

二维原子晶体的低电压扫描透射电子显微学研究

黎栋栋 周武

Low voltage scanning transmission electron microscopy for two-dimensional materials

Li Dong-Dong Zhou Wu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 217303 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.217303

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217303>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

双层 h-BN/Graphene 结构稳定性及其掺杂特性的第一性原理研究

First-principles study on the structure stability and doping performance of double layer h-BN/Graphene

物理学报.2016, 65(13): 136101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.136101>

多晶石墨烯拉伸断裂行为的分子动力学模拟

Molecular dynamics study of the tensile mechanical properties of polycrystalline graphene

物理学报.2016, 65(11): 116101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.116101>

含单排线缺陷锯齿型石墨烯纳米带的电磁性质

Electromagnetic properties of zigzag graphene nanoribbons with single-row line defect

物理学报.2016, 65(1): 016101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.016101>

多层石墨烯的表面起伏的分子动力学模拟

Ripples of multilayer graphenes: a molecular dynamics study

物理学报.2014, 63(8): 086102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.086102>

外来原子替代碳的氟化石墨烯的磁性和电子性质

Magnetic and electronic properties of fluorographene sheet with foreign atom substitutions

物理学报.2014, 63(4): 046102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.046102>

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

二维原子晶体的低电压扫描透射电子显微学研究*

黎栋栋¹⁾²⁾ 周武^{1)2)†}

1)(中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

2)(中国科学院大学, 中国科学院真空物理重点实验室, 北京 100049)

(2017年7月30日收到; 2017年9月16日收到修改稿)

二维原子晶体材料, 如石墨烯和过渡金属硫族化合物等, 具有不同于其块体的独特性能, 有望在二维半导体器件中得到广泛应用. 晶体中的结构缺陷对材料的物理化学性能有直接的影响, 因此研究结构缺陷和局域物性之间的关联是当前二维原子晶体研究中的重要内容, 需要高空间分辨率的结构研究手段. 由于绝大部分二维原子晶体在高能量高剂量的电子束辐照下容易发生结构损伤, 利用电子显微方法对二维原子晶体缺陷的研究面临诸多挑战. 低电压球差校正扫描透射电子显微(STEM)技术的发展, 一个主要目标就是希望在不损伤结构的前提下对二维原子晶体的本征结构缺陷进行研究. 在STEM下, 多种不同的信号能够被同步采集, 包括原子序数衬度高分辨像和电子能量损失谱等, 是表征二维原子晶体缺陷的有力工具, 不但能对材料的本征结构进行单原子尺度的成像和能谱分析, 还能记录材料结构的动态变化. 通过调节电子束加速电压和电子辐照剂量, 扫描透射电子显微镜也可以作为电子刻蚀二维原子晶体材料的平台, 用于加工新型纳米结构以及探索新型二维原子晶体的原位制备. 本综述主要以本课题组在石墨烯和二维过渡金属硫族化合物体系的研究为例, 介绍低电压扫描透射电子显微学在二维原子晶体材料研究中的实际应用.

关键词: 二维原子晶体, 扫描透射电子显微学, 低电压, 缺陷操控

PACS: 73.90.+f, 68.37.Ma, 61.48.Gh, 71.55.-i

DOI: 10.7498/aps.66.217303

1 引言

石墨烯是由碳原子以六角形蜂巢结构排列构成的单原子层二维晶体材料, 具有高强度、高热导率以及超高载流子迁移率等特点. 自从2004年Novoselov和Geim用机械剥离法成功从石墨中分离出石墨烯以来^[1], 多种二维原子晶体材料相继被发现和研究, 如六方氮化硼(h-BN)、过渡金属硫族化合物(TMDs)、IVA族烯(Xenes)等^[2]. 这些二维材料具有不同于其所对应的层状块体材料的特殊性质, 在半导体器件、微型传感器、柔性电子显示屏等领域有巨大的潜在应用价值^[3]. 其中, 二维TMDs化学式表示为 MX_2 , M 为过渡族金属(Mo, W), X 为VIA族元素(S, Se, Te). TMDs单层晶体

结构包含三层原子: 一层金属原子 M 夹在两层 X 原子中间, 形成三明治结构. 与石墨烯相比, TMDs电子能带具有带隙, 是天然的半导体材料. 特别是当TMDs从块体减薄到单层时, 电子结构由间接带隙转变为直接带隙, 相应的光学性质也会发生较大的变化, 因此在光电子器件中有很重要的应用. 此外, 通过化学掺杂、异质结构构建以及结构缺陷调控等方法可以进一步对二维材料的能带结构进行调控, 以丰富其物理化学性质, 满足不同应用的要求. 因此在原子尺度对二维材料, 特别是其中的结构缺陷、掺杂原子、界面、边缘结构等进行精细表征, 并研究原子结构和局域物理性质之间的本征联系, 成为当前二维材料研究的重要内容.

电子显微学方法是在原子尺度研究材料结构

* 国家自然科学基金(批准号: 51622211)和中国科学院率先行动“百人计划”资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wuzhou@ucas.ac.cn

的最重要的实验手段之一. 传统的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)利用平行电子束照射样品,通过透射束和衍射束的干涉形成相位衬度高分辨像. HRTEM虽然可以实现原子分辨,但是其图像衬度对实验条件以及样品厚度等众多因素都极其敏感,图像中所观察到的晶格条纹不能直接与样品中的原子位置相对应,也无法通过图像衬度直接鉴别原子种类,必须通过与图像模拟进行定量比较才能对图像进行解析,因此图像的解读并不直观.

扫描透射电子显微镜(STEM)利用会聚电子束照射样品,通过移动电子束斑的位置在样品上逐点扫描成像,图像的分辨率可认为是由电子束斑的大小决定.在STEM模式下可以使用多种不同的电子探测器来同步进行图像或者谱学信号的采集.对于二维材料的研究,使用得最为广泛的成像模式是STEM的环形暗场像(ADF像).STEM-ADF像克服了HRTEM成像的不足,通过采集与原子发生高角度散射的电子束,形成与原子序数相关的非相干像,可以直观地对样品原子结构和成分进行分析.STEM-ADF根据位于样品下方环形探测器收集角度的不同可以分为高角度环形暗场(HAADF)像和中角度环形暗场(MAADF)像. HAADF通过收集高角度卢瑟福散射电子成像,其衬度近似与原子序数 z 平方成正比,是STEM中常用的成像模式. MAADF的收集角比HAADF小,通过采集(相对)较低散射角度的电子以增强轻元素成像时的信噪比,被广泛应用于二维材料的单原子成像,在特定实验条件下其图像衬度正比于 $z^{1.64}$ [4].此外,从ADF探测器中间穿过的电子可以同时用于电子能量损失谱(EELS)分析,在通过ADF图像得到结构信息的同时通过EELS得到成分和化学键等的信息,两者的同步采集可以帮助实现对样品在原子尺度的全面分析.

本综述主要以我们课题组在石墨烯和二维TMDs体系的研究为例,介绍低电压球差校正扫描透射电子显微学在二维原子晶体材料研究中的实际应用,特别是STEM-ADF像和EELS相结合对二维原子晶体材料中的结构缺陷在单原子尺度进行分析,以及利用电子束和材料的相互作用来对材料的结构进行可控调制.低电压球差校正STEM技术的应用将帮助我们理解新型二维材料中结构与物性之间的本征联系,帮助开发缺陷工程的方法

应用于对材料物性的调控,并将促进新型二维材料的探索.

2 二维材料的结构研究对STEM技术所提的要求

二维晶体材料对电子辐照非常敏感,高能电子可以与晶格中的原子碰撞,轰击掉原子形成空位或者使原子电离.为了尽可能避免辐照损伤对材料结构的破坏而形成不真实的结构图像,尤其是减小电子束将原子直接轰击出样品而造成的结构损伤(knock-on damage),这就要求二维材料的电镜研究需要将电子束的能量调整至小于撞击掉原子所需的临界能量,即要求使用较低的加速电压(30—100 kV).例如,二维氮化硼造成辐照损伤的临界值为78 kV[4],完整的石墨烯晶格的辐照损伤临界值约为80 kV[5],因此二维材料的电镜研究通常采用60 kV的低加速电压来避免对材料的辐照损伤.但是需要指出的是,这一辐照损伤的加速电压临界值只考虑电子束将原子直接轰击出样品而造成的结构损伤,对于电子束使原子电离而造成的结构损伤(ionization damage)并不适用,而且后者会随着电子束能量的降低而增加,成为二维半导体或者绝缘体材料在低电压电镜实验中最主要的损伤机理.此外,该加速电压临界值和材料中化学键合的强度直接相关.例如,同样是碳元素,利用60 kV的电子束对无缺陷的单层石墨烯晶格进行长时间成像不会损伤其结构,但是同样能量的电子束却很容易对石墨烯边缘、晶界等缺陷位以及富勒烯等结构造成结构破坏[6].在具体的实验中需要根据材料的特性和主要损伤机理对电镜的加速电压进行选择.

低加速电压的使用减弱了电子束对二维材料的辐照损伤,但同时由于电子的波长变长,不可避免地造成分辨率的降低.因此要想在低电压条件下也能达到原子级空间分辨率,就需要更好地去修正STEM中会聚镜所诱发的像差.传统的200 kV或者300 kV电镜只需要对三阶像差(球差)进行修正就可以很容易地实现原子分辨率.但是在60 kV甚至更低的加速电压下,需要对STEM会聚镜的高阶(四阶及五阶)像差也进行精确测量并尽可能修正及补偿,才能实现类似的空间分辨率.这一目标的实现依赖于新一代球差校正器的开发[7].通过对高

阶像差的校正,可以有效地减小电子束斑尺寸,增大束流,从而提高电镜的空间分辨率、图像信噪比以及分析灵敏度.

电磁透镜的色差是继几何像差之后影响STEM空间分辨率的主要因素,在低电压电镜中影响更加显著^[8].考虑到当前大部分电镜透镜系统的色差系数(C_c)基本接近,色差对空间分辨率的影响主要取决于电子束的能量色散(ΔE),其对STEM电子束斑尺寸的影响可以写作 $d_{\text{chrom}} = 0.5 \times (\lambda C_c \Delta E / E_0)^{0.5}$,其中 E_0 为电镜的加速电压.我们此前的计算表明^[9],在60 kV且配备冷场发射电子枪(CFEG, $\Delta E = 0.3$ eV)的电镜上,当电镜的高阶像差能够有效修正及补偿时,色差带来的影响已经成为STEM束斑大小及空间分辨率的限制因素,使得电子束斑的尺寸不小于0.1 nm.因此,对于配备常规肖特基场发射电子枪(FEG, $\Delta E = 0.7$ eV)的球差校正STEM,色差对电子束斑尺寸的影响将会更大,使得在低电压下实现原子分辨率就变得更加困难,需要借助电子单色仪将电子束的能量色散减小方能实现对二维材料尤其是石墨烯的原子尺度清晰成像.最新一代的电子能量单色仪已经能将电子束的能量色散降低到10 meV量级,不仅能够帮助提高低电压STEM的空间分辨率,还为研究超高能量分辨率EELS技术提供了全新的机会^[10].

二维材料的电子辐照损伤不仅与电子束的能量有关,还与电子剂量有关.对于大部分二维原子晶体样品,即使在低电压条件下成像,长时间高剂量的电子辐照也会损伤结构.为了避免电子束长时间照射对样品的损伤,需要减小束斑在每个像素点的驻留时间,快速扫过样品表面.但是由于电子束的驻留时间短,收集到的信号弱,如何提高信噪比是需要解决的问题.

一个有效的解决方法是通过快速扫描一系列的图像,再通过数字图像的处理提高信噪比.电子束斑快速扫描过一遍之后,返回起始位置再重新扫描一遍样品,重复此过程可以在相同区域得到一系列的图像.这种少量多次的扫描方式可以有效地降低电子束对样品的损伤.系列扫描成像时,因为在扫描过程中样品可能发生漂移以及扫描线圈不能做到绝对稳定,所得到的图像并不能简单叠加,需要对图像的变形进行修正.图像刚体相互关联的方法,可以修正图像之间的刚体位移,但图像中的低

频率扭曲需要用非刚体关联的方法修正^[11,12].显微图像处理技术的发展有助于修正图像采集过程中的假象,还原真实结构信息.此外,对图像关联叠加可以在同样的电子剂量下有效地提高图像的信噪比,实现单原子灵敏度的定量成像,并可提高原子位置的测量精度^[9].需要指出的是,原子位置测量精度与空间分辨率是不同的概念.传统HRTEM成像利用高斯拟合的方法可以将原子的位置定位提高到5 pm的精度^[13,14],在STEM中应用系列成像结合图像处理的方法有望将原子位置的测量精度提高到亚皮米量级^[15].提高电镜图像的精度有助于实现对二维材料中结构缺陷所诱发的应变场的精确分析,为研究局域应变对材料物理性质的影响提供新的实验手段.

二维原子晶体的结构缺陷研究离不开对显微图像的定量分析.结合定量的STEM-ADF图像模拟和实验图像的衬度分析,不仅可以揭示一些复杂缺陷的原子排布,还可以在单原子尺度获取化学成分信息.这样的定量STEM-ADF像分析最早被用于对单原子层二维材料(h-BN)的逐个原子化学分析^[4].将此方法进一步拓展,可用于分析多原子层的二维材料中掺杂原子的空间分布及掺杂浓度的定量,并可用于对双层MoS₂中掺杂Se原子的逐层分析^[16].相比于传统的基于能谱学的化学成分分析方法,利用定量的STEM-ADF像对二维材料进行原子尺度化学成分分析可以将实验所需的电子剂量降低3—5个数量级,同时可以将化学分析的灵敏度提高到单原子级别,对于二维材料的结构研究有重要的意义.

除了充分利用定量STEM-ADF像的优势,还可以将STEM-ADF像与EELS谱同步采集,构成EELS能谱像(SI).这样的数据保存了STEM-ADF图像中每个像素点的EELS谱,包含丰富的结构、成分、化学键合、电子结构、光学吸收特性等信息.例如,通过对STEM-EELS能谱像的处理分析,可以利用不同元素的EELS特征边形成原子分辨率的化学元素空间分布像^[17,18],也可以利用低能量损失区的价电子能量损失谱(VEELS)对样品的局域介电常数、光学吸收特性等进行分析,并和包含在STEM-ADF像中的结构信息一一对应.在低加速电压下,较慢的电子与样品之间的相互作用更强(即散射截面更大),这可以有效地增加每个原子所产生的散射信号,并且可以提高EELS信号的局域

性, 帮助提高能谱分析的空间分辨率及灵敏度, 可以实现对单个原子的能谱分析.

除特别说明之外, 本文中的STEM-ADF像和EELS谱均采集于美国Nion公司生产的Ultra-STEM-100专用STEM. 该电镜配备了冷场发射枪、最高可消除5阶像差的球差矫正器、Gatan Enfina电子能量损失谱仪、超高真空样品腔以及超高稳定性的样品台. 其中, 涉及石墨烯及MoS₂相关的实验均在60 kV加速电压下进行, 其余实验在100 kV加速电压下开展. 在实验数据采集之前, 电镜的高阶像差均经过精密测量和校正, 从而保证在低加速电压下仍然能实现原子级的空间分辨率.

3 低电压STEM技术用于研究二维材料的本征结构

3.1 石墨烯中单个杂质原子的化学键合及带间激发

硅原子是化学气相沉积(CVD)法合成的石墨烯中最常见的杂质, 它在石墨烯晶格内的分布会直接影响石墨烯的电子输运性质. 此外, 在我们早期的研究中, 石墨烯晶格中的单个硅原子也提供了一个非常好的模型体系用来测试我们所发展的低电

压球差校正STEM技术的分析极限.

杂质原子在晶体中的键合方式直接影响到材料的局域电子结构. 为了研究杂质硅原子对石墨烯局域电子结构的影响, 需要知道硅原子在石墨烯晶格中的原子构型以及硅原子和周围碳原子的成键方式. 图1通过低电压球差校正STEM-ADF成像方式直接观察到单个硅原子在石墨烯晶格内的三配位和四配位的构型, 这是硅原子在石墨烯晶格内最常见的两种构型, 分别取代一个碳原子和两个碳原子. 这两种硅原子的化学键合方式可以进一步通过电子能量损失谱的邻近精细结构(ELNES)来分析. 但将ELNES技术应用到单原子尺度对于电镜实验却是很大的挑战. 传统高电子剂量EELS测量会破坏石墨烯的结构, 无法实现单原子键合的分析. 通过优化低电压球差校正STEM技术, 结合低电子剂量的能谱成像技术, 成功得到了三配位取代和四配位取代的两种硅原子的ELNES谱. 两种硅原子的ELNES谱如图1(b)所示. 其中, 三配位硅原子的L峰(2p向3d跃迁)在105 eV处有明显的峰, 与SiC的ELNES谱线相似, 据此可以推测三配位硅采用与SiC一样的sp³杂化方式成键, 与碳原子不在一个平面内^[19]. 四配位硅原子与三配位的硅原子相比, L峰整体的信号强度有所降低, 尤其是

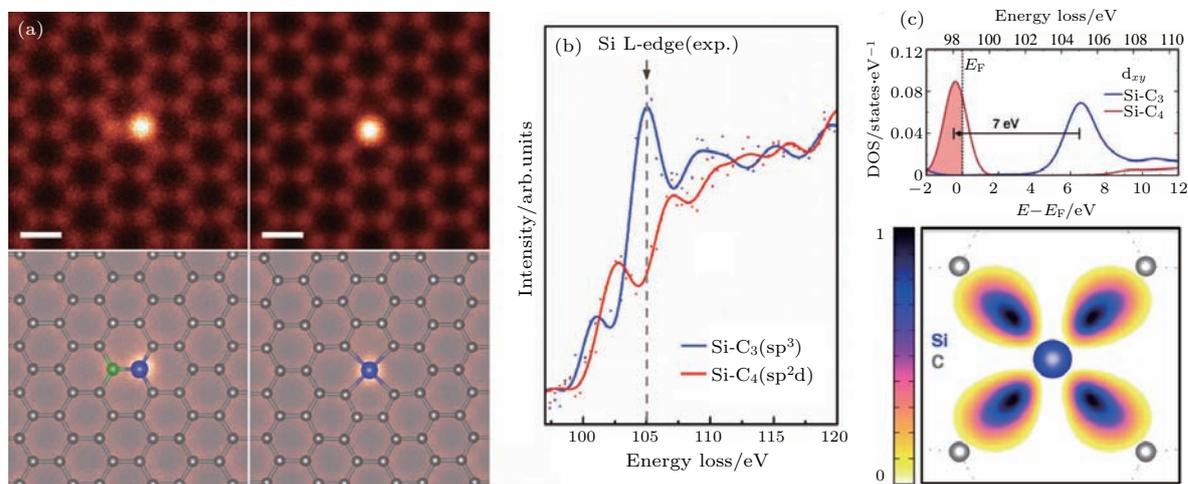


图1 石墨烯中单个硅原子化学键合方式的STEM实验分析^[19] (a) STEM-ADF实验图像(上)及对应的结构模型示意图(下)显示石墨烯晶格中的单个硅原子存在三配位和四配位两种构型, 蓝色小球代表硅原子, 绿色小球代表氮原子; 棕色小球代表碳原子; (b) 从三配位(蓝色曲线)及四配位(红色曲线)硅原子处分别采集的Si的L峰STEM-EELS谱; (c) 密度泛函理论计算给出的四配位硅原子3d_{xy}轨道态密度以及3d_{xy}电子密度空间分布图

Fig. 1. Direct measurement of chemical bonding from individual Si impurity in graphene^[19]: (a) STEM-ADF images (upper panel) and the corresponding structural models (lower panel) of three-fold and four-fold coordinated Si atoms in graphene lattice (blue: Si, green: N, brown: C); (b) STEM-EELS spectra of Si L-edge from three- and four-fold coordinated Si in graphene; (c) density of states of 3d_{xy} orbital and the distribution of 3d_{xy} electron density for the fourfold coordinated Si.

在 105 eV 没有观察到损失峰, 意味着硅的 3d 轨道被部分填充, 与 s 和 p 轨道发生了杂化, 推测是以 sp^2d 的杂化方式与四个碳原子成键. 通过 EELS 的实验数据所判断的硅原子的这两种成键方式也进一步被密度泛函理论的计算结果所支持^[19]. 如图 1(c) 所示, 对于四配位的硅原子, 其 $3d_{xy}$ 轨道降低至费米能级以下, 部分被占据, 并且相应的电子态密度沿着与 4 个碳原子成键的方向空间分布, 与 sp^2d 杂化相符合. 这一工作从实验和理论上首次证实了石墨烯晶格内三配位的硅原子采取三维的 sp^3 键合方式, 而四配位的硅原子采取的是较为罕见的平面 sp^2d 杂化方式.

EELS 中小于 50 eV 的低能量损失区域又称为 VEELS, 包含有材料光学特征的重要信息, 可以用于测量材料的能带带隙、等离子振荡模式、光学吸收等. 传统电镜理论认为价电子激发的离

域效应会限制 VEELS 成像的空间分辨率在纳米尺度, 无法测量到单个原子对材料光学特性的影响. 然而利用低电压 STEM 下的价电子能谱成像技术, 我们实现了单原子尺度上材料光学特征的直接测量, 并意外地观测到石墨烯晶格内的取代型硅原子在亚纳米尺度上对石墨烯的能带间单电子激发的增强效应. 图 2 给出了同步采集的石墨烯晶格中硅原子的 STEM-ADF 图像和“ $\pi + \sigma$ 等离激元”图像 (11—18 eV). 通过对比 STEM-ADF 像和 VEELS 能谱像的信号强度, 发现硅原子缺陷在 (0.43 ± 0.05) nm 的范围内增强了石墨烯“ $\pi + \sigma$ 等离激元”图像的信号, 如图 2(c) 所示. 这意味着硅原子可以在太赫兹的范围内对石墨烯的等离激元起到增强作用^[20], 类似于单原子天线, 通过控制硅原子在石墨烯晶格中的排列有望制造出原子尺寸的光电和等离激元器件.

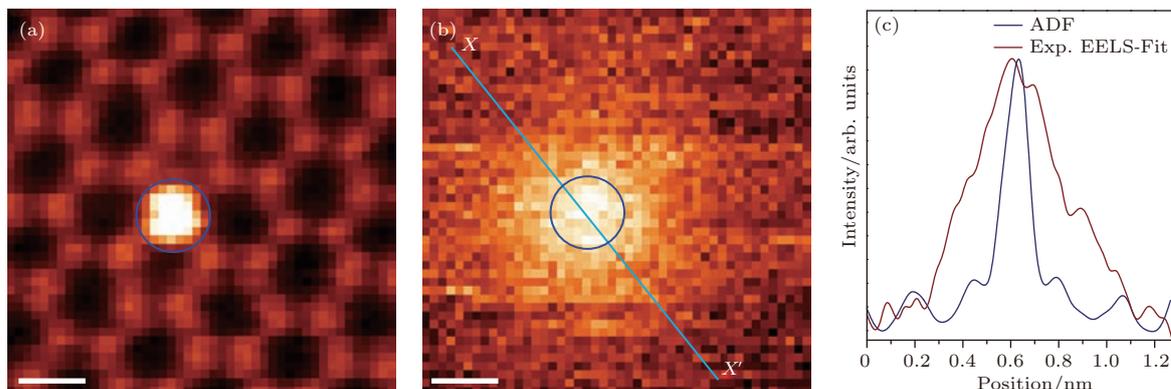


图 2 石墨烯中单个硅原子的带间激发特性的 STEM 价电子能谱成像测量 (标尺: 0.2 nm)^[20] (a) 石墨烯中的硅原子的 STEM-ADF 像; (b) 对应的 STEM 价电子能谱 11—18 eV 能量过滤像; (c) STEM-ADF 像和价电子能谱过滤像强度沿 (b) 图中直线方向的分布

Fig. 2. Measurement of STEM VEELS from a single silicon atom in graphene^[20]: (a) STEM-ADF image of monolayer graphene with a single substitutional silicon atom; (b) the 11–18 eV energy filtered image of STEM VEELS; (c) line profile of ADF and VEELS signals along the straight line in (b). Scale bars: 0.2 nm.

3.2 双层石墨烯堆垛畴界的原子结构及其产生的一维应变通道

双层石墨烯由于具有带隙可调的特点, 有望应用于光电器件. 利用透射电镜的倾转暗场像对 CVD 生长的双层石墨烯进行表征, 我们研究组^[21]以及康奈尔大学 Park 研究组^[22]均发现在双层石墨烯样品中会存在两类畴域, 分别对应于两层石墨烯之间沿着 $\pm 1/3[110]$ 晶向发生了特定的平移, 即 AB 堆垛和 AC 堆垛 (也常写为 BA 堆垛). 这两类堆垛畴域之间会形成双层石墨烯的堆垛畴界, 畴界宽度约为 10 nm^[21]. 在单层石墨烯中, 晶界

的存在会影响石墨烯的力学和电子输运性能. 然而, 实验发现双层石墨烯堆垛畴界并不会严重影响电子输运性能, 这一点不同于石墨烯晶界. 为了理解双层石墨烯堆垛畴界对石墨烯物性的影响, 需要通过显微分析方法确定其原子结构. 为了直接观察到堆垛畴界处碳原子的排列, 使用低电压的 STEM-ADF 像对石墨烯堆垛畴界结构进行研究. 图 3(a) 给出双层石墨烯从 AB 向 AC 结构过渡区域的 STEM-ADF 实验图像. 其中电镜图像的左右两边分别可以观察到规则的 AB(AC) 堆垛的双层石墨烯结构, 如图 3(b) 所示, 图中较亮的原子位

为两个碳原子的重合位置, 较暗的位置对应于单个碳原子. STEM-ADF 像显示 AC/AB 堆垛畴界并非原子尺度锐利的界面, 而是在规则的 AB(AC) 堆垛畴域之间呈现一个大约 10 nm 宽的过渡区域 (图 3(a) 中红线所框区域), 可以清晰地观察到渐变的莫尔条纹, 意味着在 AC/AB 堆垛畴界处两层石墨烯之间存在渐变的错排. 通过对大量样品的系统分析, 发现双层石墨烯中的堆垛畴界可以分成两类: 1) 平行于石墨烯 zigzag 方向的畴界以及 2) 平行于石墨烯 armchair 方向的畴界. 将 STEM-ADF 像所观察到的原子结构和分子动力学模拟研究相结合 (图 3(c)), 发现堆垛畴界其实是由应力所引起

的石墨烯褶皱形成, 其中平行于石墨烯 zigzag 方向的畴界主要是由于沿着 [110] 方向的轴向拉应力或者压应力所诱发, 而平行于石墨烯 armchair 方向的堆垛畴界则是由平行于 [110] 方向的切应力所诱发. 而轴向应力和切应力的组合则会产生更为普遍的、不沿着特定晶向分布的 AC/AB 堆垛畴界. 这个工作通过电镜实验和理论研究相结合, 首次从原子尺度解析了双层石墨烯堆垛畴界的原子结构并揭示了其作为一维应变通道的本质. 双层石墨烯堆垛畴界引起的应变有望作为石墨烯能带调控的一种途径 [21].

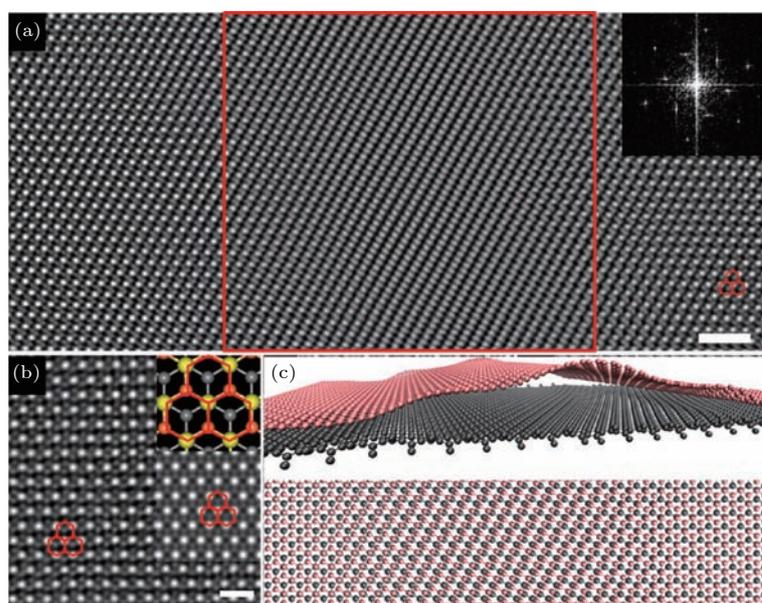


图3 双层石墨烯 AB/AC 堆垛畴界的原子结构解析 [21] (a) 双层石墨烯由 AB 到 AC 堆垛转变的 STEM-ADF 图像, 堆垛畴界在红框内; (b) 完整 AB 堆垛的双层石墨烯的 STEM-ADF 像及其结构示意图 (右上角); (c) 分子动力学优化的含有褶皱的三维堆垛畴界模型; 标尺: 1 nm

Fig. 3. Atomic structure of the AB/AC stacking boundaries in bilayer graphene [21]: (a) STEM-ADF image showing the transition from AB to AC stacking, the stacking boundary region is highlighted by the red rectangle; (b) STEM-ADF image of perfect AB stacking bilayer graphene and the corresponding structural model (upper inset); (c) three-dimensional structural model of AC/AB stacking boundaries optimized by molecular dynamics calculations. Scale bars: 1 nm.

3.3 二维半导体异质结构界面的原子尺度研究

异质结构被广泛应用在现代半导体工业, 用于制造晶体管和光伏材料. 二维半导体材料的面内异质结构可以用于构筑新型的二维 p-n 结, 可以作为设计二维半导体器件的基本结构单元. 通过低温可控 CVD 方法, 我们与美国莱斯大学 Pulickel Ajayan 教授研究组合作, 成功制备出了

单层 WS_2/MoS_2 面内异质结, 并且在 WS_2 和 MoS_2 平面异质结界面处观察到了超强的光致发光效应, 为该类型二维半导体异质结在纳米光电子器件中的应用奠定了基础 [23]. 对于由两种不同的二维半导体材料组成的二维异质界面, 其物理特性不光取决于异质界面两侧的晶格结构的变化, 还取决于化学组成成分的转变, 即界面的化学锐利程度. 低电压 STEM-ADF 像可以很好地用于研究二维半导体异质界面的结构和化学成分变化,

可以实现单原子分辨率及化学分析的灵敏度。如图4所示, 在我们所生长的高质量单层WS₂/MoS₂面内异质结(图4(a)和图4(b))中, STEM-ADF像(图4(c)和图4(d))显示WS₂与MoS₂形成了一个原子级平整的异质结构界面。通过原子分辨率的图像可以直接解析界面两侧的晶体结构和取向, 并且依靠图像的原子序数衬度, 可以清晰地从图像中区分W原子和Mo原子。通过STEM-ADF像的分析, 我们发现WS₂和MoS₂的晶格在界面处没有发生明显变化, 界面两侧的晶体学取向也完全相同, 可以分别沿着zigzag(图4(c))和armchair(图4(d))方向形成异质共格晶体界面。这一共格界面意味着WS₂在MoS₂的两种特征边缘都可以形成外延生长。此外, 我们发现沿着zigzag方向, WS₂和MoS₂可以形成原子级锐利的异质界面, 化学成分

在单原子列上发生突变; 然而沿着armchair方向通常会在界面处观察到更多的化学扩散, 扩散宽度为1—3个晶胞^[23]。由于MoS₂的armchair边缘相对于zigzag边缘较不稳定, 形成时缺陷较多, 因而在WS₂沿着MoS₂边缘外延生长时W原子会占据MoS₂边缘处的缺陷位, 从而造成更多的化学扩散。WS₂/MoS₂异质界面平整、共格、高纯度的特点可以为研究二维异质界面耦合效应提供一个理想平台。低电压STEM-ADF成像方法还可以进一步用于研究类似的二维平面异质结构和垂直异质结构, 并且和超高能量分辨率STEM-EELS相结合, 可以用于研究界面的化学扩散和晶格畸变等对能带结构的影响。这将是我们今后的一个重要研究课题, 可以很好地在我们的新装备的Nion低电压单色球差校正STEM上开展。

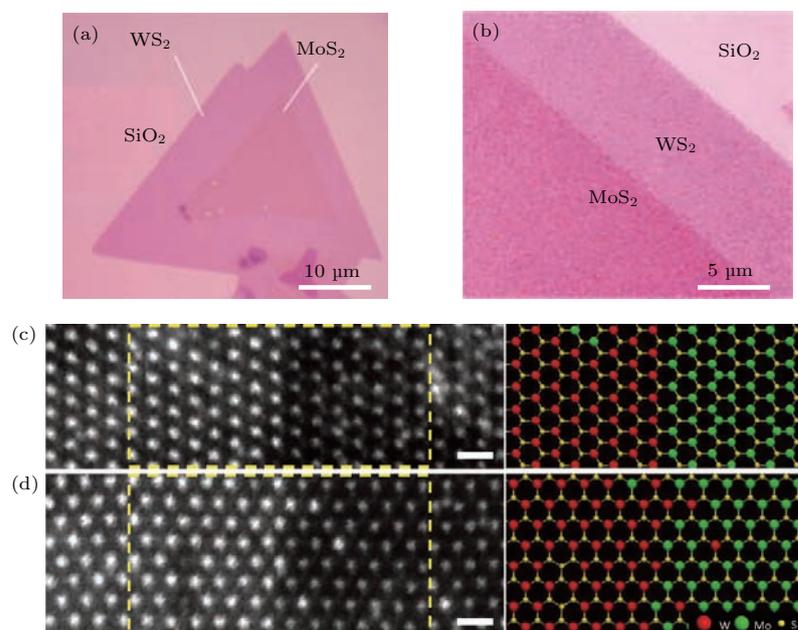


图4 平面内单层WS₂/MoS₂异质结构^[23] (a), (b) CVD法生长的高质量平面内单层WS₂/MoS₂异质结构的光学图像; (c), (d) WS₂/MoS₂界面沿着(c) zigzag方向和(d) armchair方向的STEM-ADF像; 右边的原子结构模型与左边图像中矩形区域内的结构对应, 标尺: 0.5 nm

Fig. 4. Monolayer WS₂/MoS₂ in-plane heterojunctions^[23]: (a), (b) Optical images of the WS₂/MoS₂ in-plane heterojunctions grown by CVD method; (c), (d) STEM-ADF images of the WS₂/MoS₂ interfaces along the (c) zigzag and (d) armchair directions. The atomic models on the right correspond to the structure in the rectangular regions. Scale bars: 0.5 nm.

3.4 二维半导体MoS₂单层中的本征缺陷和化学掺杂

晶格缺陷对二维半导体材料的电子结构和输运性能有很大的影响, 因此系统地研究二维材料中的本征结构缺陷的精细原子构型及其对应的电

子结构是这类新材料研究的重要课题。利用单原子分辨率的低电压STEM-ADF成像技术, 我们对CVD方法生长的单层MoS₂进行了系统的研究, 揭示了二维MoS₂晶体中六种常见的点缺陷, 包括单硫空位(V_S)、双硫空位(V_{S2})、MoS₃空位(V_{MoS3})、MoS₆空位(V_{MoS6})以及Mo和S₂反位缺陷(Mo取

代 $S_2(MoS_2)$ 以及 S_2 取代 $Mo(S_2Mo)$). 这些常见点缺陷的 STEM-ADF 像如图 5 所示. 其中 V_S 和 V_{S_2} 是 CVD 生长 MoS_2 中最常观测到的点缺陷 [24], 这一结论在后续利用 STEM-ADF 成像对 MoS_2 点缺陷的统计研究中也得到了进一步的确认 [25]. 本征点缺陷的存在会改变材料的局域电子能带结构, 在能隙中引入新的能级, 从而影响材料的电子输运性质. 例如硫空位被认为是 MoS_2 晶体 n 型半导体属性的来源. 对这些主要点缺陷的实验观察确认了它们的精细原子构型, 从而为从理论上预测它们对材料物性的影响提供了实验基础.

除了点缺陷之外, CVD 生长的 MoS_2 单层晶体中会存在各种晶界. 此前石墨烯体系的研究已经表明, 晶界的原子构型对晶界的载流子输运有很大的影响. 在石墨烯中, 晶界主要是由碳的 5 元环和 7 元环 (5|7) 组成的位错核心构成. MoS_2

晶格中由于存在两种原子, 而且是三层原子构成的三明治结构, 其晶界结构会更为复杂 [26]. 利用 STEM-ADF 像, 我们首次观察到单层 MoS_2 晶界位错核心的精细原子构型, 包括 5|7 元环、6|8 元环和 4|6 元环构成的旋转晶界 (图 6 (a)—(e)), 以及主要由 4 元环构成的 60° 晶界 (又称为镜面杂晶界 MTB), 如图 6 (f)—(h) 所示 [24,27]. 其中, 构成 60° 晶界的 4 元环有两种连接方式, 包括共享 S_2 顶点的 4|4P 构型 (图 6 (g)) 和共享 $Mo-S$ 键的 4|4E 构型 (图 6 (h)), 并且可以通过引入 8 元环构筑晶界的台阶, 改变 60° 晶界的走向 [24]. 利用电镜实验所确定的晶界结构, 通过第一性原理计算预测了 60° 晶界的电子结构, 发现这两种 60° 晶界均表现为金属性, 对沿着晶界方向的载流子输运会起到增强作用 [24].

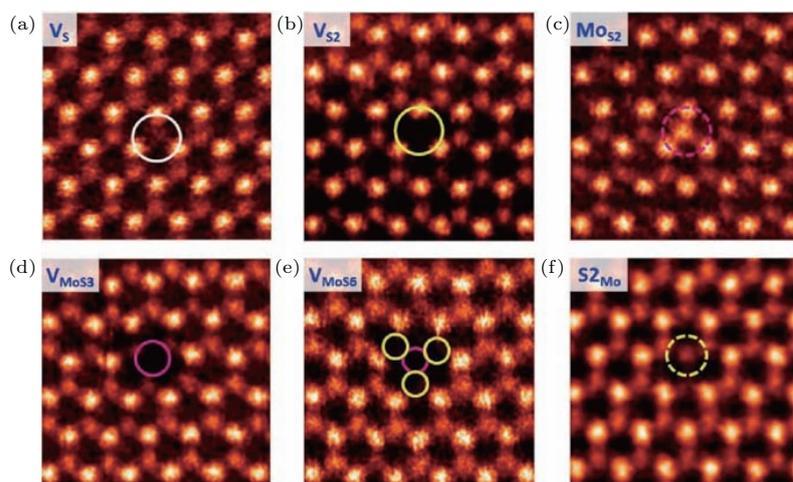


图 5 单层 MoS_2 晶体中典型点缺陷的 STEM-ADF 像 [24] (a)—(f) 依次是单硫空位 (V_S)、双硫空位 (V_{S_2})、Mo 取代 S_2 反位缺陷 (MoS_2)、 MoS_3 空位 (V_{MoS_3})、 MoS_6 空位 (V_{MoS_6})、 S_2 取代 Mo 反位缺陷 (S_2Mo)

Fig. 5. STEM-ADF images of intrinsic point defect in monolayer MoS_2 [24]: (a)—(f) Mono-sulfur vacancy (V_S), di-sulfur vacancy (V_{S_2}), anti-site defect with Mo replacing S_2 (MoS_2), vacancy complex of Mo and three surrounding S atoms (V_{MoS_3}), vacancy complex of Mo and three surrounding S pairs (V_{MoS_6}), and anti-site defect with S_2 replacing Mo (S_2Mo).

化学掺杂是一种有效的控制半导体能带结构以及电子输运特性的方法. 在单层 MoS_2 中, 通过 Se 掺杂取代部分 S 原子, 可以实现对带隙的调控, 而且带隙的变化和 Se 的掺杂浓度呈线性关系. 对 Se 掺杂单层 MoS_2 中掺杂原子的空间分布以及掺杂浓度的研究, 有助于从原子尺度对 MoS_2 的能带进行更为精准的调控. 我们应用 STEM-ADF 像对 CVD 生长的 Se 掺杂单层 MoS_2 进行原子尺度的精细表征. 图 7 是 Se 掺杂单层 MoS_2 的 STEM-ADF

像和通过图像衬度的定量分析重构出的 Se 原子在 MoS_2 晶格中的分布. 因为 STEM-ADF 像的衬度与原子序数呈正相关, 通过分析原子的图像衬度并考虑已知的晶体结构, 利用计算机图像处理将不同原子按原子序数和所在位置分类, 重构出单层 Se 掺杂 MoS_2 的原子分布图, 并可以统计研究 Se 原子在晶格内的分布行为以及局域的掺杂浓度. 分析表明, Se 掺杂只发生在 S 的晶格位, 而且在晶格中随机分布, 并不倾向于形成团簇. 在图 7 中, 通

过图像衬度的定量分析计算出单层MoS₂的Se掺杂浓度为12%，从而可以利用宏观光学测量得到的带隙和掺杂浓度的关系估算出该区域对应于约1.79 eV的能带间隙^[16]。这个方法可以很方便地通

过STEM-ADF像在较低的电子剂量下实现对二维半导体单层材料的掺杂浓度和局域能带间隙的实验测量，为在原子尺度研究化学掺杂对二维半导体物性的调控提供了一种新的实验方法。

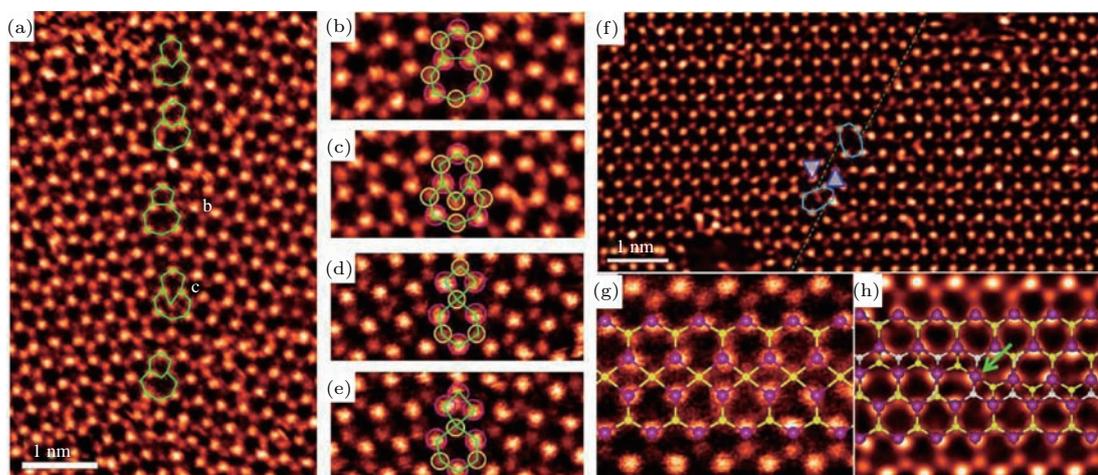


图6 单层MoS₂晶界的STEM-ADF像^[24] (a)–(c) 18.5°晶界包含了5|7和6|8元环位错；(d), (e) 17.5°晶界包含了4|6元环未被Mo取代结构(d)以及被Mo原子取代结构(e)；(f), (g) 4|4P型60°晶界以及结构模型；(h) 4|4E型60°晶界被四配位Mo原子连接

Fig. 6. STEM-ADF images of grain boundaries in monolayer MoS₂^[24]: (a)–(c) 18.5° grain boundary consisting of dislocations with five- and seven-fold rings (5|7) and six- and eight-fold rings (6|8); (d), (e) 17.5° grain boundary consisting of dislocations with four- and six-fold rings (4|6), either pristine (d) or with Mo-substitution (e); (f), (g) 4|4P type 60° grain boundary with the structural model overlaid; (h) a 4|4E type 60° grain boundary linked by 4-fold coordinated Mo atoms.

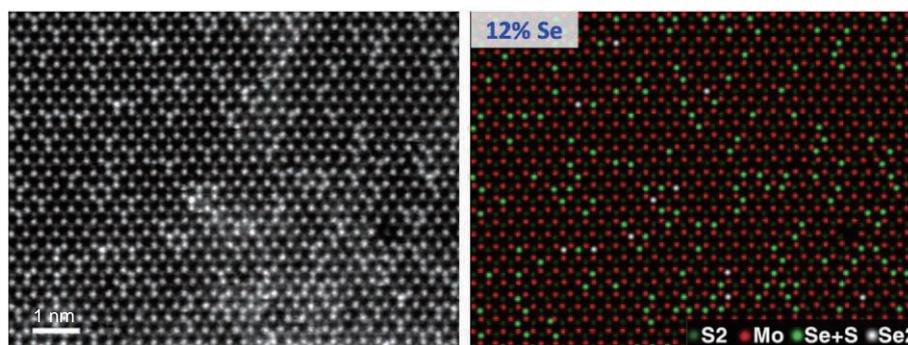


图7 Se掺杂单层MoS₂的STEM-ADF像和通过图像衬度定量分析重构出的原子分布图^[16]

Fig. 7. STEM-ADF image of Se-doped monolayer MoS₂ and the corresponding structural model based on quantitative image intensity analysis^[16].

4 电镜技术用于研究二维材料的动态结构变化以及探索新的纳米结构

4.1 电子束诱发的可逆动态结构变化

在TEM或者STEM中，电子束除了可以用来对样品进行成像和分析外，还会传导能量给样品中的原子，用于诱发材料的结构变化。通过控制电子

束的能量、剂量以及扫描方式，可以实现对电子束与样品之间相互作用的调控，在特定的体系中可以诱发可逆的结构变化，并且可以通过电子束实时记录这些结构的动态演变。

图8给出了一个利用电子束在原子尺度诱发可逆结构变化的例子。这里研究的对象是一个被束缚在石墨烯纳米孔洞内的由6个硅原子构成的Si₆原子团簇。在60 kV的加速电压下，电子束转移给硅原子的能量小于硅原子之间的结合能，并

不会把硅原子轰击掉,但是这一能量却超过了 Si_6 原子团簇在不同的立体构型之间相互转换的能量势垒,因此当电子束对这一结构进行快速扫描时,可以诱发 Si_6 原子团簇在不同的构型之间的相互转换,并且通过STEM-ADF图像将这一过程完整记录.从STEM-ADF图像中可以精确地得到 Si_6 原子团簇不同的立体构型在二维平面的投影,再结合第一性原理计算,就可以将其对应的空间立体构型重构出来.实验发现, Si_6 原子团簇在构型转变过

程中,其中的一个硅原子会在左右两个位置来回跳跃,从左到右和从右到左的能垒分别是1.44 eV和0.8 eV,在电子束作用下硅原子结构从左到右是从右到左变化率的两倍^[28].STEM-ADF快扫描系列成像不但显示了 Si_6 原子团簇的稳定结构,也显示了 Si_6 原子团簇的亚稳结构.这一研究开拓了原子尺度纳米小团簇分子动力学研究的新方法,可用于探索纳米小团簇的不同亚稳态构型及其相互转变.

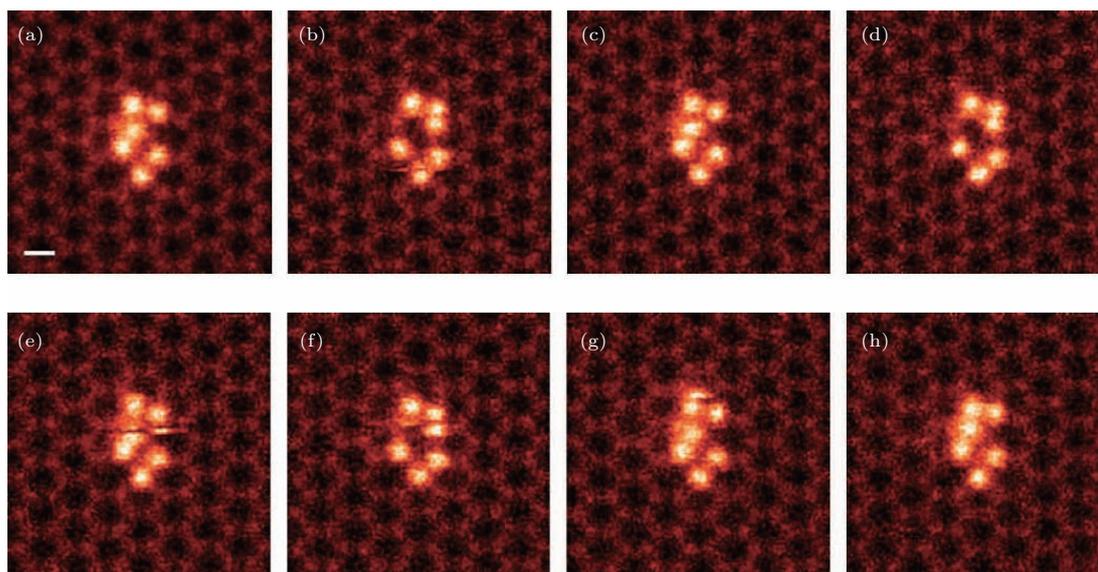


图8 石墨烯纳米孔中所束缚的 Si_6 原子团簇在电子束辐照下的可逆结构变化^[28] (a)–(h)系列STEM-ADF像记录该原子团簇结构变化的过程;标尺:0.2 nm

Fig. 8. Electron-beam induced reversible structural evolution of a Si_6 cluster confined within a graphene nanopore^[28]: (a)–(h) Sequential STEM-ADF images showing the reversible structural changes. Scale bar: 0.2 nm.

4.2 利用电子束调控原子尺度结构演变

直接控制每个原子的排列,而获得所需要的结构和性能,是物质科学的巨大进步.到目前为止,操控单个原子的最成功方法是通过扫描隧道显微镜的针尖控制原子移动,但这种方法受到低温条件和特定原子组合的限制,难以大规模应用^[29].在STEM下,通过对原子尺寸的电子束斑与样品相互作用的控制,有望实现对原子尺度结构演变和控制,从而实现对原子排列的控制.

图9记录了单层 MoSe_2 里面的Se空位在60 kV电子束辐照下的动态演变.我们发现,电子束在 MoSe_2 内的长时间辐照会诱发形成Se空位.当样品中Se空位的浓度超过一定的阈值时,Se空位会自发地在电子束辐照下发生富集,沿着晶格的zigzag方向排列并重构成一维的线缺陷^[30].第一

性原理计算表明,Se空位富集并重构成为一维线缺陷能够帮助降低体系的能量,是个自发的过程,而电子束提供了足够的能量使得Se原子能够越过其中的扩散势垒.通过精确控制电子束扫描的区域和方向,可以利用电子束在 MoSe_2 晶格内指定的位置通过控制Se空位的形成和扩散直接“写”出此类的一维线缺陷,从而实现在原子尺度对样品特定区域的晶体结构和电子结构的调控.

最近,通过对电子束进行更加精确的控制,维也纳大学的Meyer研究组^[31]实现了对石墨烯晶格内单个Si原子的操控,将利用电子束操控原子排列的努力向前推进了一步.图10为利用STEM-ADF系列成像记录了他们操控单个Si原子在石墨烯晶格内移动的过程.这一原子操控过程基于一个重要的实验发现,即利用电子束照射石墨烯内的三配位取代的硅原子邻位的碳原子可以诱发硅原子和碳

原子的位置互换. 基于这一基本步骤, 可以将电子束会聚在硅原子直接成键的碳原子上, 从而让硅原子每次发生一个晶格位的位移, 不断重复这一基本步骤即可引导硅原子按照设计好的路线在石墨

烯晶格内移动. 这一工作表明, 通过对电子束照射方式以及能量、剂量更加精准的控制, 有望在将来进一步提升STEM会聚电子束操控单个原子的能力, 由最底层控制原子排列从而获得全新的结构.

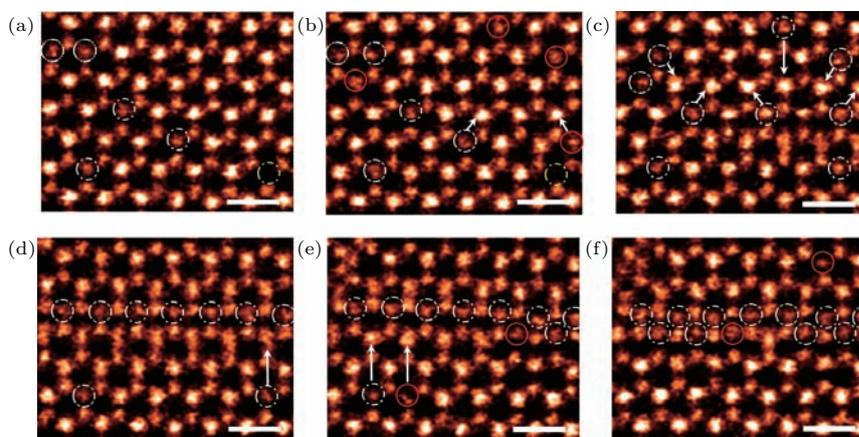


图9 单层 MoSe₂ 中 Se 空位在电子束辐照下的动态演变的 STEM-ADF 像^[30] (a)–(d) 无规则排列 Se 空位向单列 Se 空位线缺陷演变过程; (e), (f) Se 空位向单列 Se 空位线缺陷进一步富集, 形成双列 Se 空位线缺陷; 白、黄、红圆圈分别代表单 Se 空位、双 Se 空位、以及新生成的单 Se 空位; 白色箭头代表空位位移; 标尺: 0.5 nm

Fig. 9. Sequential STEM-ADF images of Se vacancy evolution in monolayer MoSe₂ under electron-beam irradiation^[30]: (a)–(d) The process from random Se vacancies to the vacancy single-line defect; (e), (f) formation of vacancy double-line defect. The white dashed circles indicate mono-selenium vacancy, yellow the di-selenium vacancy, and red the new mono-selenium vacancy. The white arrows indicate the migration path of the Se vacancy. Scale bars: 0.5 nm.

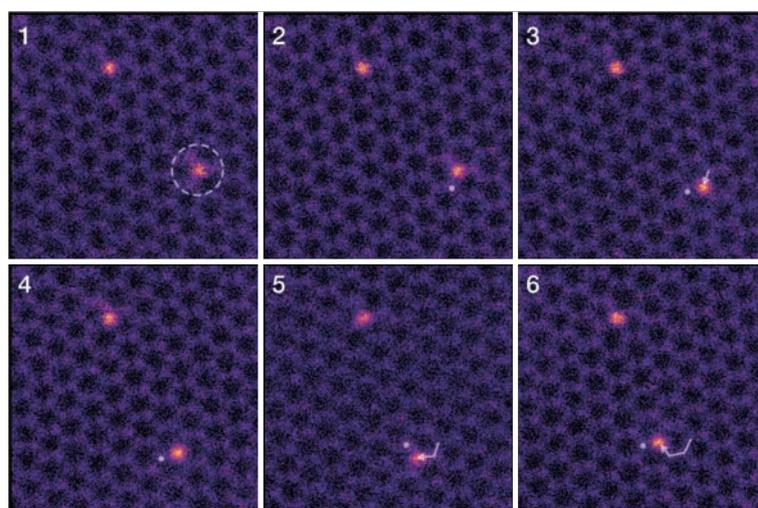


图10 会聚电子束诱导硅原子在石墨烯晶格内移动的 STEM-ADF 像^[29]; 在第一幅图中, 选择虚线圆圈中的三配位硅进行移动; 在接下来的图像中, 实心圆点是电子束的停靠位置, 实线是硅原子的移动轨迹

Fig. 10. STEM-ADF images of Si atom manipulation in graphene using a focused electron beam^[29]. In the first image, the three-coordinated Si in the dashed circle is selected for manipulation. In the following images, the solid dots show the position of the parked beam, and the solid arrows trace the single-site shift.

4.3 电子束诱导加工新纳米结构以及新的二维原子晶体

电子束对样品的辐照损伤诱发的结构变化是一把双刃剑, 弊端是难于对真实结构多次成像, 好

处是通过控制这种电子束与样品的相互作用, 强相互作用可以用于刻蚀二维材料器件, 弱相互作用可以用于诱导二维材料结构的变化^[32–37]. 通过精准控制电子束和材料的相互作用及能量传输, 有望利用电子束实现原子尺度的材料可控加工和可控结

构转变. 在电子束对样品加工的同时, STEM-ADF 快扫描系列成像适用于同步跟踪结构的变化, 并实时记录结构变化的全过程. 而且 STEM-ADF 成像又能将样品的结构变化实时反馈出来, 计算机根据反馈出的结构变化及时调整电子束的位置和能量, 实现精准可控的电子束对材料结构的加工.

在电子束辐照下, 非二维结构可以发生向二维晶体结构的转变, 形成新的二维材料, 如单层 CuO [38] 以及单层金属铁 [39]; 也可以发生二维晶体结构的原子重新排列以及向其他结构的转变, 如反转畴 [30] 和纳米线 [40,41] 的形成. 我们最近的研究发现, 在 60 kV 低电流密度的电子束长时间辐照下, 石墨烯样品表面残留的 CuO 纳米团簇会逐步在石墨烯的台阶边缘发生扩散和自组装, 形成单层的 CuO 薄片, 如图 11 所示. 同样的过程也在石墨烯纳米孔内观察到, 可以形成覆盖石墨烯孔的无支撑的二维氧化铜. 利用低电压 STEM-ADF 像、STEM-EELS 元素分析与第一性原理计算相结合,

我们确定了所制备的 CuO 薄片具有单原子层厚度和正方形的晶格结构, 是一新型宽带隙半导体材料 [38]. 此外, 根据晶格内氧含量的不同, 单层 CuO 还可以转换成单层的 Cu₂O, 这两种结构中 Cu 的原子排布非常相似, 但是材料的能带结构从间接能隙转变为直接能隙, 因此通过控制氧含量可以实现对所制备的二维氧化铜单层的光电性能的调控. 这种无支撑的单原子层金属或者金属氧化物二维薄膜很难通过其他传统方法制备, 但是这些新的二维原子晶体过渡相或者亚稳结构在 STEM 电子束诱发下的形成表明在特定的经过精确控制的合成条件下这些结构仍然有可能被大面积合成并被进一步利用. STEM 电子束在诱发形成这些新的二维原子晶体结构的同时, 可以对其形成过程以及结构演变进行实时记录, 并对其结构和局域电子结构等进行原位分析, 为探索新的二维原子晶体结构和亚稳相以及研究纳米材料微观结构变化规律开辟了一个新的实验途径.

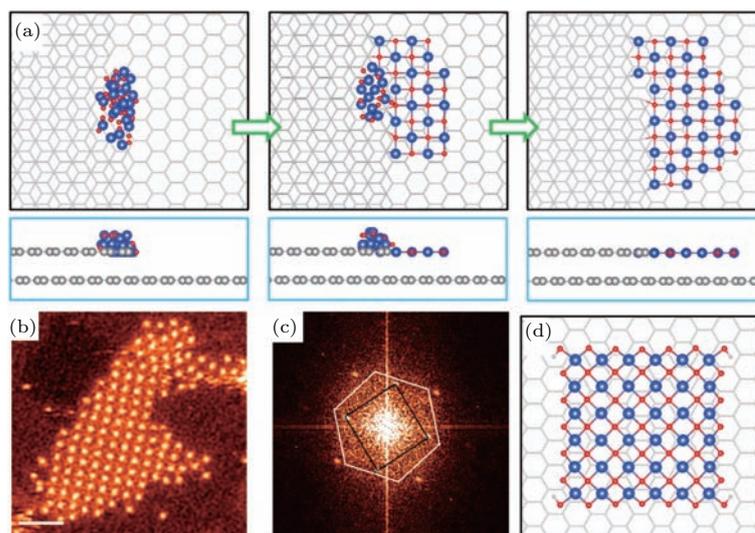


图 11 电子束诱导形成单层 CuO [38] (a) 在石墨烯衬底上利用电子束诱导形成单层 CuO 的过程示意图; (b) 石墨烯衬底上的单层 CuO 的 STEM-ADF 像; (c) 是 (b) 的傅里叶变换图像, 显示了石墨烯与单层 CuO 的晶体学取向关系; (d) 单层 CuO 在石墨烯衬底上的理论模型; 蓝色、红色、灰色实心球分别代表 Cu, O, C; 标尺 1 nm

Fig. 11. Electron beam induced monolayer CuO nanosheet on a graphene substrate [38]: (a) Schematic of the formation process; (b) STEM-ADF image of an ordered CuO monolayer nanosheet on a graphene substrate; (c) Fourier transform of (b), which shows the lattice relationship between graphene and copper oxide monolayer; (d) theoretical model of monolayer CuO on a graphene substrate. Blue balls are copper, red balls are oxygen and gray balls are carbon. Scale bars: 1 nm.

通过控制电子束的辐照位置和能量在二维晶体中刻蚀电路是制备高集成电子器件的有效途径. 高剂量的电子辐照能促进二维材料晶体结构的转变, 如 MoSe₂ 能在高剂量的电子辐照下形成 Se 空位, Se 空位聚集诱发反转畴结构转变, 在空位作用

下反转畴通过 60° 晶界的迁移长大 [30]. 进一步加大电子辐照剂量, 单层 MoSe₂ 晶体中形成的空位和空位团簇缺陷会逐渐聚集形成孔洞, 孔洞在电子束作用下进一步被扩大, 在两个孔的中间会形成纳米条带. 这一现象最先在 TEM 模式下被观察到 [42],

但是纳米条带形成的位置不可控, 而且其原子结构也难以通过 TEM 图像解析. 利用 STEM 会聚电子束并对电子束的扫描区域进行控制, 可以对单层 MoSe_2 材料内指定的区域进行修饰和加工, 在单层 MoSe_2 晶体中成功制备宽度小于 1 nm 的 MoSe 纳米线(图 12 (a)), 并可以刻蚀出这些纳米线的阵列以及多种复杂的纳米线连接结构(图 12 (b))^[40,41]. 理论计算表明, 当纳米条带的宽度小于约 5 Å 时, 实验所观察到的 MoSe 纳米线结构是所有可能结构中最稳定的, 所以这些纳米线的形成是一个受热力学控制的自组装过程; 而且 MoSe 纳米线与其母体 MoSe_2 单层有截然不同的能带结构, 呈现金属性.

我们在实验中还发现 MoSe 纳米线的 Mo 和 Se 原子被电子束轰击掉后可以重新从附近的 MoSe_2 单层扩散到纳米线中, 具有自愈合的特点; 而且这些 MoSe 纳米线比单层 MoSe_2 晶体在电子辐照下更为稳定, 在旋转、扭曲、弯折等机械变形的情况下仍保持结构的完整性. 同样结构的 MX 纳米线在一系列二维 TMDs 中都可以用电子束加工而成. 利用聚焦电子束在二维过渡族金属硫化物单层内精确刻蚀的具有超级韧性的金属性 MX 纳米线作为一维电子通道, 有望成为未来二维柔性集成电路内的金属互联线(图 12 (c)).

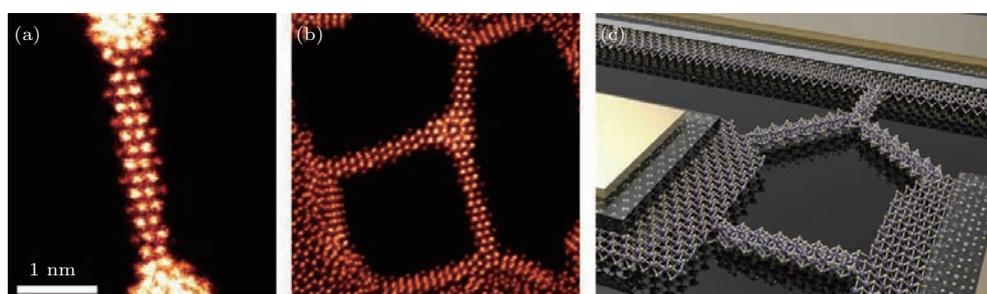


图 12 利用电子束诱导在单层半导体 MoSe_2 晶体内可控刻蚀金属性纳米线结构^[40] (a) 单根金属性纳米线的 STEM-ADF 像; (b) 由 3 根 MoSe 纳米线组成的 Y 字型纳米线接合结构; (c) 使用该方法在二维集成电路内刻蚀金属互联线的构想

Fig. 12. Electron beam fabrication of MoSe nanowire structure in monolayer MoSe_2 ^[40]: (a) STEM-ADF image of an individual nanowire; (b) Y junction made of three nanowires; (c) schematic showing its application in integrated circuits built on two-dimensional semiconductors.

5 展 望

随着越来越多的二维材料被发现, 如何将各种一维或者二维材料进行设计组合, 以获取新的异质结构以及新颖的物理、化学性能, 将是这一领域今后的重要研究方向之一^[23,43-46]. 范德瓦耳斯异质结构是通过不同种类的二维材料一层层叠加构造出的新结构, 层内以共价键结合, 层与层间以范德瓦耳斯力结构, 通过层间的耦合作用诱导出新的物理特性. 除此之外, 通过缺陷工程的方法以及人工结构调控的手段改变二维原子晶体层内的原子结构, 从而实现对物理、化学性能的调控, 仍将是今后一段时间二维材料研究中的重要内容.

通过前面的讨论可以看出低电压球差校正 STEM 技术在二维原子晶体材料的结构研究以及结构调控方面可以发挥重要的作用, 不仅能够对单原子尺度实现对二维材料结构的精细分析, 还可以

利用电子束和样品的相互作用诱导材料结构发生可控变化, 为在纳米尺度乃至原子尺度调控材料结构及物性提供了一个新的实验途径. 在今后的研究中, 通过发展新的 STEM 技术、推进现有 STEM 分析技术的灵敏度和精确度、并引入计算机辅助图像分析的手段, 有望将低电压 STEM 技术对原子位置定位的精确度提高到 1 pm 的量级, 从而可以实现对二维材料中的晶格缺陷、边缘、异质界面处的应变场的分析, 帮助理解结构应变对局域电子结构的影响. 结合最新的电子单色仪技术, 能将 STEM 的能量分辨率提高到 10 meV 并且同时保持原子空间分辨率, 可以在纳米尺度探索二维原子晶体材料在红外至深紫外光区的光学特性、晶格振动、局域能带结构等信息, 为在电镜内同步研究材料的原子结构和局域物性开辟新的途径. 除此之外, 将低电压 STEM 技术和原位电镜技术相结合, 可以发展在多种外场作用下的新的原位结构调控和物性测量的方式, 为理解二维原子晶体材料中结构与物性的关

联提供更加直接的实验数据支持. 电子显微技术的发展和进步无疑会推动二维材料的研究进一步深入, 为在原子尺度探究二维材料新奇物性的结构起源并对其进行精确调控提供新的可能.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] *As thin as it gets* 2017 *Nat. Mater.* **16** 155
- [3] Bhimanapati G R, Lin Z, Meunier V, Jung Y, Cha J, Das S, Xiao D, Son Y, Strano M S, Cooper V R, Liang L, Louie S G, Ringe E, Zhou W, Kim S S, Naik R R, Sumpter B G, Terrones H, Xia F, Wang Y, Zhu J, Akhincan D, Alem N, Schuller J A, Schaak R E, Terrones M, Robinson J A 2015 *ACS Nano* **9** 11509
- [4] Krivanek O L, Chisholm M F, Nicolosi V, Pennycook T J, Corbin G J, Dellby N, Murfitt M F, Own C S, Szilagyi Z S, Oxley M P, Pantelides S T, Pennycook S J 2010 *Nature* **464** 571
- [5] Meyer J C, Eder F, Kurasch S, Skakalova V, Kotakoski J, Park H J, Roth S, Chuvilin A, Eyhusen S, Benner G, Krasheninnikov A V, Kaiser U 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196102
- [6] Suenaga K, Iizumi Y, Okazaki T 2011 *Europ. Phys. J. Appl. Phys.* **54** 33508
- [7] Krivanek O L, Zhou W, Chisholm M F, Idrobo J C, Lovejoy T C, Ramasse Q M, Dellby N 2012 *Gentle STEM of Single Atoms: Low keV Imaging and Analysis at Ultimate Detection Limits* (West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd.) p119
- [8] Krivanek O L, Lovejoy T C, Dellby N, Carpenter R W 2013 *Microscopy* **62** 3
- [9] Zhou W, Oxley M P, Lupini A R, Krivanek O L, Pennycook S J, Idrobo J C 2012 *Microsc. Microanal.* **18** 1342
- [10] Krivanek O L, Lovejoy T C, Dellby N, Aoki T, Carpenter R W, Rez P, Soignard E, Zhu J, Batson P E, Lagos M J, Egerton R F, Crozier P A 2014 *Nature* **514** 209
- [11] Jones L, Yang H, Pennycook T J, Marshall M S J, Aert S V, Browning N D, Castell M R, Nellist P D 2015 *Advanced Structural and Chemical Imaging* **1** 8
- [12] Sang X, LeBeau J M 2014 *Ultramicroscopy* **138** 28
- [13] Urban K W 2008 *Science* **321** 506
- [14] Urban K W 2009 *Nat. Mater.* **8** 260
- [15] Yankovich A B, Berkels B, Dahmen W, Binev P, Sanchez S I, Bradley S A, Li A, Szlufarska I, Voyles P M 2014 *Nat. Commun.* **5** 4155
- [16] Gong Y, Liu Z, Lupini A R, Shi G, Lin J, Najmaei S, Lin Z, Elías A L, Berkdemir A, You G, Terrones H, Terrones M, Vajtai R, Pantelides S T, Pennycook S J, Lou J, Zhou W, Ajayan P M 2014 *Nano Lett.* **14** 442
- [17] Zhou W, Pennycook S J, Idrobo J C 2012 *Ultramicroscopy* **119** 51
- [18] Kapetanakis M D, Zhou W, Oxley M P, Lee J, Prange M P, Pennycook S J, Idrobo J C, Pantelides S T 2015 *Phys. Rev. B* **92** 125147
- [19] Zhou W, Kapetanakis M D, Prange M P, Pantelides S T, Pennycook S J, Idrobo J C 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 206803
- [20] Zhou W, Lee J, Nanda J, Pantelides S T, Pennycook S J, Idrobo J C 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 161
- [21] Lin J, Fang W, Zhou W, Lupini A R, Idrobo J C, Kong J, Pennycook S J, Pantelides S T 2013 *Nano Lett.* **13** 3262
- [22] Brown L, Hovden R, Huang P, Wojcik M, Muller D A, Park J 2012 *Nano Lett.* **12** 1609
- [23] Gong Y, Lin J, Wang X, Shi G, Lei S, Lin Z, Zou X, Ye G, Vajtai R, Yakobson B I, Terrones H, Terrones M, Tay B K, Lou J, Pantelides S T, Liu Z, Zhou W, Ajayan P M 2014 *Nat. Mater.* **13** 1135
- [24] Zhou W, Zou X, Najmaei S, Liu Z, Shi Y, Kong J, Lou J, Ajayan P M, Yakobson B I, Idrobo J C 2013 *Nano Lett.* **13** 2615
- [25] Hong J, Hu Z, Probert M, Li K, Lü D, Yang X, Gu L, Mao N, Feng Q, Xie L, Zhang J, Wu D, Zhang Z, Jin C, Ji W, Zhang X, Yuan J, Zhang Z 2015 *Nat. Commun.* **6** 6293
- [26] Zou X, Liu Y, Yakobson B I 2013 *Nano Lett.* **13** 253
- [27] Najmaei S, Liu Z, Zhou W, Zou X, Shi G, Lei S, Yakobson B I, Idrobo J C, Ajayan P M, Lou J 2013 *Nat. Mater.* **12** 754
- [28] Lee J, Zhou W, Pennycook S J, Idrobo J C, Pantelides S T 2013 *Nat. Commun.* **4** 1650
- [29] Susi T, Meyer J C, Kotakoski J 2017 *Ultramicroscopy* **180** 163
- [30] Lin J, Pantelides S T, Zhou W 2015 *ACS Nano* **9** 5189
- [31] Susi T, Kotakoski J, Kepaptsoglou D, Mangler C, Lovejoy T C, Krivanek O L, Zan R, Bangert U, Ayala P, Meyer J C, Ramasse Q 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 115501
- [32] Vierimaa V, Krasheninnikov A V, Komsa H P 2016 *Nanoscale* **8** 7949
- [33] Komsa H P, Kotakoski J, Kurasch S, Lehtinen O, Kaiser U, Krasheninnikov A V 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 035503
- [34] Komsa H P, Kurasch S, Lehtinen O, Kaiser U, Krasheninnikov A V 2013 *Phys. Rev. B* **88** 035301
- [35] Sutter E, Huang Y, Komsa H P, Ghorbani-Asl M, Krasheninnikov A V, Sutter P 2016 *Nano Lett.* **16** 4410
- [36] Kotakoski J, Meyer J C, Kurasch S, Santos-Cottin D, Kaiser U, Krasheninnikov A V 2011 *Phys. Rev. B* **83** 245420
- [37] Kotakoski J, Krasheninnikov A V, Kaiser U, Meyer J C 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 105505
- [38] Yin K, Zhang Y Y, Zhou Y, Sun L, Chisholm M F, Pantelides S T, Zhou W 2017 *2D Mater.* **4** 011001
- [39] Zhao J, Deng Q, Bachmatiuk A, Sandeep G, Popov A, Eckert J, Rummeli M H 2014 *Science* **343** 1228

- [40] Lin J, Cretu O, Zhou W, Suenaga K, Prasai D, Bolotin K I, Cuong N T, Otani M, Okada S, Lupini A R, Idrobo J C, Caudel D, Burger A, Ghimire N J, Yan J, Mandrus D G, Pennycook S J, Pantelides S T *2014 Nat. Nanotechnol.* **9** 436
- [41] Lin J, Zhang Y, Zhou W, Pantelides S T *2016 ACS Nano* **10** 2782
- [42] Liu X, Xu T, Wu X, Zhang Z, Yu J, Qiu H, Hong J H, Jin C H, Li J X, Wang X R, Sun L T, Guo W *2013 Nat. Commun.* **4** 1776
- [43] Shi Y, Zhou W, Lu A Y, Fang W, Lee Y H, Hsu A L, Kim S M, Kim K K, Yang H Y, Li L J, Idrobo J C, Kong J *2012 Nano Lett.* **12** 2784
- [44] Liu Z, Ma L, Shi G, Zhou W, Gong Y, Lei S, Yang X, Zhang J, Yu J, Hackenberg K P, Babakhani A, Idrobo J C, Vajtai R, Lou J, Ajayan P M *2013 Nat. Nanotechnol.* **8** 119
- [45] Gong Y, Lei S, Ye G, Li B, He Y, Keyshar K, Zhang X, Wang Q, Lou J, Liu Z, Vajtai R, Zhou W, Ajayan P M *2015 Nano Lett.* **15** 6135
- [46] Jariwala D, Marks T J, Hersam M C *2017 Nat. Mater.* **16** 170

SPECIAL TOPIC — Hybrid silicon/graphene and related materials and devices

Low voltage scanning transmission electron microscopy for two-dimensional materials*

Li Dong-Dong¹⁾²⁾ Zhou Wu^{1)2)†}

1) (School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

2) (CAS Key Laboratory of Vacuum Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 30 July 2017; revised manuscript received 16 September 2017)

Abstract

Two-dimensional (2D) materials, such as graphene and transition-metal dichalcogenide monolayers, have unique properties that are distinctly different from those of their bulk counterparts, and hopefully possess a wide range of applications in 2D semiconductor device. Structural defects are known to have profound influences on the properties of crystalline materials; thus, correlating the defect structure with local properties in 2D material is of fundamental importance. However, electron microscopy studies of 2D materials on an atomic scale have become a challenge as most of these materials are susceptible to electron beam irradiation damage under high voltage and high dose experimental conditions. The development of low voltage aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (STEM) has made it possible to study 2D materials at a single atom level without damaging their intrinsic structures. In addition, controllable structural modification by using electron beam becomes feasible by controlling the electron beam-sample interaction. New nanostructures can be created and novel 2D materials can be fabricated in-situ by using this approach. In this article, we review some of our recent studies of graphene and transition-metal dichalcogenides to showcase the applications of low voltage aberration corrected STEM in 2D material research.

Keywords: two-dimensional materials, scanning transmission electron microscopy, low voltage, defect engineering

PACS: 73.90.+f, 68.37.Ma, 61.48.Gh, 71.55.-i

DOI: [10.7498/aps.66.217303](https://doi.org/10.7498/aps.66.217303)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51622211) and the CAS Pioneer Hundred Talents Program.

† Corresponding author. E-mail: wuzhou@ucas.ac.cn