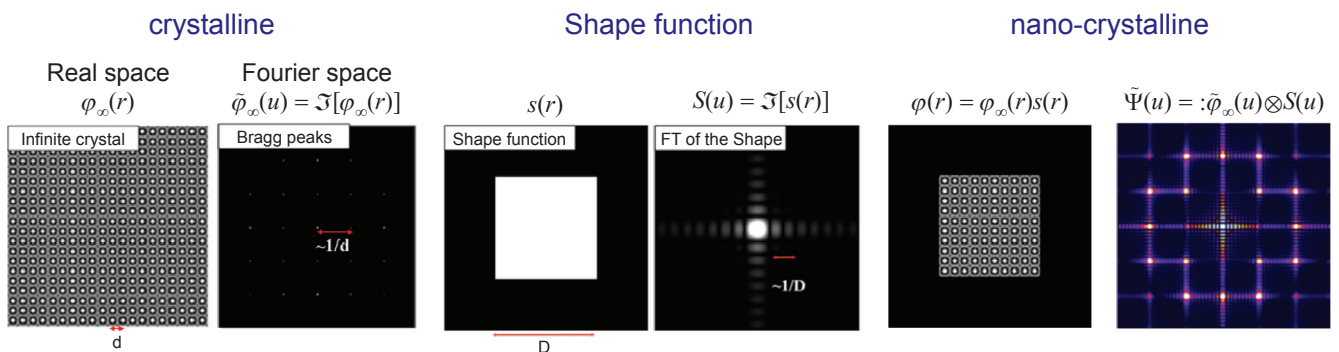


圖 5. 不同實空間的條件下所得到的倒空間關係圖。

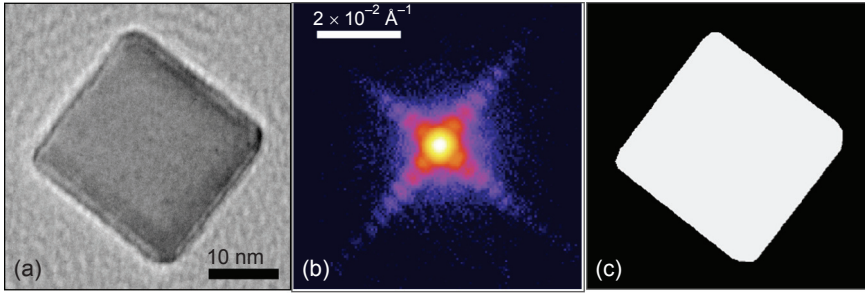


圖 6. 氧化鎂立方體的 (a) 實空間影像、(b) 倒空間影像及 (c) 形狀函數^(4, 8)。

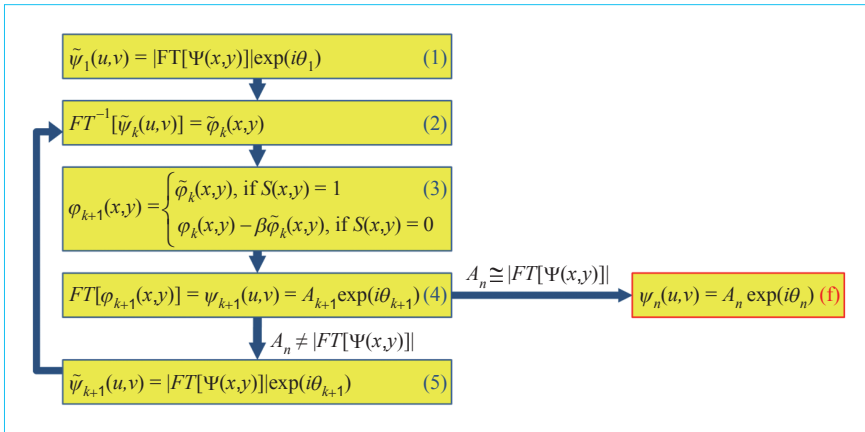


圖 7. 並合模擬迭代法示意圖。

則為氧化鎂奈米顆立的出射波。任意給定一個初始相位 θ_1 乘上 ψ_1 ，且 θ_1 位於 0 到 2π 之間，我們可定義出一個新的波函數 $\tilde{\psi}_1(u, v) = |FT[\Psi(x, y)]| \exp(i\theta_1)$ 。定義出 $\tilde{\psi}_1(u, v)$ 為圖 7 的步驟 (1)。接著我們對 $\tilde{\psi}_1(u, v)$ 進行逆傅利葉轉換，可得到實空間的訊息 $\tilde{\varphi}_1(x, y)$ ，此為步驟 (2)。根據圖 6(a)，將波函數強度， $|\Psi(x, y)|$ ，大於某一特定值 δ 的位置強度定為 1，小於 δ 的位置的強度定為 0，如式 3 的規則，則可將描繪出形狀函數 $S(x, y)$ ，如圖 6(c) 所示。藉由已經求出的 $\varphi_1(x, y)$ 和 $\tilde{\varphi}_1(x, y)$ ，利用步驟 (3) 之式子可運算出 $\varphi_2(x, y)$ ，其中 $S(x, y)$ 為先前定義出的形狀函數。當 $S(x, y) = 1$ 時， $\varphi_2(x, y) = \tilde{\varphi}_1(x, y)$ ；而當 $S(x, y) = 0$ 時， $\varphi_2(x, y) = \varphi_1(x, y) - \beta \tilde{\varphi}_1(x, y)$ ，此式中的 β 為每個迴圈 (iteration) 中的回饋函數⁽⁹⁾。在步驟 (4) 中，再次將 $\varphi_2(x, y)$ 作傅利葉轉換後，在倒空間中可得到 $\psi_2(u, v) = A_2 \exp(i\theta_2)$ ，其中 A_2 為 ψ_2 之振幅， θ_2 為其相位。若此時的振幅 A_2 等於一開始所記錄的實際振幅 $|FT[\Psi(x, y)]|$ ，就可知道 θ_2 為其實際相位；此時的振幅 A_2 若不等於實際振幅 $|FT[\Psi(x, y)]|$ ，則將振幅 A_2 換作實際振幅 $|FT[\Psi(x, y)]|$ 帶回到步驟 (2) 重複上述步驟，反覆的迭代入

已知的條件直到振幅 A_n 等於實際振幅 $|FT[\Psi(x, y)]|$ ，此時的 θ_n 便是實際相位。圖 8 便是利用 HIO 迭代法與圖 6(a)、(b)、(c) 的重構出來的氧化鎂奈米顆粒之出射波。

$$S(x, y) = \begin{cases} 1, & \text{if } |\Psi(x, y)| > \delta \\ 0, & \text{if } |\Psi(x, y)| \leq \delta \end{cases} \quad (3)$$

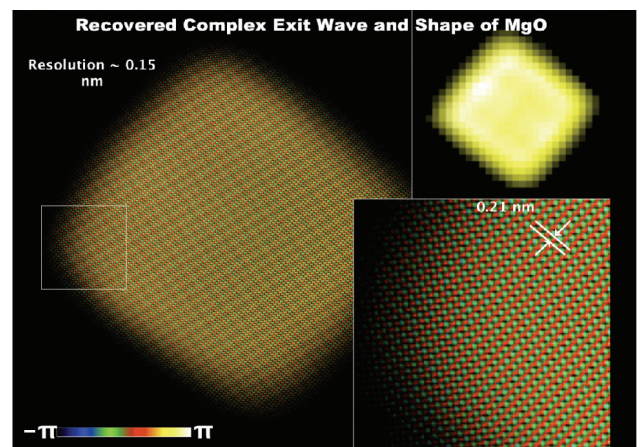


圖 8. 氧化鎂奈米顆粒之重構出射波^(4, 8)。

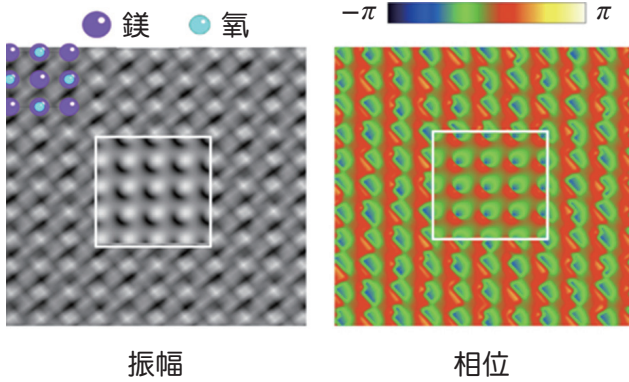


圖 9. 氧化鎂奈米顆粒經由繞射影像術重構之出射波與多層法模擬之出射波互相比較^(4, 8)。

在圖 8 右下角之插圖是左邊白色方框之放大圖。重構出射波的亮度代表波振幅的大小，而顏色則是相位之大小 (由藍色的 $-\pi$ 到黃色之 π)，空間分辨率相當高，約為 0.15 nm ，相當於 $\{004\}$ 平面的間距。重構出射波的正确性可以與多層法模擬的結果比較。圖 9 是由圖 8 之氧化鎂奈米顆粒中間擷取下來之出射波，左邊為波的振幅，右邊是波的相位，白色方框內是由電腦模擬出來的結果，可以看到與 HIO 重構的結果相當穩合。

五、無像差三維影像重構

在圖 5 中我們已了解對一個僅有幾十個奈米的氧化鎂顆粒 (有限的晶體)，每一個繞射點都會沿著三個軸形成「sinc 函數」。利用電腦程式可模擬出其倒空間的三維繞射花樣如圖 10，可清楚地觀察到每一個繞射上的三個軸向「sinc 函數」。若沿著某一個特定軸向做旋轉，在 (000) 繞射點上無法收集到完整的繞射點花樣，但在 (020) 或其他的繞射點上，可以完整地將繞射花樣記錄下來，如圖 11

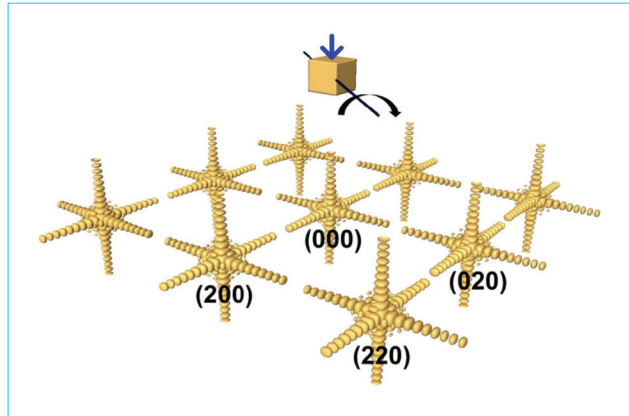


圖 10. 氧化鎂的奈米粒子及其模擬的倒空間繞射花樣。

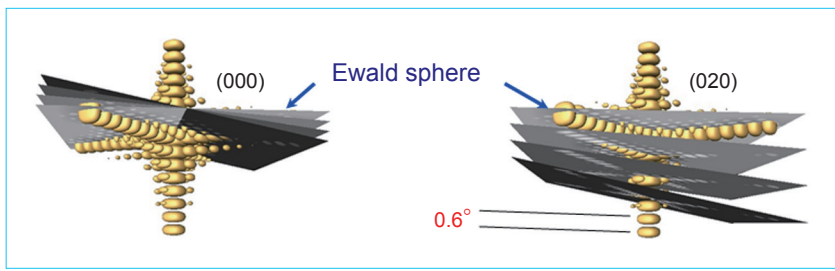
所示。其中繞射波紋亮點的間格大約為 0.6 度。

我們將試片旋轉後記錄下繞射花樣的變化，旋轉角度由小至大依序列在圖 12 中，可以觀察到在 0.5 、 1.1 和 1.7 的旋轉角度時，繞射花樣強度皆為最小值；而在 0.0 、 0.8 和 1.4 繞射花樣強度為最大值。由此可推斷出，繞射花樣中光點與光點間的角度大約是 0.6 度。我們可利用這一系列不同角度的繞射圖，重建出倒空間中三維的繞射花樣，並藉由電腦計算去除掉雜訊及其他干擾因素，重建出接近原始的三維的繞射花樣，如圖 13 所示。

我們可利用電腦，經由這兩個繞射花樣，還原出原來的奈米氧化鎂粒子的形狀，如圖 14 所示。左圖是由一系列繞射圖形重建出的繞射花樣，直接還原出三維奈米粒子的形狀。因為實驗數據會受到許多雜訊的干擾，故還原出來的粒子表面較不平整；但是右圖所顯示由實際所得到三維繞射影像再次修正後的繞射花樣，因將許多背景值去掉了，所以還原出來的奈米粒子較實驗所得到的形狀更加完整，且表面也較為平整光滑。

經由系列繞射圖形重建出的三維倒空間結構，

圖 11. 將試片旋轉，Ewald Sphere 與繞射花樣之關係圖。



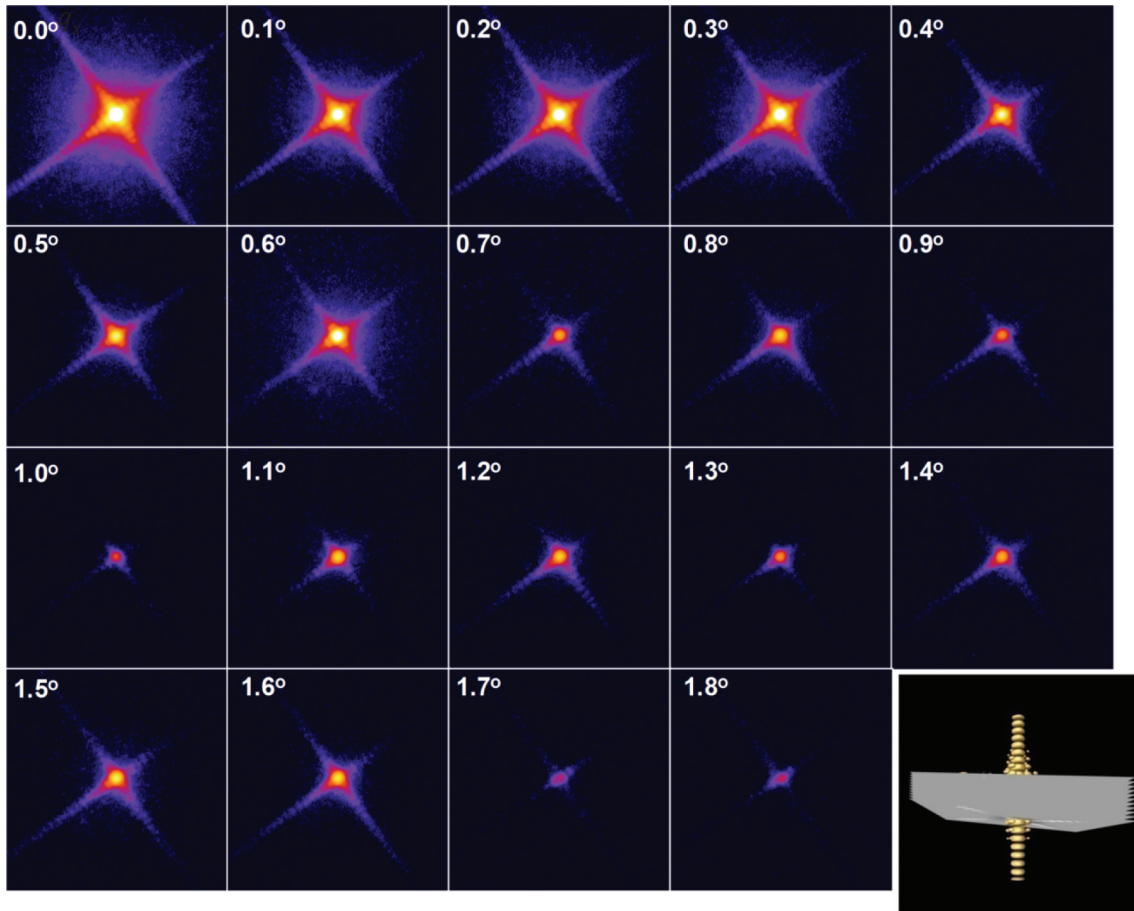


圖 12. 試片旋轉後在氧化鎂 (020) 上記錄到的繞射花樣^(4,8)。

如圖 13 所示，可推測出樣品三個軸向的尺度，如圖 13。氧化鎂顆粒由三維倒空間結構估算出的 X 軸與 Y 軸距離，可經由實空間的影像做驗證約為 20 nm。而倒空間計算出的 Z 軸厚度約為 28 nm。

六、未來瞻望

長久以來，相位回復、除去磁透鏡所產生的球面像差及三維原子影像重建，一直是電子顯微鏡系統主要的努力方向。針對像差的部分，近年來許多研究團隊都投入像差修正器的研發，也已有商業化的像差修正器可加裝在電子顯微鏡上，但對於解析度的提升並非如此顯著，且所費不貲，加上後續的維護費用更是可觀，一般學術研究團隊根本負擔不起。無透鏡繞射影像術因為是收集倒空間的訊息進行三維影像還原，可直接去除掉像差，同時提升解析度，且只要有相干性良好的電子光源即可進行

實驗操作，不管是以成本的考量或是操作的便利性都遠優於像差修正器。再加上 CDI 可同時以 HIO 迭代法找回樣出射波之相位，以上這些因素都可大幅度提升影像的解析度，故是非常值得投入的研究領域。

然而受限於目前電子束的相干性，現在僅有奈米尺度的樣品 (~10 nm) 才可以清楚的觀察到繞射點中的干涉花樣 (sync function)。未來微積體電路

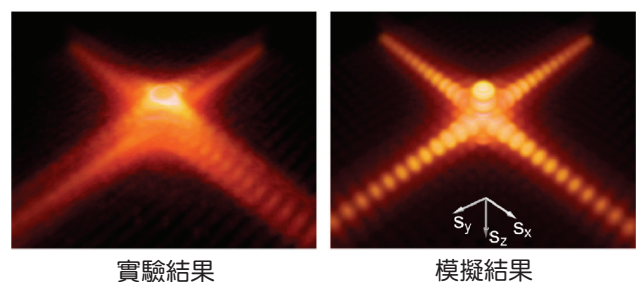


圖 13. 右圖為左圖重建後的三維繞射花樣⁽¹⁰⁾。

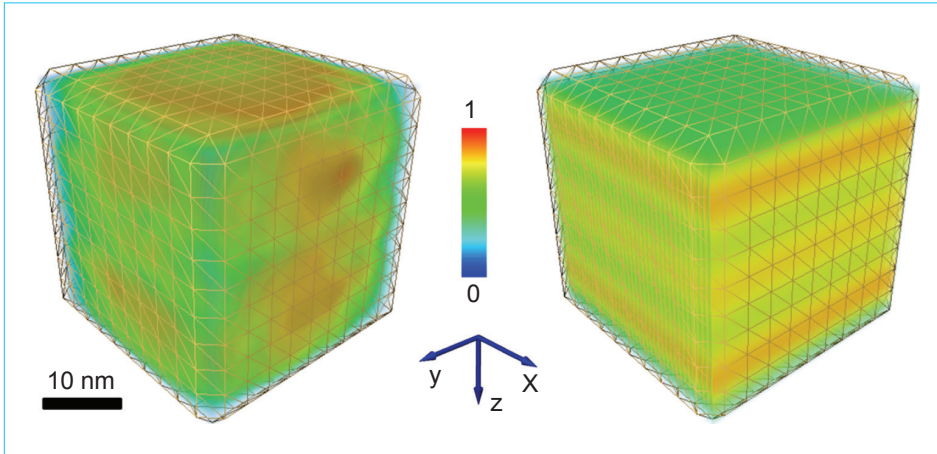


圖 14. 由實驗及電腦模擬的倒空間訊息還原出來的氧化鎂三維形狀⁽¹⁰⁾。

的發展勢必能研發出電子束能量更純、相干性更好的電子光源，屆時繞射成像術的解析度必定能再次挑戰更小的尺寸。

參考文獻

1. W. Jiang, ScienceDaily (2008).
2. J. Miao, *et al.*, *Nature*, **400**, 342 (1999).
3. J. Miao and D. Sayre, *Acta Crystallographica Section A*, **56**, 596 (2000).
4. R. V. Dronyak, *et al.*, *Acta Crystallographica Section A*, **64**, C130 (2008).
5. D. Van Dyck, M. Op de Beek, and W. Coene, *Optik*, **93**, 103(1993).
6. Einstein Picture, TIME Magazine, **154** (27) (1999).
7. P. W. Hawkes and J. C. H. Spence, *Science of Microscopy*, 1205 (2007).
8. R. Dronyak, *et al.*, *Applied Physics Letters*, **95**, 11908.1 (2009).
9. J. S. Wu and J. C. H. Spence, *Acta Crystallographica Section A*, **61**, 194 (2005).
10. R. Dronyak, *et al.*, *Applied Physics Letters*, **96**, 221907-1 (2010).



Hua University.

Roman Dronyak 為國立清華大學工程與系統科學研究所博士班學生。

Roman Dronyak is currently a Ph.D. student in the Institute of Engineering and System Science at National Tsing



Hua University.

唐欣瑜小姐為國立清華大學工程與系統科學研究所博士班學生。

Hsin-Yu Tang is currently a Ph.D. student in the Institute of Engineering and System Science at National Tsing



Fu-Rong Chen received his Ph.D. in materials science from the State University of New York at Stony-Brook, USA. He is currently a professor in the Department of Engineering and System Science at National Tsing Hua University, and a joint research scientist at National Synchrotron Radiation Research Center.

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及國家同步輻射研究中心合聘研究員。

Fu-Rong Chen received his Ph.D.



Keng-San Liang received his Ph.D. in applied physics from Stanford University, USA. He is currently an affiliated professor in the Department of Electrophysics at National Chao Tung University, and a distinguished scientist at National Synchrotron Radiation Research Center.

梁耕三先生為美國史丹福大學應用物理博士，現任國立交通大學電子物理系合聘教授及國家同步輻射研究中心特聘研究員。

Keng-San Liang received his Ph.D.