

特约专栏

# 原子分辨率能谱技术在先进功能材料研究中的应用

郑贇喆<sup>1</sup>, 黄 荣<sup>1,2</sup>

(1. 华东师范大学 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241)

(2. 山西大学 极端光学协同创新中心, 山西 太原 030006)

**摘 要:** 从原子尺度揭示材料的微观结构及其对应的化学成分是深刻理解材料构效关系和进行材料宏观物性调控的前提和基础。基于球差校正扫描透射电子显微镜(Cs-STEM)能谱(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)技术的原子尺度化学成像是目前研究固态晶体材料微结构及成分的一种强有力的工具。首先概述了原子分辨率 EDS 技术的基本原理和前沿技术进展, 然后以原子分辨率 EDS 在揭示 LaAlO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> 铁电固溶体薄膜中原子尺度的成分梯度、SmNiO<sub>3</sub> 薄膜中三维 Ruddlesden-Popper 层错网络、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 相变存储材料在热退火过程中的元素迁移、氧化物晶界处溶质的有序偏析和 Cu-Zn-Sn-S 热电陶瓷中独特的纳米畴结构为例, 展示了该技术在先进功能材料研究中的应用场景和分析方法。最后, 基于原子分辨率 EDS 技术的现状对其发展方向进行了展望。

**关键词:** 透射电子显微镜; 能谱; 原子分辨率; 功能材料

**中图分类号:** TN16; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)03-0205-09

**引用格式:** 郑贇喆, 黄荣. 原子分辨率能谱技术在先进功能材料研究中的应用[J]. 中国材料进展, 2023, 42(3): 205-213.

ZHENG Y Z, HUANG R. Application of Atomic Resolution Energy Dispersive X-ray Spectroscopy in Advanced Functional Materials[J]. Materials China, 2023, 42(3): 205-213.

## Application of Atomic Resolution Energy Dispersive X-ray Spectroscopy in Advanced Functional Materials

ZHENG Yunzhe<sup>1</sup>, HUANG Rong<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Polar Materials and Devices (MOE), East China Normal University, Shanghai 200241, China)

(2. Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** Revealing the structure and chemical composition of materials at atomic scale is the basis and prerequisite for understanding the structure-property relationship of materials and tailoring their physical properties. Atomic scale chemical imaging based on energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) in Cs-corrected scanning transmission electron microscope has been the most powerful tool for studying the microstructure of solid crystal materials. In this paper, we first introduce the basic principle and frontier progress of atomic resolution EDS. Then, we take the application scenarios of atomic resolution EDS in revealing the atomic scale composition gradient in LaAlO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> ferroelectric solid solution thin films, three-dimensional Ruddlesden-Popper fault networks in SmNiO<sub>3</sub> thin films, the atomic migration in the phase change storage material Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, the ordered segregation of solutes at oxide grain boundaries and the unique nanodomain structure in Cu-Zn-Sn-S thermoelectric ceramics as examples to demonstrate the analysis methods. Finally, the future development of the atomic resolution EDS is prospected.

**Key words:** transmission electron microscope; EDS; atomic resolution; functional materials

收稿日期: 2021-09-16 修回日期: 2023-01-09

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFA0303403); 国家自然科学基金资助项目(61974042)

第一作者: 郑贇喆, 男, 1996 年生, 博士研究生

通讯作者: 黄 荣, 男, 1975 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: rhuang@ee.ecnu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202109013

## 1 前 言

在金属或陶瓷等先进功能材料的研究中, 晶体的表面、界面、位错、原子空位等往往具有独特的原子结构

和成分分布,从根本上影响着材料的宏观物理和化学性质。从原子尺度直接阐明材料的原子排布、元素分布及它们随制备工艺的演化,进一步揭示材料新颖物性产生的微观物理机制,将给新型功能材料的物性调控和实际应用带来巨大的“蝴蝶效应”。

进入 21 世纪以来,得益于球差(spherical aberration, Cs)校正技术的发展,球差校正扫描透射电子显微镜(Cs-STEM)的空间分辨率已经达到了亚埃尺度,其中高角环状暗场像(high angle annular dark field, HAADF)图像衬度约正比于原子序数的平方( $\sim Z^2$ ),直观易解释;而环形明场像(annular bright field, ABF)图像衬度近似正比于原子序数的  $1/3$  次方( $\sim Z^{1/3}$ ),可以同时为重元素和轻元素进行成像。然而,从 STEM 图像中很难直接获得非常可靠的化学成分信息。随着能谱技术(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)的发展,超精细(埃尺度)的电子束探针在扫描样品成像的同时又可以得到原子分辨率的 EDS 元素面分布图。2010 年, D'alfonso 等首次实现了  $\text{SrTiO}_3$  (STO)原子尺度的原子分辨 EDS 面分布图的获取<sup>[1]</sup>,紧接着 Chu 等验证了这一结果<sup>[2]</sup>。原子分辨率 EDS 技术的最大优势在于将原子结构和化学组分直观地联系起来,可以更加方便地用于解析晶体中的缺陷和界面结构<sup>[3]</sup>。

本文将简要介绍原子分辨率 EDS 技术的基本原理和最新进展,并通过它在解析  $\text{LaAlO}_3\text{-SrTiO}_3$  (LAO-STO)铁电固溶体薄膜中原子尺度的成分梯度、 $\text{SmNiO}_3$  薄膜中高密度三维 Ruddlesden-Popper (RP)层错网络、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST)相变存储材料合金在热退火过程中元素的迁移、氧化物晶界处溶质的有序偏析以及 Cu-Zn-Sn-S 热电陶瓷

独特的马赛克纳米畴结构等方面的具体应用,展示该技术在先进功能材料微结构研究中发挥的重要作用。

## 2 原子分辨率 EDS 技术

### 2.1 原子分辨率 EDS 技术的基本原理

STEM 在成像的同时,由于高能入射电子束与材料发生相互作用而产生诸多二次信号,如图 1 所示,特征 X 射线是其中最重要的一类二次信号。X 射线产生的机理是高能电子束穿过外层导带/价带,入射到内壳层(K, L, M...),将束缚在内壳层的电子从原子核势场中电离出去,在内壳层留下一个空穴,外层的电子会向低能级跃迁填入空穴,并伴随向外辐射 X 射线光子。X 射线光子的能量与两个能级之间的能量差有关,是元素所独有的,因此可以作为元素识别的“指纹”<sup>[4]</sup>。半导体探测器受到 X 射线照射时,价带中的电子跃迁至导带形成电子-空穴对,电子或空穴的数目与 X 射线光子的能量成正比,探测器产生对应不同能量 X 射线的电荷脉冲,随后脉冲信号被转换为电压信号,并通过场效应晶体管进行放大和分离,最终由计算机将这些信号存储到不同的能量通道上<sup>[5]</sup>。

原子分辨率 EDS 技术对电镜的分辨率、稳定性、EDS 探头的采集效率都有着更高的要求。作者所在的华东师范大学电镜中心配备 JEM-ARM300F 双球差校正透射电子显微镜,其分辨率可以达到 63 pm,同时搭载了 JED-2300T 双探头 EDS 探测器,接收面积达到  $158 \times 2 \text{ mm}^2$ ,可实现对  $\text{Li}^{3+} \sim \text{U}^{92}$  元素的探测,具有强大的谱学功能,如图 2 所示。

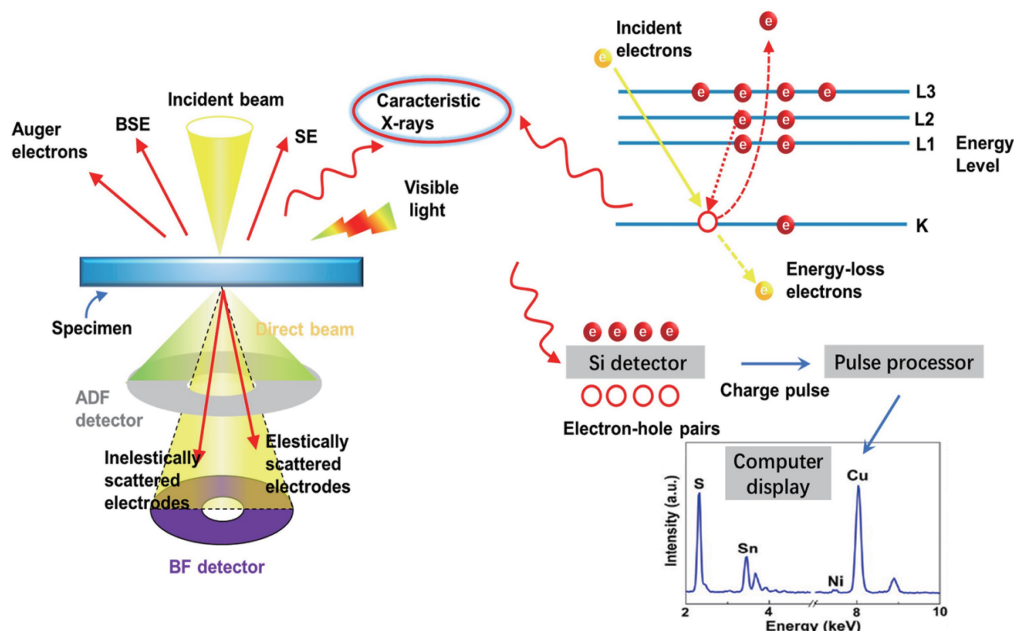


图 1 原子分辨率能谱(EDS)技术的基本原理示意图

Fig. 1 Schematic of basic principles of atomic-resolution energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) technology

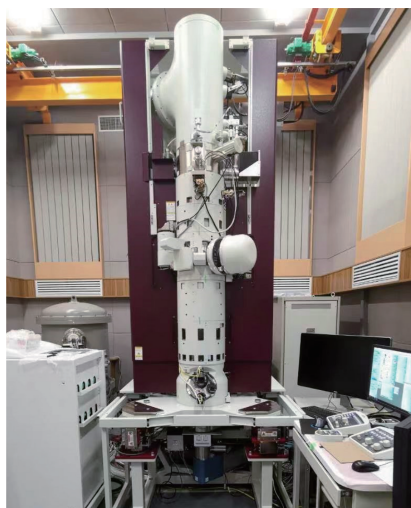


图2 球差校正透射电子显微镜(JEM-ARM300F)

Fig. 2 Cs-corrected transmission electron microscope(JEM-ARM300F)

## 2.2 原子分辨率 EDS 技术的进展

近年来,随着原子分辨率 EDS 技术在分析材料微观化学组成方面的普及和广泛应用,EDS 技术也取得了较大的进展,尤其在以下几个方面,如图3所示。



图3 能谱技术的进展

Fig. 3 Advances in EDS technology

(1)时间分辨: 由于X射线以球面波的形式辐射出去,只有很小的立体角内的X射线信号可以进入EDS探测器,高质量的EDS数据往往需要采集较长的时间,因此很难用于电子束敏感材料以及原位STEM-EDS的研究。目前,“超级EDS探测器”通过增大单个探测器的信号接收面积,并增加探测器的个数来提高X射线的采集效率。此外,采用无窗的结构,可以避免探测器窗口材料的吸收,进一步提高了探测器的灵敏度。在软件方面,Lu等利用X射线的局域效应对仅采集几秒钟的信号进行晶格矢量平移得到了原子分辨率的平均EDS元素面分布图<sup>[6,7]</sup>。另外还可以采用主成分分析(principal component analysis, PCA)、独立成分分析(independent component

analysis, ICA)和非负矩阵分解(nonnegative matrix factorization, NMF)等算法对短时间采集的低信噪比EDS数据进行有效的滤波<sup>[8-10]</sup>,改善EDS元素面分布图的质量。这些方法大大提升了EDS的时间分辨率。

(2)空间分辨: EDS元素面分布图的空间分辨率由于受到电子束在样品中的扩展和通道效应的影响,仍被限制在0.20 nm左右,低于STEM图像亚埃尺度的分辨率,阻碍了它用于分析原子排列间距较小的晶面的元素分布。理论和实验均表明制备厚度更薄的TEM样品对提高EDS的空间分辨率至关重要<sup>[11]</sup>。此外,在数据采集过程中,X射线相对于原子柱的局域程度包括电子束相对于原子柱的稳定性和漂移校正的精度,也会影响EDS的空间分辨率。

(3)能量分辨: 与其他X射线技术相比,EDS的能量分辨率较低,约为127 eV(Mn K<sub>α</sub>)。这是由于X射线信号被探测器转换为电信号的过程中产生的洛伦兹函数展宽。较低的能量分辨率引起的峰重叠问题限制了该技术对某些特定元素的准确分析,通过软件对重峰进行拟合和剥离可以部分解决该问题。另外,Nicolas等利用Richardson-Lucy算法去除或减小了函数展宽带来的影响,初步提高了EDS的能量分辨率,系统峰的半高宽可以达到7~8 eV<sup>[12]</sup>。

(4)定量分析: 目前大多数原子分辨率EDS技术的应用仅限于定性描述元素是否存在于特定位点,很难进行准确的定量分析。电子束与样品相互作用产生的弹性散射和热散射干扰了定量分析的结果。为了克服这一限制,已经开发了许多技术<sup>[13,14]</sup>,这些方法通常根据倾斜样品后(非正带轴,减弱弹性散射)的EDS数据或根据模拟电子束在结构已知样品中的分布,解卷积去除热散射和弹性散射信号的干扰,从而提高EDS定量分析的准确性。

(5)三维重构: 图像三维重构技术的快速进展使得获得高空间分辨率的三维EDS元素面分布图成为可能。目前,定性的EDS三维重构技术已被应用在混合金属纳米颗粒<sup>[15,16]</sup>和镍基高温合金<sup>[17]</sup>的成分解析中。然而,探测器阴影效应<sup>[18,19]</sup>和X射线吸收<sup>[20,21]</sup>成为定量EDS三维重构的两个关键问题。理论算法、EDS探测器和电子显微技术的进一步发展,将为实现原子分辨率的三维成分分析铺平道路。

## 3 原子分辨率 EDS 技术应用实例

### 3.1 LAO-STO 铁电固溶体薄膜中的原子尺度成分梯度

材料的性质是由其均质成分和非均质成分的性质共同决定的,因此不均匀性可以被看作是材料设计中隐藏



的一项自由度<sup>[22]</sup>。通过对材料的成分进行几何组合,有望获得诸多均质材料中所不存在的新颖物理特性。

设计并利用脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)技术在NdGaO<sub>3</sub>衬底上生长9个单层具有成分梯度的LAO-STO固溶体薄膜, $x$ STO-(1- $x$ )LAO的成分比例通过照射到LAO和STO靶材上的激光脉冲数量以及沉积

速率进行精确控制。实验发现,LAO-STO固溶体薄膜产生了铁电性(STO在室温下是一种顺电相,LAO则普遍认为是一种介电材料),并且通过改变成分梯度的方向(图4a)实现了对薄膜铁电极化方向的调控。实验和相场模拟均表明,LAO-STO固溶体薄膜铁电性来源于成分梯度引起应力梯度产生的挠曲电效应<sup>[23]</sup>。

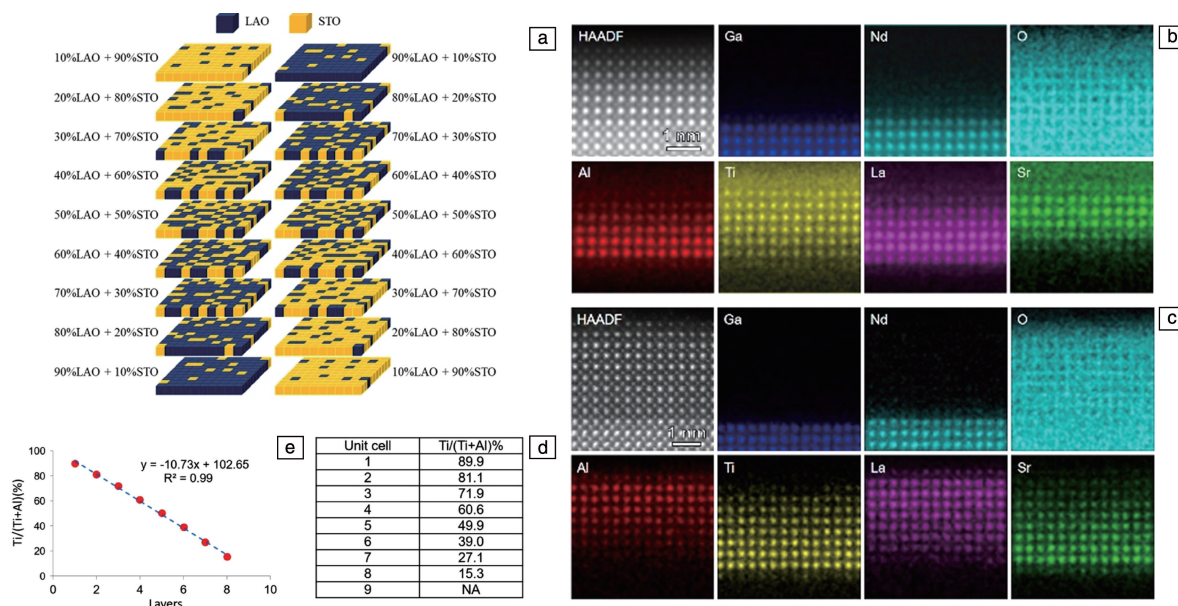


图4 成分梯度固溶LAO-STO薄膜示意图(a); 90%和10%STO终止的成分梯度向上(b)和成分梯度向下(c)的固溶体薄膜的STEM-HAADF图像以及Al, Ti, La, Sr, Ga, Nd和O的原子分辨率EDS元素面分布图; 成分梯度向下的薄膜中各原子层Ti的含量(d)及它随原子层的变化(e)<sup>[23]</sup>

Fig. 4 Schematic of LAO-STO films with atomic scale composition gradients (a); STEM-HAADF images and atomic resolution EDS maps of Al, Ti, La, Sr, Ga, Nd, and O edges for the upgraded (b) and the downgraded (c) compositional gradient systems with end compositions of 90% and 10% STO, respectively; Ti content in each atomic layer of the film (d) and its change with atomic layer (e)<sup>[23]</sup>

利用原子分辨率的EDS技术对仅有几个原子层厚度的LAO-STO固溶体薄膜的元素梯度进行了精确的表征<sup>[23]</sup>。图4b和4c分别为90%和10%STO终止的成分梯度向上和成分梯度向下薄膜样品的STEM-HAADF图像和对应的Al(K<sub>α</sub>)、Ti(K<sub>α</sub>)、La(L<sub>α</sub>)、Sr(K<sub>α</sub>)、Ga(K<sub>α</sub>)、Nd(L<sub>α</sub>)、O(K<sub>α</sub>)的原子分辨率EDS元素面分布图。由图中可以清晰地看到,在成分梯度向上的体系中,Ti和Sr的信号强度从下向上逐层增加,而Al和La的强度则逐层下降,且第一层La中出现了Nd的信号,表明Nd和La层之间发生了轻微的互扩散,这可能是由于Nd和La的价态及离子半径较为接近;相反,在成分梯度向下的体系中,Ti和Sr的信号强度从下向上逐层减小,而Al和La的强度则逐层增加,且第一层Nd和Sr之间没有明显的扩散。接着,对成分梯度向下的EDS元素面分布进行了逐层的元素定量分析(图4d),各原子层中Ti的原子百分比与层数具有完美的线性关系(图4e),表明薄膜具

有均匀的成分梯度且与设计的成分比例较为吻合。此外,由STEM-HAADF图像和EDS元素面分布图可知,LAO-STO固溶体始终保持着钙钛矿结构并且无晶格扭转,Sr和La仍处于A位,Ti和Al仍处于B位。原子分辨率EDS技术明确揭示了LAO-STO固溶体中成分梯度的存在,为阐明其铁电性起源奠定了基础。

### 3.2 SmNiO<sub>3</sub>薄膜中高密度的三维RP层错网络

稀土镍酸盐(RNiO<sub>3</sub>,其中R为三价稀土元素,即La,Pr,Nd,Sm和Lu)因具有丰富的结构和物理特性以及在器件方面的潜在应用受到广泛的关注。镍酸盐最重要的特性就是金属-绝缘体转变(metal insulator transition, MIT)<sup>[24-26]</sup>,其中,SmNiO<sub>3</sub>是第一个被发现在室温以上具有MIT特性的化合物(其块体材料的MIT温度为130℃)<sup>[27]</sup>,同时SmNiO<sub>3</sub>的MIT具有电场可调的特性,这为多功能光电器件的研究带来了更多的可能性<sup>[28]</sup>。

利用脉冲激光沉积技术在LAO衬底上外延生长了一



种富 Sm 的  $\text{SmNiO}_3$  薄膜<sup>[29]</sup>，通过 STEM 结构表征发现薄膜内部存在两类明显不同的区域，其中一个区域中钙钛矿结构的 A 位和 B 位原子的 HAADF 图像衬度区分明显，另一个区域中 A 位和 B 位原子的图像衬度十分接近(图 5a)。两种区域界面处 Sm 和 Ni 的原子分辨率 EDS 元素面分布图(图 5b 和 5c)进一步显示界面右侧区域的 Sm 和 Ni 接近  $\text{SmNiO}_3$  单晶排布；界面左侧的 Sm 和 Ni 相对于右侧沿着垂直和水平方向均有半个单胞的位移，因此形成的界面是典型的 RP 层错。通过提取 Sm 和 Ni 的线积分强度

曲线(图 5d)发现，在两区域中 Sm 的位置出现了少量的 Ni 的信号，Ni 的位置也出现了微弱的 Sm 信号，元素似乎发生了某种混排。电子能量损失谱(electron energy loss spectrum, EELS)验证了界面两侧是同一种物质，并非是阳离子混合形成的一种新的相结构，而是在厚度方向上同样存在许多垂直于电子束的 RP 层错。 $\text{SmNiO}_3$  薄膜内高密度的三维 RP 层错网络可以破坏正常的电子-声子耦合，并引入额外的面内应力，从而影响  $\text{SmNiO}_3$  薄膜的 MIT 等电磁特性<sup>[30, 31]</sup>。

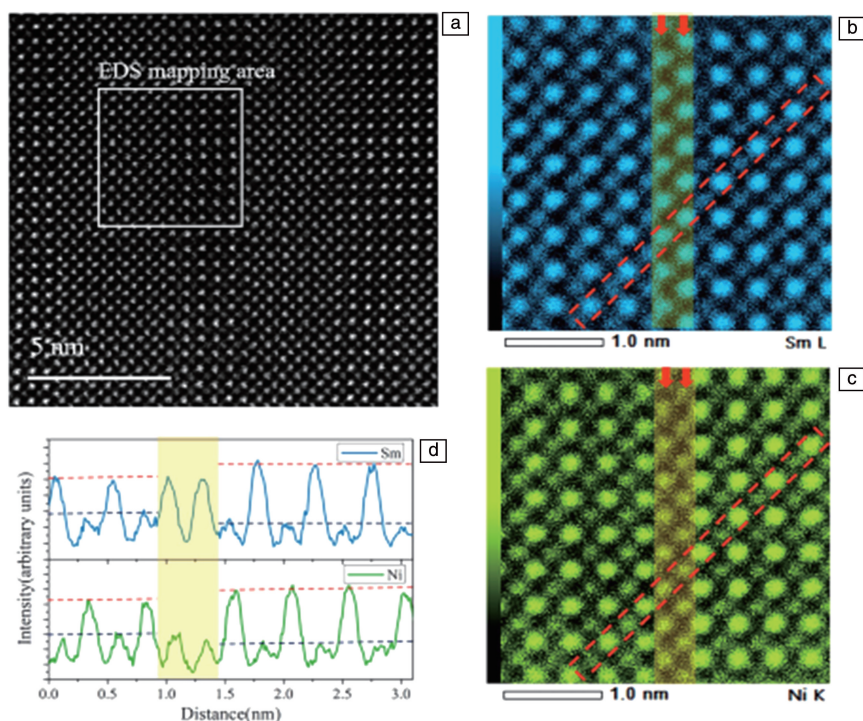


图5  $\text{SmNiO}_3$  薄膜界面区域的 STEM-HAADF 图像(a)，Sm(b)和 Ni(c)的原子分辨率 EDS 元素面分布图，Sm 和 Ni 的 EDS 线积分强度曲线(d)<sup>[29]</sup>

Fig. 5 STEM-HAADF image of the interface region in the  $\text{SmNiO}_3$ (a), atomic resolution EDS maps of Sm(b) and Ni(c), the line profiles of Sm and Ni EDS maps(d)<sup>[29]</sup>

### 3.3 GST 相变存储材料在热退火过程中元素的有序迁移

$\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  伪二元体系相变材料，尤其是  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST)一直被广泛应用于新型相变存储器中，具有良好的电学循环性能、超快的读写速度以及良好的尺寸微缩特性。其存储信息的原理是利用非晶态时的高阻态和高温面心立方相时的低阻态来实现“0”和“1”的存储<sup>[32, 33]</sup>。当温度继续升高后，面心立方相会转变为稳定的六方相，六方相的出现会对器件性能产生不利的影响。因此，解析 GST 从面心立方相到六方相的转变机制，对研究如何抑制六方相的形成具有十分重要的意义。

当 GST 经过 150 °C 退火后，原子分辨率 EDS 元素面分布图(图 6a)显示 Ge 和 Sb 共同占据在具有大量空位的

阳离子亚晶格中，每个阳离子层的线积分强度曲线几乎相同；Te 占据了阴离子亚晶格。这表明在面心立方相中 Ge, Sb, Te 这 3 种元素均匀随机分布。当经过 290 °C 退火后，部分区域(图 6b)中 Sb 已经开始迁移，仍占据阳离子的位置但不再保持均匀无序的分布，第 1 和第 6 层 Sb 原子的线积分强度明显低于其他层。相反 Ge 仍然均匀随机分布在每一个阳离子点位上。另外部分区域(图 6c)中第 2 和第 5 层 Sb 的线积分强度比第 1 和第 6 层高出很多，Sb 发生了更大程度的迁移。同时 Ge 的第 3 和第 4 层线积分强度略微高出第 1、第 2 和第 5 层，这表明 Ge 也发生了迁移，Ge 的迁移发生在 Sb 原子之后。当 GST 经过 290 °C 保温 30 min 后(图 6d)，Ge 和 Sb 仍然占据阳离子点，更多

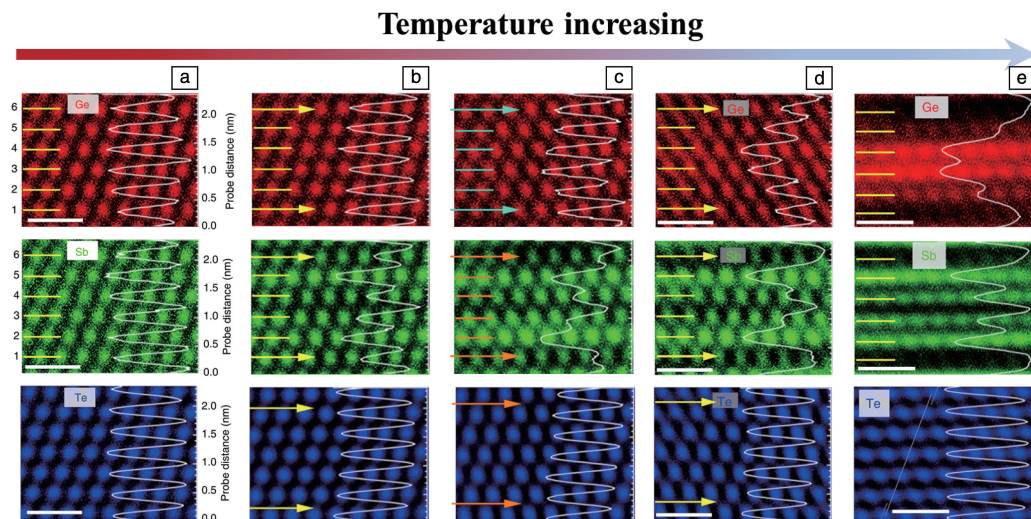


图 6 GST 中 Ge、Sb 和 Te 元素在 150 °C 退火后 (a)、290 °C 退火后 (区域一) (b)、290 °C 退火后 (区域二) (c)、290 °C 保温 30 min 后 (d) 以及继续升温退火后 (e) 的 EDS 元素面分布图, 每个图片的右侧为沿  $[111]$  方向的线积分强度曲线 (标尺: 1 nm)<sup>[34]</sup>

Fig. 6 EDS maps of Ge, Sb and Te elements in GST after annealing at 150 °C (a), at 290 °C (region 1) (b), at 290 °C (region 2) (c), at 290 °C (30 min) (d) and at higher temperature (e), the right inset of each picture is the line profile along  $[111]$  direction (scale bar: 1 nm)<sup>[34]</sup>

的第 1 和第 6 层中的 Ge 和 Sb 向临近原子层中迁移。此外 Ge 和 Sb 遵循不同的迁移规律, Ge 逐渐向第 3 和第 4 层聚集, Sb 逐渐向第 2 和第 5 层聚集。如果继续提高退火温度 (图 6e), 绝大多数 Ge 迁移到第 3 和第 4 阳离子层中, Sb 迁移至第 2 和第 6 阳离子层中, Te 始终均匀占据在阴离子的位置上, 这是典型的六方 GST 的原子结构排布。原子分辨率 EDS 技术有力揭示了 GST 相变材料中面心立方相到六方相的转变是通过阳离子的逐渐迁移来完成的<sup>[34]</sup>。

### 3.4 氧化物晶界处溶质的有序偏析

晶界偏析是材料科学中一类重要问题, 决定了单个

晶界的性质, 从而影响材料的宏观特性。然而, 溶质原子在晶界和晶体内部同时存在, 直接观察其结构和化学性质是极具挑战性的。

钇 (Y) 稳定氧化锆 (YSZ) 是一种固态氧化物电解质, Feng 等利用原子分辨率 EDS 技术在 YSZ 晶界处观察到了 Y 溶质的偏析行为<sup>[35]</sup>。图 7a 为 YSZ 晶界的 HAADF 图像。由于 Zr(40) 和 Y(39) 的原子序数十分接近, 很难仅从图像上对这两种原子进行区分。根据晶体内部区域 Zr 和 Y 的 EDS 元素面分布图 (图 7b), 可以看出 Y 在晶体内部分布均匀。晶界处 Zr 和 Y 的 EDS 元素面分布图 (图 7c) 显示, Zr 和 Y 发生了化学有序的偏析。将界面用  $M_c$  面表

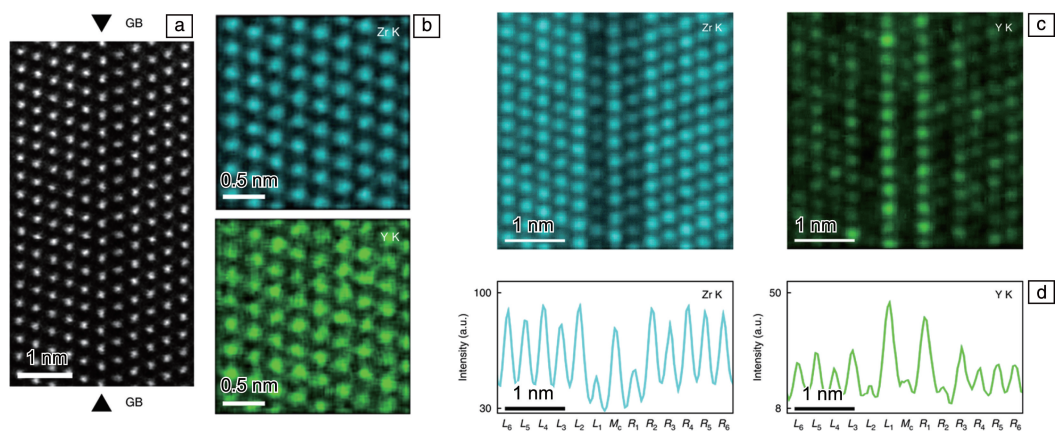


图 7 YSZ 晶界处的 STEM-HAADF 图像 (a), YSZ 晶体内部 (b) 和界面 (c) 处 Zr 和 Y 的 EDS 元素面分布图, Zr 和 Y 的线积分强度曲线 (d)<sup>[35]</sup>

Fig. 7 STEM-HAADF image of YSZ grain boundary (a), EDS maps of Zr and Y in bulk YSZ (b) and interface (c), line profiles of Zr and Y (d)<sup>[35]</sup>



示,  $M_c$  右侧为  $R_n$  面, 左侧为  $L_n$  面, 根据图 7d 所示的 EDS 线积分强度曲线,  $L_1$  和  $R_1$  中的 Y 含量明显增加, Zr 含量减小, 同时  $L_3$ 、 $L_5$  和  $R_3$  中 Y 的含量略微增加,  $M_c$ 、 $L_2$  和  $R_2$  中 Y 的含量明显减少,  $L_4$  和  $R_4$  中 Y 的含量略微减少。另一方面,  $M_c$ 、 $L_2$ 、 $R_2$ 、 $L_4$  中 Zr 的含量增加, 而  $L_1$ 、 $R_1$ 、 $L_3$ 、 $R_3$  和  $L_5$  中 Zr 的强度明显下降。Y 的化学偏析扩展到了 5 到 6 层原子范围,  $M_c$  左侧 Y 的偏析浓度略高于右侧。Y 并非简单地取代晶界周围所有的阳离子, 而是主要偏析到  $L_1$  和  $R_1$ , 以及  $n$  为奇数的  $L_n$  和  $R_n$  原子面。

### 3.5 Cu-Zn-Sn-S 热电陶瓷中的马赛克纳米畴结构

多元硫族化合物半导体 Cu-Zn-Sn-S 体系近年来被应用在热电陶瓷等领域<sup>[36, 37]</sup>。 $Cu_2SnS_3$  和 ZnS 在合金化的过程中, 由于组成的金属元素众多, Cu 和 Zn 很容易出现原子反位, 因此这类材料的微结构十分复杂, 存在多种杂质相、部分有序结构及高浓度的本征缺陷<sup>[38]</sup>。采用真空固相反应法和放电等离子体烧结 (spark plasma sintering, SPS) 法制备  $Cu_2(Zn, Sn)S_3$  热电陶瓷<sup>[39]</sup>, 通过

STEM-HAADF 观察到其主相是一种独特的马赛克纳米畴结构(图 8a), 约 5 nm 宽的网状畴包围着约 10 nm 宽的菱形畴。选区电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 图谱(图 8a 插图)表明, 主衍射斑具有立方对称性, 同时伴随有超晶格衍射斑点(红色箭头标注)。进一步采用原子分辨率 EDS 技术获取马赛克纳米畴的 EDS 元素面分布图(图 8b)。边界相内(区域 1), S 均匀分布; Sn 占据的点位形成菱形格子, 内部白色虚线附近的点位被 Zn 占据; Cu 呈不均匀分布: 在 Sn 富集的点位含量较少, 在富 Zn 点位上的含量少于少 Zn 点位上的含量。在菱形畴内(区域 2), Cu, Zn, Sn 和 S 元素的分布是均匀的, 这意味着 Cu, Zn 和 Sn 原子随机地占据立方结构的阳离子位置。综合两种结构的 EDS 元素面分布图可知, 菱形畴中阳离子的占位是完全无序的, 而边界相是一种 Sn 占位高度有序、Cu 和 Zn 占位弱有序的独特结构。在热电材料中, 这种马赛克晶体畴结构被认为可以增强声子散射, 从而降低热导率, 提高热电优值<sup>[40, 41]</sup>。

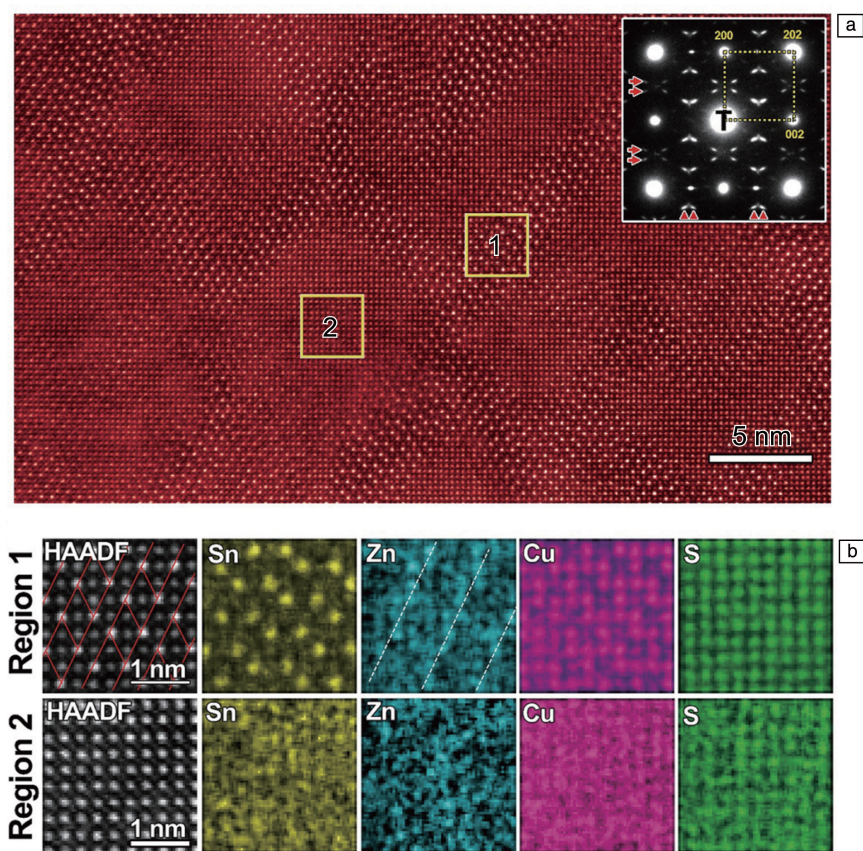


图 8  $Cu_2(Zn, Sn)S_3$  陶瓷内马赛克纳米畴结构 STEM-HAADF 图像(a); 边界和菱形畴内部 Sn, Zn, Cu, S 的 EDS 元素面分布图(b)<sup>[39]</sup>

Fig. 8 STEM-HAADF images of  $Cu_2(Zn, Sn)S_3$  ceramics with Mosaic nanostructures (a); EDS maps of Sn, Zn, Cu, S in the boundary region and rhomboid domains(b)<sup>[39]</sup>



## 4 结 语

本文通过多个应用案例展示了原子分辨率能谱 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 技术在先进功能材料的原子尺度微结构解析中所发挥的重要作用和巨大潜力。然而, 尽管原子分辨率 EDS 技术已经得到大范围应用和广泛的重视, 但其技术本身还远没有达到完美的程度, 未来还需要在以下几个方面继续提高和发展:

(1) 时间分辨率: 尽管通过结合超亮电子枪和大面积 EDS 探测器已经大大缩短了 EDS 分析的时间, 但仍在数十秒到数百秒的量级, 这对样品的抗电子辐照损伤能力和电镜设备的稳定性提出了极高的要求, 而且这样的时间尺度对于绝大多数动态过程来说没有实际意义。因此, 通过硬件和软件的共同进步来不断提升 EDS 分析的时间分辨率仍将是未来 EDS 技术发展的重要方向之一。

(2) 能量分辨率: 目前商用 EDS 的能量分辨率约为 127 eV (Mn  $K_{\alpha}$ ), 带来的峰重叠问题限制了该方法对一些特定元素的准确分析。尽管软件拟合可以部分解决这个问题, 但通过硬件改善来提升 EDS 的能量分辨率至数 eV 甚至亚 eV 仍然是一个很诱人的想法。

(3) 定量分析: EDS 的定量分析由于涉及到原子序数校正、吸收校正和荧光校正等多个因素的影响, 其定量精度长期为人所诟病。目前随着球差校正和大量探头的使用, EDS 计数率有了数量级的飞跃, 这为 EDS 精确成分定量提供了可能。在针对超薄 TEM 样品的 EDS 分析时, 如果能够排除电子束斑扩展和杂散 X 射线的影响, 则有望得到精度更高的原子尺度的 EDS 定量结果。

(4) 与电子能量损失谱 (electron energy loss spectrum, EELS) 联用: 特征 X 射线产生的物理本质决定了其重元素敏感特性, 因此, 当 EDS 的收集时间跟 EELS 的收集时间相匹配的情况下, 开展针对同一区域的 EDS 和 EELS 数据同步采集可以发挥这两种分析技术的优势, 从而获得更加全面的分析数据。

## 参考文献 References

- [1] D'ALFONSO A J, FREITAG B, KLENOV D, *et al.* Physical Review B[J], 2010, 81: 100101.
- [2] CHU M W, LIOU S C, CHANG C P, *et al.* Physical Review Letters[J], 2010, 104: 196101.
- [3] AILLEN L J, D'ALFONSO J A, FREITAG B, *et al.* MRS Bulletin[J], 2012, 37: 47-52.
- [4] 章晓中. 电子显微分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006. ZHANG X Z. Electron Microscopy and Analysis[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006.
- [5] WILLIAMS D B, CARTER C B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science[M]. New York: Springer Science + Business Media, 2009.
- [6] LU P, YUAN R L, IHLEFELD J F, *et al.* Nano Letters[J], 2016, 16(4): 2728-2733.
- [7] LU P, YUAN R L, ZUO J M, *et al.* Microscopy and Microanalysis[J], 2017, 23(1): 145-154.
- [8] ROSSOUW D, BURDET P, de LA PENA F, *et al.* Nano Letters[J], 2015, 15(4): 2716-2720.
- [9] SHIGA M, TATSUMI K, MUTO S, *et al.* Ultramicroscopy[J], 2016, 170: 43-59.
- [10] PERSSOM A R, TORNBERG M, SJOKVIST R, *et al.* Ultramicroscopy[J], 2021, 222: 113193.
- [11] LU P, MOYA J M, YUAN R L, *et al.* Ultramicroscopy[J], 2018, 186: 23-29.
- [12] NICOLAS B, KARIM Z, RAYNALD G. Ultramicroscopy[J], 2020, 209: 112886.
- [13] KOTHLEITNER G, NEISH J, LUGG M R, *et al.* Physical Review Letters[J], 2014, 112: 085501.
- [14] LUGG N R, NEISH M J, FINDLAY S D, *et al.* Microscopy and Microanalysis[J], 2014, 20(4): 1078-1089.
- [15] GORIS B, POLAVARAPU L, BALS S, *et al.* Nano Letters[J], 2014, 14(6): 3220-3226.
- [16] SLATER T J A, MACEDO A, SCHROEDER S L M, *et al.* Nano Letters[J], 2014, 14(4): 1921-1926.
- [17] ROSSOUW D, KRAKOW R, SAGHI Z, *et al.* Acta Materialia[J], 2016, 107: 229-238.
- [18] SLATER T J A, JANSSEN A, CAMARGO P H C, *et al.* Ultramicroscopy[J], 2016, 162: 61-73.
- [19] YEOH C S, ROSSOUW D, SAGHI Z, *et al.* Microscopy and Microanalysis[J], 2015, 21(7): 759-764.
- [20] BURDET P, SAGHI Z, FILIPPIN A N, *et al.* Ultramicroscopy[J], 2016, 160: 118-129.
- [21] SLATER T, CHEN Y, AUTON G, *et al.* Microscopy and Microanalysis[J], 2016, 22(2): 440-447.
- [22] SEIDEL J, MARTIN L W, HE Q, *et al.* Nature Materials[J], 2009, 8(3): 229-234.
- [23] WU P C, HUANG R, HSIEH Y H, *et al.* NPG Asia Materials[J], 2019, 11(1): 17.
- [24] NOVOJLOV M A, GORBENKO O Y, GRABOY I E, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2000, 76(15): 2041-2043.
- [25] CATALAN G, BOWMAN R M, GREGG J M, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2000, 87(1): 606-608.
- [26] TIWARI A, JIN C, NARAYAN J, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2002, 80(21): 4039-4041.
- [27] CONCHON F, BOULLE A, GIRARDOT C, *et al.* Materials Science and Engineering: B[J], 2007, 144(1-3): 32-37.
- [28] MIDDEY S, CHAKHALIAN J, MAHADEVAN P, *et al.* Annual Review of Materials Research[J], 2016, 46(1): 305-334.

- [29] ZHONG Q L, DENG X, LIN L N, *et al.* Journal of Materials Research [J], 2021, 36: 1637–1645.
- [30] BAK J, BAE H B, KIM J, *et al.* Nano Letters[J], 2017, 17(5): 3126–3132.
- [31] MUNDET B, JARENO J, GAZQUEZ J, *et al.* Physical Review Materials[J], 2018, 2(6): 063607.
- [32] ZHOU X L, WU L C, SONG Z T, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2012, 101(14): 142104.
- [33] MARTIJN H R, BAS W S, WOLTERS R A M. Nature Materials[J], 2005, 4(4): 347–352.
- [34] ZHENG Y H, WANG Y, XIN T J, *et al.* Communications Chemistry [J], 2019, 2(1): 13.
- [35] FENG B, YOKOI T, KUMAMOTO A, *et al.* Nature Communications [J], 2016, 7(1): 11079.
- [36] BOURGESA C, LEMOINE P, LEBEDEV O, *et al.* Acta Materialia [J], 2015, 97: 180–190.
- [37] LAI W, WANG Y X, DONALD T M, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2015, 25(24): 3648–3657.
- [38] CHEN S Y, GONG X G, WALSH A, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2009, 94(4): 041903.
- [39] LI C, SHEN Y W, HUANG R, *et al.* ACS Applied Nano Materials [J], 2018, 1(6): 2579–2588.
- [40] HE Y, LU P, SHI X, *et al.* Advanced Materials [J], 2015, 27: 3639–3644.
- [41] HSU K F, LOO S, GUO F, *et al.* Science[J], 2004, 303 (5659): 818–821.

(编辑 吴 锐)



专栏特约编辑许并社

**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教授, 1994 年获东京大学工学博士学位, 博士生导师, 国家杰出青年科学基金获得者, 获“全国杰出专业技术人才”、“教育部跨世纪优秀人才”等荣誉称号。长期以来, 围绕新材料界面科学与工程关键问题, 致力于化合物半导体薄膜功能材料、芯片及其器件和纳米等低维功能材料的关键科学与技术研究, 以及产品开发。现任山西浙大新材料与化工研究院院长、半导体照明关键技术及工艺国家地方联合研究中心主任、新型光电薄膜材料及器件协同创新中心主任等职。先后完成国家“973”、国防“973”、国家重大研发计划、国际科技合作等科研项目 50 余项; 发表相关 SCI 学术论文 400 余篇; 以第一发明人获授权中、日、美、欧、韩等多国专利



特约撰稿人杨志卿

239 项; 编著 8 部; 以第一完成人获国家技术发明二等奖 1 项、国家科技进步二等奖 1 项、省部级自然科学和科技进步一、二等奖共 9 项。

**杨志卿:**男, 1972 年生, 研究员。1995、1998 分别获沈阳工业大学工学学士、硕士学位; 2002 年毕业于中国科学院金属研究所, 获工学博士学位。长期从事材料显微结构、先进工程合金相变和形变机理的亚埃电子显微学研究, 在铝合金、镁合金的强韧化机理和方法方面取得系列研究进展。2022 年入选广东省地方领军人才。在 *Acta Materialia*, *Nature Communications*, *Angewandte Chemie*, *Energy & Environmental Science*, *ACS Catalysis*, *Journal of Materials Science & Technology* 等国内外学术期刊上发表论文 120 多篇, 截止 2023 年 3 月单篇论文最高引用已超过 620 次。已获授权专利 4 项。



特约撰稿人王建波

**王建波:**男, 1975 年生, 现任武汉大学科发院副院长兼平台条件与成果管理处处长、武汉大学科研公共服务条件平台主任、武汉大学电子显微镜中心主任、武汉大学学术委员会委员、中国电子显微学会常务理事、中国晶体学会理事、中国物理学会固体缺陷委员会委员、中国分析测试协会理事、湖北省自然科学学会工作研究会副理事长以及湖北省电子显微学会理事长等。担任国内电子显微权威期刊《电子显微学报》杂志第七届执行主编、第五届、第六届、第八届编委; 担任国内物理学权威期刊《大学物理》杂志的第十届编委。长期从事固体材料超微结构表征方向的研究工作, 利用先进的球差校正及原位电子显微学, 结合第一性原理计算等针对多尺度(微纳甚至原子尺度)材料结构缺陷的原子尺度表征、演变及



特约撰稿人黄荣

调控开展系统深入的研究工作。在 *Nature Communications*, *Physical Review Letters*, *Advanced Materials* 等国际知名学术期刊发表 SCI 论文 230 余篇, 论文被正面引用 8200 余次, H 因子 44。武汉大学珞珈特聘教授人才计划入选者, 主持或参与国家自然科学基金(8 项)、“973”纳米专项(1 项)、教育部“新世纪优秀人才支持计划”基金(1 项)、湖北省青年杰出人才基金(1 项)等项目。作为第四完成人获湖北省自然科学一等奖。

**黄荣:**男, 1975 年生, 华东师范大学物理与电子科学学院教授、博士生导师, 华东师范大学电镜中心责任教授。1999 年和 2002 年分别于重庆大学材料学院获学士学位和硕士学位; 2005 年毕业于中国科学院上海硅酸盐研究所材料物理与化学专业, 获

工学博士学位; 2003.8 至 2004.2 期间在德国马普金属所(斯图加特)学习; 2005.4 至 2007.3 期间在日本京都大学作博士后; 2007.4 至 2009.3 期间在日本精细陶瓷中心作博士后; 2009 年回国进入华东师范大学。长期以球差校正扫描透射电镜(Cs-Corrected STEM)技术(包括 HAADF、ABF、EDS、EELS 等)为手段从原子尺度研究氧化物功能材料的界面结构, 尤以 EDS 和 EELS 分析见长, 取得了有一定影响力的研究成果。在应用 ABF 技术观察锂离子电池正极材料中的 Li 离子方面做出了重要贡献(APL, 2011; *Angewandte Chemie International Edition*, 2011), 被日本 NHK 电视台等多家媒体进行了专门报道。在包括 *Nature Commun.*, *Angew. Chem.*, *Adv. Funct. Mater.* 和 *Adv. Mater.* 等国际著名刊物上发表论文 200 余篇, SCI 引用 4000 余次, 入选 2011 年度上海市“浦江人才”计划。担任日本精细陶瓷中心(JFCC)客座研究员, 中国电镜学会第十一届物理与材料科学专业委员会委员, 上海市显微学学会理事。