

分类号_____

密级_____

UDC _____

编号_____

中国科学院研究生院

博士学位论文

AlSb/GaAs半导体异质外延薄膜应变的几何相位分析及
Ca_{0.28}Ba_{0.72}Nb₂O₆晶体中铁电畴的离焦会聚束电子衍射研究

贺小庆

指导教师段晓峰 研究员

中国科学院物理研究所

申请学位级别理学博士 学科专业名称凝聚态物理

论文提交日期2012年4月 论文答辩日期2012年5月

培养单位中国科学院物理研究所

学位授予单位中国科学院研究生院

答辩委员会主席_____

摘要

本论文分两部分。

第一部分，利用高分辨电子显微术和几何相位分析（Geometric Phase Analysis, GPA）研究了 AlSb/GaAs 异质界面的位错类型和外延薄膜中的应变分布。主要结论如下：

1. 由于薄膜和衬底之间有约 8% 的晶格失配，在界面附近存在大量的失配位错以释放应力。通过对失配位错的分析，发现绝大部分是 90° 位错，还有少量的 60° 位错。用 GPA 分析薄膜中的应变，发现薄膜是接近完全弛豫的，有少量的残余应变。

2. 仔细分析界面处位错核心的应变构型，并结合高分辨像模拟，确定了界面处存在原子台阶。发现台阶处的 90° 位错核心是非重构的畸变的 6-8 原子环，这些台阶可以为位错成核提供额外的位置，也可以钉扎沿着界面攀移的两个 60° 位错。

第二部分，综合利用衍衬像、低倍扫描透射电子显微像、离焦会聚束电子衍射（Convergent Beam Electron Diffraction, CBED）等技术研究了 $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 单晶中的 180° 铁电畴。同时利用先进的球差校正技术结合环形明场（Annular Bright field, ABF）像的方法对锂电池正极材料 LiFePO_4 中的锂离子直接成像。主要结论如下：

1. 通过衍衬像和低倍扫描透射电子显微像，发现 $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 单晶中存在大量的 180° 铁电畴。这些畴呈带状或者钉子状。利用离焦 CBED 并结合 CBED 像模拟的方法，确定了 180° 铁电畴的极性。由于 002 衍射的消光距离比 001 衍射的消光距离要长得多，因而 002 盘的强度随厚度的变化相对于 001 盘有较大的宽容度。应该择优选择较大的衍射矢量来判定极性。这种阴影像结合衍射强度来判定极性的方法能够快速在实空间给出铁电畴的极性，从而为原位研究电畴在外场下的变化提供方便。

2. 利用先进的球差校正扫描透射电子显微镜并结合 ABF 成像技术实现了对 LiFePO_4 中的锂离子直接成像。基于 FFT-multislice 的像模拟方法，模拟了如：厚

度、加速电压、入射半角、收集半角等成像条件的改变对像衬的影响，发现 ABF 像对厚度不敏感，提高的加速电压有利于改善像衬度，接收角为入射角一半至入射半角全角时，像的质量较好。此外在结构模型中，引入锂空位和锂原子位移将会产生晶格畸变，模拟发现 ABF 像对原子空位和晶格畸变较为敏感。

关键词：应变；几何相位分析；原子台阶；铁电畴；极化方向；会聚束电子衍射；扫描透射电子显微术；环形明场像

Abstract

He Xiaoqing (Condensed Matter Physics)

Directed by Prof. Duan Xiaofeng

This dissertation is divided into two parts.

In the first part, the dislocation type along the AlSb/GaAs heterointerface and the strain in AlSb film have been analyzed by high resolution electron microscopy (HREM) and geometric phase analysis (GPA). The main contents can be summarized as follows:

1. High density of misfit dislocations are formed along the interface in order to relieve the misfit stress due to about 8% misfit between the substrate and the film. The majority of the dislocations are 90° type along with some 60° ones. The strain in the AlSb film has been analyzed by GPA method. The results showed that the film is almost relaxed completely, leaving a little residual strain.

2. The atomic steps are confirmed by combining strain configurations around the dislocation cores in the strain map and the HREM simulations. It is found that the 90° dislocation cores at the atomic steps have asymmetric non-constructed 6-8 atom rings. These atomic steps play an important role in either providing extra sites for direct dislocation nucleation or pinning two 60° dislocations when they climbed along the interface to form a 90° one.

In the second part, the 180° ferroelectric domains of $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystals have been extensively studied by various transmission electron microscopy techniques, including diffraction contrast image, scanning transmission electron microscopy and defocused convergent beam electron diffraction (CBED). Also, direct imaging of lithium ions in lithium-ion battery cathode material LiFePO_4 was realized by a novel method named annular bright field (ABF) imaging in an aberration-corrected scanning transmission electron microscope (STEM). The main points can be summarized as follows:

1. 180° ferroelectric domains of $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystals are revealed by diffraction contrast image and STEM image, which show banded and dagger-like shapes. In addition, the polarity of ferroelectric domains is determined directly by defocused CBED patterns and CBED image simulations. It is shown that 002 diffraction disk is less sensitive to specimen thickness than 001 diffraction disk due to its larger dynamic extinction distance. Thus, it is suggested that larger diffraction vectors are preferable when determining polarity in ferroelectrics using this method. This combination of shadow image and diffraction intensity provides a method for obtaining polarity map in ferroelectrics in real space, thus allowing for convenient in-situ observations of evolution of ferroelectric domains under various external fields

2. Lithium ions are directly imaged using a novel ABF imaging method implemented in an aberration-corrected scanning transmission electron microscope. Based on FFT-multislice STEM simulations, the influence is explored of various imaging conditions including specimen thickness, accelerating voltage, incident semiangle, acceptance semiangle on image contrast. Some features are found: ABF image is not sensitive to specimen thickness; higher accelerating voltage promises better contrast; ABF image is better when acceptance semiangle spans from half incident semiangle to a full one. In addition, it is found that ABF image is sensitive to atomic vacancy and lattice distortions associated with atomic displacements.

Keywords: strain; geometric phase analysis; atomic steps; ferroelectric domain; polarization direction; convergent beam electron diffraction; scanning transmission electron microscopy; annular bright field imaging

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
目 录.....	V
第一章 绪 论.....	1
1.1 透射电子显微镜的发展历史和基本工作原理.....	1
1.2 透射电镜的基本构造和透射电镜可提供的信息.....	3
1.3 球差校正透射电子显微学进展.....	5
1.3.1 物镜成像 (Image) 球差校正.....	6
1.3.2 聚光镜 (probe) 球差校正.....	9
1.4 本文研究的主要内容及意义.....	12
参考文献.....	15
第二章 透射电子显微镜分析方法.....	18
2.1 电子衍射.....	18
2.1.1 选区电子衍射.....	19
2.1.2 会聚束电子衍射.....	19
2.2 衍射衬度像.....	22
2.3 高分辨电子显微术.....	24
2.4 电子能量损失谱.....	25
2.5 能量过滤电子显微术.....	27
2.6 扫描透射电子显微术.....	29
2.6.1 Z 衬度像.....	29
2.6.2 环形明场像.....	31
参考文献.....	34
第三章 AlSb/GaAs 半导体异质结应变的 HRTEM 几何相位分析和界面原子台阶的确定.....	38
3.1 半导体异质结薄膜.....	38
3.1.1 半导体异质结薄膜材料.....	38

3.1.2 半导体异质结材料生长方法和生长动力学概述[1, 6, 7].....	40
3.2 利用高分辨像分析应变的简史和 GPA 的基本算法、原理.....	42
3.2.1 高分辨像应变分析简史.....	42
3.2.2 GPA 的基本原理.....	43
3.3 实验方法.....	45
3.4 结果与讨论.....	46
3.4.1 AlSb/GaAs 异质结界面位错及应变的分析.....	46
3.4.1.1 面心立方结构中位错类型.....	46
3.4.1.2 界面位错.....	47
3.4.2 AlSb 薄膜中应变分布及界面处原子台阶的确定.....	48
3.5 小结.....	51
参考文献.....	53
第四章 钨青铜型铁电单晶 $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 中铁电畴及极化矢量方向的透射电镜研究.....	56
4.1 前言.....	56
4.2 实验方法.....	57
4.3 结果与讨论.....	57
4.3.1 CBN-28 的基本结构.....	57
4.3.2 CBN-28 单晶中的 180° 铁电畴结构.....	59
4.3.2.1 畴结构的衍衬像观察.....	59
4.3.2.2 畴结构的 STEM 观察.....	60
4.3.3 CBN-28 中铁电极化方向的离焦 CBED 确定.....	63
4.4 本章小结.....	65
参考文献.....	67
第五章 锂电池正极材料 LiFePO_4 中锂离子的扫描透射环形明场直接成像及成像条件对像衬度的影响.....	73
5.1 锂离子电池[1].....	73
5.1.1 锂离子电池的基本工作原理.....	73
5.1.1 锂离子电池的电极材料.....	74

5.2 实验方法.....	76
5.3 结果和讨论.....	77
5.4 本章小结.....	83
参考文献.....	84
第六章 结论与展望.....	87
6.1 论文总结.....	87
6.2 研究展望.....	88
攻读博士学位期间已发表和完成的论文.....	89
致 谢.....	91

第一章 绪论

1.1 透射电子显微镜的发展历史和基本工作原理

人眼只能分辨 1/60 度视角的物体，相当于在明视距离下能分辨出 0.1 mm 的物体。光学显微镜通过将透镜将视角扩大，提高了分辨极限，分辨率可以达到 200 nm[1]。但是随着材料科学的不断发展，人们对分辨率的要求也不断提高，期望能分辨几纳米的物体甚至是更小尺度的分子或者原子。一般的光学显微镜可以通过扩大视角来提高分辨率。但是这种方法来提高分辨率也不是没有止境的。阿贝证明了显微镜的分辨极限取决于光源波长的的大小。其分辨率可以用如下公式来表示：

$$d = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha} \quad (1-1)$$

其中， λ 是光的波长， n 是显微镜中填充的光学介质的折射率， α 是显微镜的孔径半角。上式表明，分辨率与波长成正比。在可见光波长下，光学显微镜的最好的分辨率约为 200 nm。于是人们在很长的一段时间里一直寻找波长既短又能用显微镜聚焦成像的光波。后来发现的 X 射线和 γ 射线的波长虽然很短，但是没有办法将其聚焦，难以实用。

1924 年，德布罗意 (De Broglie) 证明了快速粒子的辐射，并发现了一种高速运动的电子，其波长仅为 0.005 nm，比可见的绿光波长短十万倍！这为人们极大地提高分辨率提供了一种可能。1926 年，布施 (Busch) 提出可以用轴对称的电场和磁场来聚焦电子束。在这两个构想上，1931 至 1933 年期间，鲁斯卡 (Ruska) 等人设计并制造了世界上第一台透射电子显微镜。经过半个世纪的发展，透射电子显微镜 (以下简称透射电镜) 已经在电子显微学分析方法及理论和硬件设备上取得了很大的发展，日臻成熟。透射电子显微术已经成为材料、生物、化学科学等学科领域十分重要的一部分，是沟通材料性能和内在结构的重要桥梁。

根据德布罗意的波粒二象性理论，可以把光的波粒二象性推广到高速运动的电子等实物粒子。波粒二象性的实质在于实物粒子和光一样，同时具有粒子性和波动性。描述粒子性的参量——能量 E 和动量 P 与描述波动性的参量——频率 ν

和波长 λ 之间有下面的关系:

$$E = h\nu \quad (1-2)$$

$$p = h/\lambda \quad (1-3)$$

若一个电子在电场中由静止加速, 电压为 V , 则获得能量:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = p^2/2m = eV \quad (1-4)$$

由式(2-3)、(2-4)可得出:

$$\lambda = h(2meV)^{-\frac{1}{2}} \quad (1-5)$$

若加速电压 $V=200 \text{ kV}$, 由式(2-5)可算出 $\lambda = 0.0027 \text{ nm}$, 考虑相对论修正后 $\lambda = 0.0025 \text{ nm}$, 约为可见光波长的十万分之一。据公式 (1-1), 透射电镜正是利用电子非常短的波长来提高分辨率的。

当透镜的厚度远小于与其光学性质有关的距离, 如球面的曲率半径、前后焦距等, 可以把其称之为薄透镜。若不考虑电子在磁透镜中的具体传播路径, 可以将磁透镜视为薄透镜, 且认为在物空间和像空间电子波的折射率相等, 即磁透镜的前后焦距相等。这个时候光学中的透镜成像原理就可以运用于电子光学[2]。

阿贝成像原理可以表述为: 平行光照射到一个光栅上(周期物体)产生各级衍射束, 在透镜的后焦面上会产生各级衍射束极大分布, 而这些衍射极大又可以作为次级波波源, 这些波源在高斯像面上进行叠加, 产生物体的像。这个论述也

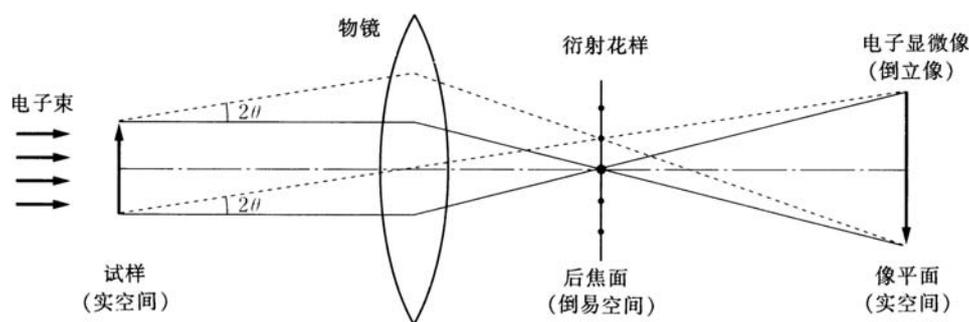


图 1.1 透射电镜成像的光路示意图[3]

可以直接运用到电子光学中来。如图 1.1 所示, 在电子光学中, 我们可以将晶体看做是光栅, 平面电子波入射到晶体, 会产生各级衍射束, 这些衍射束与光轴的夹角为 $2\theta_B$, 其中 θ_B 是对应衍射的布拉格角。 θ_B 和对应的晶面间距 d 可以通

过布拉格定律来联系。在物镜的后焦面上，即夫琅和费衍射平面上，晶体同方向上的衍射干涉叠加，产生衍射极大值，这些极大值又可以作为次级波源，在高斯面上干涉，产生反映晶体结构的像[4]。

1.2 透射电镜的基本构造和透射电镜可提供的信息

透射电镜可以总体分为以下四个部分：由电子光学系统，真空系统，供电控制系统及附加仪器系统四大部分组成[1]。电子光学系统是最基本的部分。下面我们结合图 1.2 来说明来说明它的基本组成。它自上而下由电子枪，双聚光镜，样品室，物镜，中间镜，投影镜，观察室，荧光屏，及照相室组成。在图 1.2 中电磁透镜简单地画成光学透镜。在电镜操作时，我们常常用到两种工作模式：(1) 图像模式；(2) 衍射模式。如前所述，在物镜的在焦面上形成衍射斑点，在高斯像面上重构出反映物体结构的像。如图 1.2 (b) 所示，若此时调节中间镜的电流使其物面落在物镜的像面上，那么经过投影镜的接力放大后，在荧光屏上我们看到的就是像，这个对应的是图像模式；若调节中间镜的电流使其物面落在物镜的后焦面上，那么显然，衍射斑点再经过接力放大后落在荧光屏，此时对应的是衍射模式。在现代化的电镜上，这两种模式的切换很方便，按一键就可完成。

下面简单介绍一下电子光学系统中的照明系统。此部分可分为电子枪和聚光镜两部分。电子枪用来提供高速电子源。以前用的较多的是热阴极发射电子枪，用钨制备的较多。后来改用六硼化镧，亮度可以调高一个数量级，寿命也相应延长了。到了上个世纪 70 年代，一种新型的场发射电子枪出现了。它的亮度更高，相干性更好，能得到更好的图像。这时候全息技术也得到了很好的发展。

聚光镜系统的功能是控制电子枪发射出来的电子形状，如束斑尺度，亮度，平行度等。现在的电镜一般有 3 个左右的会聚镜。C1 聚光镜、C2 聚光镜和 mini 小透镜（日本电子的电镜叫作 CM 小透镜）。C1 聚光镜是一个强磁透镜，主要用来改变控制电子束斑大小。C2 透镜是一个弱磁透镜，其主要用来改变电子束的照明状态。Mini 小透镜主要用来调整电子束的会聚角，使电镜容易在纳米束和微米束照明这两种模式中切换。

成像系统主要由三个透镜组成。物镜是成像系统的核心。成像分辨率主要有它来决定。中间镜主要用于改变放大倍数和改变成像模式，在像模式和衍射模式

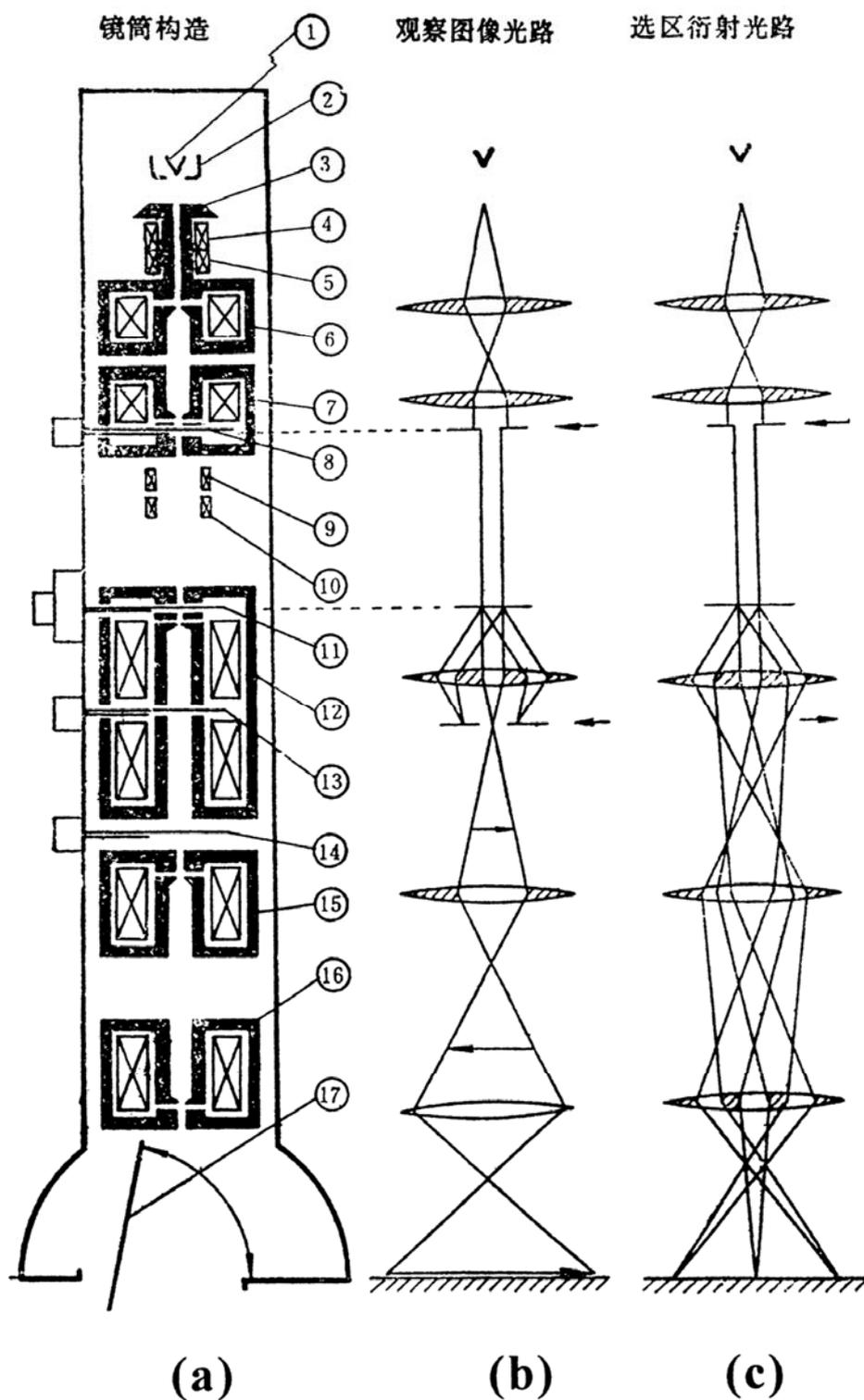


图 1.2 (a) 透射电镜的电子光学系统和两种成像方式示意图：(b) 图像模式，(c) 衍射模式

1 灯丝 2 栅帽 3 阳极 4 枪倾斜 5 枪平移 6 一级聚光镜 7 二级聚光镜 8 聚光镜光阑 9 光倾斜
10 光平移 11 样品架 12 物镜 13 物镜光阑 14 选区光阑 15 中间镜 16 投影镜 17 荧光屏

之间进行切换。投影镜一般有固定的放大倍数，用于后续的接力放大。聚光镜和物镜都是电磁透镜，不可避免地存在像差，如球差、色差和像散等，这些都会影响电镜的分辨率。像记录和观察系统主要包括荧光屏、相机。由于人眼对电子束不敏感，故涂有荧光材料的荧光屏可以将电子束转化为可见光，才能被人眼观察。相机可以将电子束投影到表面涂有电子束敏感的感光材料的底片上，将图像记录下来，在现代电镜中，CCD（电荷耦合器件）越来越广泛地用于图像记录。

当电子穿过样品时，与样品发生复杂的相互作用，会产生很多信号[5]，如 X 射线，二次电子，背散射电子，俄歇电子，可见光，弹性散射电子，非弹性散射电子等（图 2.3）。我们可以选择利用不同的信号进行成像和分析，从而得到关于

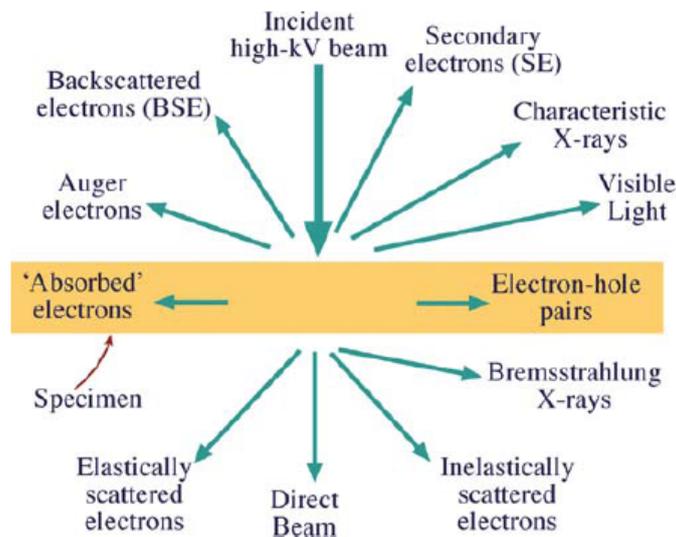


图 1.3 电子与样品的相互作用

样品的各种信息。

基于此，我们将在下一章介绍利用这些信号来成像或谱的分析技术，主要有：电子衍射，明场暗场像，高分辨像，电子能量损失谱，能量过滤电子显微术，扫描透射电子显微术（高角环形暗场像和环形明场像）等。

1.3 球差校正透射电子显微学进展

高速运动的电子波长很短，根据式（1-1），电镜的分辨率相对于光学显微镜而言提高了许多。但磁透镜的分辨率除了受衍射极限限制以外，还受到透镜各种像差，如球差，色差，像散等影响。三种像差如图 1.4 所示：

球差：电磁透镜的近轴区域和远轴区域对电子束的聚焦能力不同造成。磁透

镜对远轴电子的偏转能力要比对近轴的强，使得会聚点延伸在一定长度上，而不

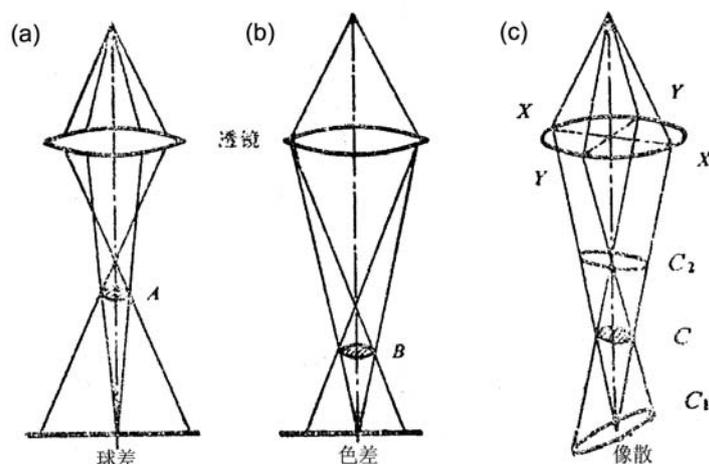


图 1.4 磁透镜三种像差示意图：(a) 球差；(b) 色差；(c) 像散

是会聚在一点。在高斯像面上存在一个盘，其半径为 $C_s\alpha^3$ ，其中 C_s 为球差系数， α 为孔径半角。

色差：电磁透镜对不同波长的电子有不同的折射能力，使得它们在不同的点会聚。在电磁透镜情况下，产生色差的原因有两个，一是由于加速电压微小波动而导致电子速度变化，产生了“杂色光”；二是由于透镜本身的线圈存在激磁电流的微小波动，也导致聚焦能力的变化。

像散：由于电磁透镜的磁场相对光轴不对称引起像散。如图 1.4 (c)所示，在 XX 方向上电子聚焦的能力弱，而在 YY 方向上聚集的能力强。所以在 C_1 处 XX 方向上的电子聚成一点，而 YY 方向电子却散开形成狭长的光斑。另外，光阑和光轴不同心或者光阑比较脏等都可能产生像散。在现在的电镜上，都配有消像散器，可以完全消除二级像散的影响。

电磁透镜的球差对分辨率的影响最为重要。因此，在下文中我们将着重介绍球差校正电子显微术的发展历史和当前的最新进展。

1.3.1 物镜成像 (Image) 球差校正

在综合考虑衍射效应和球差对分辨率的影响后，可以用下式来表示电镜实际能获得的分辨率[6]。

$$d \approx 0.91(C_s\lambda^3)^{1/4} \quad (1-6)$$

由(1-6)式可知,提高分辨率常有两个途径:(1)提高加速电压,缩短电子波长。(2)减小球差系数 C_s 。在最开始,人们正是提高加速电压来提高电镜分辨率的。电镜加速电压提高,电子对样品的穿透能力变强,因此高压电镜对样品厚度的容忍度较高,但高压电镜对样品的辐照损伤也更严重,且造价昂贵。鉴于此,人们转向试图减小球差系数 C_s 来提高分辨率,并付出了大量的努力。

直到1998年,Haider 等人在商业化的飞利浦 CM200 FEG ST 透射电镜上成功安装和调试了世界上第一台球差校正器[7]。如图 1.5 所示,(a)和(b)分别是球差校正器未开启和开启时在非晶样品上获得的衍射。通过倾斜电子束和分析相应的衍射图的变化来判断球差是否减小。很明显,校正后的衍射图的形状基本没有变化,说明物镜球差已经减小 ($C_s = 0.05 \text{ mm}$) [7]。为了验证球差校正后图

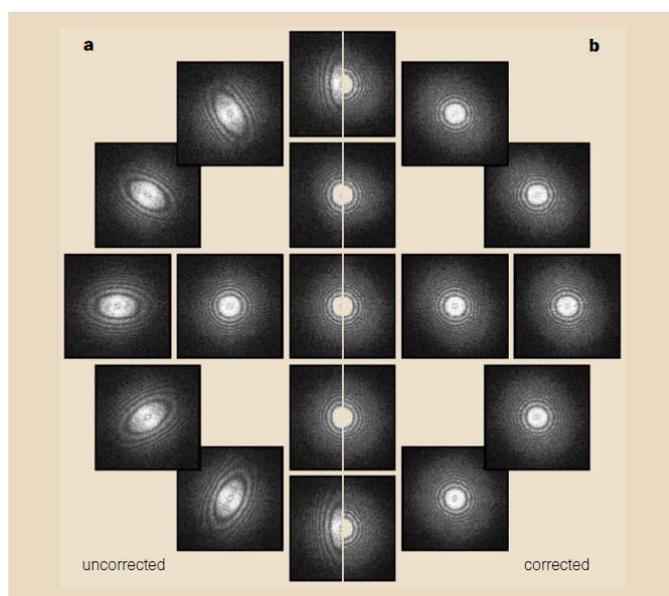


图 1.5 非晶样品的一系列衍射图:(a)未开球差校正器;(b)开启球差校正器并做适当合轴

像的质量,Haider 等人在 $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ 界面上拍摄了高分辨像,如图 1.6 所示。

(a)、(b)和(c)分别是在 Scherzer 欠焦条件、Lichte 欠焦和球差校正器开启同时在 Scherzer 欠焦条件下获得的高分辨像。比较三图,明显看出(c)图质量最好,分辨率已从 2.4 埃提高到 1.4 埃,接近信息极限,且由于球差引起的衬度离域(delocalisation)效应也基本消除。

自 Haider 等人实现物镜球差校正以后,球差校正电子显微学得到了广泛应用。德国尤利希 Ruska 电镜中心的贾春林教授和 Urban 教授在这一领域做了出突

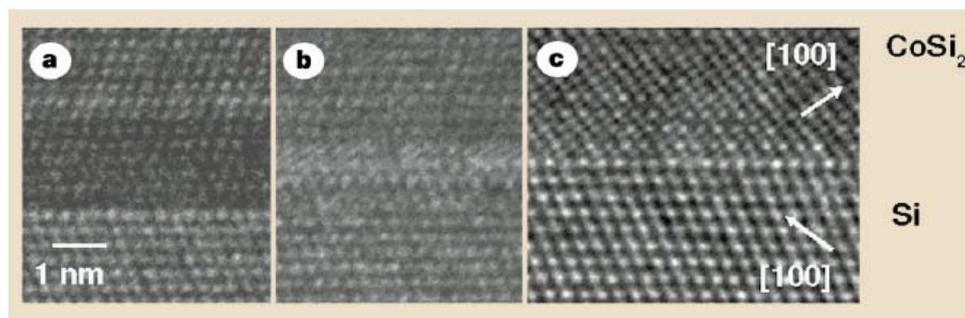


图 1.6 在三种情形下获得的高分辨像：(a) Scherzer 欠焦；(b) Lichte 欠焦；(c) 球差校正器开启同时满足 Scherzer 欠焦

出的贡献。他们发展了一种称为负球差成像技术（Negative Spherical Aberration Image, NCSI）的成像方法。通过调节球差校正器，使球差系数 C_s 值变成负值，然后再配以过的离焦量（overfocus），可以实现对轻原子（如氧原子）的直接成

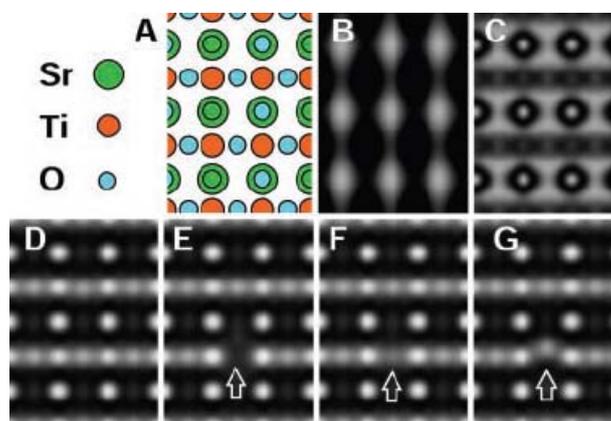


图 1.7 SrTiO_3 [011]方向结构模型和一系列不同成像条件的模拟像：(A) 结构模型；(B) $C_s = 1.23 \text{ mm}$, $\Delta Z = -68 \text{ nm}$ ；(C) $C_s = 40 \text{ mm}$, $\Delta Z = -8 \text{ nm}$ ；(D) $C_s = -40 \text{ mm}$, $\Delta Z = 8 \text{ nm}$ ；(E)、(F) 和 (G) 成像条件和 D 相同。(E) 引入氧空位，(F) 有 50%的氧空位，(G) 氧原子发生位移[8]。

像。这种成像技术和传统高分辨像（正球差系数配以 underfocus）模式有所不同。图 1.7 是一系列像模拟结果。传统正球差高分辨像中原子衬度是暗的，背底是亮的；而 NCSI 像中原子是亮的，背底是暗的。从图 1.7 还可以看出，NCSI 有着更好的图像衬度。更重要的是，NCSI 可以直接分辨氧原子，而且对氧空位和氧原子位移敏感。图 1.8 是 NCSI 技术在 SrTiO_3 中的应用。白点代表原子，通过 A 图的强度线扫描，发现在位置 1 和 2 处氧原子柱的强度偏低，据此推测有氧空位的存在。通过在模型中引入 85%和 80% 的氧占位率，并进行像模拟（图 1.8B），发现两者的强度扫描值符合较好（图 1.8C）。由此可以判断实验像中位置 1 和 2

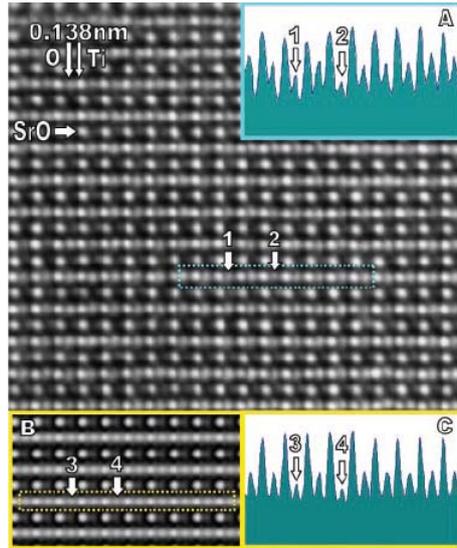


图 1.8 SrTiO_3 [011]方向的 NCSI 实验像。(A) 沿着实验像中线矩形框的强度线扫描；(B) 模拟像；位置 3 和 4 分别有 85%和 80%的氧占位率；(C) 对应着模拟像中线矩形框的强度线扫描值[8]

处的氧原子占有率分别约为 85%和 80%。随后贾等人又利用 NCSI 技术对 BaTiO_3 中晶界处氧原子浓度进行了分析[9]，并给出了具体的浓度值。最近，他们对生长在 SrTiO_3 上的 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 铁电薄膜进行研究，发现了一种早已被理论预言但一直没有被实验所证实的闭合铁电畴（flux-closure domain）[10]。由此可见，NCSI 在原子分辨率下同时揭示重原子和轻原子有独到的作用。关于 NCSI 技术的具体理论，可以参见文献[11]。

1.3.2 聚光镜（probe）球差校正

自从 Crew 等人成功利用扫描透射电子显微术(Scanning transmission electron microscopy, STEM) 分辨 C 膜上的 Au 原子以来[12]，STEM 技术得到了迅猛的发展[13-16]。利用高角环形探头去接收高角散射的电子，可以得到样品本身化学信息相关的像。元素原子序数越大，在图像中越亮，因此这种像又被称为 Z 衬度像（Z 为原子序数）。这种技术能同时得到原子级别的分辨率的像和化学成分信息。然而，在过去由于聚光镜本身的缺陷，扫描在样品上的束斑不能做的足够小，从而限制了 STEM 像的分辨率。

2002 年，P. E. Batson 等人首次在专门的 VG HB501 STEM 电镜上实现了电子束斑的球差校正[17]。其校正后的束斑大小在 0.75 \AA 左右。图 1.9 是球差校正

前后的图像对比。从图 (a) 和 (b) 的 Ronchigram 对比来看, 形成电子束斑的照明角明显增大, 同时能获得较小的束斑。(c) 和 (d) 是对应的 $\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$ [110] 方向的 Z 衬度像。校正后的像质量和分辨率提高很多, 且能分辨出硅的哑铃结构。(e) 和 (f) 是对应 (c) 和 (d) 的傅里叶功率谱。球差校正后分辨率可以

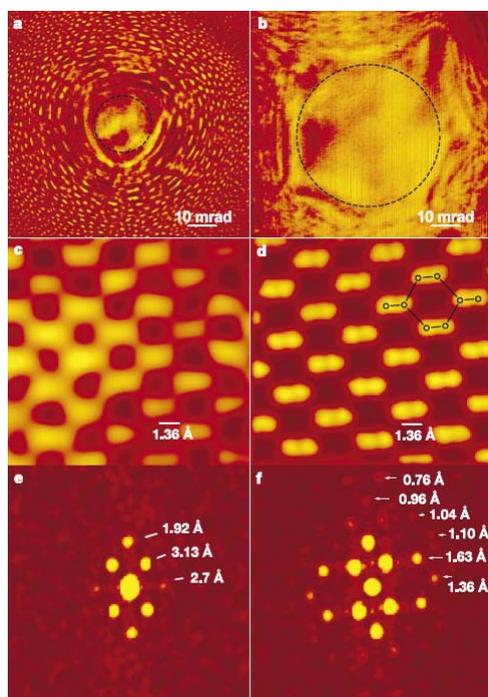


图 1.9 Ronchigram: (a) 校正前; (b) 校正后。校正后, 形成电子束斑的角度明显变大。

$\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$ [110]方向的高角 STEM 像: (c) 校正前; (d) 校正后。对应 c 和 d 两图的傅里叶功率谱: (e) 校正前; (f) 校正后

到达 0.76 \AA 。

此后, probe 校正的 STEM 技术在材料学界又掀起了另一个研究热潮。

P. D. Nellist 等人利用 probe 校正的 STEM-Z 衬度像分辨出硅[112]方向上距离为 78 pm 的哑铃结构, 结果如图 1.10 所示[18]。从功率谱上可以看出, 空间频率 $\mathbf{g} = 713$ (71 pm) 和 $\mathbf{g} = 804$ (61 pm) 都已能分辨, 表明球差校正后的信息已传递到 71 pm 和 61 pm 。这样高的空间分辨率为人们在原子尺度下研究界面缺陷化学提供了强有力的保障。

聚光镜球差校正后, 可以适当增大聚光镜光阑, 在保证较小束斑和高分辨的情况下获得较大的亮度。这就为在原子尺度下获得元素 mapping 提供了可能。

D. A. Muller 等人利用球差校正 STEM 和电子能量损失谱 (EELS) 技术实现了原子分辨率的 mapping[19]。图 1.11 是 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ [010]方向的 STEM-Z

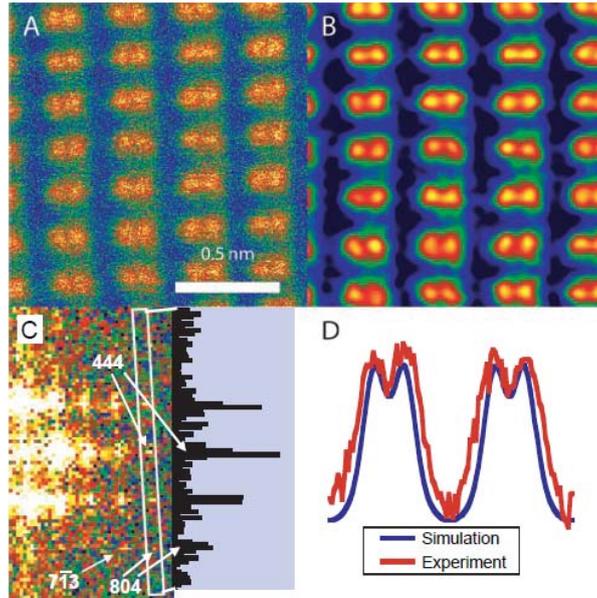


图 1.10 硅[112]方向的 Z 衬度像：(A) 实验像；(B) 处理后的像；(C) 实验像对应的功率谱；(D) 实验像和模拟像的强度线扫描

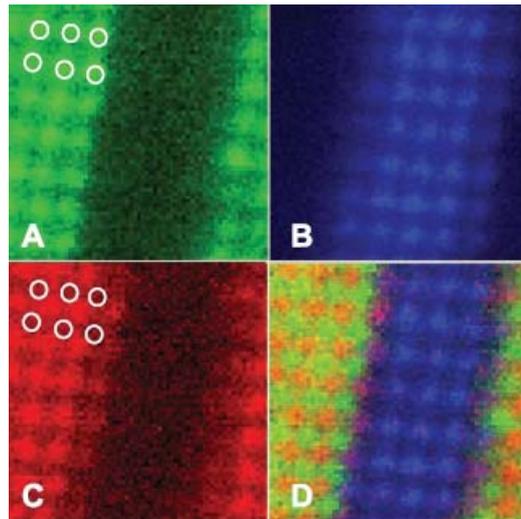


图 1.11 利用 STEM 和 EELS 得到的原子尺度下的 mapping：(A) 利用 La-M 边获得的 mapping；(B) Ti-L 边；(C) Mn-L 边；(D) 前三个图拼合在一起的伪色图，界面处的紫色表明 Mn 和 Ti 相互混合，白色圆圈代表 La 原子的位置

衬度像和对应元素的 mapping。(A)、(B) 和 (C) 分别是利用 La-M 边 Ti-L 边、Mn-L 边获得的。在 D 图中可以看到界面处存在 Mn 和 Ti 原子之间存在相互混合的现象。利用 EELS 做原子级别的 mapping 时，除了考虑束斑大小和亮度以外，还要考虑 EELS 离域效应对分辨率的影响。一般来说，用能量损失较大的边来作 mapping，EELS 的离域效应的影响要小，但此时 EELS 信号会变得更弱，不利于得到高信噪比的元素 mapping。

M. W. Chu 等人利用球差校正 STEM 再结合能量色散 X 射线能谱 (Energy dispersive x-ray spectrum, EDX) 的方法也得到了原子分辨率的 mapping[20]。图 1.12 是相应的 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ [110]方向的 mapping。(a) 图中哑铃上的 In、As 和 Ga 原子清楚可辨。(b) 图是获得各个元素 mapping 时所用的 EDX 信号线。这种

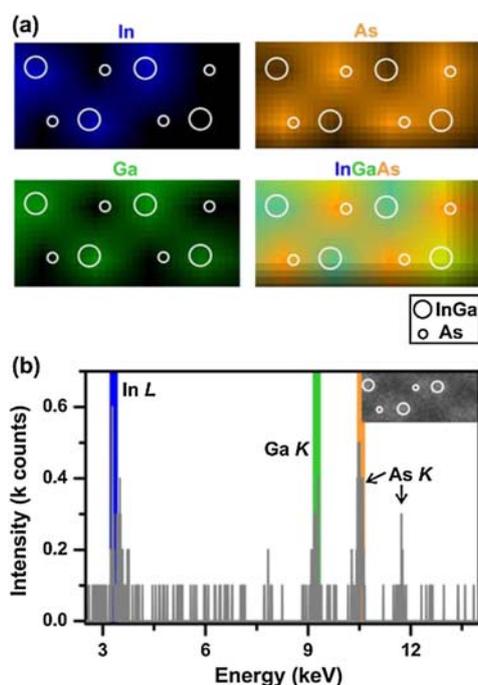


图 1.12 (a) $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ [110]方向原子分辨率 mapping; (b) 获得 mapping 所利用的 EDX 信号, 小图是实验 Z 衬度像

STEM-EDX 做元素 mapping 的方法和 STEM-EELS 相比, 主要优势在于, 用来做 mapping 的 EDX 信号大都与内壳层激发有关, 离域效应没有 EELS (一般做 EELS-mapping 的能量损失 <1 keV) 那么显著。由于现在球差校正技术和高效率的 X 射线探测器的使用, EDX 的 mapping 信噪比大大增强, 这些都为获得高效率、高质量的 STEM-EDX 的元素 mapping 提供了可能。同年 A. J. D'Alfonso 等人也用 STEM-mapping 的方法对 SrTiO_3 做了原子分辨的元素 mapping[21]。

球差校正技术是近些年来刚涌现出来的技术。它的到来标志着人们在联系物质微观结构和材料性能方面有了更有力的手段。关于这一方面更多的知识, 可以参见文献[22-27]。

1.4 本文研究的主要内容及意义

透射电子显微学方法是现阶段从微观尺度研究材料结构的最有力的方法之

一。透射电子显微镜具有多种分析手段和方法，同时有很高的空间分辨率和能量分辨率。特别是随着球差校正器的使用[7, 17, 19]，人们已经能在亚埃级别认识物质的晶体结构和元素分布。因此，电子显微学在材料科学、生命科学等领域发挥着愈来愈重要的作用。

半导体材料是现阶段信息技术时代发展的材料基石。各种新型的半导体材料和器件微观结构的研究是提高器件性能的基础。以 GaAs 为衬底的半导体超晶格量子器件因其丰富的发光性能得到了人们广泛的研究。而生长在 GaAs 衬底上的超晶格薄膜与 GaAs 的晶格失配较大，这样就不可避免地在薄膜与衬底的界面处引入失配位错等缺陷以在一定程度上释放晶格应力。这些缺陷往往会成为各种载流子的复合中心，从而影响器件的性能。用电子显微学方法来表征这些缺陷，分析缺陷的分布特征及密度，成为材料学家们的首选。除了缺陷以外，薄膜的应变状态也会明显的影响器件的性能指标，因此，研究薄膜中的应变分布状态也是很有必要的。

铁电材料作为很重要的功能材料得到了人们广泛的关注。其特殊的铁电、介电、电光、声光、非线性光学和热释电、压电性能引起了科学家的注意。其最基本的特征就是存在自发极化。拥有自发极化的小区域称之为电畴。铁电体的很多性能都与电畴排布密切相关。研究这些电畴对外场的反应首先要确定自发极化的方向。电子显微学方法很适合在高空间分辨率下确定电畴的极化方向和原位观察电畴对外场（如电场）的反应[28-34]。因此，发展一种方便、快捷的确定极化方向的方法很有必要。

锂离子电池在当今社会作为一种方便快捷的储能设备，在人们日常生活中扮演着很重要的角色。电池的性能与所用电池材料密切相关。在原子尺度下理解锂离子在电极材料中的行为很有裨益。这对优化电极材料的性能和寻找新的电极材料提供了强力的支持。随着球差校正时代的到来和先进成像方法的不断改进，在原子尺度揭示这些轻元素原子成为可能。本文在第五章也简要报道了对锂离子电池正极材料 LiFePO_4 的研究结果。

本文的内容安排如下：

第一章 绪论，主要介绍透射电镜构成和工作原理，以及球差校正技术的发展，阐明本文的内容和意义。

第二章 全面介绍透射电子显微学基本技术，包括电子衍射、明暗场像技术、高分辨像、电子能量损失谱、能量过滤电子显微术、扫描透射电子显微术等。

第三章 利用基于高分辨像的几何相位分析方法研究了 AlSb/GaAs 异质结薄膜的应变分布，直观地得到了外延薄膜中的应变分布。通过分析界面处的位错核心应变分布并结合高分辨像模拟，确定了界面处存在原子台阶。

第四章 利用离焦会聚束电子衍射技术确定了弛豫型铁电体 $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 单晶中的电畴的极性。利用阴影像和电子衍射可以直接判断出样品中每个畴的极化，这样就为直接观测电畴在外电场下的动力学演变提供了一个很好的基础。

第五章 利用先进的球差校正技术和环形明场像方法对锂离子电池正极材料 LiFePO_4 的锂离子进行直接成像。结合像模拟技术，理论上探讨了各种成像条件对像衬度的影响。

第六章 结论和展望，对本论文进行总结，并提出了研究展望。

参考文献

- [1] 刘文西, 黄孝瑛, 陈玉如, 材料结构电子显微分析. 天津: 天津大学出版社, 1989: 65-75.
- [2] 王蓉, 电子衍射物理教程. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 49-55.
- [3] 进藤大辅, 平贺贤二合著, 刘安生译, 材料评价的高分辨电子显微方法. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
- [4] 郭可信, 叶恒强, 吴玉琨, 电子衍射图在晶体学中的应用. 北京: 科学出版社, 1983: 157-160.
- [5] C. B. Carter, D. B. Williams, *Transmission Electron Microscopy*. New York and London: Plenum Press, 2009(1): 156-384.
- [6] C. B. Carter, D. B. Williams, *Transmission Electron Microscopy*. New York and London: Plenum Press, 2009(1): 107-108.
- [7] M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius and K. Urban, Electron microscopy image enhanced. *Nature*, 1998(392): 768-769.
- [8] C. L. Jia, Atomic-Resolution Imaging of Oxygen in Perovskite Ceramics. *Science*, 2003(299): 870-873.
- [9] C. L. Jia, Atomic-Resolution Measurement of Oxygen Concentration in Oxide Materials. *Science*, 2004(303): 2001-2004.
- [10] C. L. Jia, K. W. Urban, M. Alexe, D. Hesse and I. Vrejoiu, Direct Observation of Continuous Electric Dipole Rotation in Flux-Closure Domains in Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$. *Science*, 2011(331): 1420-1423.
- [11] C. L. Jia, L. Houben, A. Thust and J. Barthel, On the benefit of the negative-spherical-aberration imaging technique for quantitative HRTEM. *Ultramicroscopy*, 2010(110): 500-505.
- [12] A. V. Crewe, J. Wall and J. Langmore, Visibility of single atoms. *Science*, 1970(168): 1338.
- [13] C. J. Humphreys, Fundamental-concepts of STEM imaging. *Ultramicroscopy*, 1981(7): 7-12.

- [14] S. J. Pennycook, Z-contrast STEM for materials science. *Ultramicroscopy*, 1989(30): 58-69.
- [15] S. J. Pennycook and D. E. Jesson, High-resolution z-contrast imaging of crystals. *Ultramicroscopy*, 1991(37): 14-38.
- [16] D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt and G. Timp, The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides. *Nature*, 1999(399): 758-761.
- [17] P. E. Batson, N. Dellby and O. L. Krivanek, Sub-angstrom resolution using aberration corrected electron optics. *Nature*, 2002(418): 617-620.
- [18] P. D. Nellist, M. F. Chisholm, N. Dellby, O. L. Krivanek, M. F. Murfitt, Z. S. Szilagy, A. R. Lupini, A. Borisevich, W. H. Sides and S. J. Pennycook, Direct sub-angstrom imaging of a crystal lattice. *Science*, 2004(305): 1741-1741.
- [19] D. A. Muller, L. F. Kourkoutis, M. Murfitt, J. H. Song, H. Y. Hwang, J. Silcox, N. Dellby and O. L. Krivanek, Atomic-Scale Chemical Imaging of Composition and Bonding by Aberration-Corrected Microscopy. *Science*, 2008(319): 1073-1076.
- [20] M. W. Chu, S. C. Liou, C. P. Chang, F. S. Choa and C. H. Chen, Emergent Chemical Mapping at Atomic-Column Resolution by Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy in an Aberration-Corrected Electron Microscope. *Physical Review Letters*, 2010(104): 196101-196101-196104.
- [21] A. J. D'Alfonso, B. Freitag, D. Klenov and L. J. Allen, Atomic-resolution chemical mapping using energy-dispersive x-ray spectroscopy. *Physical Review B*, 2010(81): 100101.
- [22] C. Colliex, L. Bocher, F. de la Pena, A. Gloter, K. March and M. Walls, Atomic-scale STEM-EELS Mapping across Functional Interfaces. *Jom*, 2010(62): 53-57.
- [23] N. Dellby, O. L. Krivanek, P. D. Nellist, P. E. Batson and A. R. Lupini, Progress in aberration-corrected scanning transmission electron microscopy. *Journal of Electron Microscopy*, 2001(50): 177-185.
- [24] P. D. Nellist, M. F. Chisholm, A. R. Lupini, A. Borisevich, W. H. Sides, S. J. Pennycook, N. Dellby, R. Keyse, O. L. Krivanek, M. F. Murfitt and Z. S. Szilagy,

Aberration-corrected STEM: current performance and future directions. *Journal of Physics: Conference Series*, 2006(26): 7-12.

[25] S. J. Pennycook and C. Colliex, Spectroscopic imaging in electron microscopy. *Mrs Bulletin*, 2012(37): 13-18.

[26] S. J. Pennycook and M. Varela, New views of materials through aberration-corrected scanning transmission electron microscopy. *Journal of Electron Microscopy*, 2011(60): S213-S223.

[27] K. W. Urban, Studying Atomic Structures by Aberration-Corrected Transmission Electron Microscopy. *Science*, 2008(321): 506-510.

[28] Z. H. Zhang, X. Y. Qi and X. F. Duan, Direct determination of the polarization direction of domains in BaTiO₃ single crystal. *Applied Physics Letters*, 2006(89):

[29] J. M. LeBeau, A. J. D'Alfonso, N. J. Wright, L. J. Allen and S. Stemmer, Determining ferroelectric polarity at the nanoscale. *Applied Physics Letters*, 2011(98):

[30] C. Guo, H. M. Zou, S. Z. Pu, M. Y. Li and J. F. Cao, Polarity determination of ferroelectric LiNbO₃ crystals and BiFeO₃ thin films by the convergent beam electron diffraction technique. *Materials Characterization*, 2010(61): 859-865.

[31] X. Tan, W. Qu, H. He and Ieee, *In situ TEM study of electric field-induced phenomena in ferroelectric ceramics*, in *2007 Sixteenth Ieee International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, Vols 1 and 2*. 2007. p. 278-281.

[32] X. Tan, Z. Xu, J. K. Shang and P. Han, Direct observations of electric field-induced domain boundary cracking in < 001 > oriented piezoelectric Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ single crystal. *Applied Physics Letters*, 2000(77): 1529-1531.

[33] X. Zhang, D. C. Joy, Y. Zhang, T. Hashimoto, L. Allard and T. A. Nolan, Electron holography techniques for study of ferroelectric domain-walls. *Ultramicroscopy*, 1993(51): 21-30.

[34] X. Zhang, T. Hashimoto and D. C. Joy, Electron holographic study of ferroelectric domain-walls. *Applied Physics Letters*, 1992(60): 784-786.

第二章 透射电子显微镜分析方法

2.1 电子衍射

如前所述，电子具有波粒二象性，因此其也具有和光子一样的波动性质，最有代表性的就是电子衍射现象。但是由于电子的波长很短，因此只有很小的物体才能使其发生衍射。晶体的晶面可以看成是光栅，利用极薄的晶体样品可以获得电子衍射。随着透射电镜硬件不断发展，衍射物理的知识不断丰富，电子衍射已经成为凝聚态物理和材料科学领域研究结构的重要方法。

电子衍射规律可以用布拉格定律 (Bragg' law) 来表示，如式 (2-1)。一束平面波以 θ_B 角入射到一族晶面间距为 d 的晶面，若满足布拉格定律，

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = \lambda \quad (2-1)$$

则发生衍射。我们常常用厄瓦尔德球来形象地理解布拉格定律。如图 2.1 所示。

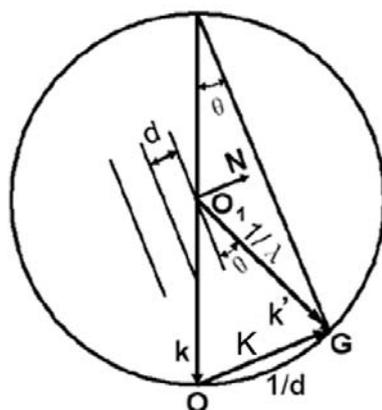


图 2.1 电子衍射的厄瓦尔德球图解

一束长度为 $1/\lambda$ 波矢为 \mathbf{k} 的平面电子波入射到样品上，波矢终端通过倒易阵点原点，以此波矢的始端为圆心，以 $1/\lambda$ 为半径做圆。若电子束与晶面的夹角为布拉格衍射角 θ_B ，则与此晶面族对应的倒易阵点 G 正好落在厄瓦尔德球上。矢量 \mathbf{k} 、 \mathbf{k}' 、 \mathbf{K} 构成一个矢量三角形。其中 $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ ， \mathbf{k}' 为衍射波矢，大小为 $1/\lambda$ ， \mathbf{K} 为衍射矢量， G 为倒易矢量，其大小为 $1/d$ 。用此厄瓦尔德球可以形象地表达布拉格定律，即衍射矢量等于倒易矢量： $\mathbf{K} = \mathbf{G}$ 。结合菊池衍射还可以为我们在做明暗场像时判断偏离矢量提供极大的方便。

2.1.1 选区电子衍射

选区电子衍射 (Selected-area electron diffraction, SAED), 顾名思义, 就是在选定的一个区域来获得电子衍射。此方法使我们能获得各个微区的衍射花样, 便于我们判断晶格结构和晶体取向。目前进行选区的主要方法有两种: 一种是利用选区光阑, 在物镜的像平面上套住感兴趣区域, 只让来自感兴趣区域的散射电子通过选区光阑, 而来自其它区域的散射电子被选区光阑挡住, 然后转换到衍射模式, 便可得到所选区域的电子衍射图。此时, 务必使选区光阑必须在物镜的像平面, 否则不能保证所得到的电子衍射花样来自选区光阑所选定的区域, 造成衍射与选区的不对应。造成衍射与选区的不对应性另外一个最主要原因是物镜的球差。所选择的倒易矢量越大, 由球差引起的不对应性越大。一般来说, 选区小于 500 nm 的意义不是很大。第二个主要方法就是不用任何光阑, 直接将电子束斑做的很小, 直接用电子束选择照射区域来进行选区。此时不存在衍射和选区的是否对应的问题, 因为只有电子束被照射到的区域才对衍射有贡献。这种衍射称之为 μ 衍射。此时入射的电子束不是严格的平行束, 有一定的会聚角, 得到的衍射是一个个的衍射盘。若我们再继续调节 C1 励磁和 C2 会聚镜光阑大小, 可以得到纳米束平行光照明, 得到纳米束电子衍射[1]。

2.1.2 会聚束电子衍射

SAED 一般是用平行光照明来获得的, 此时可以把电子波看成是一束平面波。而会聚束电子衍射 (convergent beam electron diffraction, CBED), 是用一束圆锥形的电子束来照明样品获得电子衍射。此时入射电子束沿着不同方向入射到样品上, 可以把此时的电子波看成是球面波。电子衍射不是一系列的点, 而是衍射盘。不同方向的入射电子束对应的厄瓦尔德球与倒易阵点相截, 形成衍射盘中的强度分布, 为人们提供了更为丰富的结构信息。

图 2.2 是形成 CBED 的光路示意图[2], 由 C2 光阑限制的一圆锥形电子束照射在样品上, 电子经过样品后散射, 在物镜的后焦面上形成衍射盘。会聚角的大

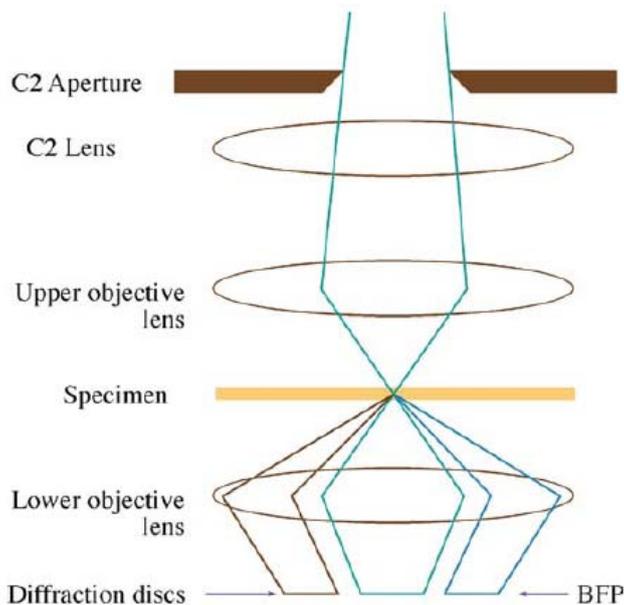


图 2.2 会聚束电子衍射的简单示意图

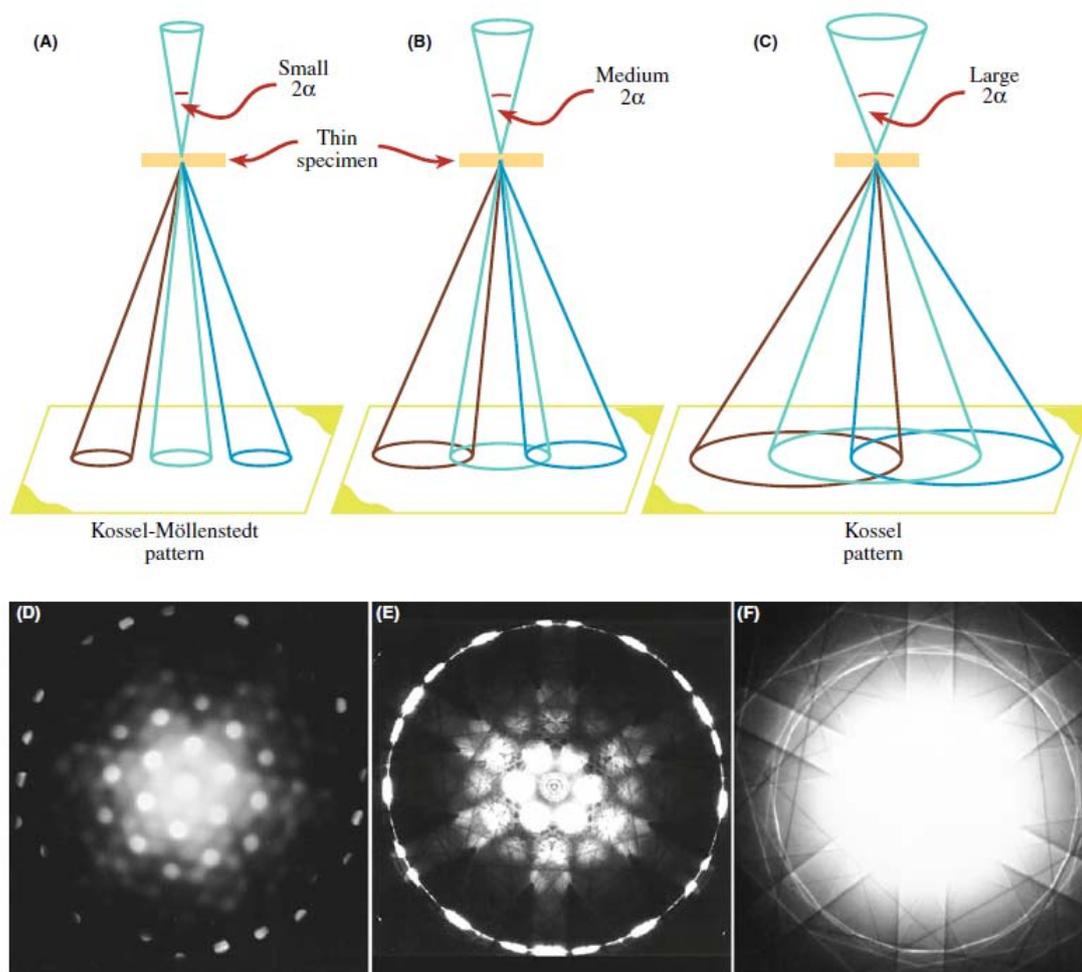


图 2.3 CBED 会聚角对衍射盘的影响，从左到右会聚角不断变大
小主要由 C2 光阑来决定。若会聚半角 α 比 θ_B 大，则透射盘和对应的衍射盘

会相互重叠，会聚半角 α 比 θ_B 小，则透射盘和衍射盘都能分开。图 2.3 示意地表示了 CBED 会聚角对衍射花样的影响。随着会聚角的不断变大，衍射花样由 K-M 花样慢慢地变为 Kossel 花样。我们可以在实际应用中灵活选择会聚角来达到实验目的。

若电子束刚好会聚在样品上，我们称为正焦 CBED；若会聚在样品的上方，称为过焦 CBED；会聚在样品下方，称为欠焦 CBED。图 2.4 是我们常见的几种 CBED 光路图。在 a 图正焦 CBED 中，入射锥中的一个点光源 P，在透射盘中留下投影点 p' ，若满足布拉格条件，在衍射盘中还会有相应的衍射点 p' 。在 b 图中，通过改变样品高度或者聚光镜电流使电子束聚焦在样品的下方（上方），在每个盘中，除了有衍射强度以外，还有叠加有样品信息的阴影像 (shadow image)。欠焦 CBED 中的阴影像与相应的衍射矢量有 180 度旋转关系，过焦 CBED 则没有这种关系。利用离焦 CBED 我们可以同时得到正空间的形貌信息，又可以得到衍射空间的强度信息，非常有用。c 图是普通大角度 CBED 图，透射盘和衍射

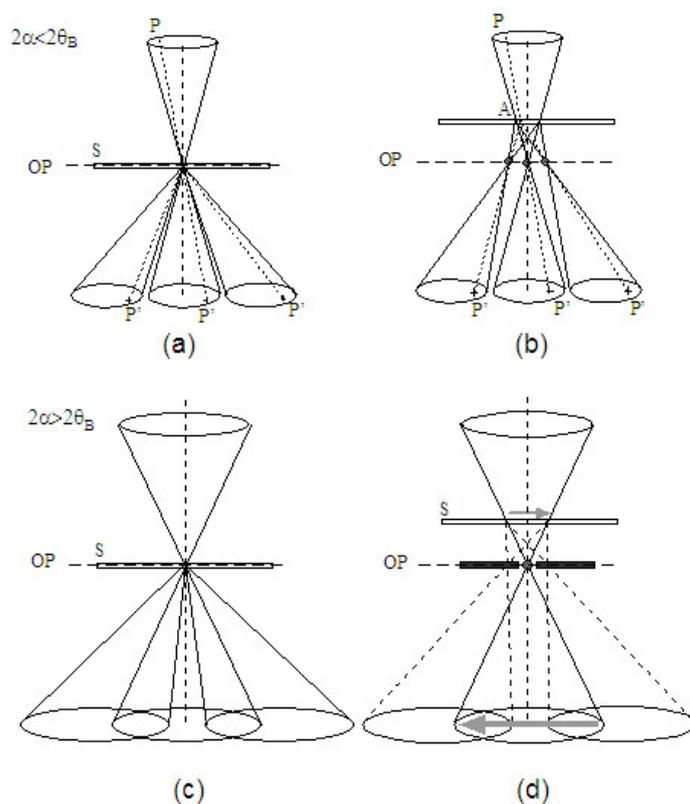


图 2.4 会聚束电子衍射中普通会聚束和大角会聚束的光路图：(a) 普通正交 CBED；(b) 普通过焦 CBED；(c) 普通模式下的的大角度会聚束电子衍射图，透射盘及各个衍射盘之间出现相互重叠；(d) 大角度会聚束电子衍射(Tanaka 方法和冯国光法)

盘之间会相互重叠。若我们需要做相干 CBED，这种重叠正是我们需要的。但是我们若要对每个盘的细节做具体的分析，这时候就需要将每个盘分离开来。为此 Tanaka 等人发明了一种离焦大角度 CBED 方法，如图 2.4d 所示[3]。其做法是：将样品抬高，这样在原来的物面上会形成衍射斑点，在像模式下，我们在屏幕上得到的也是衍射斑点。通过改变样品的高低，可以调节衍射斑点的疏密。用选区光阑套住相应的衍射斑点，然后回到衍射模式，就可以得到没有重叠的衍射盘或者透射盘。但此方法有个不足：因为样品不在同心轴位置（eucentric height）上，倾转样品时，样品移动很剧烈，不利于转到我们想要的晶体学方向。为此，冯国光等人对此进行了改进，采取的策略是：不抬高样品，而是通过聚光镜和物镜前场之间的配合实现大角 CBED[4]，此方法可以克服 Tanaka 方法的不足。

会聚束电子衍射的应用非常广泛，在确定晶体的对称性[5]、晶体的极性[6-10]、测定晶体的点阵参数[5]、样品的厚度[11]、位错的柏氏矢量[12, 13]及应变等方面有很重要的应用。

2.2 衍射衬度像

透射电镜除了能得到衍射，还能成像。常见的像有：明暗场像、高分辨像、Z 衬度像等。明场暗场像的衬度与满足衍射条件的程度有关系，常常称为衍射衬度像。不同的像的衬度机制有所不同，后面两种像在后面的章节中会予以介绍。我们知道，当电子束经过晶体时，会发生衍射，在电镜的后焦面上形成电子衍射花样。如果利用物镜光阑选择某一个透射束或者某个衍射束，则就会形成我们常说的明场像或暗场像。光路示意图如图 2.5 所示[14]。在图 2.5 (A) 中用物镜光阑套住透射束，回到像模式，形成明场像。在不改变光束入射方向的情况下，物镜光阑套住某个衍射束，形成离轴暗场像，如图 2.5 (B) 所示。此时由于受到物镜球差的影响，像的质量会有影响。为了减小球差的影响，可以改变电子束入射的方向，从入射晶面的背面以布拉格角入射，所要的衍射束落在光轴上，形成中心暗场像（centred dark-field image）。Cockayne 等人在 1969 年发展了一种新的暗场像技术，称为弱束暗场像（weak beam dark field image），来观察位错周围的应变场[15]。此方法最大的优点在于，能够得到缺陷周围更多的细节，图像的衬度也更好，随后此方法被大量的应用于观察缺陷的实践中。

下面我们结合图 2.6 来说明上述三种暗场像的衍射光路图，并简单论述一下具体的操作。图 2.6 (A) 是普通的离轴暗场衍射图，在转到所需要的双束条件下后，用物镜光阑套住衍射 g 回到像模式下即可。图 2.6 (B) 是弱束暗场像 $g-3g$

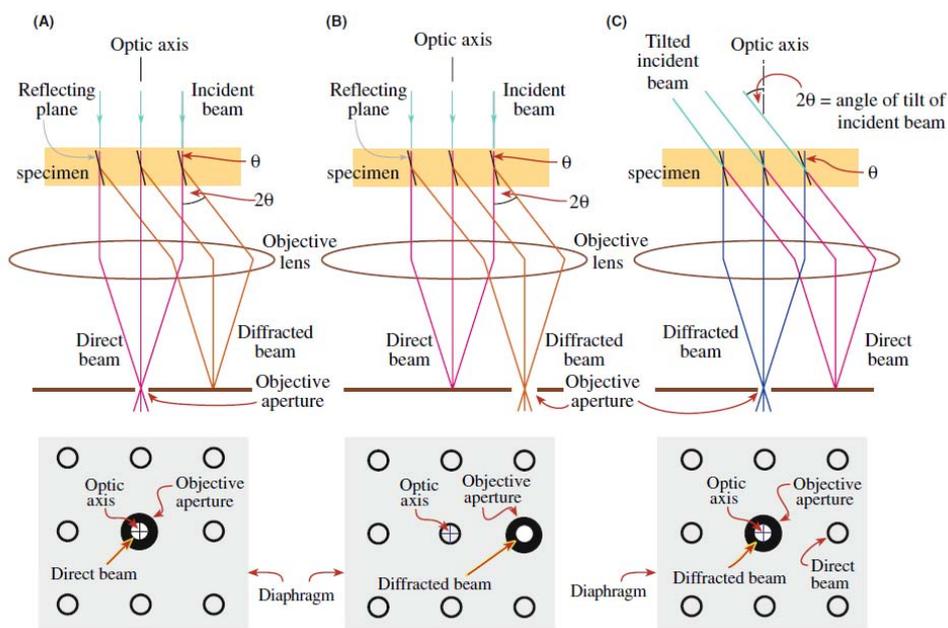


图 2.5 几种常见的衍射衬度像成像光路：(A) 明场像；(B) 离轴暗场像；(C) 中心暗场像的光路。具体操作是：首先转到所用的 g 双束衍射条件，然后利用光束偏转线圈将此强 g 衍射拉到光轴上的透射斑的位置，此时 $3g$ 衍射处于布拉格衍射的位置，

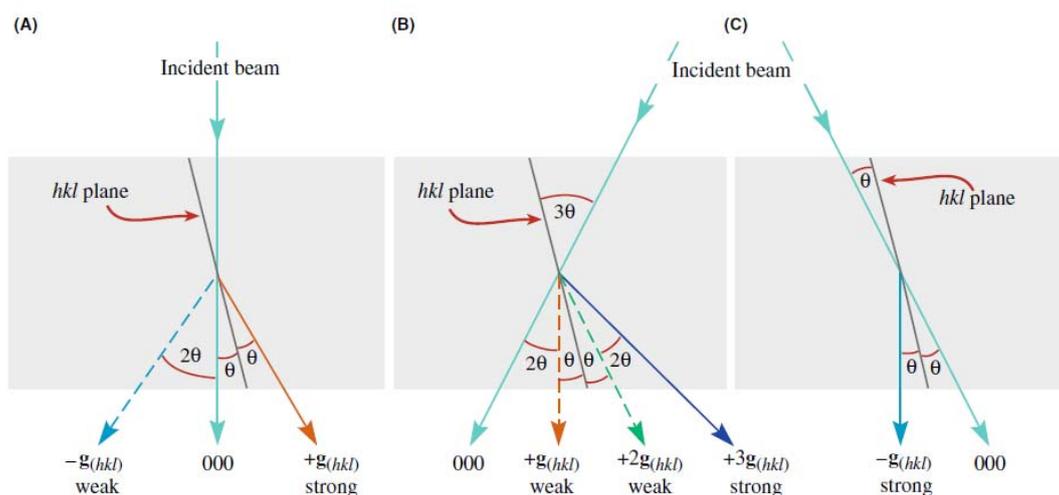


图 2.6 三种常用暗场像的衍射几何构图：(A) 普通暗场；(B) $g-3g$ 弱束暗场像；(C) 中心暗场像暗场像

用物镜光阑套住 g 衍射，回到像模式，得到弱束暗场像。图 2.6 (C) 是中心暗

场像光路图。具体操作是：首先转到所用的 \mathbf{g} 双束衍射条件，然后用光偏转线圈将 $-\mathbf{g}$ 拉到透射斑位置，此时 $-\mathbf{g}$ 处于布拉格衍射位置，用光阑套住它，回到像模式即可。

衍衬像在缺陷成像上有重要的作用。对于某一个缺陷，其相对于周围完整晶体有一个位移矢量 \mathbf{R} ，若选择一个衍射 \mathbf{g} ，使得 $\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}$ 为零或者整数，那么此缺陷在暗场像里就没有衬度。对于位错而言，可以简单的用 $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b} = 0$ 来作为位错不可见判据。若找出两个都使位错不可见的 \mathbf{g} ，则就可以求出位错的伯格斯矢量 \mathbf{b} 。在用位错衬度消光判据来判断位错的伯格斯矢量时，一般要获得严格的双束条件下的位错衬度像。通常，为了减小动力学衬度的影响，使暗场像更接近运动学成像条件，方便解释，我们常常可以用两种方法：(1) 用较大的衍射矢量，较大的矢量一般具有更大的消光距离。(2) 使用更大的偏离参量 s (deviation parameter)。而且一般情况下，我们更偏向于使用当 $s > 0$ 的衍射构型（即衍射点落在厄瓦尔德球内）。

2.3 高分辨电子显微术

早在 1946 年 Boersch 等人就提出了相位物体的概念：样品比较薄的时候，电子波在经过试样后，试样原子对电子波的作用相当于他们的势场影响了电子波阵面的形状，即改变了电子波的相位，振幅并没有太大的改变，此时，物体称为相位物。高分辨电子显微像 (High-resolution electron microscopy, HREM) 正是利用电子波的相位相干而成像的。其成像原理也可以由阿贝成像原理说明。在相位物的情况下，电子束穿过样品以后的透射波函数经过物镜的调制，并在衍射平面上产生一系列衍射斑点，这些衍射斑点和透射点又可以做为新的次级波源相干成像，在物镜的像平面上产生能反映物体结构的高分辨像。整个成像过程可以用如图 2.7 的示意图来说明[16]。

如前所述，高分辨像要经过物镜光学参数的调制。这些参数，如：球差、色差、物镜光阑、离焦量、光源相干性等都会影响像的衬度。这些参数对衬度的影响可以归结到衬度传递函数中。具体公式可以参见[16]。其中球差和离焦量对像衬有重要的作用。在样品足够薄时，可以把物体看成是弱相位物体。对于一定的球差，总有一个离焦量使得相位衬度传递函数在某一个范围内展的最宽，形成一

定空间频率的通带，此欠焦量称之为 Scherzer 欠焦量。不同的电镜此欠焦量

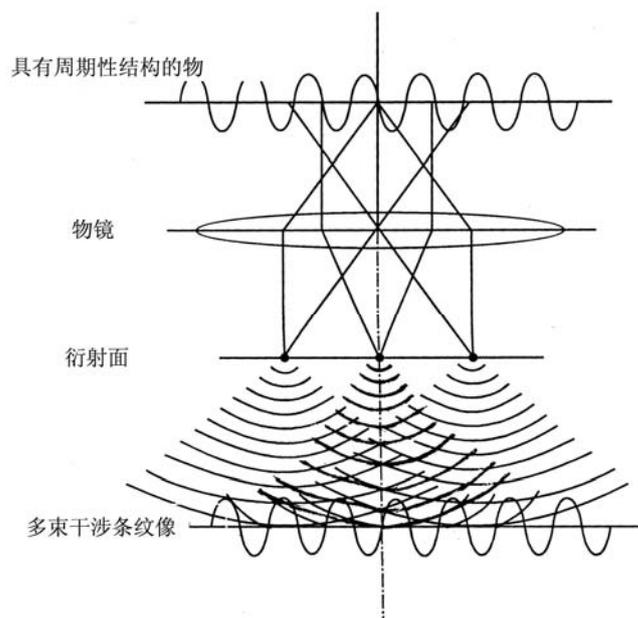


图 2.7 高分辨像成像过程示意图

不同。其他因素，如色差和电子束发散度等，在形式上相当于给相位衬度传递函数加上了一个随频率逐渐衰减的包络函数，起着限制分辨率的作用。

为了得到高质量的高分辨像，我们常常要做到以下几点：（1）电镜对中和合轴要好，保证光源尽量平行照明。（2）尽量找到薄晶体。这样动力学影响较小，且得到的像容易解释。（3）晶体带轴要转正，且尽量选择较低指数的带轴方向。（4）物镜像散要好。像散要尽可能的消除。可以选择非晶区域进行消像散，最后在物镜正焦时，像有最小衬度。（5）要有合适的欠焦量。对于较薄的晶体，尽量在 Scherzer 欠焦量下拍摄高分辨像，因为只有在这个欠焦量拍摄的像才和样品的真实结构对应。常常的做法是，可以拍一系列的不同欠焦量的像，然后在这些像中选择质量较好的像，进行分析和处理。

2.4 电子能量损失谱

在前面章节，我们谈到了电子与样品相互作用时会产生各种信号。如果将损失一部分能量的非弹性散射的电子收集起来，并按照能量展开成谱，就得到电子能量损失谱（Electron energy loss spectrum, EELS）[17, 18]。EELS 和 X 射线能谱（Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX）相比，其探测效率高，能量分辨率高（EELS 分辨率一般可以到 1 eV 以下，而 EDX 分辨率在 130 eV 左右），而

且对轻元素比较敏感。EELS 不仅可以给出元素组成的定性和定量的分析，而且还可以给出原子的价态、原子周围环境等信息。

下面结合图 2.8 来简单说明 EELS 能谱上的峰的名称和对应的能带电子的跃迁。在 EELS 谱中根据能量损失的多少，可以将谱大致分为三个部分：(1) 零损失峰。顾名思义，就是没有损失能量或者损失很小能量（小于 1 eV）的透射电

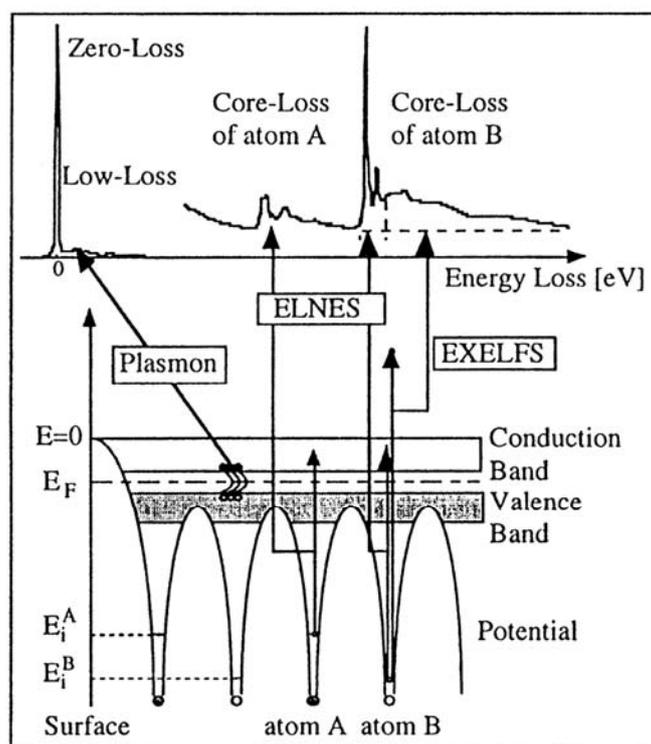


图 2.8 EELS 谱和对应的电子跃迁

子。这里主要包括没有经过散射的透射电子和弹性散射电子。(2) 能量损失小于 50 eV 的区域，常称为低能损失区 (Low-loss region)。这个区域主要包含激发等离子振荡或者晶体内电子带间跃迁的非弹性散射电子，主要反映的是等离子振荡和能带带间的相关信息。(3) 电子能量损失大于 50 eV 的区域，称之为高能损失区域 (Core-loss region)，主要包含激发原子内壳层电子跃迁的非弹性散射电子。如在图 2.8 中所示，原子 A、B 的能量损失近边精细结构 (Energy loss near edge fine structure, ELNES) 和广延精细结构 (Extended energy loss fine structure, EXELFS) 就属于高能损失区域。ELNES 是原子轨道未占据的态密度的反映。不同元素不同价态结构的 ELNES 是不一样的，常常可以把 ELNES 当做“指纹”来鉴别各种元素。EXELFS 是在电离损失边以上几百 eV 的较宽的区域，它可以反映出被激发原子周围的配位环境，如配位原子数目和配位距离等结构信息。

2.5 能量过滤电子显微术

在电子能量损失谱中，我们了解到，在电子能量损失谱仪上，电子按照能量不同可以展开成谱，就是电子能量损失谱。这些非弹性散射电子常常含有与样品化学成分相关的信息，若我们能够利用非弹性散射电子来成像，就能得到化学成分在空间的分布。随着各种能量过滤器的发展，能量过滤电子显微术（Energy-filtered transmission electron microscopy, EFTEM）发展成为了一种专门技术。在现阶段，市场上比较成熟的主要有两种能量过滤器：（1） Ω 形能量过滤器。由蔡司公司商品化，一般装在电镜的镜筒中间。（2）Gatan 公司生产的扇形能量过滤器，一般装在电镜的镜筒后面。在现在的电镜中，这种能量过滤器占有很大的市场份额。

在实际操作中，我们常常使用在能量色散面上的能量选择狭缝来选择不同能量的电子。根据损失能量的不同，有以下三种能量过滤像：

（1）零损失像（Zero-loss image）。主要是利用狭缝来选择零损失峰，仅利用未经散射的电子和弹性散射电子来成像。对高分辨像和会聚束电子衍射，主要考虑弹性散射电子的贡献，因此零损失像可以大大改善这两种像的衬度。这一点可以从图 2.9 明显的看出来[19]。图 2.12 (A) 是未利用能量狭缝的像，在使用狭缝来选择零损失峰成像，透射盘和衍射盘中的动力学衬度和衍射线变的都很清晰，如图 2.9 (B) 所示。

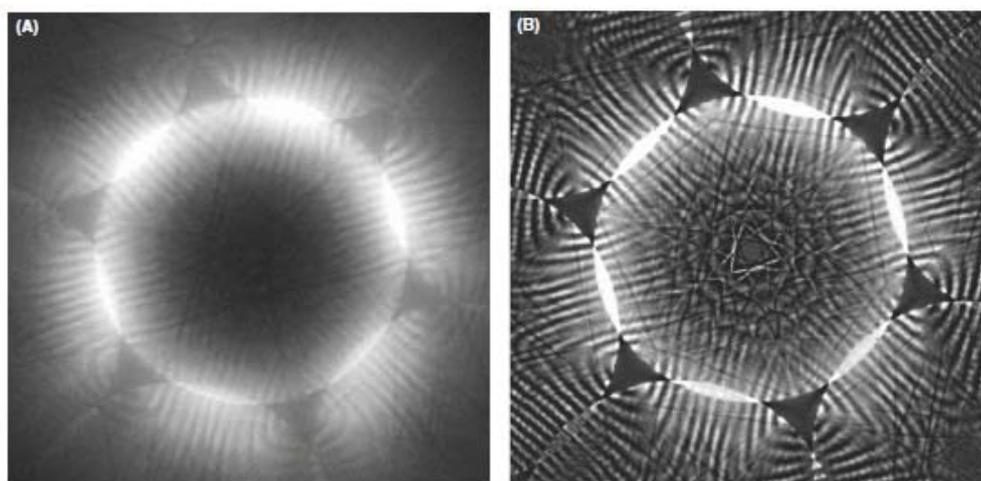


图 2.9 CBED 花样：(A) 未用能量狭缝过滤，(B) 利用能量狭缝过滤

（2）等离子体能量损失像（Plasmon-loss image）。若所关心的样品区域有不同相，且这些相的等离子体能量损失比较大，那么利用等离子体能量损失像可以得

到衬度很好的像。

(3) 元素 mapping, 就是利用每种元素的内壳层特征峰来成像。由于能量损失在 1000 eV 以上的非弹性散射电子信号很弱, 用其不能得到衬度很好的像, 而在小于 50 eV 的区域, 零损失峰和等离子损失峰的影响太强, 很难找到合适的模型来扣除背底。因此, 我们比较感兴趣的能量损失区间常常在 50-1000 eV。

做元素 mapping 时候, 常常有两种方法。一是所谓的二窗口法 (two-window method), 或者叫跃变比法 (jump-ratio method)。图 2.10 是一个用二窗口法做 C 膜的 mapping 的例子。在元素特征峰附近用能量窗口为 ΔE 的狭缝来选择电子, 最好只包括能量损失峰, 形成第一幅像 I_1 。然后在峰前用狭缝选择背底, 形成第二幅像 I_2 。最后用 $I_s = I_1/I_2$, 得到最后的结果。这里能量窗口的宽度 ΔE 通过

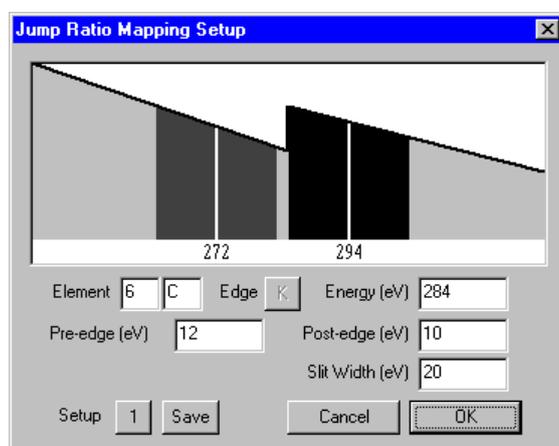


图 2.10 二窗口法

狭缝的宽度来调节, 能量窗口的中心离特征峰的位置也可以调整。此方法虽然不

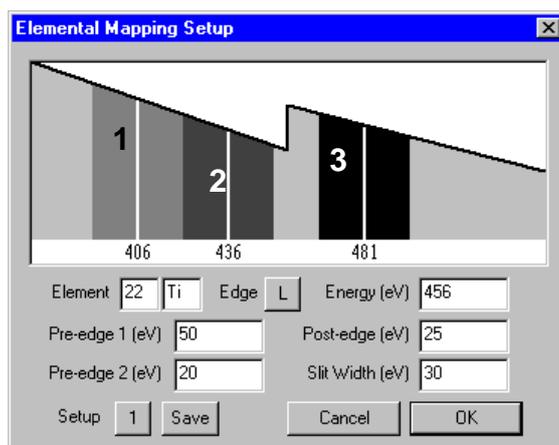


图 2.11 三窗口法

是元素分布的定量值, 但也能定性地反映元素的分布情况, 尤其对背景强度高和不均匀的试样很有效。第二种方法是三窗口法 (three-window method)。图 2.11

是利用 Ti 的 L 边来作 mapping 的例子。能量窗口宽度 ΔE 可以通过狭缝来调整，和二窗口很相似，三窗口法只不过要在能量特征边前面要多选一个 ΔE 的窗口，共有三个窗口 1、2 和 3，其形成的对应的像为 I_1 、 I_2 和 I_3 。利用特征边前的两个窗口 1 和 2 来计算出特征边所包含的背底强度 I_B 。然后就可求出所需要的信号强度分布 $I_s = I_3 - I_B$ ，即为所要元素的 mapping。

2.6 扫描透射电子显微术

2.6.1 Z 衬度像

早在上个世纪 70 年代，Crewe 等人就利用扫描电子显微镜在 C 膜上观察到了单个重原子 [20]。这就是现在常用的扫描透射电子显微术 (Scanning transmission electron microscopy, STEM) 的雏形。随着电子显微镜硬件的不断发展，特别是具有更高亮度和相干性的场发射枪的出现和真空系统的完善，STEM 迅速发展起来。一种基于 STEM 的原子级分辨的 Z (原子序数) 衬度像，即高角环形暗场像，出现了，可以认为其像强度与 Z 的 1.7 次方成正比，越重的原子在图中越亮。这种新的成像方式迅速在电子显微领域发展起来。

STEM 主要工作原理如图 2.12 所示 [21]。一个小的电子束斑在样品上逐点扫描，利用一个高角环形暗场探头 (High angle annular dark field, HAADF) 来接收被高角散射的电子 (主要是热漫散射电子)，对应于每个扫描位置，HAADF 探头接受到的信号转换成电流强度显示在荧光屏上，形成 Z 衬度像 (HAADF 像)，样品上每一点与像点都是一一对应的关系。当电子束扫描在原子柱上时，电子受到原子强烈的散射，HAADF 探头接收到的电子多，在荧光屏上显示为亮点。若电子束扫描到了原子间隙，只有很少的散射电子被探头接收，在荧光屏上是暗点。这样电子束逐点扫描完一个区域，与原子序数有关的 Z 衬度像就形成了。同时，在低角区域可以用一个明场探头接受低角散射的电子，形成类似于高分辨像的明场像。也可以用能谱仪来收集非弹性散射电子来形成电子能量损失谱。这样，既可以得到原子级别的 Z 衬度像，又可以得到原子级别的化学结构信息。

需要指出的是，Z 衬度像和普通的相位衬度 HREM 像有所不同，它是一种非相干成像，就是说在测定结构时不用考虑相位问题。因此，Z 衬度像对厚度有

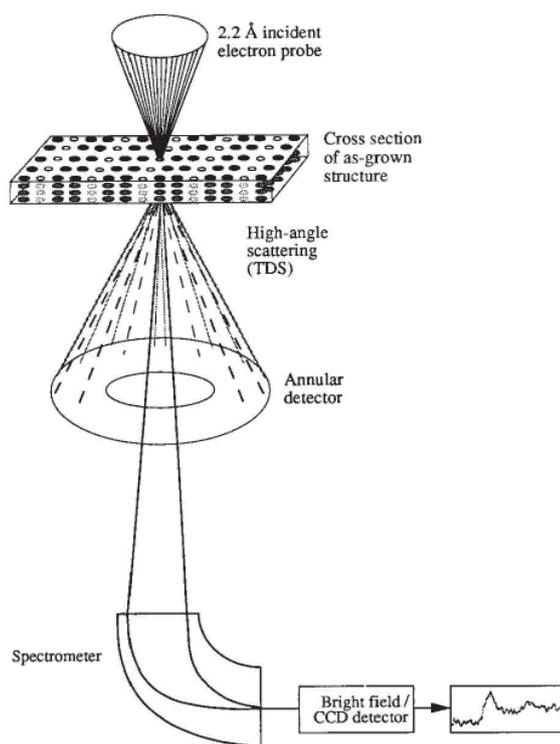


图 2.12 STEM 成像示意图

很大的容忍性，也不会随着离焦量有衬度的反转。它的分辨率主要由电子束斑的大小来决定。如第一章所述，随着 C2 聚光镜的球差校正器的实现，现在 Z 衬度像的分辨率可在 1 埃以下[22-27]。若配合高效率的能谱仪，实现原子分辨率的 mapping 已经成为可能，并得到了大量的应用[26, 28-31]。

关于 Z 衬度像的解释，人们也做了很多研究。比较具有代表性的是 Pennycook 等人利用 Bloch 波的分析方法计算了 Z 衬度像的成像规律[32-35]。他们认为，Z 衬度像是一种非相干成像，像的强度可以简单的解释为电子束斑的像强度与样品势函数的卷积。物体势函数可以被看作是样品的原子结构的二维投影，是原子列位置上的 Delta 函数，它的强度与原子对电子的散射强度成正比。Z 衬度像是原子列投影的直接成像，其分辨率仅取决于电子束斑的尺寸，因而它可以有比相干像更高的分辨率。

在文献[32]中，有关于用 Bloch 波解释 Z 衬度像的解释。当电子束在样品上聚焦并扫描后，电子波就会和晶体发生强的相互作用，在晶体出射面的电子波和晶体结构有复杂的关系，然后这些电子波会相互作用并落在探头上。最后得到的像强度是由所有电子波的叠加。计算表明，只有 1s 的 Bloch 电子波函数被选择

成像，而此波函数具有很强的局域性，波函数只会沿着原子柱传播 (channeling)，只在被电子束扫描到的原子柱上有强度，且不与周围的原子的波函数不重叠，因此，Z 衬底像的局域性很强，能够直接给出单个原子柱的散射强度。

2.6.2 环形明场像

Z 衬底像的像强度近似与 Z 的 1.7 次方成正比，对分辨较重的原子很有效，但是对于原子序数小于氧的轻元素原子不是很敏感，原因是这些轻元素原子散射电子的能力有限。以往人们可以通过高分辨像外加图像处理等方法分辨出较轻的原子，但这需要复杂的图像处理过程[36]。贾春林等人利用负球差技术可以对氧原子成像，但对样品制备要求甚高。最近，日本电子的科学家发现了一种全新的环形明场成像模式 (Annular bright field imaging, ABF)，这种成像模式再配以聚光镜球差校正电镜的 STEM，能够实现在原子分辨下对轻原子直接成像[37]。

可以用图 2.13 的示意图来简单介绍一下 ABF 像收集的实验配置[37]。一束经球差校正后的亚埃尺度的小束斑在样品上扫描，通过调整合适的相机常数，使得 HAADF 探头接收高角散射的电子，形成 Z 衬度像，同时在明场探头位置，用一个阻挡盘 (preventing disk) 配以明场光阑 (BF aperture) 使得明场探头接收明场盘中的一个环形区域，形成环形明场像。这样就可以实现 Z 衬度像和 ABF 像的同时收集，对重原子和轻原子同时成像。这中互补的成像模式可以使我们更容易得到完整的样品结构。

图 2.14 是 SrTiO_3 [001] 方向 HAADF 像，BF 像，ABF 像和结构投影示意图。HAADF 像中亮点代表原子，ABF 和 BF 像中黑点代表原子。仔细观察发现，从 HAADF 像和 BF 像中只能识别比较中的钛原子和锶原子，而从 ABF 像中三种原子都能够清晰可见。这些像和原子模型符合的很好。这表明，ABF 像在对轻原子实时成像方面有着巨大的实用价值，这为认识和了解轻元素原子在各种功能材料中的作用提供了一种新的方法。

锂离子电池是现能源领域人们研究的热点之一。在原子尺度揭示锂离子的动态行为对理解锂电池的充放电机理很有必要。随着 ABF 像的出现，人们对锂离子成像进行了深入的研究[38-40]。这些研究对理解电极材料中锂离子拔出和嵌入的行为有重要的参考价值。关于 ABF 像成像机制的讨论和成像条件对像的影响，

我们将在本论文最后一个章节进行讨论。

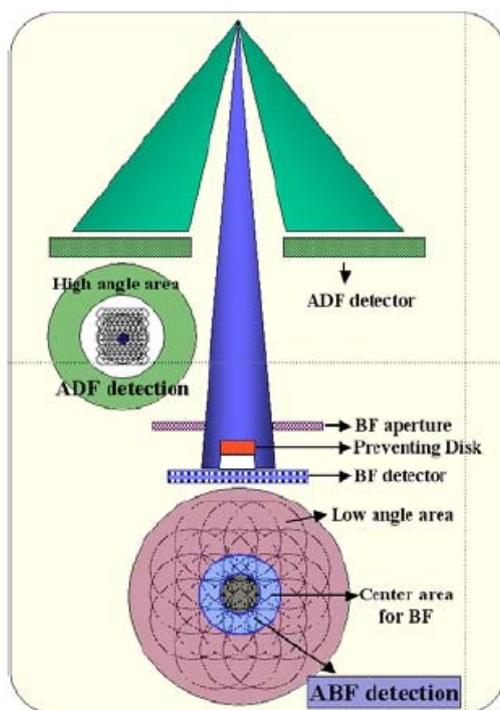


图 2.13 STEM-ABF 的实验配置示意图

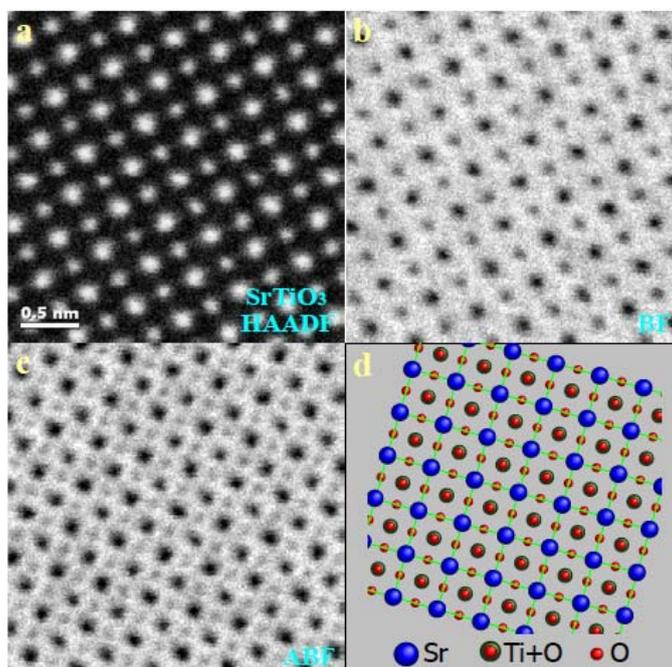


图 2.14 SrTiO₃ [001]方向的 HAADF 像，BF 像，ABF 像和结构投影示意图

在获得上述高分辨率的 Z 衬度像和 ABF 像时，除了有很好的电镜的硬件条件和良好的操作技术以外，常常还要注意以下几个常见的问题：（1）样品本身要尽量干净，在样品表面不能有较厚的非晶膜。由于在扫描透射的模式下，很高亮度的小束斑在样品上持续扫描，轻微样品污染会使得样品表面产生碳化物，而

且在扫描区域周围的有机物会慢慢地向着扫描区域聚集，产生严重的污染。这些污染物聚集在样品表面使得“Ronchigram”模糊不清，给消除 C2 象散带来困难，也给获得高质量的 Z 衬度像带来不便。因此，这就要求我们在做电镜样品时，尽量减少样品表面有机物的数量。在做 STEM 实验之前，可以用等离子清洗仪清洗样品以减少污染。(2) 电镜周围环境影响小和电镜本身的稳定性要好。要获得高分辨的原子分辨的像，首先要保证实验时，周围的环境要十分稳定，这包括恒定的温度和湿度，尽可能的小的机械震动，尽量小的气流流动等。每一个环节看似无关紧要，但实质上对成像质量有非常大的影响[41]。

参考文献

- [1] J. M. Zuo, Atomic Resolution Imaging of a Carbon Nanotube from Diffraction Intensities. *Science*, 2003(300): 1419-1421.
- [2] C. B. Carter, D. B. Williams, *Transmission Electron Microscopy*. New York and London: Plenum Press, 2009(1): 325-328.
- [3] M. Tanaka, R. Saito, K. Ueno and Y. Harada, Large-angle convergent-beam electron-diffraction *Journal of Electron Microscopy*, 1980(29): 408-412.
- [4] K. K. Fung, Large-angle convergent-beam zone axis patterns. *Ultramicroscopy*, 1983(12): 243-246.
- [5] M. Tanaka and K. Tsuda, Convergent-beam electron diffraction. *Journal of Electron Microscopy*, 2011(60): S245-S267.
- [6] J. Taftø and J. C. H. Spence, A simple method for the determination of structure-factor phase-relationships and crystal polarity using electron-diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 1982(15): 60-64.
- [7] F. A. Ponce, D. P. Bour, W. T. Young, M. Saunders and J. W. Steeds, Determination of lattice polarity for growth of GaN bulk single crystals and epitaxial layers. *Applied Physics Letters*, 1996(69): 337-339.
- [8] J. M. LeBeau, A. J. D'Alfonso, N. J. Wright, L. J. Allen and S. Stemmer, Determining ferroelectric polarity at the nanoscale. *Applied Physics Letters*, 2011(98):
- [9] C. Guo, H. M. Zou, S. Z. Pu, M. Y. Li and J. F. Cao, Polarity determination of ferroelectric LiNbO_3 crystals and BiFeO_3 thin films by the convergent beam electron diffraction technique. *Materials Characterization*, 2010(61): 859-865.
- [10] Z. H. Zhang, X. Y. Qi and X. F. Duan, Direct determination of the polarization direction of domains in BaTiO_3 single crystal. *Applied Physics Letters*, 2006(89):
- [11] 王仁卉, 邹化民, 透射电子显微学进展 (叶恒强, 王元明主编): A2 会聚束电子衍射的原理和应用. 北京: 科学出版社, 2003: 36-43.
- [12] J. P. Morniroli and D. Cherns, Analysis of grain boundary dislocations by large

- angle convergent beam electron diffraction. *Ultramicroscopy*, 1996(62): 53-63.
- [13] D. Cherns and J. P. Morniroli, Analysis of partial and stair-rod dislocations by large-angle convergent-beam electron-diffraction. *Ultramicroscopy*, 1994(53): 167-180.
- [14] C. B. Carter, D. B. Williams, *Transmission Electron Microscopy*. New York and London: Plenum Press, 2009(1): 156-384.
- [15] D. J. Cockayne, I. L. F. Ray and M. J. Whelan, Investigations of dislocation strain fields using weak beams *Philosophical Magazine*, 1969(20): 1265-1270.
- [16] 郭可信, 叶恒强, 吴玉琨, 高分辨电子显微学在固体科学中的应用. 北京: 科学出版社, 1985.
- [17] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy*, 2nd edition. New York: Plenum Press, 1996.
- [18] 段晓峰, 孔翔, 透射电子显微学进展 (叶恒强, 王元明主编): B3 电子能量损失谱及其在材料科学中的应用. 北京: 科学出版社, 2003: 174-196.
- [19] C. B. Carter, D. B. Williams, *Transmission Electron Microscopy*. New York and London: Plenum Press, 2009(1): 336-336.
- [20] A. V. Crewe, J. Wall and J. Langmore, Visibility of single atoms. *Science*, 1970(168): 1338.
- [21] N. D. Browning, M. F. Chisholm and S. J. Pennycook, Atomic resolution chemical analysis using a scanning transmission electron microscope. *Nature*, 1993(366): 143-146.
- [22] P. E. Batson, N. Dellby and O. L. Krivanek, Sub-angstrom resolution using aberration corrected electron optics. *Nature*, 2002(418): 617-620.
- [23] J. P. Buban, K. Matsunaga, J. Chen, N. Shibata, W. Y. Ching, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, Grain boundary strengthening in alumina by rare earth impurities. *Science*, 2006(311): 212-215.
- [24] O. L. Krivanek, M. F. Chisholm, V. Nicolosi, T. J. Pennycook, G. J. Corbin, N. Dellby, M. F. Murfitt, C. S. Own, Z. S. Szilagy, M. P. Oxley, S. T. Pantelides and S. J. Pennycook, Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy. *Nature*, 2010(464): 571-574.

- [25] K. A. Mkhoyan, P. E. Batson, J. Cha, W. J. Schaff and J. Silcox, Direct determination of local lattice polarity in crystals. *Science*, 2006(312): 1354-1354.
- [26] D. A. Muller, L. F. Kourkoutis, M. Murfitt, J. H. Song, H. Y. Hwang, J. Silcox, N. Dellby and O. L. Krivanek, Atomic-Scale Chemical Imaging of Composition and Bonding by Aberration-Corrected Microscopy. *Science*, 2008(319): 1073-1076.
- [27] P. D. Nellist, M. F. Chisholm, N. Dellby, O. L. Krivanek, M. F. Murfitt, Z. S. Szilagyi, A. R. Lupini, A. Borisevich, W. H. Sides and S. J. Pennycook, Direct sub-angstrom imaging of a crystal lattice. *Science*, 2004(305): 1741-1741.
- [28] P. M. Voyles, D. A. Muller, J. L. Grazul, P. H. Citrin and H. J. L. Gossmann, Atomic-scale imaging of individual dopant atoms and clusters in highly n-type bulk Si. *Nature*, 2002(416): 826-829.
- [29] K. Kimoto, T. Asaka, T. Nagai, M. Saito, Y. Matsui and K. Ishizuka, Element-selective imaging of atomic columns in a crystal using STEM and EELS. *Nature*, 2007(450): 702-704.
- [30] A. J. D'Alfonso, B. Freitag, D. Klenov and L. J. Allen, Atomic-resolution chemical mapping using energy-dispersive x-ray spectroscopy. *Physical Review B*, 2010(81): 100101.
- [31] M. W. Chu, S. C. Liou, C. P. Chang, F. S. Choa and C. H. Chen, Emergent Chemical Mapping at Atomic-Column Resolution by Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy in an Aberration-Corrected Electron Microscope. *Physical Review Letters*, 2010(104): 196101-196101-196104.
- [32] S. J. Pennycook and D. E. Jesson, High-resolution z-contrast imaging of crystals. *Ultramicroscopy*, 1991(37): 14-38.
- [33] S. J. Pennycook, Z-contrast STEM for materials science. *Ultramicroscopy*, 1989(30): 58-69.
- [34] S. J. Pennycook, Structure determination through Z-contrast microscopy. *Advances in Imaging and Electron Physics*, Vol 123, 2002(123): 173-206.
- [35] S. J. Pennycook, D. E. Jesson, A. J. McGibbon and P. D. Nellist, High angle dark field STEM for advanced materials. *Journal of Electron Microscopy*, 1996(45): 36-43.
- [36] W. Coene, G. Janssen, M. O. Debeek and D. Vandyck, Phase retrieval

through focus variation for ultra-resolution in field-emission transmission electron-microscopy. *Physical Review Letters*, 1992(69): 3743-3746.

[37] E. Okunishi, I. Ishikawa, H. Sawada, F. Hosokawa, M. Hori and Y. Kondo, Visualization of Light Elements at Ultrahigh Resolution by STEM Annular Bright Field Microscopy. *Microscopy and Microanalysis*, 2009(15): 164-165.

[38] L. Gu, C. Zhu, H. Li, Y. Yu, C. Li, S. Tsukimoto, J. Maier and Y. Ikuhara, Direct Observation of Lithium Staging in Partially Delithiated LiFePO₄ at Atomic Resolution. *Journal of the American Chemical Society*, 2011(133): 4661-4663.

[39] Xiaoqing He, L. Gu, Changbao Zhu, Yan Yu, Chilin Li, Yongsheng Hu, Hong Li, Susumu Tsukimoto, Joachim Maier, Yuichi Ikuhara, and Xiaofeng Duan, Direct Imaging of Lithium Ions Using Aberration-Corrected Annular-Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscopy and Associated Contrast Mechanisms. *Materials Express*, 2011(1): 43-50.

[40] Y. Oshima, H. Sawada, F. Hosokawa, E. Okunishi, T. Kaneyama, Y. Kondo, S. Niitaka, H. Takagi, Y. Tanishiro and K. Takayanagi, Direct imaging of lithium atoms in LiV₂O₄ by spherical aberration-corrected electron microscopy. *Journal of Electron Microscopy*, 2010(59): 457-461.

[41] D. A. Muller and J. Grazul, Optimizing the environment for sub-0.2 nm scanning transmission electron microscopy. *Journal of Electron Microscopy*, 2001(50): 219-226.

第三章 AlSb/GaAs 半导体异质结应变的 HRTEM 几何相位分析和界面

原子台阶的确定

3.1 半导体异质结薄膜

3.1.1 半导体异质结薄膜材料

人类社会的发展常常和新材料的发现与广泛应用紧密相连。从远古的新旧石器时代、青铜器时代到工业革命的钢铁时代，都体现出了人类文明的巨大进步。而如今人类社会已经迈进了信息社会，其迅猛发展离不开半导体材料的发现和应用。可以预见：基于量子理论的纳米材料科学与技术的发展也必将在人类社会文明的发展史上留下重重的一笔。

半导体材料是根据材料的电阻率大小划分出来并区别于导体、绝缘体材料的一类材料。人们通常把导电性和导热性好的材料，如传统的金、铜、银、铁、铝等金属称为导体，而把导电性和导热性差的材料，如陶瓷、玻璃、各种塑料等归为绝缘体。半导体材料的导电和导热性常常介于导体和绝缘体之间。事实上这个定义并不是很严格。与金属和绝缘体相比，半导体材料的发现和应用是最晚的，一直到 20 世纪的 30 年代，半导体材料才逐渐被人们所认可和接受。

20 世纪 20 年代，随着固体理论和量子力学的发展，能带理论不断完善，人们对半导体材料中的电子态和其输运行为有了全新的认识。杂质和缺陷的引入对半导体材料性质的影响也日益引起人们的重视。1947 年贝尔实验室的 John Bardeen 和 Walter Brattain 共同发明了最早的锗接触晶体管，这是以后大规模集成电路的基础。一年以后 William Shockley 对锗接触晶体管做了改进，提出了面接触式晶体管结构的理念，实践证明，改进后的晶体管更具有实用价值。1956 年这三位科学家共同分享了诺贝尔物理学奖[1]。

为了进一步改善晶体管的性能，科学家们在半导体材料制备技术方面也做了大量的努力。1950 年美国的科学家首次用直拉法拉出了锗单晶。1958 年，第一块锗集成电路研制成功，这为后来蓬勃发展的半导体科技奠定了良好的基础。随

着半导体硅单晶制备方法的不断改进,硅单晶的杂质含量不断降低,大直径的硅单晶得以在产业界得到了广泛的应用。在 20 世纪 70 年代科学家们系统研究了硅中各种缺陷和掺杂杂质对能带结构的影响,取得了一系列重要的成果。同时,大规模集成电路制造工艺不断趋于成熟和完善,导致了硅器件和集成电路的迅猛发展。直到今天,以硅集成电路为基础的各种笔记本和平板电脑、智能手机为已经成为人们日常生活中不可或缺的一部分。

早在 20 世纪 50 年代,人们就认识到硅材料由于受到其间接带隙的制约,其在硅基发光器件方面的研究和应用不尽人意。寻求具有直接带隙的半导体材料成为材料学家们追逐的目标。以 III-V 族化合物如 GaAs、InP 等为代表的半导体材料逐渐进入科学家们的视野,并在理论和实验上得到了广泛的研究。1969 年,江崎玲于奈和朱兆祥提出了由两种不同的超薄层来构成一维的周期性结构,于是引发了人们对人造半导体超晶格的研究热潮[2-4]。常见的超晶格有两种:一类是掺杂超晶格,一类是成分超晶格。他们是在研究通过双重或三重势垒可能引发共振隧道效应时提出超晶格概念来的。因为一般来说,超晶格周期和半导体超微结构中的势阱宽度若小于电子的平均自由程,那么整个电子体系将进入一个维度减少而具有近于理想的异质界面的量子区域。虽然超晶格作为一个很有趣的概念被提出来,但要真正实现超晶格的生长在当时是一件棘手的工作。随着分子束外延、金属有机气相外延和化学束外延等先进外延技术的进步,人们成功地生长出了一系列地 III-V 族化合物半导体基的超薄层微结构材料。其尺寸可以控制到接近原子间距,并且在晶格匹配的情形可以形成完全没有缺陷的界面。这不仅推动了半导体物理和材料科学的发展,而且以全新的概念改变了光电器件的设计思想,使得半导体器件设计和制造从过去的掺杂改性过渡到现在的能带改性,为基于量子效应的新一代器件制造和应用奠定了扎实的基础。

半导体薄膜异质结 (semiconductor film heterojunction), 顾名思义,即由两种不同的半导体材料在同一块单晶衬底上形成的结构。许多元素的半导体材料, III-V 族, II-VI 族, IV-VI 族化合物半导体, 在一定的条件下, 都可以组成异质结对[5]。其中 III-V 族半导体异质结对受到了人们广泛的关注。III-V 族半导体的晶格结构是闪锌矿结构,和金刚石结构相似,只不过要把金刚石结构中处于顶角、面心的 C 原子和处于对角线 1/4 的 C 原子分别用两种不同的原子来代替。图 3.1

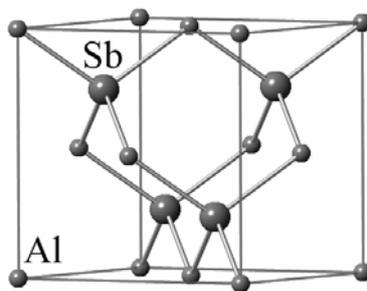


图 3.1 AISb 的结构示意图

是 III-V 族半导体 AISb 的晶格结构示意图, 处于立方体顶角和面心的是 Al 原子, 处于体对角线 1/4 处的是 Sb 原子。每个原子和周围 4 个异类的原子组成正四面体结构, 键角都是 $109^{\circ}28'$, 晶格密排面是 $\{111\}$ 面。具有这类结构的半导体材料如 GaAs 等是半导体家族中很重要的组成部分。

随着信息载体从电子向光电子和光子转换的步骤加快, 半导体材料同时也经历了由三维体材料到薄层、二维超薄层结构材料, 向集材料、器件、电路为一体的功能系统集成芯片, 一维量子线和零维量子点的方向发展。近些年来, 硅基材料和 GaAs、InP 等 III-V 组化合物混合集成技术的迅速发展使人们看到了硅基混合光电集成的曙光。另外, 随着半导体异质结薄膜材料生长技术的不断发展和完善, 材料体系已经从晶格匹配、小失配材料逐渐向应变补偿和大失配异质结材料方向发展。如何避免和尽量消除大失配异质结材料结构体系界面处存在的大量失配位错和相关缺陷, 是目前材料制备中迫切解决的关键科学问题, 此问题的解决将为材料科学工作者提供一个更广阔的发展空间。

3.1.2 半导体异质结材料生长方法和生长动力学概述[1, 6, 7]

半导体材料的生长一般整体分为三类: 固相生长、液相生长、气相生长。前两者适合生长大块的单晶体材料。而气相生长主要用在薄膜材料。气相生长是将原材料通过蒸发、溅射、分解等过程转化为气态, 在适当的条件下使其成为饱和蒸气, 在衬底上凝结成固态材料的过程。此方法可以用来制备厚度在几百微米以下, 甚至是单原子或分子级别厚度的薄膜材料。气相生长技术可以分为物理生长和化学生长两类。物理气相生长技术包括磁控溅射、分子束外延 (MBE)、化学束外延 (CBE)、离子束外延 (IBE)、脉冲激光沉积 (PLD)、原子层外延 (ALD) 等生长技术。其中 MBE 技术是近些年来发展最为迅猛、应用也非常广泛的技术。

它可以在原子尺度上控制外延层的厚度和掺杂，可以生长出厚度仅为一两个原子，均匀性很好的薄膜材料。我们本章研究的 AlSb/GaAs 异质结薄膜材料就是用 MBE 生长的。气相外延生长的本质是一种材料的化学合成过程：将金属的氢化物、卤化物或者金属有机物蒸发成气相，或用适当的气体作为载体，输送到低温区间，然后在衬底表面附近发生化学反应，生长出所需的薄膜材料。常见的方法有：金属有机气相外延 (MOVPE)、氢化物外延 (HVPE)、等离子增强化学气相沉积 (PECVD) 等。MOVPE 也可以沉积出厚度很小、均匀性好的薄膜。

半导体异质结薄膜材料一般都是在干净的单晶衬底上进行外延生长而得到的。外延材料和衬底在晶格常数、界面能、表面能等参数上有差异，因此，生长模式也有多种，一般，人们认为有如下三种生长模式：

(1) 岛状生长模式 (Volmer-Weber mode, VW 模式)。当外延开始前，衬底表面已经形成了分立的三维晶核。随着沉积量的增加，三维晶核将在 3 个维度上长大成为小岛。尔后衬底上分立的小岛逐渐长大，最后将与周围的小岛合并，并形成比较粗糙的生长表面。在这种生长模式中，外延原子与分子相对于衬底表面的原子而言，彼此之间的结合力更强，更倾向于结合在一起，而避免与衬底成键。

(2) 层状生长模式 (Frank van der Merwe mode, FM 模式)。当外延层的沉积量小于 1 个原子层时，在衬底上形成一些分立的原子 (或者分子) 单层高的二维晶核，然后这些晶核继续生长形成一个完整的晶面，如此一层层地生长下去。在此生长模式中，和 VW 模式相反，外延层原子或分子与衬底的结合力要高于其自身，故这些原子首先与衬底作用，在表面生长出一个单晶的一层晶体。当此晶体完全覆盖整个衬底后，在继续生长第二排晶体。我们常见的半导体量子阱、超晶格薄膜即属于这种生长模式。

(3) 层状加岛状生长模式 (Stranski-Krastanow mode, SK 模式)。此模式是先以层状生长模式形成单分子层或者多分子层的薄膜，继续生长时再在表面生长出三维的岛，即转变为岛状生长模式。半导体应变自组装量子点就是这个生长模式的代表。

在常见的 III-V 族半导体家族中，GaSb、InAs 和 AlSb 的晶格常数很接近，都在 6 埃附近，常将这三种材料制作成超晶格，在二维电子气和光电子器件中广泛应用[8]。由于这些材料和常用 GaAs 衬底的晶格常数失配度约为 8%左右，膜

厚在临界厚度（critical thickness）以上时，生长在 GaAs 上的薄膜和衬底的界面上会形成大量的失配位错（misfit dislocation）。失配位错在弛豫薄膜应变方面有重要的作用。AlSb 常常用来做为应变缓冲层，来提高 GaSb、InAs 薄膜的性能。如前所述，失配位错常常成为杂质的俘获中心，从而影响半导体材料的性能，因此研究界面处的失配位错的形成和构型及薄膜中应变的分布对于改善薄膜制备工艺、提高器件性能有重要的实用价值。

在本章，我们首先介绍几何相位分析（GPA）的基本算法，然后将 GPA 方法具体运用到 AlSb/GaAs 界面的高分辨像。通过直观的二维应变图，我们发现，界面上大量的失配位错有效地弛豫了薄膜中的应变，薄膜中只存在有少量的残余应变。结合应变图和高分辨像的模拟，确定了界面处存在原子台阶和位错核心的结构模型。

3.2 利用高分辨像分析应变的简史和 GPA 的基本算法、原理

3.2.1 高分辨像应变分析简史

一般来说，高分辨（HREM）像衬度和真实晶体结构之间不是简单的对应关系。特别是在弱相位物，弱散射物近似不成立时，HREM 的解释要和计算机模拟结合起来。但是，在很多情况下，像衬度会在原子柱投影位置呈现峰（谷）形分布，它们或者以暗点出现，或者以亮点出现，其取决于样品的厚度和离焦量。如果将 HREM 像中的峰定位，并将定位的峰和原子柱联系起来，那么，就可以通过峰的移动来测量局域的原子位移场和畸变。R. Bierwolf 等首先用所谓的“亮点中心定位法”测量了畸变层中的局域点阵畸变[9]。基本思想是基于两个二维点阵重叠时的摩尔条纹图分析，其中一个点阵是含有应变晶体的高分辨实验像，另一个是计算模拟的或者是从实验上的完整晶体区域提取的无应变的参考晶格。此类方法适用于同类原子组成的结构，对于非同类原子组成的结构，HREM 像强度不再呈现高斯分布，这时候需要用相互关联来帮助定位像上的二维单胞，从而表征晶体的局域畸变。

我们介绍的测量应变场的 GPA 方法以高分辨电子显微像为研究对象。它对于非同类原子组成的结构也同样适用。此方法已经在各种材料的应变测量中得到了广泛的应用，如 SiGe 外延薄膜[10]，纳米线[11]等。据报道，用此方法可以测

量位错的位移场，精度可达 3 pm[12]。此外，用此方法对 HREM 像进行处理后得到的是二维的应变场分布图谱，结果直观。下面我们将介绍其基本原理[13, 14]。

3.2.2 GPA 的基本原理

GPA 的基本思想是电子全息术（Electron Holography）衍生而来。利用衍射束的干涉效应，重构出衍射波对应的相位，然后将相位分布和晶格的位移联系起来，从而求得晶格应变。

众所周知，入射电子束被晶体衍射，透射束与产生的各级衍射束以及衍射束之间都会发生相互干涉，从而形成反映晶体结构的高分辨像。理想晶体的 HREM 像可以看成是一系列不同空间频率的傅里叶级数的叠加，每一点的像强度可表示为：

$$I(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} H_{\mathbf{g}} \exp\{i2\pi \vec{\mathbf{g}} \cdot \vec{\mathbf{r}}\} \quad (3-1)$$

其中 \mathbf{g} 是相应于晶格条纹周期的倒格矢， $H_{\mathbf{g}}$ 是傅里叶系数，它是与位置有关的函数，常写成复数形式[13]：

$$H_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = A_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) \exp\{iP_{\mathbf{g}}(\mathbf{r})\} \quad (3-2)$$

由(3-1)式和(3-2)式，得：

$$I(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} A_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) \exp\{i \cdot (2\pi \vec{\mathbf{g}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + P_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}))\} \quad (3-3)$$

$A_{\mathbf{g}}$ 给出了晶格条纹的振幅， $P_{\mathbf{g}}$ 是相位，反映了晶格条纹的相对位置。由于傅里叶系数具有共轭对称性：

$$H_{-\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = H_{\mathbf{g}}^*(\mathbf{r}) \quad (3-4)$$

所以可把(3-3)式展开并写成如下的实数方程：

$$I(\mathbf{r}) = A_0 + \sum_{\mathbf{g}>0} 2A_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) \cos\{2\pi \vec{\mathbf{g}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + P_{\mathbf{g}}(\mathbf{r})\} \quad (3-5)$$

在高分辨像的傅里叶变换（FT）中用掩膜套住 $\pm\mathbf{g}$ 后滤波，再做反傅里叶变换，便可得到某一个特定空间频率的晶格条纹（Bragg 滤波像）：

$$B_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = 2A_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) \cos\{2\pi \vec{\mathbf{g}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + P_{\mathbf{g}}(\mathbf{r})\} \quad (3-6)$$

假设局域的倒格矢相对于参考晶格（reference lattice）有一个变化，即：

$$\vec{g} = \vec{g} + \Delta \vec{g} \quad (3-7)$$

那么(3-6)式可写为:

$$B_g(r) = 2A_g(r) \cos\{2\pi \vec{g} \cdot \vec{r} + 2\pi \Delta \vec{g} \cdot \vec{r} + P_g\} \quad (3-8)$$

比较(3-6)和(3-8), 并忽略常数项 P_g , 我们得到了重要的关系式:

$$P_g(r) = 2\pi \Delta \vec{g} \cdot \vec{r} \quad (3-9)$$

$P_g(\mathbf{r})$ 称为相位像(phase image), 它的梯度为: $\nabla P_g(r) = 2\pi \Delta \vec{g}$, 此式表明, 与参考晶格的倒格矢相差量 $\Delta \mathbf{g}$ 越大, 相位的梯度就越明显。

根据 Hirsch 等人的晶体缺陷的动力学散射理论[15], 有关系式:

$$\Delta \vec{g} \cdot \vec{r} + \vec{g} \cdot \vec{u} = 0 \quad (3-10)$$

\mathbf{u} 是位移场, 由(3-9)和(3-10)得:

$$P_g(r) = -2\pi \vec{g} \cdot \vec{u} \quad (3-11)$$

由上式可以看出, 只要求出了相位像, 就可以得到位移场, 有了位移场, 然后再根据弹性力学的相关知识, 可以进一步得到应变。

在数字化 HREM 像的 FT 图中, 用一个特定形状的掩膜(常用的有 Gaussian 型, von Hann 型等)套住某个强衍射 \mathbf{g} (掩膜大小要适中, 掩膜的几何中心在强衍射的最大幅值处), 然后做反傅里叶变换, 便得到了对应于特定空间频率 \mathbf{g} 的复像:

$$I'_g(r) = A_g(r) \exp\{i \cdot (2\pi \vec{g} \cdot \vec{r} + P_g(r))\} \quad (3-12)$$

以得到的复像为基础, 我们又进一步求得 Bragg 滤波像 $B_g(\mathbf{r})$, 振幅像 $A_g(\mathbf{r})$ 及相位像 $P_g(\mathbf{r})$:

$$B_g(r) = 2 \Re[I'_g(r)] \quad (3-13)$$

$$A_g(r) = \text{Mod}[I'_g(r)] \quad (3-14)$$

$$P_g(r) = \text{Phase}[I'_g(r)] - 2\pi \vec{g} \cdot \vec{r} \quad (3-15)$$

\Re , Mod , Phase 分别表示求复像 $I'_g(r)$ 的实部, 模, 以及相位。我们从 $I'_g(r)$ 的相位中减去参考相位因子 $2\pi \vec{g} \cdot \vec{r}$, 得出相位像 $P_g(\mathbf{r})$, 并把它的取值范围归一化,

限制在 $-\pi$ 到 $+\pi$ 之间。

如前所述，确定相位是求位移场的基础。若选择 FT 图中的两个非线性的倒格矢 \mathbf{g}_1 , \mathbf{g}_2 ，代入上个关系式，得：

$$P_{g_1}(\mathbf{r}) = -2\pi \mathbf{g}_1 \cdot \vec{u} = -2\pi \{g_{1x}u_x(\mathbf{r}) + g_{1y}u_y(\mathbf{r})\} \quad (3-16)$$

$$P_{g_2}(\mathbf{r}) = -2\pi \mathbf{g}_2 \cdot \vec{u} = -2\pi \{g_{2x}u_x(\mathbf{r}) + g_{2y}u_y(\mathbf{r})\} \quad (3-17)$$

其中， \mathbf{g}_x 和 \mathbf{g}_y 分别是倒格矢 \mathbf{g} 在 \mathbf{k} 空间（傅里叶变换图）中沿着 x 轴和 y 轴的分量， \mathbf{u}_x 和 \mathbf{u}_y 分别是在点 $\mathbf{r} = (x,y)$ 沿着 x 轴和 y 轴的分量。把上面的两个式子用矩阵的形式表达出来：

$$\begin{pmatrix} u_x \\ u_y \end{pmatrix} = -\frac{1}{2\pi} \begin{pmatrix} g_{1x} & g_{1y} \\ g_{2x} & g_{2y} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} P_{g_1} \\ P_{g_2} \end{pmatrix} \quad (3-18)$$

得到了应变场，根据弹性力学的知识，我们便可求得位移场的梯度矩阵：

$$e = \begin{pmatrix} e_{xx} & e_{xy} \\ e_{yx} & e_{yy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\delta u_x}{\delta x} & \frac{\delta u_x}{\delta y} \\ \frac{\delta u_y}{\delta x} & \frac{\delta u_y}{\delta y} \end{pmatrix} \quad (3-19)$$

综合 (3-18)，(3-19) 式，可以得到 (3-20) 式：

$$e = -\frac{1}{2\pi} \begin{pmatrix} g_{1x} & g_{1y} \\ g_{2x} & g_{2y} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \frac{\delta P_{g_1}}{\delta x} & \frac{\delta P_{g_1}}{\delta y} \\ \frac{\delta P_{g_2}}{\delta x} & \frac{\delta P_{g_2}}{\delta y} \end{pmatrix} \quad (3-20)$$

又由应变张量矩阵 $\varepsilon = \frac{1}{2} \{e + e^T\}$ （ T 表示矩阵的转置），求得：

$$\varepsilon_{xx} = e_{xx},$$

$$\varepsilon_{yy} = e_{yy},$$

$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = \frac{1}{2}(e_{xy} + e_{yx}) \quad (3-21)$$

到此，我们介绍完了 GPA 的基本算法，下面我们将此方法应用到 AlSb/GaAs 半导体异质结界面。

3.3 实验方法

实验样品是在 GaAs(100)衬底上，利用 MBE 系统生长的。该系统采用阀控

As 裂解炉和传统的 Sb 束源炉, 提供 As_2 和 Sb_4 。在 As 保护气氛下升温至 580° 脱氧化膜, 生长 300 nm 纯 GaAs 以获得一个平整的 GaAs 表面。然后在 As 保护气氛退火至 510° , 关闭 As 源 2 s, 即开始生长一层 30 nm 厚的 AlSb 薄膜, 做为后续生长 InAs/AlSb 超晶格的成核层。

透射电镜截面样品通过切割, 磨抛, 离子减薄等传统方法制备而成。我们用 JEM-2010 型透射电镜在 40 万倍下观察界面的显微结构 (工作电压为 200 keV, $C_s = 0.5$ mm, 对应的点分辨率为 0.197 nm), 得到高分辨像。

GPA 的算法用 Digitalmicrograph (DM)™ 中的脚本语言来实现的。DM 是一款 Gatan 公司开发的软件, 它可对 TEM 像和电子能量损失谱进行解析和处理, 还可控制像过滤器 (Gatan Image Filter, GIF) 系统。除此之外, 用户可利用软件自身的 Script 语言, 自行编写实现某种特定功能的程序来控制电镜, 如电子束的偏转和定时拍照等等。

3.4 结果与讨论

3.4.1 AlSb/GaAs 异质结界面位错及应变的分析

3.4.1.1 面心立方结构中位错类型

首先简单介绍一下面心立方结构中位错的基本类型。如图 3.2 所示, 在面心立方单胞中, 原点记作 D, 相邻的 (100) 面、(010) 面和 (001) 面的中心 B、A、C 的坐标为 $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 0, 1/2)$ 和 $(1/2, 1/2, 0)$ 。将 A、B、C、D 连接起来, 构成一个正四面体, 常称之为 Thompson 四面体[16]。将 A、B、C、D 四点相对的重心记作 α 、 β 、 γ 、 δ 。利用此四面体, 我们可以方便地对面心立方中的位错类型及其反应做出判断。正四面体的六条棱代表的全位错 (perfect dislocation) $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ 型的伯格斯矢量, 由顶点到面内重心的矢量 (如 $A\beta$, $B\alpha$) 是肖克来不全位错 (shockley partial dislocation) 的 $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$ 型伯氏矢量, 由顶点到对面重心的矢量 (如 $A\alpha$, $B\beta$) 是弗兰克不全位错 (Frank partial dislocation) 的 $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$ 型伯氏矢量, 由相邻的两个面的重心形成的矢量是压杆位错 (stair-rod

dislocation, 又称 Lomer-cottrell 位错锁) 的 $\frac{1}{6}\langle 110 \rangle$ 型的伯氏矢量。这些位错之间

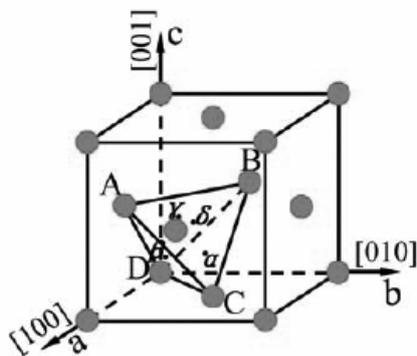


图 3.2 Thompson 四面体示意图

可以相互反应, 并且和堆垛层错有着紧密的联系。一般地, 位错反应须遵循两个原则: (1) 伯格斯矢量守恒定律, $\sum b_k = \sum b_k$ 。即反应前后的伯格斯矢量总和相等, 此定律和电路学里的基尔霍夫电流守恒定律相似。(2) 能量降低定律, $\sum b_k^2 > \sum b_k^2$ 。即反应后的位错的弹性形变能比反应前要降低。常见的位错反应有: (1) 两个不同 $\{111\}$ 滑移面上的全位错生成一个全位错。如图 3.2 中, $\mathbf{AC} + \mathbf{CB} = \mathbf{AB}$, 代表性的反应有: $\frac{1}{2}[0\bar{1}1] + \frac{1}{2}[\bar{1}01] = \frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}0]$ 。生成的全位错 \mathbf{AB} 的伯格斯矢量不在任何一个滑移面内, 所以此位错像被上了锁一样, 不能轻易地在滑移面上移动, 只能攀移。我们形象地把它称为 90° Lomer 锁。(2) 一个全位错分解为两个肖克来不全位错。如图 3.1 中, 有典型的反应 $\mathbf{AC} = \mathbf{A}\beta + \beta\mathbf{C}$ 。如反应: $\frac{1}{2}[0\bar{1}1] = \frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}2] + \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ 。此反应常常伴随层错的产生。这两个位错常被称为扩展位错, 位错之间的距离即为层错的宽度。当其中一个不全位错在滑移面上滑移时, 另一个位错也会跟着运动。在一定的热力学条件下, 此宽度是一个常数, 使得层错能最低。(3) 两个肖克来不全位错生成一个 Lomer-cottrell 位错锁。如如图 3.1 中, 典型的反应: $\beta\mathbf{C} + \mathbf{C}\alpha = \beta\alpha$ 。代表性的反应有: $\frac{1}{6}[2\bar{1}1] + \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}] = \frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}0]$ 。和 Lomer 锁类似, 此位错也不能轻易在滑移面内滑移。

3.4.1.2 界面位错

图 3.3 (a) 是典型的 AlSb/GaAs 界面的高分辨像。由图可很容易地辨别出在

界面附近的 6 个失配位错，仔细研究发现，有 5 个位错有两个多余的 $\{111\}$ 原子面，对应着 90° 刃型全位错。有 1 位错只有一个 $\{111\}$ 原子面，是个 60° 混合型全位错。在图中多余的原子面用白线表示出来。界面上的失配位错弛豫应变的能力可以用此式来表达： b_{eff}/s ，其中 b_{eff} 为失配位错沿着界面的刃型分量， s 为位错间距。 90° 位错的 b_{eff} 是 60° 位错的两倍，在晶格失配一定的情况下，其释放应变的能力更强[17]。虽然 60° 位错形成的激活能要比形成 90° 位错要小，系统更容易

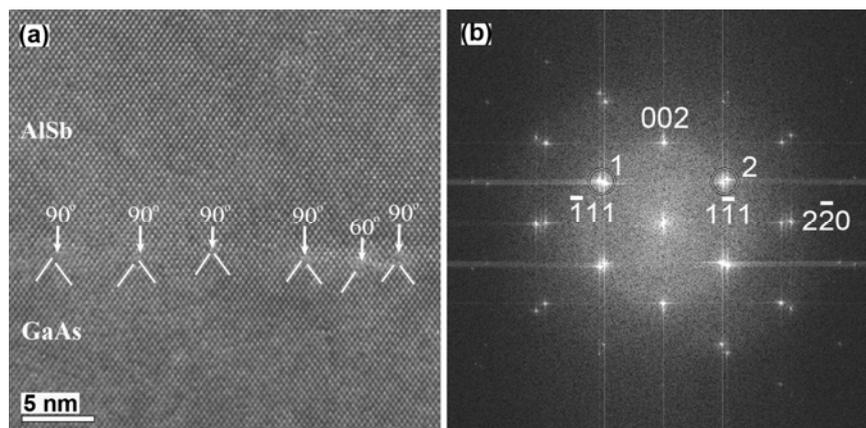


图 3.3 (a) AlSb/GaAs 界面[110]带轴 HREM 像，(b) 傅里叶变换

生成 60° 位错[18]，但由于 90° 位错弛豫应变的能力要比 60° 位错要强，且 60° 位错反应生成 90° 位错后，能有效地降低系统应变能，故在退火后的薄膜中， 90° 位错数目常常要远多于 60° 位错[17]。图 3.3 (b) 是 (a) 的傅里叶变换，从图中可以清楚地看到两套闪锌矿[110]带的衍射，外面一套对应的是 GaAs，里面一套对应的是 AlSb。在后面的 GPA 分析中选择两个非线性的 g 在图中分别用 1 和 2 标示出来。

3.4.2 AlSb 薄膜中应变分布及界面处原子台阶的确定

图 3.4 (a) 为位错核心的应变示意图。在位错刃上部的晶格膨胀，呈现张应变；刃下部的晶格压缩，呈现压应变。图 (b) 是为 AlSb/GaAs 异质结沿着[1-10]方向的应变分布图，白点对应张应变极大值，黑点对应压应变极大。对于一个多余原子面，通常亮斑和暗斑成对出现，这是由于多余原子面的插入，将使其前端对着的两个原子面辟裂开，在这两个原子面和多余原子面的端前包围的区域，晶面间距急剧变大，形成很高的张应变，在应变图中呈亮斑；而在多余原子面的前端两侧，由于多余原子面的嵌入，晶面间距则急剧变小而出现很高的压应变，

在应变图中呈暗斑。为了简洁起见，我们用白点近似代表位错的刃的位置。值得注意的是， 90° 位错 1、2、3 的白点位置不尽相同。位错 1 和 2 的两个白点在不同的 (001) 原子面上，而位错 3 的两个白点近似在同一个 (001) 面上。据此我们推测 GaAs 衬底上有原子台阶的存在，这将在后面的章节中给予更多讨论。图 3.4 (c) 是沿着 (b) 的值的线扫描。可以看出，薄膜中的应变值接近失配度 8.4%。这是由于界面存在大量失配位错，AlSb 薄膜和 GaAs 衬底的应力得到了较为完全的释放。测得的应变值与失配度稍小，这可能与薄膜中还有少量的残余应变有关。

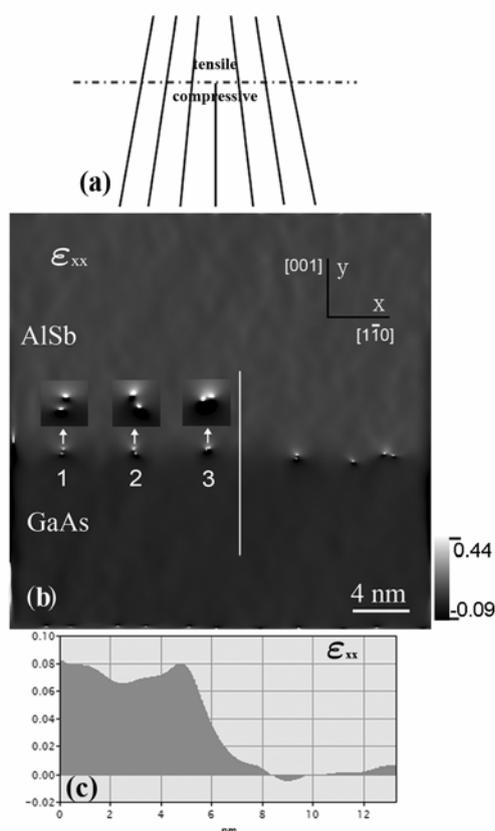


图 3.4 (a) 位错核心应变示意图，(b) 沿着 $[1-10]$ 方向的应变图，在图中特意将位错 1、2、3 的核心应变区局部放大以便分析，(c) 沿着 (b) 中白线的线扫描

为了把得到的应变图能直观、准确地和真实的原子结构关联起来，首先要确定我们得到的高分辨像是晶格结构的真实反映。图像解卷是一种将不能直接反映晶体结构的像转化成反应晶体结构的像处理技术，其在处理晶体缺陷结构方面的应用相当广泛[19-22]。为此，我们将实验高分辨像进行了解卷处理[23]。在适合做应变分析的的高分辨像中取出一块 AlSb 像区域，进行解卷。图 3.5 是实验高分辨像和解卷处理之后的结果。根据强弱相位物近似的像衬变化规律，可以判定

Al 原子和 Sb 原子的位置关系。由于实验像是在近谢尔策欠焦 (scherzer defocus) 下获得的, 因此实验像中的黑点代表原子。通过仔细的对比可以发现, 实验像和高分辨像中的原子投影有一一对应的关系。因此我们可以确定, 实验像是晶体结构的真实反映, 我们所得到的应变图也能反映真实晶体结构的应变。

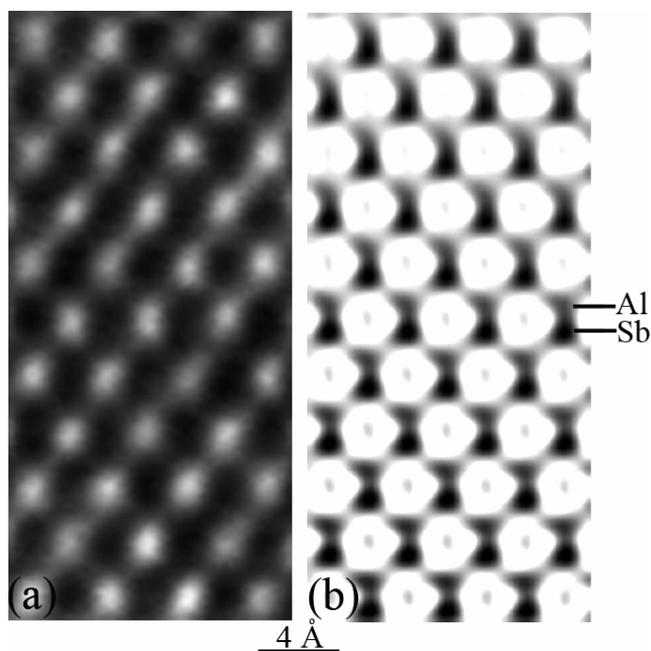


图 3.5 (a) AlSb 薄膜的实验像, (b) 解卷像

原子台阶 (atomic step) 对闪锌矿结构的半导体薄膜中位错行为有重要的影响。薄膜在生长过程中, 随着厚度不断增加, 在薄膜表面会形成位错半环, 这些位错半环会沿着滑移面不断地滑向界面, 形成失配位错, 弛豫薄膜和衬底之间的晶格应力[24]。当 60° 全位错滑移到界面附近以后, 有相反螺型分量的 60° 全位错会相互吸引, 沿着界面不断攀移, 最后形成一个 90° 全位错[25-27]。若两个 60° 位错沿着同一个 (001) 水平原子面攀移, 两个位错会靠得很近, 形成一个具有较对称的位错核心结构, 如图 3.4 (b) 中位错 3。若衬底表面存在原子台阶, 两个 60° 位错沿着不同的 (001) 水平原子面攀移, 当它们在原子台阶附近时, 会被台阶钉扎在不同的 (001) 水平原子面上, 如图 3.4 (b) 中位错 1 和 2。还有另外一种情况应该考虑到: 位错可以在台阶处直接成核生长。理论计算表明, 衬底上的原子台阶是应力较为集中的区域[28], 常常成为位错择优成核的核心。Al 薄膜[29]和半导体薄膜中[30, 31]的原子台阶的理论研究也证实了这一点。在我们的研究中, 不管是哪种位错产生机制, 原子台阶在其中的作用都是很明显的。

为了进一步得到界面原子台阶的构型, 我们根据实验像搭建出了台阶附近的

原子模型，并用多层法进行了高分辨像模拟[32]。在一系列的模拟像中选择了一组与实验像匹配最好的像(离焦量为-18 nm, 厚度为 4.8 nm)。结果如图 3.6 所示。

(a) 图和 (b) 图分别对应图 3.4 (b) 中位错 1 和 2。(c) 图和 (d) 图是对应 (a) 图和 (b) 图的模拟像。由于实验样品是在 As 气氛下生长的, GaAs 衬底表面终止面为 As 原子面。白色实线表示多余 {111} 原子面, 白色点线划出了原子台阶的位置。两个 90° 位错核心都是一个未重构的不对称 6-8 原子环[33]。仔细对比发现实验像和模拟像符合很好, 说明我们的原子结构模型是合理的。另外我们从图 3.4 (b) 图中量出了两个白点之间的距离, 约为 0.29 nm, 这个和结构模型中台阶的高度是非常接近的, 也进一步说明了界面原子结构模型的合理性。

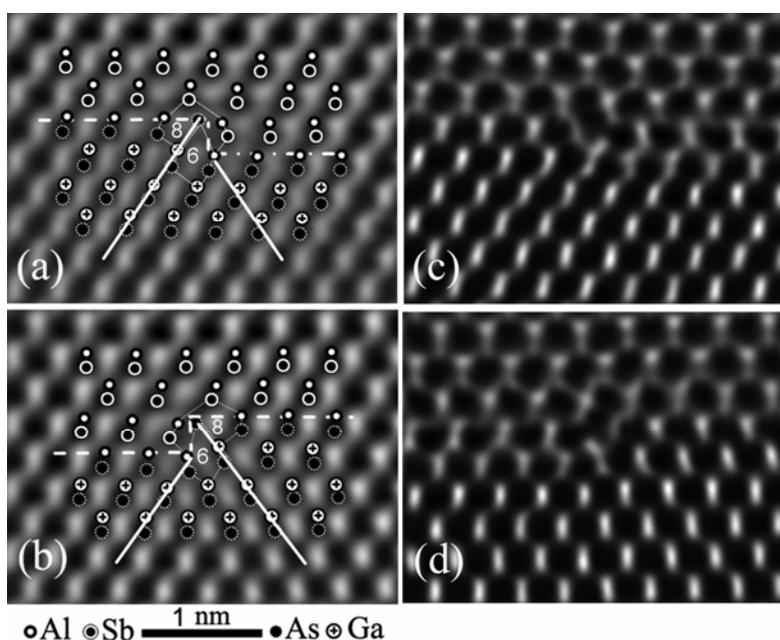


图 3.6 在实验像上搭建的原子模拟及其对应的模拟像。(a) 图和 (b) 图分别对应图 3.4 (b) 中位错 1 和 2

3.5 小结

在本章中, 首先简要介绍了半导体异质结外延薄膜的背景知识, 然后阐明了 GPA 的基本原理和方法, 并对 AlSb/GaAs 异质结界面做了分析。实验结果表明, 界面处的失配位错多数是 90° 刃型全位错, 还有少量的 60° 全位错, 这是 90° 位错释放应变的能力更强, 且 60° 全位错反应生成 90° 位错后系统能量更低的结果。由于有高密度的位错, 外延薄膜接近完全弛豫。通过分析应变图, 构建界面原子台阶的结构模型, 结合像模拟证实了结构模型的合理性, 从而确认了界面原

子台阶的存在。

参考文献

- [1] 王占国, 郑有焘, 半导体材料进展. 北京: 高等教育出版社, 2012(1): 1-10.
- [2] L. Esaki and R. Tsu, Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors. *Ibm Journal of Research and Development*, 1970(14): 61-65.
- [3] R. Tsu and L. Esaki, Tunneling in a finite superlattice. *Applied Physics Letters*, 1973(22): 562-564.
- [4] L. L. Chang, L. Esaki and R. Tsu, Resonant tunneling in semiconductor double barriers. *Applied Physics Letters*, 1974(24): 593-595.
- [5] 虞丽生, 半导体异质结物理. 北京: 科学出版社, 2006(1): 4-17.
- [6] 杨树人, 王宗昌, 王兢, 半导体材料. 北京: 科学教育出版社, 2004.
- [7] I. Daruka and A. L. Barabasi, Dislocation-free island formation in heteroepitaxial growth: A study at equilibrium. *Physical Review Letters*, 1997(79): 3708-3711.
- [8] 章效锋, 张泽, 透射电子显微学新进展. 北京: 清华大学出版社, 1999: 269-272.
- [9] R. Bierwolf, M. Hohenstein, F. Phillipp, O. Brandt, G. E. Crook and K. Ploog, Direct measurement of local lattice-distortions in strained layer structures by HREM. *Ultramicroscopy*, 1993(49): 273-285.
- [10] M. J. Hytch and F. Houdellier, Mapping stress and strain in nanostructures by high-resolution transmission electron microscopy. *Microelectronic Engineering*, 2007(84): 460-463.
- [11] J. L. Taraci, M. J. Hytch, T. Clement, P. Peralta, M. R. McCartney, J. Drucker and S. T. Picraux, Strain mapping in nanowires. *Nanotechnology*, 2005(16): 2365-2371.
- [12] M. J. Hytch, J. L. Putaux and J. M. Penisson, Measurement of the displacement field of dislocations to 0.03 angstrom by electron microscopy. *Nature*, 2003(423): 270-273.
- [13] M. J. Hytch, E. Snoeck and R. Kilaas, Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs. *Ultramicroscopy*, 1998(74): 131-146.

- [14] 贺小庆, 半导体异质结和铁电薄膜异质结的应变的几何相位分析. 湖北大学硕士学位论文, 湖北大学, 2009: 16-19.
- [15] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan, *Electron microscopy of thin crystals*. Robert E. Krieger Publishing Co., Inc., 1965.
- [16] 杨顺华, 晶体位错理论基础. 北京: 科学出版社, 1998: 371-375.
- [17] A. F. Schwartzman and R. Sinclair, Metastable and equilibrium defect structure of II-VI/GaAs interfaces. *Journal of Electronic Materials*, 1991(20): 805-814.
- [18] N. Otsuka, C. Choi, L. A. Kolodziejki, R. L. Gunshor, R. Fischer, C. K. Peng, H. Morkoc, Y. Nakamura and S. Nagakura, Study of heteroepitaxial interfaces by atomic resolution electron-microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1986(4): 896-899.
- [19] C. Wen, Y. M. Wang, W. Wan, F. H. Li, J. W. Liang and J. Zou, Nature of interfacial defects and their roles in strain relaxation at highly lattice mismatched 3C-SiC/Si (001) interface. *Journal of Applied Physics*, 2009(106):
- [20] C. Y. Tang, F. H. Li, R. Wang, J. Zou, X. H. Zheng and J. W. Liang, Atomic configurations of dislocation core and twin boundaries in 3C-SiC studied by high-resolution electron microscopy. *Physical Review B*, 2007(75):
- [21] C. Y. Tang and F. H. Li, Restoring atomic configuration at interfaces by image deconvolution. *Journal of Electron Microscopy*, 2005(54): 445-453.
- [22] L. Fang-hua, A method of studying dislocation core structures by high-resolution electron microscopy. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2005(6):
- [23] 李方华, 电子晶体学与图像处理. 上海: 上海科学出版社, 2009.
- [24] J. Zou and D. J. H. Cockayne, Nucleation of semicircular misfit dislocation loops from the epitaxial surface of strained-layer heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 1996(79): 7632-7635.
- [25] K. Asai, H. Katahama and Y. Shiba, Dynamical formation process of pure edge misfit dislocations at GaAs/Si interfaces in postannealing. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 1994(33): 4843-4850.
- [26] H. L. Tsai and J. W. Lee, Defect structures at the GaAs/Si interface after annealing. *Applied Physics Letters*, 1987(51): 130-132.

- [27] Y. H. Lo, M. C. Wu, H. Lee, S. Wang and Z. Lilientalweber, Dislocation microstructures on flat and stepped Si surfaces - guidance for growing high-quality GaAs on (100) Si substrates. *Applied Physics Letters*, 1988(52): 1386-1388.
- [28] S. Brochard, P. Beauchamp and J. Grilhe, Stress concentration near a surface step and shear localization. *Physical Review B*, 2000(61): 8707-8713.
- [29] S. Brochard, P. Beauchamp and J. Grilhe, Dislocation nucleation from surface steps: atomistic simulation in aluminium. *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 2000(80): 503-524.
- [30] J. Godet, S. Brochard, L. Pizzagalli, P. Beauchamp and J. M. Soler, Dislocation formation from a surface step in semiconductors: An ab initio study. *Physical Review B*, 2006(73):
- [31] J. Godet, L. Pizzagalli, S. Brochard and P. Beauchamp, Theoretical study of dislocation nucleation from simple surface defects in semiconductors. *Physical Review B*, 2004(70):
- [32] J. M. Cowley, A. F. Moodie, The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach. *Acta Crystallographica*, 1957(10): 609-619.
- [33] A. Vila, A. Cornet, J. R. Morante, P. Ruterana, M. Loubradou, R. Bonnet, Y. Gonzalez and L. Gonzalez, Core structure of Lomer dislocation at GaAs/(001)Si interface. *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 1995(71): 85-103.

第四章 钨青铜型铁电单晶 $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 中铁电畴及极化矢量方向的透射电镜研究

4.1 前言

铁电体的本质是具有自发极化，自发极化可在电场作用下转向。铁电体的很多性质都与铁电畴的电极化有直接的关系。从微观尺度原位研究电极化方向随外界激励的响应对了解电畴的动力学行为很有帮助。这对铁电材料器件的制作和工艺的改善有很重要的实用价值。

一直以来，人们采用了各种分析手段对铁电畴结构进行了广泛的研究，如：测量转化电流、电滞回线、刻蚀、液晶法、光学显微镜、原子力显微镜、压电反应力显微镜、透射电子显微镜和拉曼光谱等[1-19]。其中透射电子显微镜技术因其较高的空间分辨率和能量分辨率受到了人们广泛的关注[10-18]。传统的衍射衬度成像和高分辨像理论是早期研究畴结构的主要方法[10, 12, 14]，后来电子全息术也被用来研究畴结构[13]。随着电镜分析方法和硬件的不断改进（球差校正技术出现[20]），空间分辨率不断提高，这都为更好地研究铁电畴结构提供了有力的保障。德国 Julich 固态研究所的 C. L. Jia 教授等人用“负球差技术”对 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 中的铁电畴进行了研究，根据负球差像衬度的规律，确定了 180 度畴两边的电偶极子的排布[15]，随后又在同一体系中发现了被理论预言过的矢量闭合畴（flux closure domain）[16]。Q. H. Zhang 等人用先进的球差校正和环形明场像技术在原子尺度对六方 RMnO_3 ($\text{R} = \text{Tm}, \text{Lu}$) 中的铁电畴壁进行了系统的研究[21]。C. T. Nelson 等人也在 BiFeO_3 外延薄膜中发现了与文献 16 类似的电极化闭合畴 [22]。这都为在原子尺度下更好地理解畴和畴壁的结构，以期将结构和性能关联起来提供了很好的实验支持。

铁电体的自发极化和六方纤锌矿结构（如： ZnO ， GaN ）的极性可以认为是类似的概念。会聚束电子衍射（CBED）在确定六方纤锌矿结构的极性方面有着独特的作用。F. A. Ponce 等人用会聚束电子衍射并结合像模拟确定了 GaN 外延薄膜和单晶的极性 [23]。C. Jager 等人利用大角度会聚束电子衍射中高阶劳厄线

之间的相位关系来测定 GaAs 的极性 [24]。最近，我们组利用正焦 CBED 对 BaTiO_3 单晶中的极化方向进行了研究，发现 (001) 盘和 (00-1) 盘之间的细节有不同，并用原位加电场观察电畴在电场中的行为来确定盘的细节和极化方向的关系[25]。J. M. LeBeau 等人在 STEM 模式下用所谓的位置平均 CBED (position averaged CBED) 技术，观察(001) 盘和 (00-1) 盘之间的差异，并结合像模拟技术确定了 BaTiO_3 薄膜中的极化方向。

在本章中，我们利用衍衬像、STEM 低倍像、离焦会聚束电子衍射研究了 $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 单晶中的 180° 铁电畴。结合实验和 CBED 像模拟，我们直接给出了铁电畴的极化方向，并对衍射盘中的衬度随厚度的变化规律进行了讨论，为电畴的极化方向的确定提供了一种简便实用的方法。

4.2 实验方法

CBN-28 晶体由山东大学晶体所的宋化龙同学和张怀金教授提供，具体的晶体生长方法可参考文献[27]。透射电镜样品经传统的切割、机械减薄、钉薄、离子减薄等方法制备而成。在离子减薄中使用了低温冷台，以尽量降低离子损伤的影响。在配备有 Gatan 公司能量过滤系统的 Tecnai F20 上进行 STEM 实验和 CBED 实验。利用能量选择狭缝来减少非弹性散射电子的影响，获得高质量的 CBED 花样。

4.3 结果与讨论

4.3.1 CBN-28 的基本结构

四方钨青铜型铁电体家族是铁电体材料中很重要的成员。比较经典的 $\text{Sr}_{0.60}\text{Ba}_{0.40}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN-60) 因其优异的光电和介电性能受到了人们广泛的关注。然而，SBN-60 的居里点温度大约为 80 摄氏度[28]，接近室温，由其制作的器件不适合在高温区工作，限制了这种材料的应用。M. Esser 等人首先报道了用 Czochralski 方法生长出大块 CBN-28 单晶体，其居里温度约为 280 摄氏度[29, 30]，比 SBN-60 的居里温度高约 200 摄氏度，这就使进一步扩大此类四方钨青铜型铁电体的实际应用范围成为可能。最近山东大学晶体生长研究所的张怀金教授致力

于各种单晶材料的生长与探索,成功地生长出了大块高质量的 CBN-28 单晶[31]。我们实验所用样品由他们提供。

铌青铜型铁电体是仅次于钙钛矿型铁电体的第二类铁电体,与钙钛矿型铁电体相似,该类晶体同样是由共点氧八面体链接形成的。氧八面体沿着四重轴方向以共顶点的方式堆垛,各堆垛再以共点的形式相链接起来。而与钙钛矿型铁电体不同的是,这些堆垛在四重轴的平面内取向不一致,使得不同堆垛的氧八面体之间形成了三种不同的间隙。图 4.1 是 CBN-28 晶体结构沿着[001]方向的投影(在 a/b 面内有四个单胞)。从图中可以看出有三种不同的间隙,分别是五边形间隙 A、四边形间隙 B 和三角形间隙 C。A 和 B 的空间较大,常常可以容纳较大的掺杂离子,而 C 较小,一般只能让很小的离子填入。

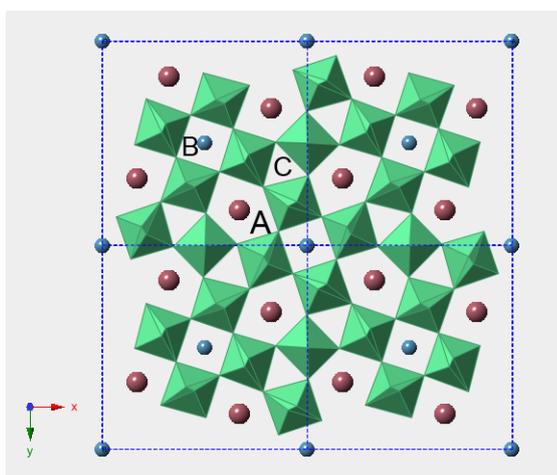


图 4.1 CBN-28 [001]方向的投影

CBN-28 是传统的位移型铁电体,室温下为四方结构,空间群为 $P4bm$, 晶格参数为: $a = b = 1.245 \text{ nm}$, $c = 0.396 \text{ nm}$, 其自发极化沿着 c 轴。在顺电相时,氧原子面重心和 Ca、Nb、Ba 等阳离子面的重心重合,没有铁电性。随着温度降

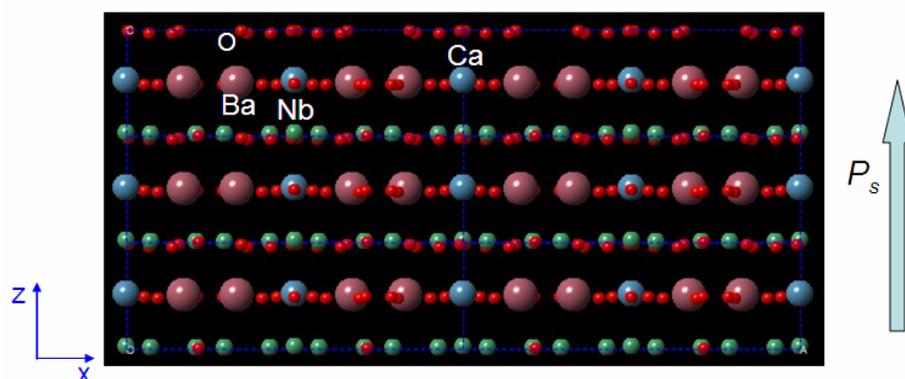


图 4.2 CBN-28 沿着[010]方向的投影,在图中标示出了自发极化的方向

低到居里温度以下，阳离子面会相对于氧离子面整体发生偏移，形成电偶极子，产生自发极化[32]。图 4.2 是 CBN-28 沿着[010]方向的投影，显然氧原子面和阳离子面不重合，形成了自发极化，相对于其他原子，Nb 原子对极化的贡献最大[32]。

4.3.2 CBN-28 单晶中的 180°铁电畴结构

4.3.2.1 畴结构的衍衬像观察

由于 CBN-28 的 a 轴与 c 轴差异较大 (a/c 约为 3.2)，单晶中主要存在 180°铁电畴，而没有 90°铁电畴（若形成，弹性应力会很大）。C. J. Lu 等人首次在 CBN-28 发现了大量条状的 180°畴，并用原位加热实验证实了在居里点附近存在宏观畴到微畴的转变，从微观结构上说明了这种转变可能与正常铁电体到弛豫铁电体的相变有关[33]。而且他们还对单晶中存在的无公度调制结构和电学性能进行了研究[34, 35]。

对于中心对称的晶体，弗里德尔定律 (Friedel's law) 成立，即：对于一对衍射 \mathbf{g} 和 $-\mathbf{g}$ ，其结构因子振幅相等，相位相反。写成数学表达式： $|F_{\mathbf{g}}| = |F_{-\mathbf{g}}|$ ， $\varphi_{\mathbf{g}} = -\varphi_{-\mathbf{g}}$ 。而对于有极性的晶体，此定律破缺： $|F_{\mathbf{g}}| \neq |F_{-\mathbf{g}}|$ 。基于此，180°铁电畴在衍衬像中可被观察到。M. Tanaka 等人对 BaTiO_3 中的 180 度铁电畴用衍衬的方法进行了研究[36]，R. Serneels 等人从衍射动力学的理论角度出发进一步阐明了弗里德尔定律破缺在研究非中心对称晶体的畴结构的有效性[37]。图 4.3 是在近[010]带轴的 $\mathbf{g} = 002$ 和 $\mathbf{g} = -002$ 的双束中心暗场像。仔细观察可以发现图中标示为 1、2、3、4、5 的畴的衬度在 a 图和 b 图中是互补的，证明它们是互为 180 度的铁电畴，和文献[33]的报道类似。此外，从图中可以发现大量的钉子状的畴，这些

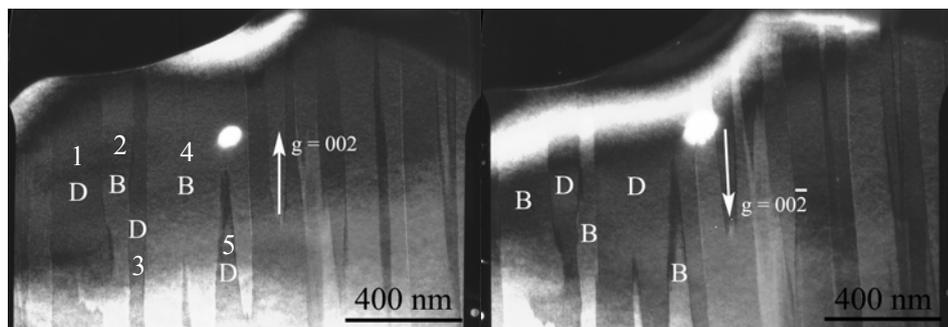


图 4.3 CBN-28 $\mathbf{g} = 002$ 和 $00-2$ 时的双束中心暗场像

畴壁两侧的自发极化应该采取的是“头对头”或“尾对尾”的排列方式，因此在畴壁上存在着束缚电荷[33]。

4.3.2.2 畴结构的 STEM 观察

STEM 技术自从 A. V. Crewe[38]等人提出以来，受到了人们广泛的重视，并蓬勃发展起来[39-46]。利用环形高角暗场 (HAADF)探头来接收高角散射的电子形成 Z 衬度像，可以得到与样品化学成分相关的像。其原理已在第二章中做了详细介绍，这里不再赘述。在 STEM 模式下，可以通过改变相机长度，让不同散射角度的电子落在探头上，从而得到不同衬度的像。D. M. Maher 等人讨论了在 STEM 模式下不同的探头接收角对晶体缺陷成像的影响[47]。A. Amali 等人用 STEM 研究了层错，认为衬度的来源主要是衍射衬度[48]。在本节中，我们通过改变相机长度，用 F20 的 HAADF 探头来观察 CBN-28 的 180° 畴，进一步说明 STEM 对缺陷成像的普适性。

图 4.4 是 STEM 像收集的实验配置的简单示意图。一束会聚半角为 α 的小束斑在样品上扫描，用 HAADF 探头在衍射平面上收集信号。通过改变相机长度 L 我们可以改变探头的接收角，让不同散射角度的电子落在探头上从而得到不同衬度的像。图 4.5 是在相机长度 $L = 150 \text{ mm}$ 时获得的低倍 STEM 像，此时 HAADF

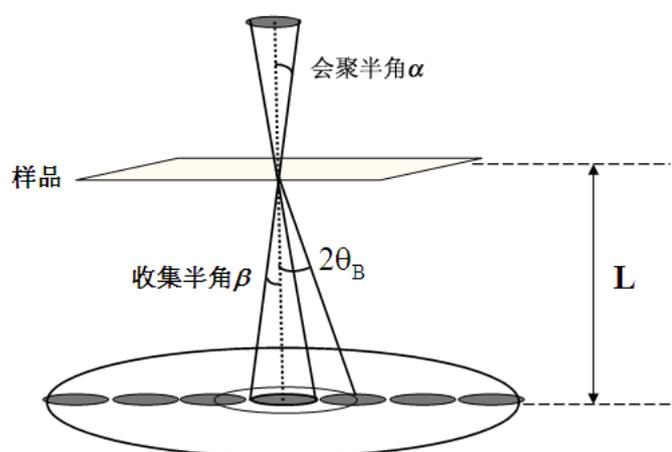


图 4.4 STEM 像收集的实验配置示意图

探头收集到的是主要是高角的热漫散射 (thermal diffuse scattering, TDS) 电子，像衬度主要与元素种类有关。电畴的元素分布一样，所以图 4.5 显示出一片均一的衬度。仔细分析可以发现，图中还有一些横穿样品的亮线，这些主要是可能有

一些高阶衍射落在探头上而产生的。

文献[49]已经报道，在低倍 STEM 模式下，通过倾转样品，获得近似 CTEM 的双束条件来研究位错。用明场探头接收明场盘，形成明场像；用环形暗场 (ADF) 探头接收衍射盘，形成暗场像。CTEM 的位错不可见判据 $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b} = \mathbf{0}$ 在 STEM 中仍然适用。在 $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b} = \mathbf{2}$ 时，也可以观察到位错双象；通过进一步倾转样品获得 $\mathbf{g}\cdot\mathbf{3g}$ 衍射条件，同样也获得了较细的、衬度好的位错像。最后作者通过像模拟证实了实验的可靠性。在本文中，我们在获得近双束衍射条件后，通过改变相机长度 L ，用衍射偏转线圈，将双束条件下的强衍射落在 HAADF 探头上，实现类似 CTEM 的双束条件，来对 CBN-28 的 180° 畴成像。

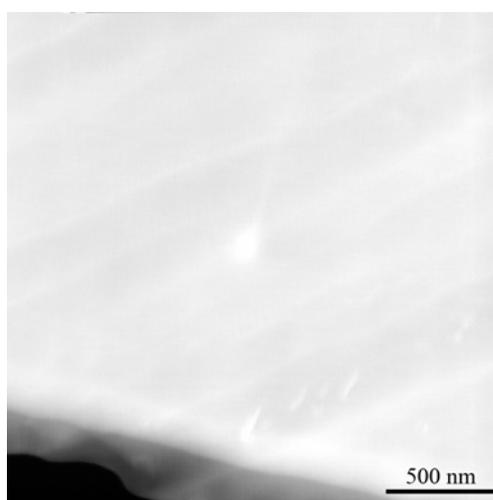


图 4.5 CBN-28 的低倍 HAADF 像

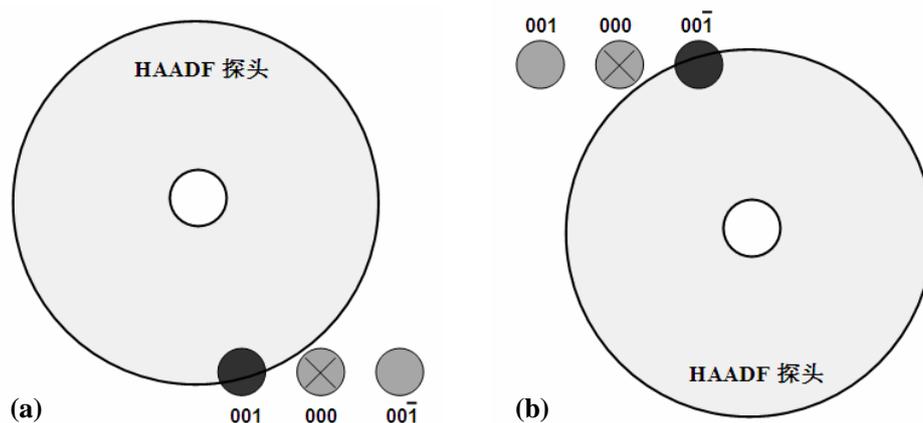


图 4.6 衍射图在 HAADF 探头上的示意图（顶视图），更黑的衍射盘代表强衍射

为了将衍射盘和透射盘能尽量分开，我们选用了最小的 C2 光阑。图 4.6 是实验示意图。在 L 较大时，衍射盘之间可以分得较开，利于我们操作。在获得双束条件后，利用衍射平移线圈将强衍射移到探头上。值得一提的是，虽然此时

其它的衍射也可以落在探头上，会对图像有贡献，但强衍射的贡献是主要的。图 4.7 (a)和(b)是对应于 4.6 (a)和(b)的 STEM 像，图中标示为 1-5 的区域在两图中衬度反转，表明它们是互为 180° 的铁电畴。从图中可以看出畴的密度较高，这和衍衬像得到的结果一致，表明在 STEM 模式下利用弗里德尔定律破缺来研究 180° 畴成像同样成立。

CTEM 和 STEM 这两种模式可以通过倒易原理 (reciprocity theorem) 等效起来[50]。图 4.8 是联系两种模式的倒易原理的光路图[47]。等效的必要条件是：

$$\alpha_c = \beta_s$$

$$\beta_c = \alpha_s$$

为了增强信噪比，在 STEM 模式下，接收角 β_s 往往比较大，可以是 α_c 的几十倍 (典型的倍数是 20 倍) 以上。由于信号的平均效应，在 CTEM 像中常常见到的等厚和等倾条纹及动力学衬度 (如倾斜位错线的摇摆衬度) 在 STEM 像里要少很多。这样就更有利于观察缺陷的细节，得到更完整的信息。

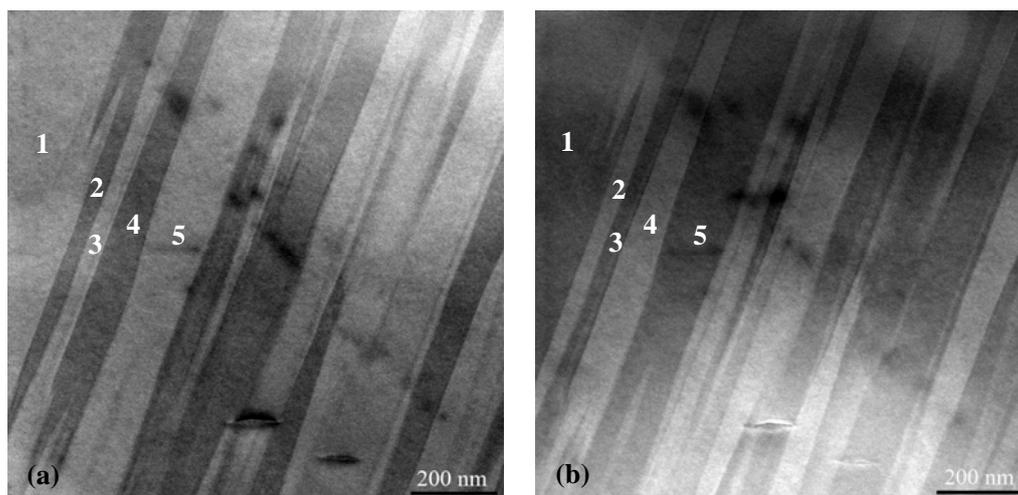


图 4.7 (a)和(b) 是分别对应于图 4.6 (a)和(b) 的两幅 STEM 低倍像

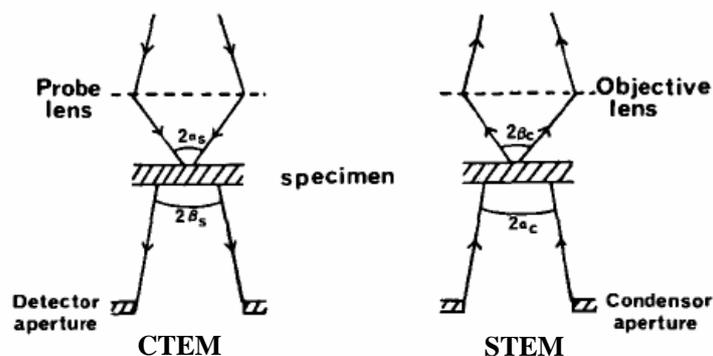


图 4.8 CTEM 和 STEM 等效的光路图

用 STEM 像模式观察缺陷时，最重要的步骤就是调整好入射角、所用衍射的布拉格角、相机常数之间的关系。因为这几个参数直接决定了所成像的衬度来源。经过合适的光路调整，STEM 模式既能在高空间分辨率给出缺陷化学成分和电子结构(如位错核心结构原子的成键) 的信息[51]，又能同时在低倍模式下给出高质量的晶体缺陷的像信息。由此可见，STEM 模式将来在研究结构缺陷化学等领域有独到的作用。

4.3.3 CBN-28 中铁电极化方向的离焦 CBED 确定

在前面两节中，我们用衍衬像技术和 STEM 技术研究了 CBN-28 中 180° 铁电畴，但每个畴的极化方向还没有直接确定。如前所述，确定极化方向有助于了解电畴在外界响应下的动力学特征，从而在微观上理解铁电材料和器件的宏观性质。CBED 是研究材料极性的有力手段之一，在研究半导体材料(如 ZnO)的极性中得到了广泛的应用。在本节中，我们利用离焦 CBED 并结合像模拟确定了铁电畴的极化方向。离焦 CBED 能同时给出衍射强度和时阴影像的信息。通过衍射强度可以直接定出极化方向。由于盘中的阴影像和对应的衍射没有磁转角，利用阴影像和衍射的取向关系，可以直接在衍射盘中标出极化在实空间中的方向。

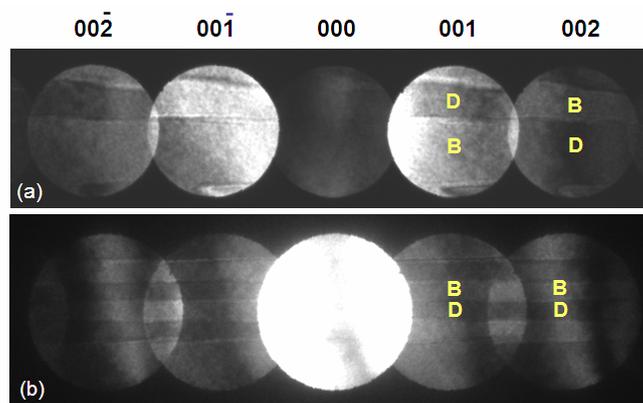


图 4.9 CBN-28 靠近 $[010]$ 带轴的 $g = 001$ 的对称轴衍射离焦 CBED 图；(a) 样品较薄，(b) 较厚

图 4.9 是靠近 $[010]$ 带轴的 $g = 001$ 的对称轴衍射离焦 CBED 图。图(a)和(b)分别是在较薄(估算约为 18 nm)和稍厚的样品区域(约为 50 nm)所获得。仔细观察可以发现，在两图中，Friedell's law 的破缺依然有所表现，即：同一对衍射盘(如 002 和 00-2)同一个区域衬度有所差别。有意思的是，002 盘和 001 盘中同一个畴

的衍射强度在样品较薄的时候是相反的（一亮一暗），随着厚度的增加会变为一致（同亮或者同暗）。这就给我们直接根据衍射强度来确定极化方向带来了不确定性。

为了更好地把衍射强度和极化直接联系起来，我们进行了 CBED 像模拟。模拟方法是用多片法 (FFT-multislice) [52]。把 CBN-28 的极化方向定为沿着[001]

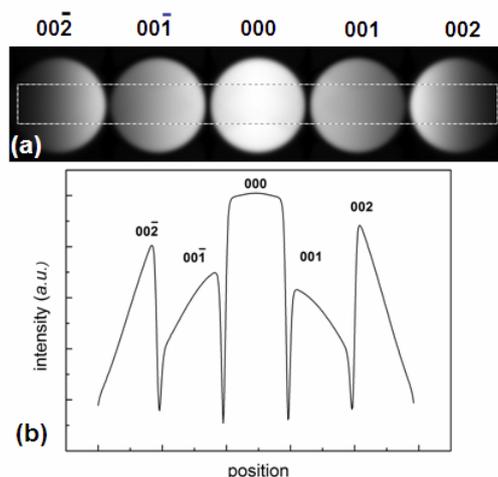


图 4.10 (a) 模拟的 CBED 图, (b) 沿着 a 中细线的强度线扫描值

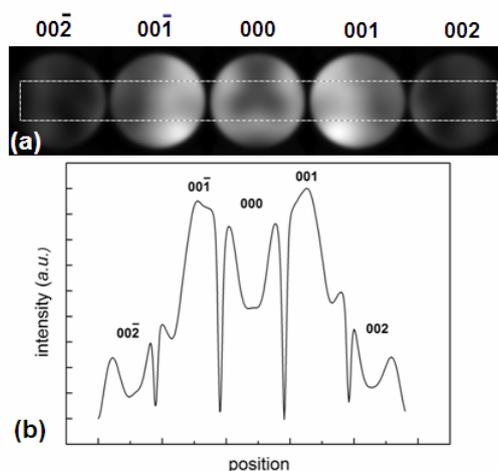


图 4.11 (a) 模拟的 CBED 图, (b) 沿着 a 中细线的强度线扫描值

方向，认为晶体是一个单畴，我们模拟了近[010]带轴的 $\mathbf{g} = 001$ 对称轴衍射，并研究了衍射强度随着厚度的变化规律。图 4.10 和图 4.11 是在样品厚度分别约为 20 nm 和 40 nm 时所模拟的结果，同时也给出了其对应的强度线扫描值。经过仔细对比，发现在样品较薄的时候，002 盘的衍射强度比 00-2 的高，而 001 盘比 00-1 盘要低；在样品变厚之后，002 盘的衍射强度依然比 00-2 的高，而此时 001 盘比 00-1 盘要高。这个模拟结果正好能够解释我们的实验结果，即：在样品较

薄时，002 盘比 00-2 盘要亮，001 盘比 00-1 盘要暗。在样品较厚时，002 盘和 001 盘分别比 00-2 盘和 00-1 盘都要亮。由此，我们可以总结出以下的判据：对于 002 对， $\mathbf{g}\cdot\mathbf{P}_s > 0$ ，盘是亮的， $\mathbf{g}\cdot\mathbf{P}_s < 0$ ，盘是暗的。对于 001 对，在样品较薄时， $\mathbf{g}\cdot\mathbf{P}_s > 0$ ，盘是暗的， $\mathbf{g}\cdot\mathbf{P}_s < 0$ ，盘是亮的，在样品稍厚时， $\mathbf{g}\cdot\mathbf{P}_s > 0$ ，盘是亮的， $\mathbf{g}\cdot\mathbf{P}_s < 0$ ，盘是暗的，和 002 对规律一致。这点和文献[53]用衍射衬度像判定 PbTiO_3 薄膜中的极化方向相似，但他们未仔细考察厚度的影响。如前所述，离焦 CBED 能同时提供衍射和实空间像的信息，因此我们可以把极化矢量的方向直接在实验图中标示出来，这样就有利于原位分析电畴在各种外场作用下的行为特征，从而快速得到样品电畴的动力学行为。

根据如上讨论，我们把极化方向直接标示在实验图上，如图 4.12 所示。在直接将极化方向与样品形貌联系起来时，我们还要考虑会聚电子束与样品的相对

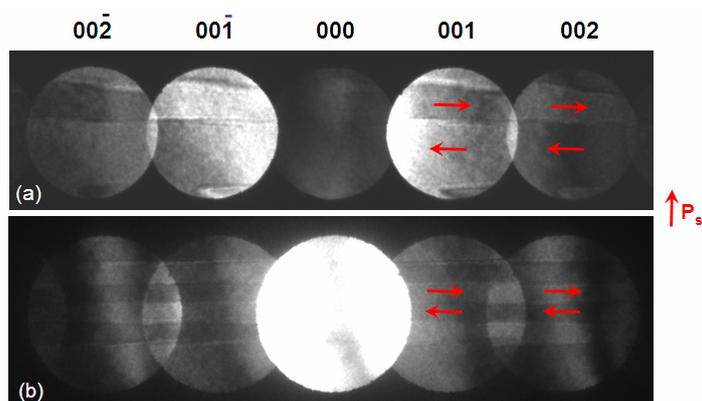


图 4.12 CBED 实验图，在图中用红色箭头标示出了极化方向

位置关系：会聚于样品上方是过焦；反之是欠焦。欠焦状态下，盘中的阴影像与衍射有 180 度的旋转关系。在实验中我们的电子束是过焦状体，故阴影像与衍射是同向的。图 4.12 中的极化方向就是在实空间的真实分布情况。

显然，在用此方向判定极化方向时，选用较大的倒易矢量是首选。这很容易理解：较大的倒易矢量对应着更大的动力学消光距离，衍射强度随着厚度的振荡要缓慢的多。但选用更大倒易矢量在对称轴衍射时会导致更小的衍射强度，不利于成像，这点也必须考虑到。因此选用合适的衍射是上述两者综合考虑的结果。

4.4 本章小结

在本章中，我们综合运用电子显微学方法研究了 CBN-28 中的铁电畴结构。

由于弗里德尔定律的破缺， 180° 铁电畴在衍衬像中产生衬度。在 STEM 模式下，调整光路，形成类似于 CTEM 下的双束条件，也可揭示 180° 电畴。相对于 CTEM，此模式下研究晶体缺陷受等厚或等倾条纹及动力学效应的影响较小，利于研究缺陷的细节。利用离焦 CBED 实验技术并结合像模拟的方法，我们直接给出了电畴中极化矢量的方向，这为确定铁电体中的极化方向提供了一个简便、实用的方法。

参考文献

- [1] A. Kuroda, S. Kurimura, and Y. Uesu. Domain inversion in ferroelectric $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ by applying electric fields. *Applied Physics Letters*, 1996(69): 1565-1567.
- [2] L. X. Zhang, and X. Ren. In situ observation of reversible domain switching in aged Mn-doped BaTiO_3 single crystals. *Physical Review B*, 2005(71): 174108:1-8.
- [3] A. Sawada, and R. Abe. The formation mechanism of domain etch patterns in Triglycine Sulfate crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1967(6): 699-707.
- [4] N. Nakatani. Ferroelectric domain structure in TGS just below the Curie Point after heat treatment. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1985(24): L528-L530.
- [5] E. A. Little. Dynamic behavior of domain wall in Barium Titanate. *Physical Review*, 1955(98): 978-984.
- [6] Seungbum Hong, E. L. Colla, Eunah Kim, D. V. Taylor, A. K. Tagantsev, P. Muralt, Kwangsoo No, and N. Setter. High resolution study of domain nucleation and growth during polarization switching in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ferroelectric thin film capacitors. *Journal of Applied Physics*, 1999(86): 607-613.
- [7] F. Wang, Y. J. Su, J. Y. He, L. J. Qiao, and W. Y. Chu. In situ AFM observation of domain switching and electrically induced fatigue cracking in BaTiO_3 single crystal. *Scripta Materialia*, 2006(54): 201-205.
- [8] A. Roelofs, U. Böttger, R. Waser, F. Schlaphof, S. Trogisch, and L. M. Eng. Differentiating 180° and 90° switching of ferroelectric domains with three-dimensional piezoresponse force microscopy. *Applied Physics Letters*, 2000(77): 3444-3446.
- [9] E. Soergel. Visualization of ferroelectric domains in bulk single crystals. *Applied Physics B*, 2005(81): 729-752.
- [10] H. J. Chang, S. V. Kalinin, S. Yang, P. Yu, S. Bhattacharya, P. P. Wu, N. Balke, S. Jesse, L. Q. Chen, R. Ramesh, S. J. Pennycook and A. Y. Borisevich. Watching

domains grow: In-situ studies of polarization switching by combined scanning probe and scanning transmission electron microscopy. *Journal of Applied Physics*, 2011(110): 052014:1-7.

[11] Y. Ding, J. S. Liu and Y. N. Wang. Transmission electron microscopy study on ferroelectric domain structure in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics. *Applied Physics Letters*, 2000(76):103-105.

[12] H. He and X. Tan. In situ transmission electron microscopy study of the electric field-induced transformation of incommensurate modulations in a Sn-modified lead zirconate titanate ceramic. *Applied Physics Letters*, 2004(85):3187-3189.

[13] X. Zhang, D. C. Joy, Y. Zhang, T. Hashimoto, L. Allard and T. A. Nolan. Electron holography techniques for study of ferroelectric domain-walls. *Ultramicroscopy*, 1993(51):21-30.

[14] M. Zurbuchen, G. Asayama, D. Schlom and S. Streiffer. Ferroelectric Domain Structure of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Epitaxial Thin Films. *Physical Review Letters*, 2007(88): 107601:1-4.

[15] C. L. Jia, S. B. Mi, K. Urban, I. Vrejoiu, M. Alexe and D. Hesse. Atomic-scale study of electric dipoles near charged and uncharged domain walls in ferroelectric films. *Nature Materials*, 2008(7):57-61.

[16] C. L. Jia, K. W. Urban, M. Alexe, D. Hesse and I. Vrejoiu. Direct Observation of Continuous Electric Dipole Rotation in Flux-Closure Domains in Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$. *Science*, 2011(331):1420-1423.

[17] C. T. Nelson, G. Peng, J. R. Jokisaari, C. Heikes, C. Adamo, A. Melville, B. Seung-Hyub, C. M. Folkman, B. Winchester, G. Yijia, L. Yuanming, Z. Kui, W. Enge, L. Jiangyu, C. Long-Qing, E. Chang-Beom, D. G. Schlom and P. Xiaoqing. Domain Dynamics During Ferroelectric Switching. *Science*, 2011(334): 968-971971.

[18] H. Tan, S. Turner, E. Yücelen, J. Verbeeck and G. Van Tendeloo. 2D Atomic Mapping of Oxidation States in Transition Metal Oxides by Scanning Transmission Electron Microscopy and Electron Energy-Loss Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 2011(107): 107602:1-4.

[19] M. Osada, M. Tada, M. Kakihana, Y. Noguchi and M. Miyayama. Observation of

- ferroelectric domains in bismuth-layer-structured ferroelectrics using Raman spectroscopy. *Materials Science and Engineering B*, 2005(120): 95-99.
- [20] M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius and K. Urban. Electron microscopy image enhanced. *Nature*. 1998(392): 768-769.
- [21] Q. H. Zhang, L. J. Wang, X. K. Wei, R. C. Yu, L. Gu, A. Hirata, M. W. Chen, C. Q. Jin, Y. Yao, Y. G. Wang and X. F. Duan. Direct observation of interlocked domain walls in hexagonal RMnO_3 ($\text{R} = \text{Tm}, \text{Lu}$). *Physical Review B*, 2011(85): 020102:1-4.
- [22] C. T. Nelson, B. Winchester, Y. Zhang, S.-J. Kim, A. Melville, C. Adamo, C. M. Folkman, S.-H. Baek, C.-B. Eom, D. G. Schlom, L.-Q. Chen and X. Pan. Spontaneous Vortex Nanodomain Arrays at Ferroelectric Heterointerfaces. *Nano letters*, 2011(11): 828-834.
- [23] F. A. Ponce, D. P. Bour, W. T. Young, M. Saunders and J. W. Steeds. Determination of lattice polarity for growth of GaN bulk single crystals and epitaxial layers. *Applied Physics Letters*, 1996(69): 337-339.
- [24] C. Jager, E. Spiecker, J. P. Morniroli and W. Jager. Polarity determination of III-V compound semiconductors by large-angle convergent beam electron diffraction. *Ultramicroscopy*, 2002(92): 273-283.
- [25] Z. H. Zhang, X. Y. Qi and X. F. Duan. Direct determination of the polarization direction of domains in BaTiO_3 single crystal. *Applied Physics Letters*, 2006(89): 242905: 1-3.
- [26] J. M. LeBeau, A. J. D'Alfonso, N. J. Wright, L. J. Allen and S. Stemmer. Determining ferroelectric polarity at the nanoscale. *Applied Physics Letters*, 2011(98): 052904: 1-3.
- [27] H. L. Song, H. J. Zhang, X. G. Xu, X. B. Hu, X. F. Cheng, J. Y. Wang and M. H. Jiang. Growth and properties of $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystals. *Materials Research Bulletin*, 2005(40): 643-649.
- [28] L. E. Cross. Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 1987(76): 241-267.
- [29] M. Esser, M. Burianek, D. Klimm and M. Muhlberg, Single crystal growth of the tetragonal tungsten bronze $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.28$; CBN-28). *Journal of Crystal*

Growth, 2002(240): 1-5.

[30] M. Esser, M. Burianek, P. Held, J. Stade, S. Bulut, C. Wickleder and M. Muhlberg, Optical characterization and crystal structure of the novel bronze type $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.28$; CBN-28). *Crystal Research and Technology*, 2003(38): 457-464.

[31] H. L. Song, H. J. Zhang, X. G. Xu, X. B. Hu, X. F. Cheng, J. Y. Wang and M. H. Jiang, Growth and properties of $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystals. *Materials Research Bulletin*, 2005(40): 643-649.

[32] P. B. Jamieson, S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures. I. Barium Strontium Niobate $\text{Ba}_{0.27}\text{Sr}_{0.75}\text{Nb}_2\text{O}_{5.78}$. *Journal of Chemical Physics*, 1968(48): 5048-5057.

[33] C. J. Lu, C. J. Nie, X. F. Duan, J. Q. Li, H. J. Zhang and J. Y. Wang, 180° domain structure and its evolution in $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ferroelectric single crystals of tungsten bronzes structure. *Applied Physics Letters*, 2006(88): 201906.

[34] C. J. Lu, Y. J. Qi, J. Q. Li, H. J. Zhang and J. Y. Wang, Incommensurate modulation structure in ferroelectric $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystals of tungsten bronze structure. *Applied Physics Letters*, 2006(89): 191901.

[35] Y. J. Qi, C. J. Lu, J. Zhu, X. B. Chen, H. L. Song, H. J. Zhang and X. G. Xu, Ferroelectric and dielectric properties of $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystals of tungsten bronzes structure. *Applied Physics Letters*, 2005(87): 082904.

[36] M. Tanaka and G. Honjo, Electron optical studies of barium titanate single crystal films. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1964(19): 954-970.

[37] R. Serneels, M. Snykers, Delavign.P, R. Gevers and Amelinck.S, Friedel's law in electron diffraction as applied to study of domain-structures in non-centrosymmetrical crystals. *Physica Status Solidi B-Basic Research*, 1973(58): 277-292.

[38] A. V. Crewe, J. Wall and J. Langmore, Visibility of single atoms. *Science*, 1970(168): 1338.

[39] S. J. Pennycook, Z-contrast STEM for materials science. *Ultramicroscopy*, 1989(30): 58-69.

[40] M. M. J. Treacy and J. M. Gibson, Coherence and multiple-scattering in

- z-contrast images. *Ultramicroscopy*, 1993(52): 31-53.
- [41] S. J. Pennycook and D. E. Jesson, High-resolution z-contrast imaging of crystals. *Ultramicroscopy*, 1991(37): 14-38.
- [42] C. J. Humphreys, Fundamental-concepts of STEM imaging. *Ultramicroscopy*, 1981(7): 7-12.
- [43] D. A. Muller, L. F. Kourkoutis, M. Murfitt, J. H. Song, H. Y. Hwang, J. Silcox, N. Dellby and O. L. Krivanek, Atomic-Scale Chemical Imaging of Composition and Bonding by Aberration-Corrected Microscopy. *Science*, 2008(319): 1073-1076.
- [44] P. M. Voyles, D. A. Muller, J. L. Grazul, P. H. Citrin and H. J. L. Gossmann, Atomic-scale imaging of individual dopant atoms and clusters in highly n-type bulk Si. *Nature*, 2002(416): 826-829.
- [45] D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt and G. Timp, The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides. *Nature*, 1999(399): 758-761.
- [46] O. L. Krivanek, M. F. Chisholm, V. Nicolosi, T. J. Pennycook, G. J. Corbin, N. Dellby, M. F. Murfitt, C. S. Own, Z. S. Szilagy, M. P. Oxley, S. T. Pantelides and S. J. Pennycook, Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy. *Nature*, 2010(464): 571-574.
- [47] D. M. Maher and D. C. Joy, Formation and interpretation of defect images from crystalline materials in a scanning-transmission electron-microscope. *Ultramicroscopy*, 1976(1): 239-253.
- [48] A. Amali, P. Rez and J. M. Cowley, High angle annular dark field imaging of stacking faults. *Micron*, 1997(28): 89-94.
- [49] P. J. Phillips, M. C. Brandes, M. J. Mills and M. De Graef, Diffraction contrast STEM of dislocations: imaging and simulations. *Ultramicroscopy*, 2011(111): 1483-1487.
- [50] J. M. Cowley, Image contrast in a transmission scanning electron microscope. *Applied Physics Letters*, 1969(15): 58-59.
- [51] Y. Xin, E. M. James, I. Arslan, S. Sivananthan, N. D. Browning, S. J. Pennycook, F. Omnes, B. Beaumont, J. P. Faurie and P. Gibart, Direct experimental observation of

the local electronic structure at threading dislocations in metalorganic vapor phase epitaxy grown wurtzite GaN thin films. *Applied Physics Letters*, 2000(76): 466-468.

[52] K. Ishizuka, A practical approach for STEM image simulation based on the FFT multislice method. *Ultramicroscopy*, 2002(90): 71-83.

[53] K. Aoyagi, T. Kiguchi, Y. Ehara, T. Yamada, H. Funakubo and T. J. Konno, Diffraction contrast analysis of 90 degrees and 180 degrees ferroelectric domain structures of PbTiO_3 thin films. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2011(12): 034403.

第五章 锂电池正极材料 LiFePO_4 中锂离子的扫描透射环形明场直接成像及成像条件对像衬度的影响

5.1 锂离子电池[1]

5.1.1 锂离子电池的基本工作原理

锂电池的研究历史可以追溯到上个世纪 50 年代, 于 70 年代进入实用阶段。相对于其他几种电池(如铅蓄电池、镍氢电池等), 其具有比能量高、电池电压高、工作温度范围宽、存储寿命长等优点, 已经广泛应用于军民两用的小型电器中。锂离子电池则是在锂电池的基础上发展起来的一类新型电池。锂离子电池与锂电池在原理上的相同之处是: 两种电池都采用了一种能使锂离子嵌入和脱出的金属氧化物或者硫化物做为正极, 采用一种有机溶剂-无机盐体系作为电解质。不同之处在于: 在锂离子电池中采用可以使锂离子嵌入和脱出的碳材料代替纯锂作为负极。锂电池的负极用的是金属纯锂, 这样在充电过程中, 金属锂会沉积在负极上, 形成所谓的枝晶锂。这样, 枝晶锂很有可能穿透隔膜, 造成电池内部短路, 以致发生爆炸。因此, 为了安全起见, 锂离子电池出现了。

锂离子电池是指其中的锂离子嵌入和脱出正极材料和负极材料的一种可以充放电的高能电池。其本质是电化学里面的氧化还原反应。常用正极材料有: LiCoO_2 [2], LiNiO_2 , LiMn_2O_4 等。负极材料有: 石墨, 改性碳材料等。锂离子电池充放电的工作原理如图 5.1 所示。充电时, Li 离子从正极材料逐渐脱出, 运动到负极。此时, 正极欠锂, 负极富锂, 电能转化为化学能; 反之, 放电过程 Li 离子从负极材料脱出, 进入正极材料。此时, 正极富锂, 负极欠锂, 化学能转为电能。锂离子在层状的碳材料和层状结构的氧化物的层间嵌入和脱出, 一般只引起层面间距的变化, 不会破坏其晶体结构, 在充放电过程中, 负极材料的化学结构基本不变。因此从充放电的可逆性来看, 上述反应是一种理想的可逆反应。锂离子电池的主要优点有: 工作电压高, 工作电压为镍氢电池的三倍左右。电池容量大; 电荷保持能力强, 允许工作的温度范围高; 循环使用寿命长; 安全性高,

可安全地进行充放电；无环境污染，无铬、镍等重金属，是一种相对绿色的新能

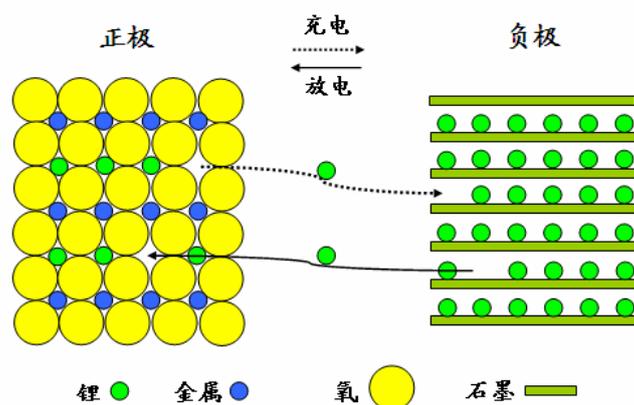


图 5.1 锂离子电池充放电示意图

源；无记忆效应，可以随时充放电使用；体积小，重量轻，比能量高。其主要存在一些缺点：锂离子电池内部的阻抗高，其内部用的多是有机溶剂作为电解液，它的电导率比镍氢电池的水溶液要低很多；工作电压变化较大；正极材料成本较高，如商业用的 LiCoO_2 的价格较贵；要有特殊的保护电路以防其充电过度。虽然有这些缺点，但是和其优点相比，不足限制锂离子电池的大量应用和迅猛发展。现在很多全球知名的公司都在积极研发更高质量的锂离子电池。

5.1.1 锂离子电池的电极材料

锂离子电池的核心是电极材料。正负极材料是产生电能的源泉，是决定电池基本特性的主要组成部分。现在商业用的正极材料主要是 LiCoO_2 ，其具有较大的吉布斯自由能，电压相对稳定，比容量大，锂离子扩散系数大等优点，但是由于钴是一种较贵的战略元素，且有毒，因此 LiCoO_2 制作的电极成本比较高。而且 LiCoO_2 在充电过度后会产生 CoO_2 对电解质氧化的催化活性很强，同时， CoO_2 起始分解温度低，放出的热量很大。因此用 LiCoO_2 制作电极还存在安全隐患。所以人们一直都在寻找既相对便宜，又能满足实用需求的新的正极材料。

相会于金属 Co 而言，Ni 要便宜很多。 LiNiO_2 [3, 4]和 LiCoO_2 具有相同的结构，适合锂离子的脱出和嵌入。而且，其不存在过充和过放电的问题，具有较强的化学稳定性，一种很有前途的锂电池正极材料。但是，在这种材料中，其结构不是很稳定，制作的工艺繁杂，不是很容易得到和 LiCoO_2 一样稳定的具有二维层状结构的 LiNiO_2 。

随着研究的不断深入, 锂锰氧化物因其安全性好, 耐过充性好, 原料锰来源丰富, 价格低及无毒性等特点, 日益受到人们的广泛关注。锂锰氧化物主要有两种: 层状结构的 LiMnO_2 [5]和尖晶石结构的 LiMn_2O_4 [6]。 LiMn_2O_4 具有尖晶石结构, 其具有适合锂离子自由脱出和嵌入的三维通道。但是在充放电过程中, 其易由立方晶系转变成四方晶系, 导致容量大幅降低, 性能受到很大影响。层状结构的 LiMnO_2 有同 LiCoO_2 类似的结构, 在空气中稳定, 是一种具有潜力的正极材料。其制备方法多样, 容量也很高, 但是当其经过几次充放电后, 正交晶系的 LiMnO_2 会转变成尖晶石结构的 LiMn_2O_4 , 电池可逆容量很差。

最近, Padhi 等人报道了 LiFePO_4 这种全新的锂离子电池正极材料[7, 8]。锂离子可以在具有橄榄石结构的 LiFePO_4 中自由嵌入和脱出, 因此受到了人们广泛的关注[9-11]。它具有规则橄榄石晶体结构, 属于正交晶系。纯相的 LiFePO_4 实际比容量较高。稳定的橄榄石结构使其具有如下的优点: (1) 较高的比容量和工作电压 (3.4 V); (2) 很好的循环性能, 特别是高温循环性能; (3) 优良的安全性; (4) 其单位质量和单位体积的能量密度较高; (5) 制作 LiFePO_4 的原材料非常丰富, 且无毒和污染, 是一种很环保的材料。但它也有缺点: 此材料的离子和电子电导率很低; 在合成过程中 Fe^{2+} 容易被氧化成 Fe^{3+} ; 需要工作在还原气氛的条件下; 合成工艺较困难等等。

众所周知, 锂电池的性能 (如寿命、冲放电时间、容量等) 与锂离子在寄主材料里面的动力学行为有很大的关系, 因此若能在很高分辨率下了解和掌握锂离子在充放电时的行为信息对提高锂电池的性能有重要意义。然而, 锂离子是很轻的元素 (相对原子序数是 3), 其散射电子的能力比较弱, 因此, 在电子显微学领域人们一直在探索能在原子尺度揭示锂的存在。为此, 人们做了很多的尝试。传统的 HREM 加上出射波重构技术能够在原子尺度揭示氧原子[12]。Shao-Horn 等人首次利用 HREM 出射波相位重构和像模拟技术成功对 LiCoO_2 中锂离子进行成像[13]。随后, Rossell 等人利用球差和色差校正电镜的高信息极限, 结合 HREM 实验像和像处理技术也观测到了 Al_3Li 中的锂离子[14]。然而, 这些技术都需要大量的图像计算和处理, 而且不是实时原位的观察。因此人们试图能找到一种能够实时原位观察锂离子的成像方法。直到最近, 一种新型的扫描透射环形明场像 (Scanning Transmission Electron Microscopy-Annular Bright Field, STEM-ABF),

技术被日本电子公司的科学家首次应用在观测轻元素原子上[15]。这种新颖的成像技术配合像差校正技术能够实现原子级别的重元素原子和轻元素原子的同时实时观测。随后 STEM-ABF 技术得到了人们广泛的关注,并被广泛地应用起来。Findlay 等人用此种技术甚至对氢原子进行了成像[16]。Ishikawa 等人通过 STEM-ABF 也观察到了氢原子,并通过倒易原理结合 Hollow-Cone image 计算了环形明场的分辨率可达到 44.4 pm ,从这个角度解释了 ABF 像能对氢原子成像的原因[17]。随后,Oshima 等人利用 ABF 技术首次对 LiV_2O_4 中锂离子实现成像[18],从此掀起了 STEM-ABF 在锂电池电极材料中应用的热潮。最近,Gu 等人在半放电的 LiFePO_4 中发现了锂离子隔行脱出的现象,形象地称为“Lithium staging”(台阶),这和传统认为的 FePO_4 和 LiFePO_4 两相分离的观点不甚相同,从而提出了一种新的放电过程中锂离子的动力学行为[19]。由此可见,STEM-ABF 像技术在高空间分辨率下实时观察轻元素原子,特别是锂离子,有着独到作用。

在本章,为了更好地理解 STEM-ABF 的成像机制,探索在何种条件下能够得到更好的像,我们利用基于快速傅里叶变换的多片法[20],结合 LiFePO_4 的 STEM-ABF 实验像,进行了 ABF 像模拟。研究了改变各种成像条件(样品厚度,加速电压,入射角,接收角),ABF 像衬度的变化,以及 ABF 像能否在理论上探测到很小的晶格畸变和空位。结果表明,ABF 像对厚度有很大的容忍度,能在很大的厚度范围内依然有较好的衬度;更高的加速电压能得到更好的衬度,当接收角范围为入射角一半到全角范围时,像的质量较好;ABF 像对晶格畸变和晶格空位也较敏感,在像衬上有所反映。

5.2 实验方法

LiFePO_4 纳米线通过电纺丝方法生长,具体生长方法可以见[21]。纳米线通过 X 射线衍射证明都是单晶的。STEM 实验由物理所谷林研究员在日本东北大学用配有六级 C_s 球差校正器的 JEOL 2100F 完成。HAADF 像和 ABF 像是同时收集的。实验参数如下:加速电压 200 keV, $C_s = 0.01 \text{ mm}$, defocus = -2 nm , 入射半角为 20 mrad, HAADF 探头接收半角为 90-260 mrad, ABF 像的接收半角设为 11-20 mrad。 LiFePO_4 入射方向设定为[010]方向。模拟软件基于快速傅里叶变换的多片法[20]。模拟参数可以方便地进行人为调整。我们通过改变模拟像的成像

条件，试图探索实验条件对像衬度的影响。

5.3 结果和讨论

图 5.2 是 STEM-ABF 实验配置示意图。如图所示，一束经过会聚镜球差校正过的小束斑在样品表面进行连续扫描，若在明场探头上用一个圆形的 beam stop 遮住，只接受明场盘剩下的环形区域，就得到了 ABF 像，同时也可以得到 HAADF 像。结果如图 5.3 所示。在 HAADF 像中，亮点代表原子，在 ABF 像中，

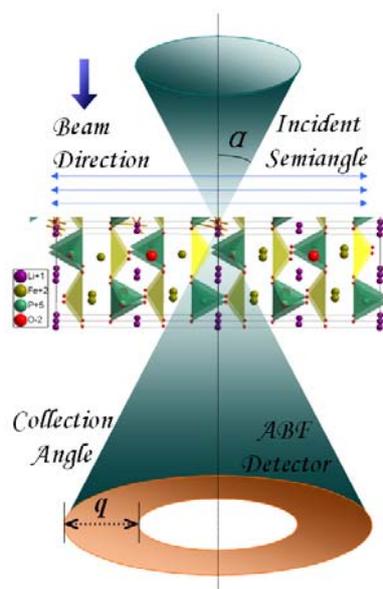


图 5.2 ABF 像的实验示意图

暗点代表原子。在两幅实验图中，把锂离子和氧原子标示出来。发现 HAADF 像中基本不能分辨出锂和氧，只能看见较重的磷原子和铁原子。而在 ABF 像同时能分辨这四种原子。这表明，ABF 像在揭示轻元素原子方面的确有效。图 5.3(c) 是沿着[010]方向的结构投影，仔细对比发现，与实验像符合较好。HAADF 像的主要贡献来自热漫散射电子(Thermal diffuse scattering)，像强度约与 $Z^{1.7}$ 成正比(Z 是相对原子序数)。故 Fe 和 P 原子都能分辨，而 Li 和 O 原子散射电子的能力相对较弱，在 HAADF 像难有衬度。而对 ABF 像而言，其像强度与 Z 的关系近似为 $Z^{1/3}$ 的关系[22, 23]，所以相对而言减缓了像强度与 Z 的变化率，此时重、轻两种原子都可见。值得一提的是，图中 Fe 和 P 原子对不能分辨开来，这很有可能与材料在制备过程中的畸变有关。

透射电镜的 STEM 分辨率主要由束斑大小决定，而影响束斑大小的因素主

要有以下几种：(1) 衍射极限 (diffraction limit)，其限定的分辨率表示为 $d = 0.61 \lambda / \alpha$ ，(2) 球差 (spherical aberration)，分辨率公式为 $C_s \alpha^3$ ，(3) 色差 (chromatic aberration)，

以 $d = C_c \frac{\Delta E}{E_0}$ 限制分辨率，(4) 非弹性散射的离域效应

(delocalization)，以 $d = 0.61 \lambda / \theta$ 限制分辨率。其中， λ 是入射电子束的波长， α 是光阑的孔径半角， C_s 球差系数， C_c 色差系数， ΔE 是电子能量扩展宽度， E_0 初始入射电子能量， θ 为非弹性散射角。对于我们的实验而言，前面两者的影响是主要的。STEM 模式要求一个相干性很好的束斑以达到衍射极限分辨率，而 CTEM 主要要求物面和像面有较好的相干性。在下面的模拟中，我们主要考虑弹性散射的影响，热漫散射电子虽对像衬有所贡献，但相对弹性散射而言，不是主要的[24]。为了简明起见，我们把原子的德拜瓦勒因子设为了 0。

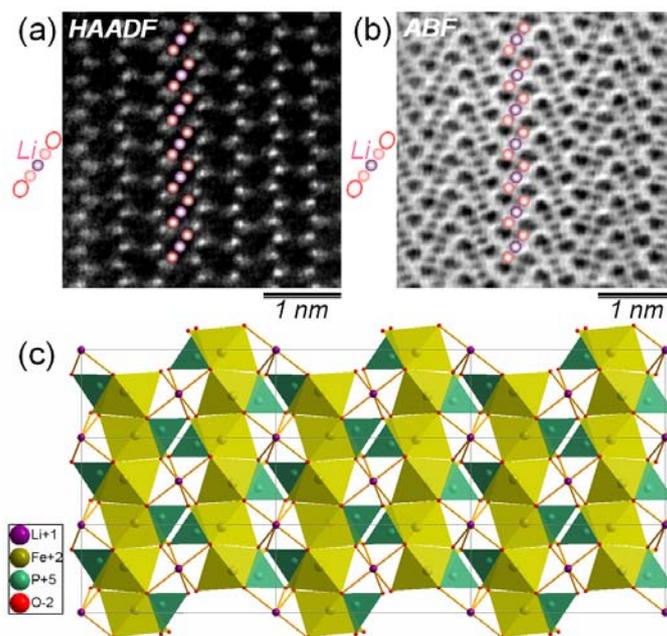


图 5.3 实验得到的 HAADF 像和 ABF 像，锂离子和氧原子在图中标示出来：(a) HAADF 像，(b) ABF 像，(c) 沿着[010]方向的结构模型

图 5.4 是一组不同厚度下的明场 (BF) 像和 ABF 像的模拟像及其强度线扫描。线扫描中，每种颜色与各自的选区矩形框对应。模拟参数和实验参数一致，即：加速电压 200 keV， $C_s = 0.01 \text{ mm}$, defocus = -2 nm，入射半角为 20 mrad，BF 像的接收半角为 0-20 mard，ABF 像的接收半角设为 10-20 mrad。模拟的两组像的厚度分别为 3 nm，60 nm，120 nm。仔细对比可以发现，普通 BF 像可以分辨较重的 Fe 和 P，但是对于 O 和 Li 分辨能力较弱，只在样品较薄的时候 (3 nm)

能勉强分辨 O 和 Li，样品稍厚，已经没有了 Li 原子的衬度。而在 ABF 像中，一直到 120 nm，O 和 Li 原子都清晰可见。从图像质量和后面的强度线扫描值，可以清楚的看出这一点。这说明，ABF 像对厚度不敏感，对厚度变化有很高的容忍度。这和 BF 像截然不同，倒和 HAADF 像有些相似。文献[22, 23]也通过模拟像报道了 ABF 像在一定的离焦范围内，对厚度不敏感的规律。

为了进一步探究加速电压的影响，我们模拟了加速电压分别为 100 keV, 200 keV, 300 keV 时的 ABF 像, 其他的模拟参数如下: $C_s = 0.01$ mm, defocus = -2 nm, 入射半角为 20 mrad, ABF 像的接收半角设为 10-20 mrad, 样品厚度为 9 nm。在这里我们选择的样品较薄, 主要是因为低电压下的弹性散射自由程较小, 对图像影响较大。图 5.5 是模拟的结果。从图中线扫描可以看出, 高的加速电压能够给出较好的图像质量和衬度。这和文献[25]模拟的结果是一致的。但是同时也要考虑加速电压太高, 电子束对样品的辐照损伤更严重。尤其是对于 Li 基材料而言, 这种效应更明显。

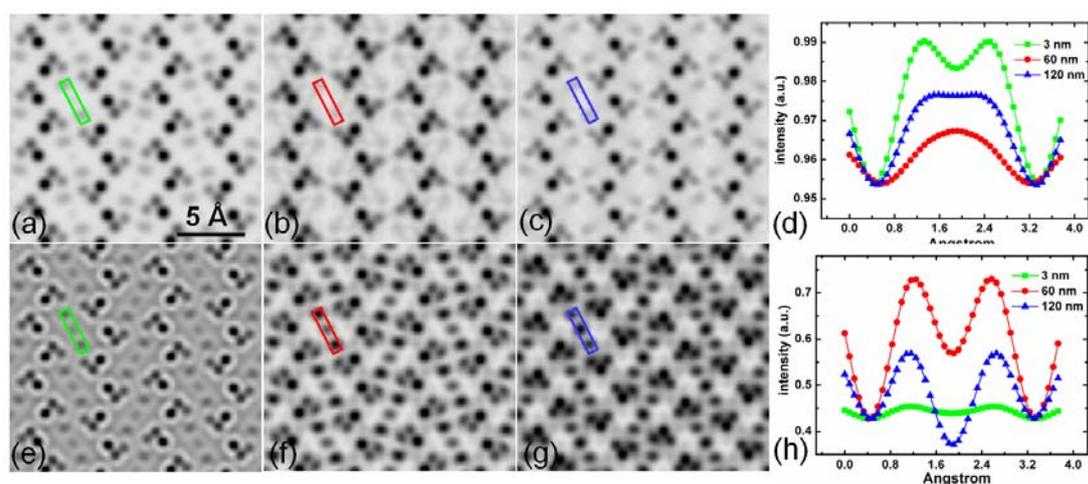


图 5.4 BF 像 (a, b, c) 和 ABF 像 (e, f, g) 随着不同厚度的变化, 三组厚度分别为 3 nm, 60 nm, 120 nm, (d) 和 (h) 分别给出了相应的强度线扫描值

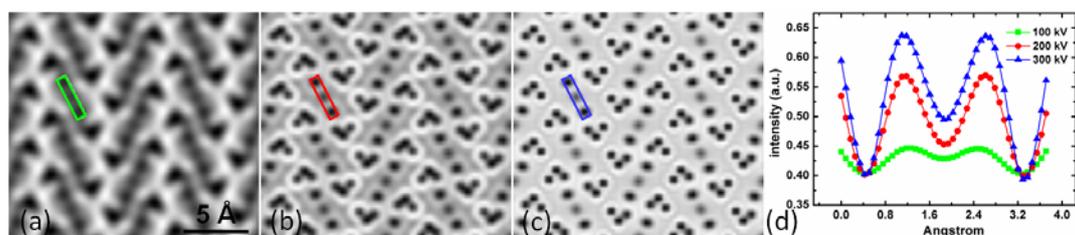


图 5.5 ABF 像随着不同加速电压的变化: (a)100 kV, (b)200 kV, (c)300 kV, (d)强度线扫描

入射角的大小对像衬也有很大的影响。我们模拟了入射半角分别为 12.5

12.5 mrad, 20 mrad, 30 mrad 时的 ABF 像。接收半角都设为入射半角的一半至全角，这样的收集角配置有利于获得高质量的像[22, 23]。其他的模拟参数如下：加速电压 200 keV, $C_s = 0.01$ mm, defocus = -2 nm, 样品厚度为 30 nm。图 5.6 是模拟

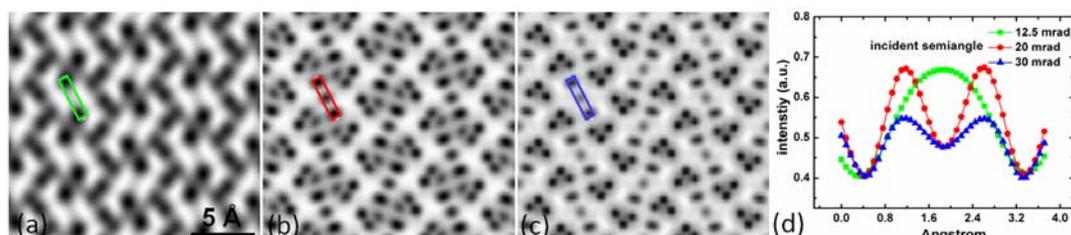


图 5.6 不同入射半角下的 ABF 模拟像：(a) 12.5 mrad, (b) 20 mrad, (c) 30 mrad, (d) 强度线扫描

的结果。通过对比像和强度扫描，可以发现，入射半角为 20 mrad 时，像的衬度最好。这正是我们实验时所取的入射半角。这样说明了像模拟对我们如何选择合适的实验条件能够给出很好的指导作用。入射角的大小在一定程度上影响电子束斑的大小，从而影响分辨率。但从 s 态的布洛赫波的通道模型角度出发，高质量的 STEM 像除了需要一个更小的束斑以外，还要一个择优的入射角来更大程度地满足 s 态的布洛赫波的通道效应[26, 27]。

我们也考察了接收角的不同对 ABF 像的影响。模拟的参数如下：加速电压 200 keV, $C_s = 0.01$ mm, defocus = -2 nm, 样品厚度为 30 nm, 入射半角为 20 mrad, 接收半角分别为 5-20 mrad, 10-20 mrad, 15-20 mrad。图 5.7 是相对应的模拟像和线扫描值。从图像质量和线扫描可以看出，在接收半角为 10-20 mrad 时，图像整体的衬度最好。如果我们只关注 Li 离子和 O 原子，在接收角为 15-20 mrad 时的图像也还差强人意。但是图像整体衬度一般。我们并没有去改变接收半角的最大值，而是使其与入射半角一致。这里主要是考虑到，过大的接收角会减小相干性，过小又会得不到足够的像强度。因此，合适的接收半角的内角大小是我们

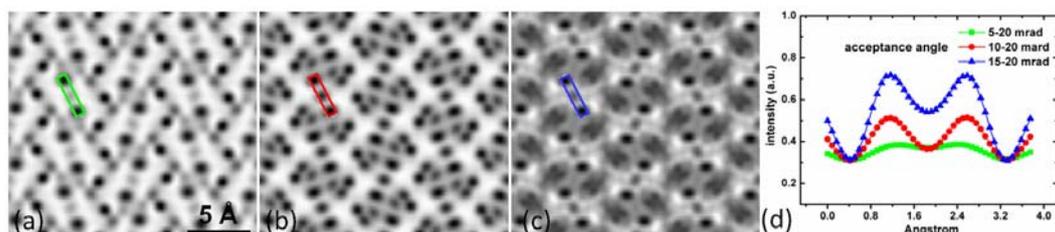


图 5.7 不同接收半角下的 ABF 模拟像：(a) 5-20 mrad, (b) 10-20 mrad, (c) 15-20 mrad, (d) 强度线扫描

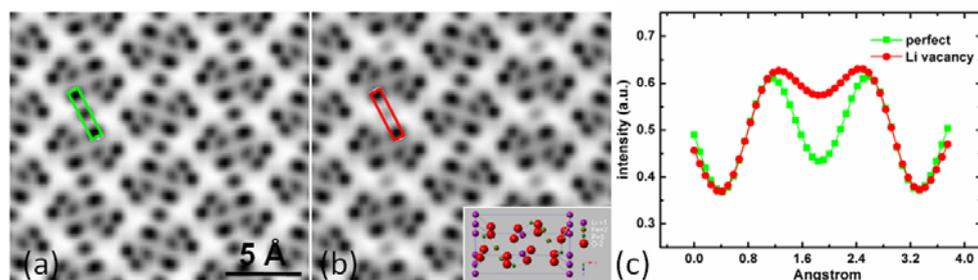


图 5.8 成像参数一致，完整晶格和在晶格中引入锂空位的 ABF 模拟像：(a) 完整晶格，(b) 锂空位，(c) 强度线扫描

得到好的 ABF 像的一个重要因素。正如讨论入射半角时一样，为了得到更好的实验条件，在进行实验之前，可先进行像模拟，看什么样的条件能够给出更好的图像质量，从而指导我们的实验。

为了探究 ABF 像能否对晶格空位敏感，模拟了完整晶体和含有 Li 空位的晶体的 ABF 像。模拟参数为：加速电压 200 keV, $C_s = 0.01$ mm, defocus = -2 nm, 样品厚度为 30 nm, 入射半角为 20 mrad, 接收半角为 10-20 mrad。图 5.8 是比较结果。仔细对比发现，在引入空位的原子柱上，衬度不一样，可见 ABF 像在理论上也是能探测晶格空位的。但实际情况肯定比理论计算要复杂。根据 ABF 像做出定量的结论还需要大量的理论计算和模拟。

最后我们关心的是晶格畸变在 ABF 像上是否有所反映。因此，我们模拟了完整晶体和畸变晶格的 ABF 像。在畸变晶格中，一个 Li 离子沿着 a 方向位移了 0.03 埃。模拟参数是：200 keV, $C_s = 0.01$ mm, defocus = -2 nm, 样品厚度为 30 nm, 入射半角为 20 mrad, 接收半角分别为 10-20 mrad。结果如图 5.9 所示。结果发现，位移了的原子在像衬度上也能看出，表明 ABF 像在理论上对原子位

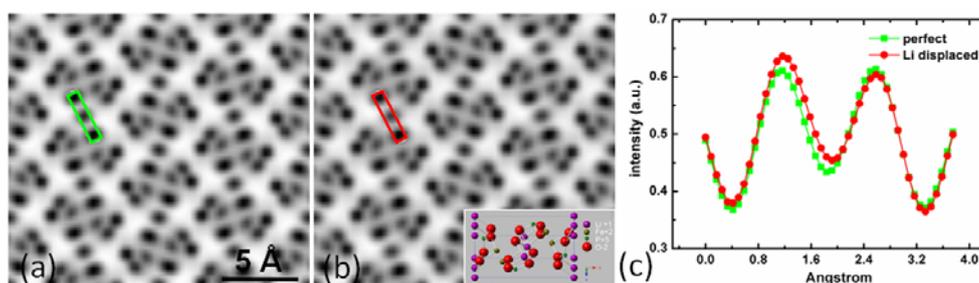


图 5.9 成像参数一致，完整晶格和在晶格中引入锂位移的 ABF 模拟像：(a) 完整晶格，(b) 锂位移，(c) 强度线扫描

移引起的晶格畸变也敏感。根据 s 态布洛赫波通道模型，布洛赫态能够在一定程度上反映这种晶格无序和畸变[28]。和空位情况类似，根据 ABF 实验像做出任

何定量的结果，需要考虑各种复杂情况和进行大量的理论计算模拟，这里的模拟结果只能给我们一个很定性的认识。

众所周知，STEM 和 CTEM 可以通过倒易原理（reciprocity theorem）联系起来。ABF 像的倒易原理可通过示意图 5.10 来表示。在 STEM 里面，探测器接收角的范围决定了所得像的相干性，正如 CTEM 里面入射角的大小影响成像相干性一样。非弹性散射电子影响 CTEM 的分辨率比在 STEM 里要大很多，因为在 STEM 里最重要的是需要一个相干性好的电子束。这里，我们主要认为 ABF 像衬的主要贡献来自相干的弹性散射电子[23, 24]。非弹性散射电子对 ABF 像的影响可以通过一个特定的在 STEM 模式下的能量过滤系统来研究[29]。

在综合考虑电镜几何像差和物理光学的衍射极限对分辨率的影响之后，我们从电镜能得到的分辨率还与像记录系统的统计规律有关。此分辨率可以写成下面这个表达式： $d = (SNR/C)(e/D)^{1/2}(DQE)^{-1/2}$ ，其中，SNR 代表信噪比，C 是衬度比，e 代表电荷，D 是辐照剂量，DQE 指探测器的量子探测效率。可以看出，剂量越大，可达到的分辨率就越高，但是此时还要考虑辐照损伤也会变大。在

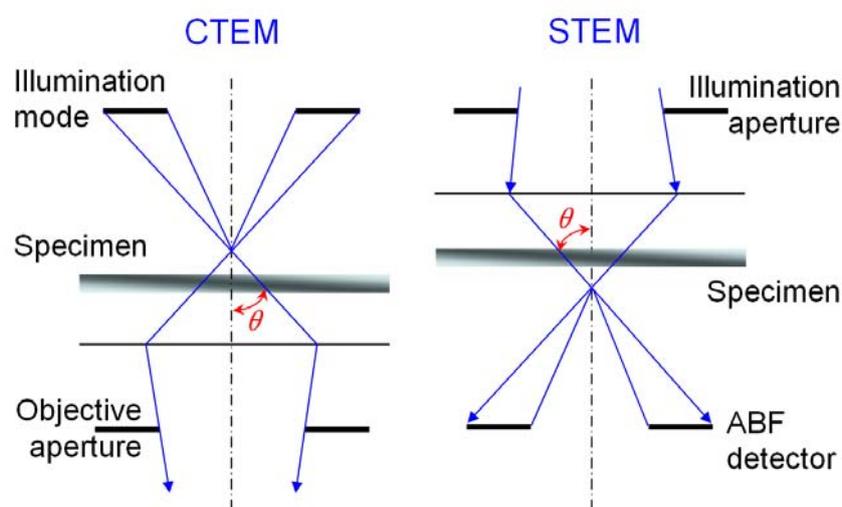


图 5.10 联系 CTEM 和 STEM 的倒易原理的示意图

实验中，可以用冷台冷却样品，或者是用飞秒级激光调制的电子束来照射样品，以减小样品的辐照损伤。降低高压也可以减小辐照损伤，但是此时撞击损伤（knock-on damage）也会变大，因此要综合考虑这些因素[14]。

5.4 本章小结

在本章, 我们利用先进的球差校正技术结合环形明场像方法对锂电池正极材料 LiFePO_4 中的锂离子进行直接成像。结合基于快速傅里叶变换的多层法模拟了 STEM-ABF 像。通过改变成像条件, 我们探究了各种实验条件, 如: 加速电压、入射半角、接收半角、样品厚度等对像衬度的影响。并探索了在晶体结构中引入晶格原子位移和晶格原子空位后, ABF 像的变化。所有结果表明, ABF 像对样品厚度的容忍性大; 高的电压会有更好的像衬度; 接收半角范围为入射半角一半至全角时像比较好; ABF 像对晶格畸变和晶格空位敏感, 但是从实验 ABF 像来解释畸变和空位需要更小心的计算和处理。

参考文献

- [1] 黄可龙, 王兆翔, 刘素琴, 锂离子电池原理与关键技术. 北京: 化学工业出版社, 2008: 6-59.
- [2] J. N. Reimers and J. R. Dahn, Electrochemical and in-situ x-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2 . *Journal of the Electrochemical Society*, 1992(139): 2091-2097.
- [3] J. R. Dahn, U. Vonsacken and C. A. Michal, Structure and electrochemistry of $\text{Li}_{1+y}\text{NiO}_2$ and a new Li_2NiO_2 phase with the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ structure. *Solid State Ionics*, 1990(44): 87-97.
- [4] T. Ohzuku, A. Ueda and M. Nagayama, Electrochemistry and structural chemistry of LiNiO_2 for 4 volt secondary lithium cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993(140): 1862-1870.
- [5] A. R. Armstrong and P. G. Bruce, Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries. *Nature*, 1996(381): 499-500.
- [6] J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon and S. Colson, The spinel phase of LiMn_2O_4 as a cathode in secondary lithium cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991(138): 2859-2864.
- [7] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997(144): 1188-1194.
- [8] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada and J. B. Goodenough, Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997(144): 1609-1613.
- [9] H. Huang, S. C. Yin and L. F. Nazar, Approaching theoretical capacity of LiFePO_4 at room temperature at high rates. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2001(4): A170-A172.
- [10] A. Yamada, S. C. Chung and K. Hinokuma, Optimized LiFePO_4 for lithium

- battery cathodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001(148): A224-A229.
- [11] S. Y. Chung, J. T. Bloking and Y. M. Chiang, Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nature Materials*, 2002(1): 123-128.
- [12] W. Coene, G. Janssen, M. O. Debeek and D. Vandyck, Phase retrieval through focus variation for ultra-resolution in field-emission transmission electron-microscopy. *Physical Review Letters*, 1992(69): 3743-3746.
- [13] Y. Shao-Horn, L. Croguennec, C. Delmas, E. C. Nelson and M. A. O'Keefe, Atomic resolution of lithium ions in LiCoO_2 . *Nature Materials*, 2003(2): 464-467.
- [14] M. D. Rossell, R. Erni, M. Asta, V. Radmilovic and U. Dahmen, Atomic-resolution imaging of lithium in Al(3)Li precipitates. *Physical Review B*, 2009(80): 024110.
- [15] E. Okunishi, I. Ishikawa, H. Sawada, F. Hosokawa, M. Hori and Y. Kondo, Visualization of Light Elements at Ultrahigh Resolution by STEM Annular Bright Field Microscopy. *Microscopy and Microanalysis*, 2009(15): 164-165.
- [16] S. D. Findlay, T. Saito, N. Shibata, Y. Sato, J. Matsuda, K. Asano, E. Akiba, T. Hirayama and Y. Ikuhara, Direct Imaging of Hydrogen within a Crystalline Environment. *Applied Physics Express*, 2010(3): 116603.
- [17] R. Ishikawa, E. Okunishi, H. Sawada, Y. Kondo, F. Hosokawa and E. Abe, Direct imaging of hydrogen-atom columns in a crystal by annular bright-field electron microscopy. *Nature Materials*, 2011(10): 278-281.
- [18] Y. Oshima, H. Sawada, F. Hosokawa, E. Okunishi, T. Kaneyama, Y. Kondo, S. Niitaka, H. Takagi, Y. Tanishiro and K. Takayanagi, Direct imaging of lithium atoms in LiV(2)O(4) by spherical aberration-corrected electron microscopy. *Journal of Electron Microscopy*, 2010(59): 457-461.
- [19] L. Gu, C. Zhu, H. Li, Y. Yu, C. Li, S. Tsukimoto, J. Maier and Y. Ikuhara, Direct Observation of Lithium Staging in Partially Delithiated LiFePO(4) at Atomic Resolution. *Journal of the American Chemical Society*, 2011(133): 4661-4663.
- [20] K. Ishizuka, A practical approach for STEM image simulation based on the FFT multislice method. *Ultramicroscopy*, 2002(90): 71-83.
- [21] Xiaoqing He, L. Gu, Changbao Zhu, Yan Yu, Chilin Li, Yongsheng Hu, Hong Li,

Susumu Tsukimoto, Joachim Maier, Yuichi Ikuhara, and Xiaofeng Duan, Direct Imaging of Lithium Ions Using Aberration-Corrected Annular-Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscopy and Associated Contrast Mechanisms. *Materials Express*, 2011(1): 43-50.

[22] S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, Robust atomic resolution imaging of light elements using scanning transmission electron microscopy. *Applied Physics Letters*, 2009(95): 191913.

[23] S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo and Y. Ikuhara, Dynamics of annular bright field imaging in scanning transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 2010(110): 903-923.

[24] K. Watanabe, T. Yamazaki, Y. Kikuchi, Y. Kotaka, M. Kawasaki, I. Hashimoto and M. Shiojiri, Atomic-resolution incoherent high-angle annular dark field STEM images of Si(011). *Physical Review B*, 2001(63): 085316.

[25] S. D. Findlay, N. R. Lugg, N. Shibata, L. J. Allen and Y. Ikuhara, Prospects for lithium imaging using annular bright field scanning transmission electron microscopy: a theoretical study. *Ultramicroscopy*, 2011(111): 1144-1154.

[26] Y. P. Peng, P. D. Nellist and S. J. Pennycook, HAADF-STEM imaging with sub-angstrom probes: a full Bloch wave analysis. *Journal of Electron Microscopy*, 2004(53): 257-266.

[27] S. Van Aert, A. J. den Dekker, D. Van Dyck and A. van den Bos, Optimal experimental design of STEM measurement of atom column positions. *Ultramicroscopy*, 2002(90): 273-289.

[28] P. D. Nellist, E. C. Cosgriff, P. B. Hirsch and D. J. H. Cockayne, Selection rules for Bloch wave scattering for HREM imaging of imperfect crystals along symmetry axes. *Philosophical Magazine*, 2008(88): 135-143.

[29] L. Gu, W. Sigle, C. T. Koch, J. Nelayah, V. Srot and P. A. van Aken, Mapping of valence energy losses via energy-filtered annular dark-field scanning transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 2009(109): 1164-1170.

第六章 结论与展望

6.1 论文总结

本论文第一部分利用高分辨电子显微术和几何相位分析 (Geometric Phase Analysis, GPA) 研究了 AlSb/GaAs 异质结界面的位错类型和外延薄膜中的应变分布。第二部分综合利用衍衬像、低倍扫描透射电子显微像、离焦会聚束电子衍射 (Convergent Beam Electron Diffraction, CBED) 等技术研究了 $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 单晶中的 180° 铁电畴。利用先进的球差校正技术结合环形明场 (Annular Bright field, ABF) 像的方法对锂电池正极材料 LiFePO_4 中的锂离子直接成像, 并结合 STEM 像模拟研究了成像条件对 ABF 像的影响。主要得到了以下有意义的结果:

1. 用 HREM 像和 GPA 方法研究了 AlSb/GaAs 异质结薄膜中的位错类型和应变分布。发现在界面处存在有大量的失配位错, 其中大部分是 90° 位错, 有少量的 60° 位错。由于这些失配位错有效地释放了晶格失配产生的应力, AlSb 薄膜接近完全弛豫, 仅存有少量的残余应变。通过分析应变图中 90° 位错核心的应变构型并结合高分辨像模拟, 确定了界面处存在原子台阶。在原子台阶附近的 90° 位错核心是未重构的 6-8 原子环。这些原子台阶在位错成核和钉扎沿着界面攀移的 60° 位错有重要的作用。

2. 综合利用衍射衬度像、低倍 STEM 像和离焦 CBED 等方法研究了 CBN-28 中的 180° 铁电畴。这些高密度的电畴呈条带状或钉子状。利用离焦 CBED 并结合 CBED 像模拟的方法, 直接确定了电畴的极化方向。在不同的厚度样品上收集的 CBED 花样表明, 002 衍射和 001 衍射强度随着厚度的变化规律不一致。这个规律在 CBED 像模拟上也有所体现。通过阴影像和衍射强度相结合的方法, 可以直接在实空间中得到极化分布。这有利于快速得到电畴的极化方向和研究它们在各种外场下的演变过程。

3. 利用先进的球差校正扫描透射电子显微镜并结合 ABF 成像技术实现了对 LiFePO_4 中的锂离子直接成像。基于 FFT-multislice 的像模拟方法, 模拟了成像条件, 如: 厚度、加速电压、入射半角、收集半角等的改变对像衬的影响。发现, ABF 像对厚度不敏感, 更高的加速电压能够有更好的像衬度, 接收角为入射半

角一半至全角时，像的质量较好。此外还在结构模型中，引入锂空位和因锂原子位移产生的畸变，发现模拟像对原子空位和晶格畸变有敏感性，但若用 ABF 像方法来进一步确定晶体中的空位和畸变还有待更充实的计算和模拟。

6.2 研究展望

本论文系统地研究了 GPA 方法在测量 AlSb/GaAs 薄膜应变中的应用，CBN-28 中 180° 铁电畴的极性确定以及锂电池正极材料 LiFePO_4 中锂离子的直接成像。关于以上几个部分，在当前的研究背景下还有一些问题值得进一步的探索和研究：

1. 纳米材料中应变弛豫的研究

在本工作中，用 GPA 方法研究了外延薄膜中的应变。得到的结果和传统的应变弛豫的规律基本一致。纳米球、纳米方块等纳米颗粒中的应变变化规律是一个很有意思的话题。但关于这方面的报道不多。主要可能有以下的影响因素：（1）成像系统畸变引入干扰。（2）由于颗粒很小，需要利用球差校正电镜来减小边缘的离域效应。（3）需要结合相应的模拟计算来验证实验结果。在以后的研究工作中，我们将在这个方向展开研究。

2. 180° 铁电畴的原位电场研究

在本工作中，我们利用离焦会聚束电子衍射确定了 CBN-28 中铁电畴的极性。关于 90° 电畴的原位电场实验已经有很多报道。关于 180° 铁电畴对电场的响应，虽有大量的理论计算，但鲜有实验方面的报道。主要原因可能是单纯含有 180° 电畴的铁电材料并不太多且 180° 电畴对电场的响应较慢且复杂的缘故。我们也在 180° 电畴的原位电场实验上做了一些尝试，但效果欠佳。在以后的研究中，我们会继续在 180° 铁电畴的原位电场演变方面展开研究。

3. ABF 像的成像机制研究

本文利用 STEM-ABF 对锂离子直接成像，并初步探讨了成像条件对像衬度的影响。这些结果都有利于获得高质量的 ABF 像和了解其成像机制。但是关于 ABF 像的解释还存在很多值得深入探讨的地方。尽管有的小组利用动力学衍射理论对 ABF 像进行了大量的模拟研究，得到了一些丰富的结果，但更好地揭示其成像机制，还需要做大量的工作。这为我们未来的研究提供了研究的动力。

攻读博士学位期间已发表和完成的论文

1. **X. Q. He**, C. Wen, X. F. Duan, and H. Chen.
Identification of atomic steps at AlSb/GaAs hetero-epitaxial interface using geometric phase method by high-resolution electron microscopy.
Materials Letters, Vol. 65, Pages 456–459, 2011
2. **Xiaoqing He**, Lin Gu, Changbao Zhu, Yan Y, Chilin Li, YongSheng Hu, Hong Li, Susumu Tsukimoto, Joachim Maier, Yuichi Ikuhara, and Xiaofeng Duan
Direct Imaging of Lithium Ions Using Aberration-Corrected Annular-Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscopy and Associated Contrast Mechanisms.
Materials Express, Vol. 1, Pages 43-50, 2011
3. Kejun Zhang*, Haibo Wang*, **Xiaoqing He***, Zhihong Liu, Li Wang, Lin Gu, Hongxia Xu, Pengxian Han, Shanmu Dong, Chuanjian Zhang, Jianhua Yao, Guanglei Cui and Liquan Chen
A hybrid material of vanadium nitride and nitrogen-doped graphene for lithium storage (*contribute equally)
Journal of Materials Chemistry, Vol. 21, Pages 11916-11922, 2011
4. Xia Lu, Liang Zhao, **Xiaoqing He**, Ruijuan Xiao, Lin Gu, Yong-Sheng Hu, Hong Li, Zhaoxiang Wang, Xiaofeng Duan, Liquan Chen, Joachim Maier and Yuichi Ikuhara
Li-storage in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel: The full static picture from Electron Microscopy
Advanced Materials, in press, doi: 10.1002/adma. 201200450
5. Yong-Qing Wang, Lin Gu, Yu-Guo Guo, Hong Li, **Xiao-Qing He**, Susumu Tsukimoto, Yuichi Ikuhara and Li-Jun Wan
Rutile- TiO_2 Nanocoating for High-Rate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode of Lithium-Ion Battery
Journal of American Chemical Society, accepted.
6. Shanming Li, Qingqing Gao, Jingbo Li, **Xiaoqing He**, Qinghua Zhang, Chao Li,

Yang Shen, Lin Gu, Yuan Yao, Yanguo Wang, Richeng Yu, Xiaofeng Duan, and Yuichi Ikuhara

Revealing Antiphase Boundaries and Defects at Atomic Resolution in NaLaMgWO_6 Double Perovskites

Materials Express, Vol. 2, Pages 51-56, 2012

7. Xiaoqing He, Lin Gu and Xiaofeng Duan

Direct polarity determination of ferroelectric $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystal by combined defocused convergent beam electron diffraction and simulation. Submitted.

8. Xiaoqing He, Lin Gu, Yuan Yao, Richeng Yu, Yanguo Wang and Xiaofeng Duan

Direct observation of 180 degree ferroelectric domain walls in $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystal using aberration-corrected STEM, in preparation.

9. Xiaoqing He, Ning Zhang, and Xiaofeng Duan

Transmission electron microscopy study of modulation structure in WO_3 nanorods prepared by a facile hydrothermal method, in preparation.

致 谢

此论文是在段晓峰研究员的精心指导下完成的，凝聚了导师大量的心血。从到物理所硕士联合培养直至博士毕业，光阴荏苒，转眼四年。四年之间，段老师慈祥的性情和对学生的亲切关怀、严格的工作作风教会我许多道理，并对我产生了深远的影响。段老师深厚的电子显微学造诣和高超的电镜技术带领我逐渐走入广袤的电子显微学领域。非常感谢段老师给予学生一个自由、宽松的学习环境。非常感谢段老师这四年来对学生在生活和学习上的无微不至的关怀！在此谨对段老师表示诚挚的感谢和深深的祝福！

本论文的球差校正电镜部分还得到了物理所谷林研究员的大力支持和指导。谷老师鲜活的学术思想、深厚的学术功底和平易近人的性情是我学习的榜样。在此一并表示诚挚的感谢！

感谢本组的禹日成研究员、王岩国研究员、姚媛副研究员在日常生活和学习中给予的关心和指导！

感谢刘海华师兄在电镜技术上的倾囊相授，与刘师兄相处的那段时光非常难忘。感谢国家纳米中心齐笑迎博士在本论文开展过程中给予的帮助。

感谢西南科技大学温才博士提供高质量的 AlSb/GaAs 半导体异质结的高分辨像和解卷像及进行的有益讨论。

感谢山东大学晶体所张怀金教授提供高质量的 $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 单晶样品。

感谢李方华院士、李建奇研究员、杨槐馨研究员、葛炳辉副研究员、王玉梅副研究员、王凤莲高级工程师、杨新安工程师、田焕芳工程师和李莹工程师以及历届秘书潘文和现任秘书余枝为本工作的开展提供的一切帮助和支持！感谢电镜实验室曾在和现在 B03 室工作学习的张宁、王凤云、苏俊博士、魏现奎博士、曹石、李琳、王志峰、何祥、张庆华、沈希、赵豪飞、杨阳、李善明、李超、李俊、时金安、宋晓、宋英杰等同学给予的支持和帮助！感谢马超老师、张晓芳老师、崔彦祥、施洪龙博士、秦元斌博士、王秩伟博士、卢江波博士、曾伦杰博士、宋源军、陈震、王莉、王臻、蔡瑶、曹高龙等老师和同学进行的有益的讨论和对我的帮助！与你们的愉快相处定会终生难忘！

衷心感谢父母这么多年以来一直给予的默默奉献!没有你们,一切皆不可能!
最后感谢关心和帮助过我的每一个人。

贺小庆

2012年4月于物理所