

特约专栏

球差校正电子显微镜在新型二维晶体材料研究中的应用

郭俊杰, 许并社

(太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 近年来, 以石墨烯为代表的新型二维晶体材料由于其独特的微观结构和新颖的物理化学性能得到了诸多领域研究者的广泛关注。重点介绍了低加速电压下原子分辨率的原子序数衬度成像(Z 衬度像)在二维晶体材料微观结构表征中的应用。装备有球差校正器的新型电子显微镜在低加速电压下(60 kV)的分辨率可以达到 ~ 0.1 nm, 避免了对B, C, N和O等轻元素原子的Knock-on损伤。通过原子分辨率的电子能量损失谱分析验证了 Z 衬度像在二维晶体观测中的可靠性。利用球差校正电子显微成像技术可在二维晶体中快速准确地判断掺杂原子的种类, 可以研究二维晶体材料中原子尺度的界面和缺陷结构。球差校正电子显微学在新型二维晶体材料研究中的最新进展将对晶体结构学、材料科学、物理学等产生重大影响。

关键词: 扫描透射电子显微镜; 电子能量损失谱; 石墨烯; 二维晶体

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)05-0353-05

Application of Aberration-Corrected Electron Microscope on the Study of Novel Two-Dimensional Crystals

GUO Junjie, XU Bingshe

(Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In recent years, two-dimensional crystals have sparked high scientific interest in various research fields due to their special microstructures and novel physical and chemical properties. Here, we introduce the recent developments in 2D crystals studied by the aberration corrected scanning transmission electron microscope (STEM). The latest STEM equipped with a new aberration corrector has made it possible to reach probe sizes close to 0.1 nm at 60 kV, an operating energy that avoids direct knock-on damage in materials consisting of light atoms such as B, C, N and O. The strong Z dependence of annular dark field (ADF) imaging on 2D crystals, convinced by atomic resolution electron energy loss spectroscopy (EELS) analysis, allows the chemical identification of individual atoms. The ability to explore the atomic resolution interface and defect structure in 2D crystals can make contribution to the crystallography, materials science, and physics.

Key words: scanning transmission electron microscope; electron energy loss spectroscopy; graphene; 2D crystal

1 前言

材料中的各种缺陷结构对材料的宏观物理、化学等性能有着至关重要的影响。随着现代材料科学向结构尺度纳米化的发展, 原子尺度的超微观结构对于材料宏观性能的影响变得越发关键, 因此对于材料在原子尺度上的微观结构和缺陷信息的提取及研究具有重大的意义。

高分辨电子显微镜是人类认识材料超微观结构必不可

少的工具。自从新型球差校正器(Cs-corrector)诞生以来, 电子显微镜的高分辨透射模式(High Resolution TEM)和扫描透射模式(STEM)的空间分辨率都突破了0.1 nm。扫描透射电子显微术(STEM), 即原子序数衬度像(Z 衬度像)在材料超微观结构分析方面具有无可比拟的优势。结合环形探测器(Annular Detector), STEM可以更为准确地提供每个原子的位置和衬度, 成为当代电子显微学发展的新趋势。世界上第一台场发射STEM是在Crewe实验室组建的, 当时在30 kV加速电压下的分辨率达到了0.24 nm, 经过改进Crewe, 在1970年首次观测到了单个重金属原子^[1]。1988年美国橡树岭国家实验室(Oak Ridge National Laboratory)的Pennycook等^[2]在100 kV加速电压下得到了

收稿日期: 2014-06-11

第一作者: 郭俊杰, 男, 1980年生, 博士, Email: guojunjie@tyut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.05.04

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的原子分辨率 Z 衬度像, 利用原子序数的不同解释了图像中原子的衬度区别, 直接得到了晶体内部原子种类的分布信息。近年来, 亚埃分辨率电子显微镜的普及和应用拓展了材料科学家观察超微观世界的的能力, 而且在具有新型原子分辨率的 STEM 电子显微镜上都装备有电子能量损失谱 (EELS) 分析仪, 可以同步实现原子分辨率的 EELS 分析^[3]。解决更小尺度的材料结构问题, 使我们可以更直观地研究材料原子结构, 也将对材料科学、物理学及生命科学领域产生重大影响。

石墨烯是由 sp^2 杂化的 C 原子组成的六边形晶格单原子层新材料, 直至 2004 年曼彻斯特大学物理学家成功地从石墨中分离出石墨烯^[4], 证实了石墨烯材料的存在, 从而推翻了长久以来被公认的二维晶体结构无法在非绝对零度下稳定存在的观点。由于电子可以在石墨烯表面快速迁移, 因此其被期待可用来发展新一代电子元器件。单层六方氮化硼 (BN) 也被认成白色石墨烯, 其结构与石墨烯类似, 结构中的六元环是由 3 个 B 原子和 3 个 N 原子交替排列构成的。尽管与石墨烯结构类似, 但却表现出了绝缘体的性质。由于二维晶体材料独特的物理、化学和光电性能, 目前各种二维晶体的理论和实验研究成为材料、物理、化学等领域的研究热点。而二维晶体是三维晶体的特例, 厚度只有一个或者几个晶胞的厚度。对于此类材料的研究给电子显微镜提出了更高的要求, 那就是如何在避免高能电子束辐照损伤的前提下实现原子尺度分辨率的结构观察。

从电子显微学理论分析, 电子显微镜分辨率的提高通常可以通过提高电镜的加速电压或减小物镜的球差系数来实现。在以石墨烯为代表的新型二维晶体材料研究中, 为了避免高能电子束的辐照损伤, 通过完善球差矫正器来实现电子显微镜在较低加速电压下 (60 ~ 80 kV) 的高空间分辨率成为直接观察二维晶体材料的有效途径。例如为了避免电子束对 C, B, N 等较轻原子的 Knock-on 损伤, 电镜加速电压应该低于 80 kV^[5-6]。目前装备有球差矫正器的新型电子显微镜在 60 kV 加速电压下的分辨率可以达到 0.12 nm, 避免了对 B, C, N 和 O 等轻元素原子的 Knock-on 损伤^[7], 可以对大多数材料进行原子分辨率的非损伤性表征。

在二维晶体材料研究中, 采集轻杂质原子能谱数据时遇到了较大的困难。主要原因是为了得到具有较好信噪比的 EELS 数据需要电子探针在单个原子上停留的时间远远长于环形暗场像 (Annular Dark Field, ADF) 成像时所需的时间, 这对材料结构稳定性提出了更高的要求。当杂质原子在石墨烯或 BN 晶体中结合力较弱的时候, 在 EELS 采集过程中这些杂质原子总是被电子束轰击出样品。

STEM 可以通过不同种类的原子在图像衬度上的差异直接判断出原子的种类, 从而大大减弱了能谱采集过

程中电子束辐照对材料可能造成的损伤。本文重点介绍低加速电压下原子分辨率的 Z 衬度像在二维晶体材料微观结构表征中的应用。

2 球差矫正电子显微镜在新型二维晶体材料研究中的应用

为了进行 STEM 研究, 二维晶体被转移到铜微栅或金微栅上, 在装入电子显微镜前, 需要在真空中 160 °C 烘烤 8 h 清洁样品。STEM 研究使用的是装有冷场发射电子枪的 C_3/C_5 球差矫正扫描透射电子显微镜 (Nion-Ultra STEM100)。整个观察过程中, 电镜加速电压为 60 kV, C 可以保证其它较轻原子不会被电子束辐照损伤。空间分辨率为 ~0.12 nm, 相比于研究重原子和较厚样品时常用的高角环形暗场像 (High-Angle ADF, HAADF), 中角度环形暗场像 (Medium Angle ADF, MAADF) 探测器的探测范围约为 54 ~ 200 mrad, 可以有效提高对较轻原子的探测效率。

高分辨 TEM 模式是用平行的高能电子束照射到能透过电子束的薄样品上, 由透射束和各级衍射束相互干涉而生成相位衬度成像; STEM 模式是使用会聚电子束 (如图 1 所示), 利用系列聚光镜和物镜将电子束在样品表面聚焦成一个半高宽仅有 0.1 nm 的锥形电子束, 电子束聚得越小, STEM 分辨率越高。工作时该聚电子束像探针一样在样品表面进行扫描, 环形探测器收集高角度衍射电子形成暗场像。透射束可以穿过环形探测器, 通过 EELS 能谱仪得到元素成分和原子成键状态信息, 即电子能量损失谱分析。 C_3/C_5 球差矫正器有助于形成亚埃级电子探针, 实现对原子的逐个扫描成像, 从而在 60 kV 加速电压下实现对于石墨烯样品的原子分辨率观察和 EELS 能

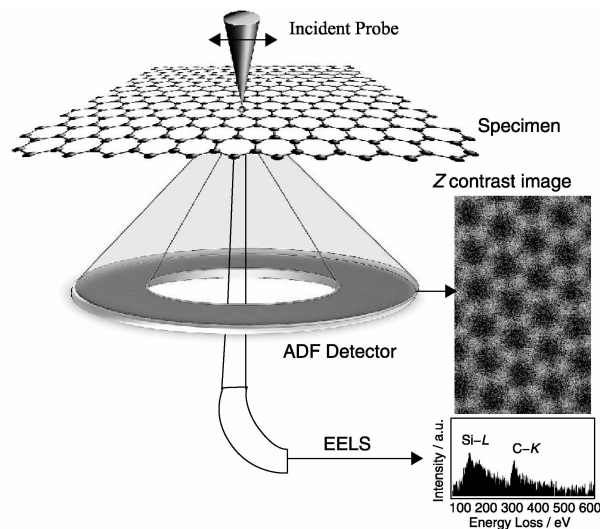


图 1 Z 衬度像成像原理

Fig. 1 Principle of Z -contrast imaging combined with EELS

谱分析。从图1中的ADF图像可以看出石墨烯中的C原子被清晰地分辨出来。

配备的EELS可以实现对二维晶体材料中异质原子进行原子分辨率的元素分析^[7]。图2显示石墨烯晶体结构有一定程度的扭曲,并且石墨烯中存在非六元环缺陷^[8]。研究表明60 kV加速电压下电子束辐照不会给石墨烯材料造成明显的结构破坏^[9],即使是石墨烯边界稳定性较差的C原子也已经被Suenaga等^[10]成功采集到EELS谱,并观察到了不同C原子在能谱中的成键差异。

石墨烯晶体中杂质原子的研究也是近年来石墨烯电子显微学研究的一个热点。大量的关于石墨烯材料的电子显微学研究表明,Si原子是石墨烯结构中最常见的杂

质原子,据推测应该是在石墨烯制备过程中由于接触玻璃器皿所引入的。如图2所示,可以结合原子分辨率的MAADF图像和EELS数据确定石墨烯结构中异质原子的种类。但是这一结果是基于材料在电子束辐照下具有较高结构稳定性的前提下,数据采集时间达到100 s以上才能实现。研究表明Si原子作为取代原子在石墨烯晶体中有两种成键形式:当Si原子与相邻4个C原子成键时形成了平面内的 sp^2d 杂化;而当其与周围的3个C原子成键时则倾向于 sp^3 杂化,并且其电子结构在EELS能谱中显示出了较明显的差异^[11]。当杂质原子在石墨烯晶格中稳定性较差时,在电子束辐照下无法保持足够的结构稳定度,常常无法采集到如图2所示的完整数据。

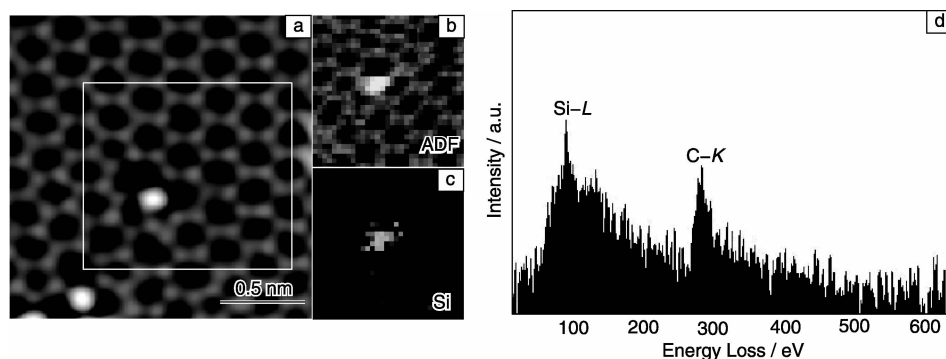


图2 含有缺陷原子的单层石墨烯区域 STEM-EELS 像: 含有较重原子缺陷的石墨烯六角 C 网络结构原子分辨率 ADF 像(a), 采集 EELS 数据时同时收集到的 ADF 图像(b), Si 原子的 EELS 分布图(c)和图 2a 中方框标识区域的 EELS 结果显示有 Si 的 L 峰和 C 的 K 峰(d)

Fig. 2 STEM-EELS analysis of graphene with impurity atoms; (a) atomic resolution ADF image with probe tail contributions (removed) showing heavier atom impurities trapped in the hexagonal carbon network, (b) simultaneously collected ADF image when acquiring EELS data, (c) EELS map of Si atom and (d) the EELS spectrum from the block area marked in figure 2a showing the silicon L-edge and carbon K-edge

Krivanek 等^[7]通过比较 ADF 图像中原子的强度可以快速准确地得到二维晶体材料的元素信息,为二维晶体的非损伤性检测开辟了新的途径。在石墨烯和 BN 材料中最邻近原子的间距约为 ~ 0.14 nm, MAADF 图像中可以清晰地分辨出单个原子的位置,但是这类材料六元环的中心点图像强度并非为 0,在样品边缘处的图像强度更是蔓延出较大的偏差。这些现象都是由于透镜球差引起的电子探针尾部非高斯畸变造成的。这些畸变给 MAADF 图像引入了一定程度的背底噪音,从而降低了图像的清晰度,并使得 MAADF 图像中的原子强度受到周围相邻原子数量和种类的影响。为了更准确地解析 MAADF 图像,通常需要通过去卷积运算把 ADF 图像中电子探针尾部的畸变影响去除掉,从而使二维晶体中原子位之外的真空区域亮度接近于 0(如图3)。经过处理的 ADF 图像中的轻元素的原子强度信号 I 与原子序数 Z 符合 $I \approx Z^{1.64}$ 。

利用 EELS 对氧化石墨烯材料进行研究时,在 EELS 采集过程中,O 的 K 峰信号强度呈现逐渐降低的趋势,分析认为是由于 C-O 键的键能较低,电子束可以轻易地将

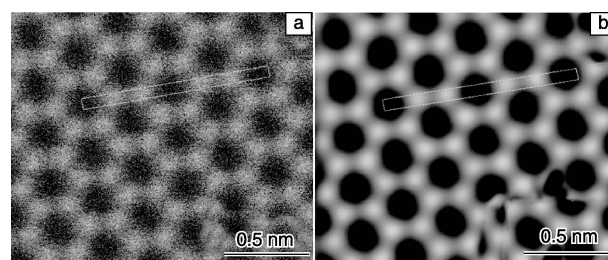


图3 去除电子探针尾部影响前(a)和后(b)的原子分辨率 MAADF 像
Fig. 3 Atomic resolution MAADF images before (a) and after (b) removing probe tail contributions

O 原子轰击出石墨烯晶体结构外。因此石墨烯材料中 O 原子的确认就成为此类材料研究中的一个难点。因此,利用环形暗场像的衬度来确认原子种类的方法就显得更为有效。图4描述了利用 MAADF 的 Z 衬度像比较原子强度的方式确定 O 原子的方法。图4是氧化石墨烯的原子分辨率 MAADF 图像(电子探针尾部影响已去除)。从原子像的强度来看,石墨烯晶格中有两种亮度明显不同的原子。利用图2中描述的 EELS 能谱分析方法可以确定

最亮的原子是 Si 原子, 通过比较发现 Si 原子的亮度是图像中 C 原子亮度的 3.89 倍, 与图像强度和原子序数的对应关系 $I \approx Z^{1.64}$ 所得结果“4 倍”非常接近, 证明了此方法的可靠性。而另外一种杂质原子的亮度是 C 的 1.68 倍, 根据 $I \approx Z^{1.64}$ 计算得出, 在这一数值对应的有 N, O, F 元素 3 种可能。其中 N 原子强度应该是 C 原子的 1.29 倍, O 原子强度是 C 原子的 1.6 倍, 而 F 原子强度是 C 原子的 1.94 倍, 因此最终确定了此原子是 O 原子。这一方法对于未来开展氧化石墨烯中 O 的结构表征和动力学行为的研究具有重大意义。图 5 给出了单层石墨烯的电子能量损失谱(a)和不同原子强度的比较(b)。

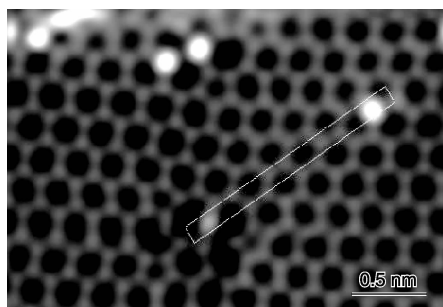


图 4 含有 Si 和 O 替代原子的单层石墨烯 MAADF 像

Fig. 4 MAADF image of monolayer graphene containing Si and O substitutional atoms

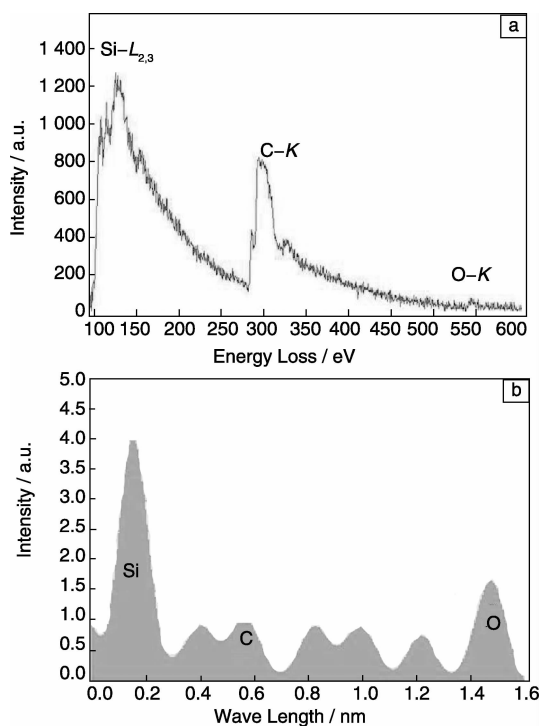


图 5 单层石墨烯材料的电子能量损失谱(a)和图 4 方框区不同原子强度比较(b)

Fig. 5 EELS spectrum obtained from the monolayer graphene(a) and atomic intensity comparison of different atoms of block zone in figure 4(b)

在 BN 二维晶体的研究中, Z 衬度像分析也起到了至关重要的作用。在去除了电子探针尾部影响之后, 图 6 所示为真实的 BN 原子强度, 可以清楚地看到整个区域内单层 BN 晶体中 N 位和 B 位原子的强度有明显的差异, 每个六元环都是由 3 个较亮原子和 3 个较暗原子构成, 仅从原子亮度的比较即可以分辨出 N 原子和 B 原子。

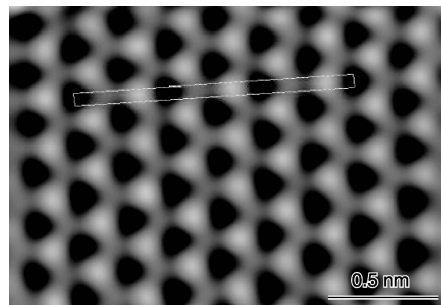


图 6 单层 BN 的 MAADF 像

Fig. 6 MAADF image of monolayer BN

图 7a 中 EELS 谱显示此区域中的 BN 晶体中没有其他杂质原子的存在。图 7b 是图 6 方框所示的原子列的强度谱图, 较高的峰对应的是 N 原子, 较低的峰对应的 B 原子。当空位缺陷或替代缺陷形成时, 反映在 MAADF 图像中强度会有明显的变化^[12]。

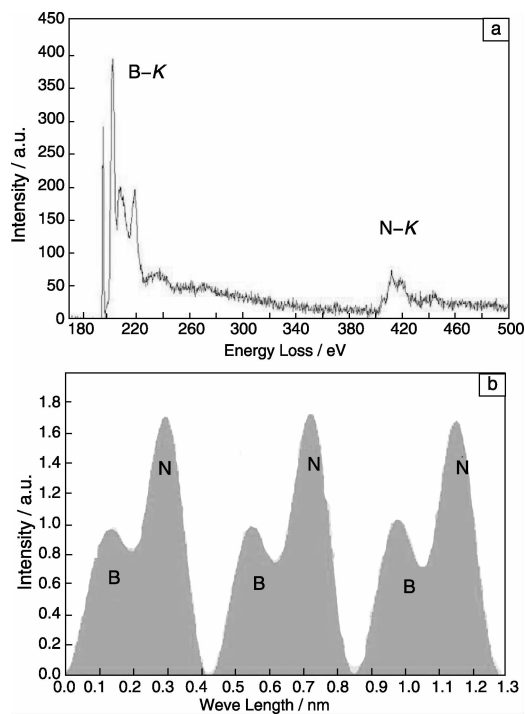


图 7 单层 BN 材料的电子能量损失谱(a)和图 6 方框区不同原子强度比较(b)

Fig. 7 EELS spectrum obtained from the monolayer BN (a) and atomic intensity comparison of different atoms of block zone in figure 6 (b)

具有类似二维结构的半导体材料电子显微学研究也成为了近期的研究热点, MoS₂、MoSe 等半导体二维晶体材料及其与石墨烯的各种复合材料的制备与性能研究也取得了重大进展^[13]。STEM 对这类材料结构中的点缺陷及界面结构研究具有得天独厚的优势^[14-15]。利用球差校正电子显微成像技术在二维晶体中快速准确地判断掺杂原子的种类, 研究二维晶体材料中原子尺度的界面和缺陷结构, 对晶体结构学、材料科学、物理学等领域将产生重大影响。

3 结 语

石墨烯、氮化硼等二维晶体的发现和制备是现代材料科学发展的重要里程碑, 其性能研究和实用化探索已经取得了突破性进展。低加速电压扫描透射电子显微技术的研究近年来也取得了巨大突破, 可以对二维晶体进行非损伤性原子分辨率的表征。原子级别的结构信息可以帮助科研人员进一步认识二维晶体, 对于其研究的深入开展具有重要意义。

参考文献 References

- [1] Crewe A V, Wall J, Langmore J. Visibility of Single Atoms[J]. *Science*, 1970, 168(3 937): 1 338 - 1 340.
- [2] Pennycook S J, Boatner L A. Chemically Sensitive Structure-Imaging with a Scanning Transmission Electron Microscope[J]. *Nature*, 1988, 336(6 199): 565 - 567.
- [3] Muller D A, Kourkoutis L F, Murfitt M, *et al.* Atomic-Scale Chemical Imaging of Composition and Bonding by Aberration-Corrected Microscopy[J]. *Science*, 2008, 319(5 866): 1 073 - 1 076.
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. *Science*, 2004, 306(5 696): 666 - 669.
- [5] Zobelli A, Gloter A, Ewels CP, *et al.* Electron Knock-on Cross Section of Carbon and Boron Nitride Nanotubes[J]. *Physical Review B*, 2007, 75(24): 245 402.
- [6] Alem N, Ermi R, Kisielowski C, *et al.* Atomically Thin Hexagonal Boron Nitride Probed by Ultrahigh-Resolution Transmission Electron Microscopy[J]. *Physical Review B*, 2009, 80(15): 155 425.
- [7] Krivanek O L, Chisholm M F, Nicolosi V, *et al.* Atom-by-Atom Structural and Chemical Analysis by Annular Dark-field Electron Microscopy[J]. *Nature*, 2010, 464: 571 - 574.
- [8] Hashimoto A, Suenaga K, Gloter A, *et al.* Direct Evidence for Atomic Defects in Graphene Layers[J]. *Nature*, 2004, 430(7 002): 870 - 873.
- [9] Guo J, Morris J R, Ihm Y, *et al.* Topological Defects: Origin of Nanopores and Enhanced Adsorption Performance in Nanoporous Carbon[J]. *Small*, 2012, 8(21): 3 283 - 3 288.
- [10] Suenaga K, Koshino M. Atom-by-Atom Spectroscopy at Graphene Edge[J]. *Nature*, 2010, 468(7 327): 1 088 - 1 090.
- [11] Ramasse Q M, Seabourne C R, Kepaptsoglou D M, *et al.* Probing the Bonding and Electronic Structure of Single Atom Dopants in Graphene with Electron Energy Loss Spectroscopy[J]. *Nano Letters*, 2012, 13(10): 4 989 - 4 995.
- [12] Liu P, Guo J, Liu L, *et al.* Direct Observation of Defects in Hexagonal Boron Nitride Monolayer [J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2014, 20(S3): 1 738 - 1 740.
- [13] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W, *et al.* Synthesis of Large-Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(17): 2 320 - 2 325.
- [14] Zhou W, Zou X, Najmaei S, *et al.* Intrinsic Structural Defects in Monolayer Molybdenum Disulfide [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2 615 - 2 622.
- [15] Najmaei S, Liu Z, Zhou W, *et al.* Vapour Phase Growth and Grain Boundary Structure of Molybdenum Disulphide Atomic Layers[J]. *Nat Mater*, 2013, 12(8): 754 - 759.

(编辑 王 方 易毅刚)