

Z 衬度扫描透射电子显微术的前沿进展*

束开俊^{1,2} 高利² 林晓² 高鸿钧^{2,†}

(1 安徽中医学院物理系 合肥 230038)

(2 中国科学院物理研究所纳米物理与器件实验室 北京 100080)

摘要 文章介绍了 Z 衬度扫描透射电子显微术 (Z-scanning transmission electron microscopy, Z-STEM, Z 为原子序数) 的最新进展。Z-STEM 可以直接“观察”到晶体中原子的真实位置。Z 衬度图像的分辨率在经过球差校正后可达 0.6 Å。在利用 Z 衬度成像技术对材料的阴极荧光 (cathodoluminescence, CL) 性质的研究中, 首次观察到了“死层” (dead layer) 的存在。然后, 文章以半导体与结晶氧化物界面结构、Al₇₂Ni₂₀Co₈ 十角形准晶结构以及 SrTiO₃ 晶界结构为例, 具体介绍了 Z 衬度成像在测定物质结构与化学组成方面独特的优势。

关键词 扫描透射电子显微术 (STEM) Z 衬度成像 原子分辨 成分分析

Z-contrast scanning transmission electron microscopy in materials science

SHU Kai-Jun^{1,2} GAO Li² LIN Xiao² GAO Hong-Jun^{2,†}

(1 Department of Physics, College of Traditional Chinese Medicine of Anhui Hefei 230038, China)

(2 Nanoscale Physics & Devices Laboratory, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences Beijing 100080, China)

Abstract Z-contrast scanning transmission electron microscopy (Z-STEM) can directly provide imaging at an atomic resolution. With the help of aberration correction, a resolution as high as 0.6 Å can be reached. In this article we will describe some typical applications of Z-contrast STEM imaging. From the cathodoluminescent properties of Eu doped Y₂O₃ thin films, we reveal the presence of the "dead layer". Then, with three examples, we present the unparalleled advantages of Z-contrast imaging in determining the structure, physical properties and chemical composition of crystals.

Key words Z-STEM, atomic structure, composition analysis

1 引言

人们观察物形有两种方式:非相干成像与相干成像^[1]。非相干成像,如人的肉眼成像,得到的是物体的真实位置像,而高分辨透射电子显微镜所得到的晶格像,是相干成像。相干图像中的亮点或暗点并非一定代表晶体中原子的真实位置。多年来,在物质结构的研究中,人们期望首先能直接得到物体中原子的位置,不必再为此进行繁琐的理论工作,然后研究其物性。20 世纪 90 年代末,原子分辨的扫描透射

电子显微镜(STEM)的出现使这种愿望变成了现实^[2,3]。目前,STEM 是材料科学研究领域中最重要 的分析仪器之一,是微结构观察和微区成分分析不可缺少的有力工具。本文将对其工作原理、最新研究 进展及发展前景作一综述。

高分辨 Z-STEM 可以得到明场像与暗场像。透射电子分为非弹性散射电子与弹性散射电子。非弹

* 国家自然科学基金(批准号:60125103, 90201036, 90101025)资助项目

2003-03-18 收到初稿, 2003-05-29 修回

† 通讯联系人, E-mail: hjgao@aphy.iph.y.ac.cn

性散射电子主要分布在比较低的散射角范围内,经低角度中轴探测器收集后成明场像;弹性散射电子主要分布在比较高的散射角范围内,经高角度环形暗场探测器收集后成暗场像。

Z 衬度成像就是利用高角度环形暗场探测器来收集高散射角范围内的弹性散射电子而成像,弹性散射电子的运动遵循卢瑟福散射公式,散射强度与原子序数(Z)的平方成正比,故称之为 Z 衬度成像。1988年,Pennycook等最先在高分辨STEM中采用高角度环形暗场(high angle annular dark field, HAADF)探测器,利用原子序数衬度得到了薄晶体原子分辨的图像^[4]。

传统的高分辨像由于存在相位问题,所以图像的分析比较复杂,而且随晶体厚度的变化图像会发生衬度反转。 Z 衬度成像是非相干成像,对整个高角度环形探测区域内的电子衍射强度进行空间积分,这样得到的图像直接反映了电子探针在某个位置时高角度环形暗场探测器收集到的散射电子的总强度,衍射图案的细节在积分后丢失,这样我们就得到了非相干图像。利用非相干成像来测定物质结构没有相位因素,图像的分析很容易,“原子柱”的定位也非常简单,而且随晶体厚度的变化图像没有明显的衬度反转。值得一提的是STEM原子分辨的非相干成像也要求电子探针具有很好的相干性。

Z -STEM能提供晶体原子分辨的非相干图像,分辨率在经过球差校正后可以大大提高。因此 Z 衬度成像是在原子分辨的水平上研究材料结构的有力工具,同时也是目前在单个“原子柱(atomic column)”里获得电子能谱,在空间原子分辨的水平上进行成分分析的惟一方法。

2 球差校正后的 Z 衬度成像^[5]

限制 Z 衬度成像分辨率的主要因素之一是物镜的球差。常规的电子透镜都具有球差。要提高电镜的分辨率,就必须校正物镜的球差。Pennycook等在VG公司生产的100kV HB501UX STEM上安装了消像散器。如图1所示,安装消像散器后,其分辨率由 2.2\AA 提高到 1.3\AA ,这是STEM在100kV的加速电压下得到的最好的分辨率,与VG公司生产的300kV HB603U STEM的分辨率相当。目前,VG公司生产的300kV HB603U STEM安装消像散器后,其分辨率已达到 0.6\AA ,其结果待发表。美国IBM的Batson等人在不同的STEM上安装消像散器后得到

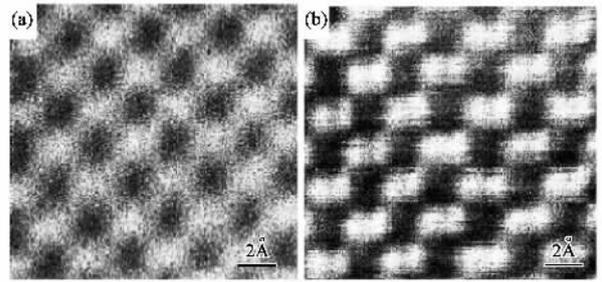


图1 沿 $S[110]$ 方向的 Z 衬度图像
(a)消像散前,单个“原子柱”不可分辨 (b)消像散后,可以分辨“哑铃”单元内两个相距仅 1.3\AA 的原子

对金 0.76\AA 的分辨率^[6]。

下一步的研究主要是提高电镜的稳定性和优化控制软件,以进一步提高电镜的性能及使用效率,并达到更高的分辨率。消像散的 Z 衬度成像能提供空间原子分辨的微结构及电子能谱,它将成为研究各种材料微结构及电子态结构的非常重要的分析方法。

3 Z 衬度成像与空间纳米分辨的阴极荧光(CL)性质^[7]

阴极荧光(cathodoluminescence, CL)是利用电子束将半导体中的价带电子激发到导带,由于导带能量高,被激发到导带的电子不稳定,从而又重新跃迁到价带,同时释放出能量为 E 的特征荧光。利用STEM,任何随电子探针的位置改变而同步变化的信号都能被收集成像,这是STEM的特色。探测由电子束引起的阴极荧光可以得到光发射图像,它与 Z 衬度图像的结构特征很相似。

用激光熔蒸法(laser ablation)制备的Eu掺杂的 Y_2O_3 薄膜的发光效率对生长条件非常敏感。TEM研究表明,薄膜含有柱状的空隙,其尺寸及密度与由光致发光测得的发光效率紧密相关,空隙尺寸和空隙密度的增加均会降低发光效率,这可以用体积分数的减小来解释。但是,单纯的体积分数的减小不可能使发光效率降低得这么快。为了解释发光效率的急剧降低,文章作者高鸿钧等用VG公司生产的100kV HB501UX STEM同时得到了 Z 衬度图像和阴极荧光图像。图2对 Z 衬度图像和阴极荧光图像进行了比较,并给出了通过一个空隙的强度分布曲线。电子-空穴对在样品表面发生非辐射复合,导致在每个空隙周围形成一个“死层”。空隙的几何尺寸与“死层”的宽度之和即为空隙的有效尺寸,这就解

释了发光效率急剧降低的现象. 这个结果对于发光材料制备、结构与物性的研究具有重要的意义.

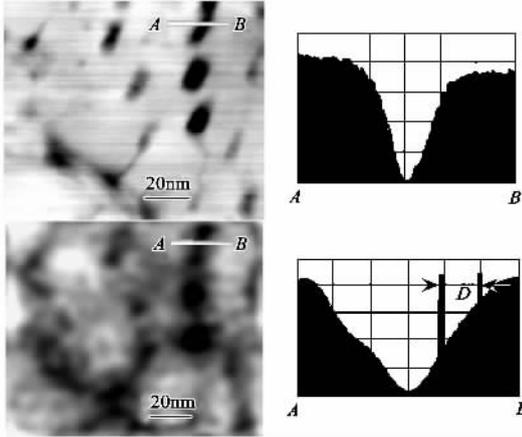


图2 Y_2O_3 薄膜的 Z 衬度图像(左上)和相应的阴极荧光图像(左下),右边是从 A 到 B 通过单个空隙的强度分布,可以看到发光“死层”的宽度 D 约为 5nm

4 利用 Z 衬度成像测定物质结构与化学组成

4.1 半导体/结晶氧化物界面结构及反型电荷^[8,9]

利用 Z 衬度成像,我们可以直接定量地测定界面突变,并能从 Z 衬度图像中直接观察到界面,所以,非相干的 Z 衬度成像特别适用于研究界面.对于普通的高分辨电镜来讲,相位干涉会影响界面的成像,甚至会影响到界面附近几个单分子层的成像.

现在人们正在寻找可以代替硅表层无定形 SiO_2 的电介质材料.直至今日,科学家们的注意力还主要集中于介电常数高的无定形氧化物.无定形氧化物与晶体的界面处存在缺陷,这种缺陷可以用氢来钝化.不过,结晶氧化物与半导体的界面处就不存在价键配合和键角的局域变化.我们可以在原子水平上操纵界面的物理结构及电子态结构,从而得到界面电荷为零的氧化物电介质与半导体的电学完美界面.

图 3 是在锗上生长的 $BaTiO_3$ 的 Z 衬度图像. $Ge/BaTiO_3$ 界面不存在应变相,钛酸盐薄膜的晶格与锗的晶格完美地匹配.这种完美的界面结构可以消除非本征的界面电荷,并使介电位移在氧化物与半导体的界面处连续.我们可以用图 4 来证明这一点.衡量界面电学完美程度的尺度是界面电荷密度,界面电荷密度越低,界面的电学完美程度越高.界面电荷密度可以通过高频(1MHz)与低频(10Hz)电容

的差值得到.实验数据表明,在整个耗尽区,高频电容与低频电容的差值或者说界面俘获电荷几乎为零.就我们测量的灵敏度来讲, $Ge/BaTiO_3$ 界面是电学完美界面.

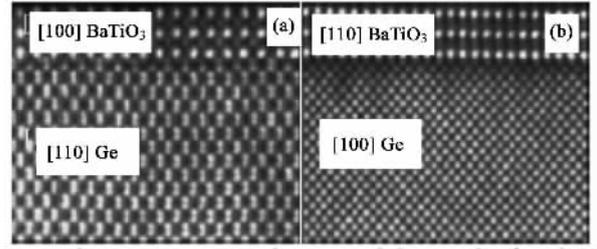


图 3 $BaTiO_3/Ge$ 界面的 Z 衬度图像 (a)沿 $Ge[110]$ 晶向的 $Ge/BaTiO_3$ 界面的 Z 衬度图像, $Ge[110]$ 与 $BaTiO_3[100]$ 平行 (b)沿 $Ge[100]$ 晶向的 $Ge/BaTiO_3$ 界面的 Z 衬度图像, $Ge[100]$ 与 $BaTiO_3[110]$ 平行

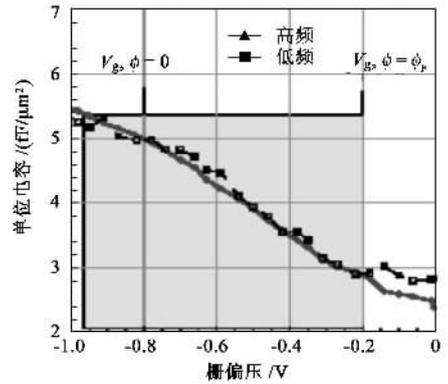


图 4 $BaTiO_3/Ge$ 界面的低频与高频电容曲线 (阴影部分代表栅极偏压正在耗尽界面的大多数载流子,这两条曲线的差值代表与界面充电相关的电容,由于这两条曲线基本上是不可区分的,所以我们就测量的灵敏度来讲,界面俘获电荷是零)

晶格匹配完美的结晶氧化物/半导体界面没有界面电荷,那么通过改变结晶氧化物与半导体界面的物理结构与化学组成,人们就能在原子水平上操纵并研究其电子态结构.正是由于可以操纵结晶氧化物与半导体界面的物理结构和电子态结构,人们才第一次观察到了锗基栅电介质的场效应电荷反型现象,这可以推广到硅、锗和所有的硅锗合金.

4.2 原子分辨的 $Al_{12}Ni_{20}Co_8$ 十角形准晶结构^[10]

Z 衬度成像可以从过渡金属点中定位并区分出 Al 原子点,这样人们就可以得到高分辨的 $Al_{12}Ni_{20}Co_8$ 十角形准晶结构.组成准晶结构的基本单元是 2nm 的团簇,团簇的中心环存在对称性破缺.假定存在对称性破缺,那么团簇的排列方式只有两种,即所观察到的完美的准周期排列.但是,中心环上的对称

性破缺不能仅从成像的角度来解释.

对称性破缺的驱动力是什么?为了找到答案, Yan 和 Pennycook 等对中心环存在对称性破缺以及中心环不存在对称性破缺的团簇进行了第一性原理的总能量计算.从 Z 衬度图像中我们可以看到,中心环上的 10 个“原子柱”中有 5 个是过渡金属“原子柱”.由于图像中 Co 和 Ni 不可区分,他们对两种情况分别进行计算,得到了同样的结果.图 5 是所选的起始模型 (a) 表示中心环上为 10 个合金原子柱,每个原子柱含有 50% 的 Al 和 50% 的 Ni (b) 表示中心环上有 5 个纯 Al 原子柱和 5 个纯 Ni 原子柱,它们对称排列 (c) 表示中心环上有 5 个纯 Al 原子柱和 5 个纯 Ni 原子柱,它们的排列存在对称性破缺.所有的起始模型含有相同的原子数,总能量可以直接进行比较.计算结果表明,这几种结构的能量差值出乎意料地大.有序结构 (b) 的能量比无序结构 (a) 的能量低 7eV,存在对称性破缺的有序结构 (c) 的能量比对称结构 (b) 的能量低 5eV.图 5 (d) 是叠加在 Z 衬度图像上的由起始模型得到的最终弛豫结构.中心环上的 3 个 Al 原子向环内移动,以减少张力,这与实验得到的 Z 衬度图像拟合得相当好.所以,对于准晶来讲,我们可以从实空间的 Z 衬度图像得到非常好的结构方面的数据.第一性原理的总能量计算揭示了对称性破缺的驱动力是准周期排列.

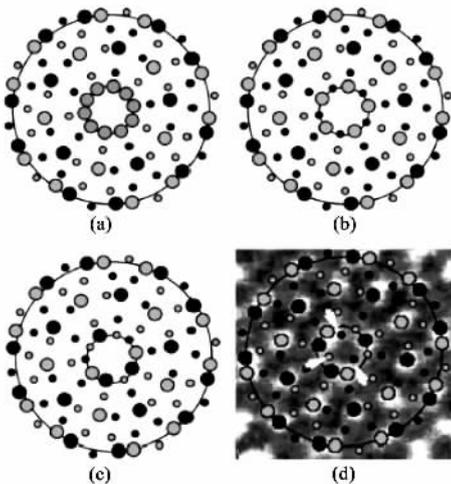


图 5 $Al_{72}Ni_{20}Co_8$ 十角形准晶结构第一性原理总能量计算的起始模型及最低能量结构

[(a)–(c)为根据中心环上 Ni 原子和 Al 原子的不同排列而提出的三种起始模型 (d)为计算得到的叠加在 Z 衬度图像上的最低能量结构.在 (a)图中,中心环上的圆圈代表合金原子柱,在 (b)–(d)图中,中心环上的大圆圈代表 Ni,小圆圈代表 Al]

4.3 空间原子分辨的电子能量损失谱^[11,12]

Z -STEM 可以对晶体及其晶界的“原子柱”进行空间原子分辨的电子能量损失谱的测量,例如,对 $SrTiO_3$ 晶界结构及化学组成进行的研究.由于晶界具有一定的电学活性,具有钙钛矿结构的氧化物体系具有的许多特殊性质,比如具有可用于电容和变阻器的非线性 $I-V$ 曲线,氧化物超导体中存在通过晶界的微弱临界电流,亚锰酸镧存在高场巨磁阻等.利用 $SrTiO_3$ 作为这个体系的模型,我们可以研究这些晶界现象的物理原因.

图 6 (a)是 $SrTiO_3$ 晶界的 Z 衬度图像,在 $SrTiO_3$ 的晶界上,五边形的 Sr 和 Ti 结构单元交替排列而形成阵列.由于 Ti 的原子序数比 Sr 小,所以 Ti 原子柱的强度比 Sr 原子柱的强度弱.电子能量损失谱 (EELS) 可以测定单个“原子柱”的化学成分.我们对晶界和晶粒内部的 6 个“原子柱”位置进行了 EELS 测量,如图 6 (b)所示.从图中我们可以看到, $SrTiO_3$ 体系具有 O-K (532eV)、Ti- L_1 (564eV) 两个电子能量损失峰,另外还发现两个相近的 Mn- L_3 (641eV)、Mn- L_2 (652eV) 电子能量损失峰,说明 $SrTiO_3$ 晶界区域含有杂质元素锰.

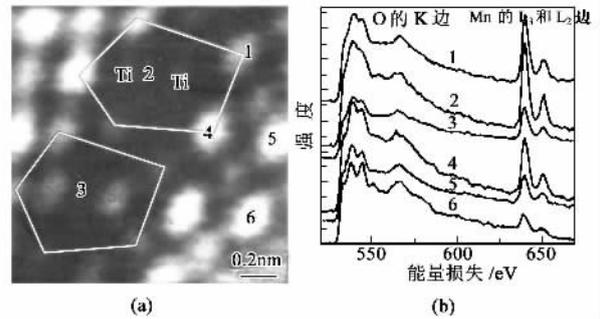


图 6 (a) $SrTiO_3$ 晶界的 Z 衬度图像 (b) $SrTiO_3$ 晶界及晶粒内部单个“原子柱”的电子能量损失谱 (EELS)

5 结束语

Z 衬度扫描透射电子显微镜是材料科学研究中一种新型的分析仪器,它利用非相干成像,能得到原子分辨的物质结构,直接“看到”原子的位置,并能得到晶体中单个“原子柱”的电子能量损失谱,从而获得空间原子分辨的能谱,测定微结构的化学组成. Z -STEM 将成为研究微结构和微区分析的不可替代的有力工具,将会有力地促进凝聚态物理学、材料科学等相关学科的发展,尤其对超导机理的深入研究和纳米科技的发展具有很大的推动作用.目前,美

国正在实施 0.5 Å 分辨的 Z-STEM 研究计划,国内关于 Z 衬度成像的研究工作刚刚起步,期望能得到国家有关部门和我国科学家们的广泛关注,以使我国的这个重要的研究领域在国际上有一席之地,并推动相关学科的发展。

致谢 感谢 Pennycook S J 博士给予的有益讨论、指导和帮助。

参 考 文 献

[1] Pennycook S J , Jesson D E . Scanning transmission electron microscopy : Z - contrast . In : Ed. Amelinckx S , van Dyck D , van Landuyt J F *et al.* Handbook of Microscopy : Applications in Materials Science , Solid - state Physics and Chemistry . Weinheim , Germany : VCH Publishers ,1997. 595—598

[2] Pennycook S J , Nellist P D . Z-contrast scanning transmission electron microscopy . In :Ed. Rickerby D G , Valdré U , Valdré G . Impact of Electron Scanning Probe Microscopy on Materials

Research. Netherlands : Kluwer Academic Publishers , 1999. 161—207

[3] Pennycook S J , Jesson D E . Ultramicroscopy , 1991 , 37 : 14

[4] Pennycook S J , Jesson D E . Phys. Rev. Lett. , 1990 , 64 : 938

[5] Pennycook S J , Rafferty B , Nellist P D . Microscopy and Microanalysis , 2000 , 6 : 343

[6] Batson P E *et al.* Nature , 2002 , 418 : 617

[7] Gao H J , Pennycook S J *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2000 , 77 : 594

[8] Chisholm M F *et al.* Science , 2001 , 293 : 468

[9] Gao H J , Pennycook S J *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1999 , 75 : 2542

[10] Yan Y F , Pennycook S J . Phys. Rev. Lett. , 2001 , 86 : 1542

[11] Pennycook S J , Duscher G , Browning N D . Physica Status Solidi a-Applied Research , 1998 , 166 : 327

[12] Browning N D , Chisholm M F , Pennycook S J . Nature , 1993 , 366 : 143



· 书评和书讯 ·

科学出版社物理类图书精品推荐

书 名	作(译)者	定价	出版日期	发行号
滞后非线性系统的分岔与奇异性	杨绍普	¥39.00	2003年6月	0-1757
非线性随机动力学与控制	朱位秋	¥48.00	2003年5月	010-1725
应用力学对偶体系	钟万勰	¥42.00	2002年3月	0-1542
广义相对论和引力场理论	胡宁	¥15.00	1999年3月	0-1157
激光的衍射及热作用计算	李俊昌	¥34.00	2002年3月	0-1553
高激发原子	詹明生	¥35.00	2003年2月	0-1683
微米纳米尺度传热学	刘静	¥23.00	2002年3月	0-1289
火箭发动机基础(原书第七版)	G. P. 萨顿等著, 洪鑫等译	¥69.00	2003年2月	0-1673
半导体光谱和光学性质	沈学础	¥88.00	2003年4月	0-0507
电介质物理学(第二版)	殷之文	¥58.00	2003年4月	0-1655
粉末衍射法测定晶体结构	梁敬魁	¥68.00	2003年4月	0-1697
光折变晶体材料科学导论	徐玉恒	¥25.00	2003年2月	010-1697
现代压电学(上、中、下)	张福学	¥99.00	2003年5月	
逃逸飞行器分离动力学与仿真	李东旭	¥30.00	2003年6月	01V-0016
功能陶瓷性能及其应用	王永龄	¥20.00	2003年2月	010-1678

欢迎各界人士邮购科学出版社各类图书。凡购书者均免邮费并可享受优惠,请按以下方式和我们联系,同时欢迎访问科学出版社网址 <http://www.sciencep.com>

电 话 : 010-64017957 64033515 电子邮件 : dpyan@cspg.net 或 mlhukai@yahoo.com.cn
 通讯地址 : 北京东黄城根北街 16 号 科学出版社 邮政编码 : 100717 联系人 : 鄢德平 胡凯