[Recommendation]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201806112

www.whxb.pku.edu.cn

α -Cu₂Se 有序起伏结构的原子级分辨率表征

彭海琳

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

Atomic Resolution Characterization of Ordered Fluctuation Structure in α -Cu₂Se

PENG Hailin

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

Email: hlpeng@pku.edu.cn

微观结构与性能的关联是如今材料物理化学研究的核心问题之一。自从德国物理学家 Knoll 和 Ruska¹ 在 1932 年成功制成了世界上第一台实用化的透射电子显微镜(TEM), 电镜就成为了分析材料微观结构不可或缺的有力工具。由于电磁透镜仅具有凸透镜的特性, 无法通过和凹透镜的组合来消除像差, 尤其是由于电磁透镜中近轴和远轴磁场对电子束会聚能力不同导致的球差难以消除。早在 1947 年, Scherzer² 就提出了用多极电磁系统校正球差的方案, 但受限于多极校正系统的制造难度和当时的计算机处理能力, 对于球差的校正一直是可望而不可及。随着技术的不断发展, Haider 等³ 终于在 1998 年成功制造出了针对 200 kV TEM 的六极校正系统, 开创了球差校正电子显微术实用化的阶段。

Cu₂Se 作为一种半导体热电材料很早就受到了人们的关注。由于其热电性能在相变阶段有着明显的提升, 热电优值(ZT)出现了超过了 2 的峰值¹, 这一材料的实用价值迅速凸显。然而对于其低温 α 相的结构至今没有完善的解析, 这也成为了进一步认识其性能提升机理的阻碍。早期受限于表征手段的精度, 尽管许多研究⁴⁻⁶ 都注意到了 α -Cu₂Se 中的有序结构, 但更多的细节仍不明朗。随着电镜技术的发展, Liu 等⁷ 于 2013 年首先获得了沿<110>_c 带轴的球差校正扫描透射电子显微镜(STEM)照片, 直接证明了其中的 Se-Cu-Se 层状结构。随后 Lu 等⁸ 在 2015 年利用电子衍射和 TEM 对其中的结构多形性, 尤其是沿<112>_c 带轴的结

构起伏和演变做出了进一步探究。但对于衍射中反映出的种种结构细节尚没有直接的原子级分辨观察证据, 且众多结构模型也难以完全反映这一结构的复杂性。鉴于该材料的重要性, 浙江大学材料学院陈陆、王勇、张泽等人利用球差校正 STEM 对 α -Cu₂Se 的精细结构进行了原子级别的表征和分析。

该工作已在 *物理化学学报* 上在线发表 (doi: 10.3866/PKU.WHXB201805111)⁹。文章首先利用 FIB 技术制备了特殊取向的 α -Cu₂Se 样品, 并利用电子衍射对其结构进行了系统表征。然后作者利用 STEM 首次获得了 α -Cu₂Se[$\bar{1}\bar{1}2$]_c 带轴的原子级分辨高角环形暗场(HAADF)像, 并对该带轴下新发现的复杂微观结构单元进行了详细分析, 建立了对应其不同组成单元的若干种结构模型。进一步, 作者基于建立的结构模型进行了 HAADF 像模拟, 获得了与实验像一致的结果。该工作对于更为深入地理解 α -Cu₂Se 的复杂结构, 并进一步理解相变时体现出的优异热电性能提供了重要信息。

References

- (1) Knoll, M.; Ruska, E. *Z. Phys.* **1932**, *78* (5–6), 318.
doi: 10.1007/bf01342199
- (2) Scherzer, O. *Optik* **1947**, *2*, 114.
- (3) Haider, M.; Rose, H.; Uhlemann, S.; Schwan, E.; Kabius, B.; Urban, K. *Ultramicroscopy* **1998**, *75* (1), 53.
doi: 10.1016/s0304-3991(98)00048-5

-
- (4) Milat, O.; Vucic, Z.; Ruscic, B. *Solid State Ion.* **1987**, *23* (1–2), 37.
doi: 10.1016/0167-2738(87)90079-8
- (5) Kashida, S.; Akai, J. *J. Phys. C* **1988**, *21* (31), 5329.
doi: 10.1088/0022-3719/21/31/004
- (6) Frangis, N.; Manolikas, C.; Amelinckx, S. *Phys. Status Solidi A* **1991**, *126* (1), 9. doi: 10.1002/pssa.2211260102
- (7) Liu, H. L.; Yuan, X.; Lu, P.; Shi, X.; Xu, F. F.; He, Y.; Tang, Y. S.; Bai, S. Q.; Zhang, W. Q.; Chen, L. D.; *et al.* *Adv. Mater.* **2013**, *25* (45), 6607. doi: 10.1002/adma.201302660
- (8) Lu, P.; Liu, H. L.; Yuan, X.; Xu, F. F.; Shi, X.; Zhao, K. P.; Qiu, W. J.; Zhang, W. Q.; Chen, L. D. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (13), 6901.
doi: 10.1039/c4ta07100j
- (9) Chen, L.; Liu, J.; Wang, Y.; Zhang, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2019**, *35* (2), 141. [陈陆, 刘军, 王勇, 张泽. 物理化学学报, **2019**, *35* (2), 141.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201805111