

WS₂-MoSe₂ 二维平面异质结界面原子结构的积分相位差分衬度成像*

蔡尘^{1)2)#} 孙华聪^{1)2)#} 李佳蔚²⁾ 张广宇²⁾³⁾ 白雪冬^{1)2)†}

1) (中国科学院物理研究所, 表面物理国家重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

3) (中国科学院物理研究所, 纳米物理与器件重点实验室, 北京 100190)

(2025 年 4 月 6 日收到; 2025 年 5 月 1 日收到修改稿)

由单层过渡金属硫族化合物构成的二维平面异质结在低功耗、高性能和柔性电子器件方面具有重要应用潜力, 其界面局域原子结构和缺陷决定电、磁、光、催化和拓扑量子性质, 但迄今为止尚缺乏界面原子结构的精确表征. 本研究利用球差校正电镜及分区探头成像数据, 通过自行编写积分差分相位衬度 (integrated differential phase contrast, iDPC) 算法程序, 对 WS₂-MoSe₂ 单层异质结界面进行了原子结构表征, 同时成像了 W, Se, Mo, S 四种原子序数差异较大的原子, 确定了异质结界面上的原子位置, 发现了几种常见的界面原子构型. 本研究结果为单层过渡金属硫族化合物平面异质结研究提供了精确表征方法, 对单原子水平界面构效关系研究具有重要意义.

关键词: 积分差分相位衬度成像, 二维材料, 异质结, 界面原子结构

PACS: 68.37.Ma, 68.65.-k, 95.75.Pq

DOI: 10.7498/aps.74.20250441

CSTR: 32037.14.aps.74.20250441

1 引言

典型的二维过渡金属硫族化合物化学式可以表示为 MX₂, 其中 M 代表过渡金属元素 (Ti, V, Mo, W), X 代表硫族元素 (S, Se, Te)^[1]. 这类材料拥有着优异的电学^[2,3]、力学^[4]与光学特性^[5-7], 在低功耗、高性能及柔性光电器件领域具有巨大的应用潜力. 例如它们被广泛应用于隧穿晶体管^[8,9]、发光二极管^[10,11]、光电探测器^[10,12]和光伏电池^[13,14]等器件研发. 在这些应用中, 通过不同的二维过渡金属硫族化合物组合构建的平面异质结因其独特的界面相互作用和能带调控能力, 进一步拓展了材

料的功能性. 目前这类材料的研究主要集中在 WSe₂-MoS₂^[8,15], WSe₂-MoSe₂^[16,17], WSe₂-MoSe₂^[17], WS₂-MoSe₂^[11] 等由 W, Mo, S, Se 四种元素组成的平面异质结体系中. 界面结构在很大程度上决定了异质结的性质, 因此精准解析界面原子结构至关重要. 然而, 实现原子分辨的界面成像仍然面临挑战, 尤其对于 WS₂-MoSe₂ 平面异质结, W 与 S 的原子序数相差大, 获得稳定清晰衬度的成像难度更大, 通常的透射电镜高角环形暗场 (HAADF) 成像技术难以满足要求. 近年, 积分差分相位衬度 (iDPC) 及其衍生成像方法为这个问题提供了一个可行的解决方案. 1974 年, Rose^[18] 提出了扫描透射电子显微镜 (STEM) 中的相位衬度. 同年, Dekkers 和

* 国家自然科学基金 (批准号: 12334001) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2024YFA1208201, 2021YFA1400204) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: xdbai@iphy.ac.cn

De Lang^[19] 指出, 利用分区探头的相对信号差异来获取图像的技术可以应用于扫描透射电子显微镜 (STEM), 也就是差分相位衬度 (DPC) 的早期想法. 1976 年, Rose^[20] 提出通过时间积分来重建相位. 2010 年, Shibata 等^[21] 再次将 DPC 技术引入电子显微镜, 获得了第一批具有原子分辨率的实验结果, 并且在 2012 年用 DPC 技术获得了具有原子分辨率的内部电场的衬度图像^[22]. 2015 年, Lazić 等^[23] 对 Rose 提出的积分理论进行了推广应用, 在薄样品上实现了低电子束低剂量的原子成像. 之后, 基于 STEM 的 iDPC(iDPC-STEM) 方法可对材料中轻重元素同时成像^[24], 在二维材料原子位置和缺陷表征^[25,26] 的研究中发挥了重要作用. 因此, iDPC 方法是实现原子序数差别大、电子束敏感的二维平面异质结界面结构精准表征最有前途的手段.

2 iDPC-STEM 成像原理与方法

2.1 STEM 成像过程中的线性性质

STEM 成像过程可以理解为波函数的传递. 电子束被透镜聚焦的过程可以视为对其波函数进行了一次傅里叶变换. 记后焦面处的电子波函数为 $\Psi(\mathbf{k})$, 其中 $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ 表示在后焦面上的位置, 则样品上表面的入射波函数可以表示为

$$\Psi_{\text{in}}(\mathbf{r}) = \mathcal{F}\{\Psi(\mathbf{k})\}(\mathbf{r}). \quad (1)$$

理论上, 薄样品对电子束的影响是对其施加了一个传递函数 $e^{i\varphi(\mathbf{r})}$, 它仅仅影响入射波的相位. 对幅度的影响, 通常通过引入吸收势来考虑, 此处暂时不讨论吸收问题. 因此样品下表面的出射波表示为

$$\Psi_{\text{out}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p) = \Psi_{\text{in}}(\mathbf{r}) e^{i\varphi(\mathbf{r}+\mathbf{r}_p)}, \quad (2)$$

其中 $\varphi(\mathbf{r})$ 表示样品内的相位; $\mathbf{r}_p$ 表示扫描的过程. 同理我们在探测器平面中获得的波函数, 可以通过对出射波进行傅里叶变换得到:

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{D}}^{\text{STEM}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p) &= \mathcal{F}\{\Psi_{\text{out}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p)\}(\mathbf{k}) \\ &= \mathcal{F}\{\Psi_{\text{in}}(\mathbf{r})\}(\mathbf{k}) * \mathcal{F}\{e^{i\varphi(\mathbf{r}+\mathbf{r}_p)}\}(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (3)$$

运算符 $*$ 表示卷积. 探测器平面的电子波强度分布为

$$I_{\text{D}}(k, r_p) = |\Psi_{\text{D}}^{\text{STEM}}(k, r_p)|^2. \quad (4)$$

$I_{\text{D}}(k, r_p)$ 即为会聚束电子衍射 (CBED) 图样. 在没有样品、电子束直射探测器的情况下, $I_{\text{D}}(k, r_p)$

$= |\Psi(-k)|^2$, 这是一个与光阑形状相同的盘状光斑, 被称为明场盘. 明场盘在探测器平面上的半径为 k_{BF} , 它与束流的汇聚半角 α 通过以下关系联系在一起: $k_{\text{BF}} = \alpha/\lambda$, 其中 λ 是 STEM 中电子束的波长.

在引入样品之前, 我们讨论最简单的情况, 即在样品平面上的一个恒定电场. 在这种情况下传递函数写为

$$\varphi(\mathbf{r}) = -\sigma \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}, \quad (5)$$

其中 σ 是比例常数. 将之代入 (3) 式可得

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{D}}^{\text{STEM}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p) &= \mathcal{F}\{\Psi_{\text{in}}(\mathbf{r})\}(\mathbf{k}) * \mathcal{F}\{e^{-i\sigma \mathbf{E} \cdot (\mathbf{r}+\mathbf{r}_p)}\}(\mathbf{k}) \\ &= e^{-i\sigma \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}_p} \cdot \mathcal{F}\{\Psi_{\text{in}}(\mathbf{r})\}(\mathbf{k}) * \delta\left(\mathbf{k} + \frac{\sigma \mathbf{E}}{2\pi}\right) \\ &= e^{-i\sigma \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}_p} \cdot \mathcal{F}\{\Psi_{\text{in}}(\mathbf{r})\}\left(\mathbf{k} + \frac{\sigma \mathbf{E}}{2\pi}\right) \\ &= e^{-i\sigma \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}_p} \cdot \Psi\left(-\mathbf{k} - \frac{\sigma \mathbf{E}}{2\pi}\right). \end{aligned} \quad (6)$$

式中采用了相关性定理 $\mathcal{F}\{e^{-i\sigma \mathbf{E} \cdot (\mathbf{r}+\mathbf{r}_p)}\}(\mathbf{k}) = \delta[\mathbf{k} + \sigma \mathbf{E}/(2\pi)]$ 和 (1) 式. 则在作用样品平面的 CBED 图样的强度分布为

$$I_{\text{D}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p) = |\Psi_{\text{D}}^{\text{STEM}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p)|^2 = \left| \Psi\left(-\mathbf{k} - \frac{\sigma \mathbf{E}}{2\pi}\right) \right|^2. \quad (7)$$

显然, 明场盘发生了整体性的位移, 大小为 $\sigma \mathbf{E}/(2\pi)$, 是电场的线性函数, 表明了 CBED 图样的线性性质.

在更一般情况下, $\varphi(\mathbf{r})$ 由任意给定的样品决定, 样品内的电场可描述为 $E(\mathbf{r}) = -\nabla \varphi(\mathbf{r})$ 情况也变得更加复杂, Müller 等^[27] 在模拟 STEM 成像的工作中发现, CBED 图样的轮廓并不会随着材料局域电场变化有明显移动, 而只会改变其强度分布^[27]. 这一情况说明 CBED 相对样品内电场的线性性质很可能由其质心传递. 我们首先写出 CBED 图样质心的 x 分量 I^{COM_x} :

$$\begin{aligned} I^{\text{COM}_x}(r_p) &= \iint_{-\infty}^{\infty} k_x I_{\text{D}}(k, r_p) d^2 k \\ &= \iint_{-\infty}^{\infty} k_x |\Psi_{\text{D}}^{\text{STEM}}(k, r_p)|^2 d^2 k, \end{aligned} \quad (8)$$

其中 $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$. 代入 (3) 式, 积分可写为

$$\begin{aligned} I^{\text{COM}_x}(r_p) &= \iint_{-\infty}^{\infty} k_x \cdot \mathcal{F}\{\Psi_{\text{out}}(\mathbf{r}', r_p)\}(\mathbf{k}) \\ &\quad \times \overline{\mathcal{F}\{\Psi_{\text{out}}(\mathbf{r}', r_p)\}}(\mathbf{k}) d^2 k, \end{aligned} \quad (9)$$

其中 $\bar{u}$ (上划线) 代表 u 的复共轭.

根据傅里叶变换的微分关系 $k_x \cdot \mathcal{F}\{f(r)\} = \frac{1}{2\pi i} \mathcal{F}\left\{\frac{\partial}{\partial x} f(r)\right\}$, 和复共轭关系 $\overline{\mathcal{F}\{f(r)\}} = \mathcal{F}\{\overline{f(-r)}\}$, (9) 式可变为

$$I^{\text{COM}_x}(r_p) = \frac{1}{2\pi i} \iint_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}\left\{\frac{\partial}{\partial x'} \Psi_{\text{out}}(r', r_p)\right\}(k) \times \overline{\mathcal{F}\{\Psi_{\text{out}}(-r', r_p)\}}(k) d^2 k. \quad (10)$$

应用卷积定理:

$$I^{\text{COM}_x}(r_p) = \frac{1}{2\pi i} \iint_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}\left\{\left[\left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi_{\text{out}}(r, r_p)\right) * \overline{\Psi_{\text{out}}(-r, r_p)}\right](r')\right\}(k) d^2 k. \quad (11)$$

根据傅里叶逆变换有 $\iint_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}\{f(r)\}(k) d^2 k = f(0)$, 在 (11) 式的积分结果是有限值的情况下 (对于大小有限的光斑, 这是显然的) 可写为

$$I^{\text{COM}_x}(r_p) = \frac{1}{2\pi i} \left[\left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi_{\text{out}}(r, r_p) \right) * \overline{\Psi_{\text{out}}(-r, r_p)} \right](r') \Big|_{r'=0}. \quad (12)$$

将卷积展开并代入 $r' = 0$:

$$I^{\text{COM}_x}(r_p) = \frac{1}{2\pi i} \iint_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi_{\text{out}}(r, r_p) \right) \cdot \overline{\Psi_{\text{out}}(r, r_p)} d^2 r. \quad (13)$$

代入 (2) 式 $\Psi_{\text{out}}(r, r_p) = \Psi_{\text{in}}(r) e^{i\varphi(r+r_p)}$, (13) 式变为

$$I^{\text{COM}_x}(r_p) = \frac{1}{2\pi i} \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \Psi_{\text{in}}(r)}{\partial x} \cdot \overline{\Psi_{\text{in}}(r)} d^2 r + \frac{1}{2\pi} \iint_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\text{in}}(r) \cdot \overline{\Psi_{\text{in}}(r)} \frac{\partial \varphi(r+r_p)}{\partial x} d^2 r. \quad (14)$$

可以看出, 其中第一项是与 r_p 无关的常数, 第二项是 $|\Psi_{\text{in}}(r)|^2$ 与 $\frac{\partial \varphi(r)}{\partial x}$ 的互相关, 用计算符号 $\star$ 表示. 同样可以类比写出 CBED 图样质心的 y 分量 I^{COM_y} , 则可以得到 $I^{\text{COM}}(r_p)$ 的分解表达:

$$I^{\text{COM}}(r_p) = I^{\text{COM}_x}(r_p) \cdot \hat{e}_x + I^{\text{COM}_y}(r_p) \cdot \hat{e}_y, \quad (15)$$

式中, $\hat{e}_x$ 和 $\hat{e}_y$ 表示笛卡尔坐标系单位矢量. 将两项结合, 可以得到:

$$I^{\text{COM}}(r_p) = \frac{1}{2\pi i} \iint_{-\infty}^{\infty} \nabla \Psi_{\text{in}}(r) \cdot \overline{\Psi_{\text{in}}(r)} d^2 r + \frac{1}{2\pi} \left(|\Psi_{\text{in}}(r)|^2 \star \nabla \varphi(r) \right)(r_p). \quad (16)$$

(16) 式中的第一个积分与 r_p 和样品无关, 它表示一个常数, 对应于在没有样品情况下获得的信号. 因此在这里可以直接忽略. 在实际应用中, 这

个常数被设置为一个值, 以使得图像适合成像系统的灰度值范围. 在这里将其设置为零, 得到了质心的表达式:

$$I^{\text{COM}}(r_p) = \frac{1}{2\pi} \left(|\Psi_{\text{in}}(r)|^2 \star \nabla \varphi(r) \right)(r_p). \quad (17)$$

由此可见, CBED 的质心位置 $I^{\text{COM}}(r_p)$ 与偏移样品内势场的梯度 $\nabla \varphi(r)$ 有着线性关系. 对于非磁性样品, 其内部仅存在一个静电势场 $\varphi(r)$, 以及对应的样品内建电场 $E(r)$ 和电荷密度分布 $\rho(r)$. 它们三者之间通过泊松方程和高斯定律相联系:

$$\nabla^2 \varphi(r) = -\nabla E(r) = -\frac{1}{\epsilon_0} \rho(r). \quad (18)$$

由 (18) 式可知, 为了获得直接依赖于 $\varphi(r)$ 的图像, 需要对 (17) 式进行积分. 具体表达式为

$$\mathcal{F}\{I^{\text{COM}}(r_p)\}(k_p) = \frac{k_p \cdot \mathcal{F}\{I^{\text{COM}}(r_p)\}(k_p)}{2\pi i k_p^2}. \quad (19)$$

I^{COM} 图像与 I^{COM} 满足梯度关系, 即 $I^{\text{COM}}(r_p) = \nabla \cdot I^{\text{COM}}(r_p)$. 对于 $k_p \neq 0$. 积分过的图像为一个任意常数, 将 (17) 式代入 (19) 式, 应用卷积定理得到:

$$F\{I^{\text{COM}}(r_p)\}(k_p) = \frac{1}{2\pi} \mathcal{F}\left\{|\Psi_{\text{in}}(r)|^2\right\}(k_p) 2\pi i k_p F\{\varphi(r)\}(k_p). \quad (20)$$

将之变形可得

$$\frac{k_p \mathcal{F}\{I^{\text{COM}}(r_p)\}(k_p)}{2\pi i k_p^2} = \frac{1}{2\pi} \mathcal{F}\left\{|\Psi_{\text{in}}(r)|^2\right\}(k_p) F\{\varphi(r)\}(k_p). \quad (21)$$

做逆傅里叶变换得到:

$$I^{\text{COM}}(r_p) = \frac{1}{2\pi} \left(|\Psi_{\text{in}}(r)|^2 \star \varphi(r) \right)(r_p). \quad (22)$$

由此表明 I^{COM} 图像对于样品带来的相位偏移 $\varphi(r)$ 是线性的.

2.2 差分相位成像直接表征质心

我们讨论最常用的四分区 DPC 探头的情形. 图 1(a) 展示了 STEM 表征过程中样品电场对电子束的偏转示意图, 红色矩形为样品, 电子束在样品的电场驱动下发生偏转, 虚线为真空时的居中状态. 图 1(b) 展示了分区探头的形貌和 CBED 在探测器平面的偏转, 虚线和实心圆盘分别对应真空情形和电子束受电场偏转的情形. 另外, 右上角标记了分区探头的 x 方向 (探头圆心到 1 号区域

中心的矢量方向) 与扫描坐标系的 x 方向. 它们往往存在夹角, 在使用 DPC 探头时, 需要注意探头朝向与 STEM 扫描方向的夹角 θ_0 , 在计算 DPC 信号在扫描坐标系中的位置时, 需要将这个夹角考虑进去.

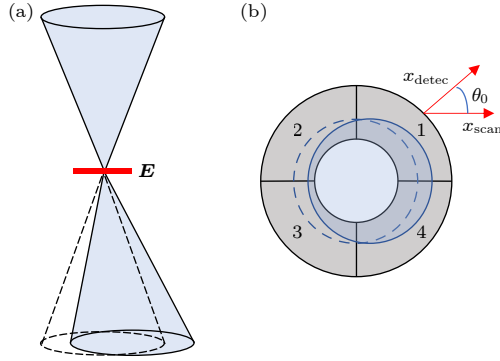


图 1 DPC-STEM 示意图 (a) 电子束受样品内电场作用发生偏转; (b) 四分区 DPC 探头
Fig. 1. Schematic diagram of DPC-STEM: (a) Electron beam deflected by electric field in specimen; (b) 4 segment DPC detector.

这里定义四分区探头数据的函数表达式:

$$W_{Q_j}(k) = \begin{cases} 1, & \theta_0 + (2j-1)\frac{\pi}{4} \leq \theta < \theta_0 + (2j+1)\frac{\pi}{4}, \\ 0, & \text{others,} \end{cases} \quad (23)$$

$$j = 0, 1, 2, 3,$$

其中 ϑ 表示 k 的方向角; θ_0 决定相机与图像中坐标轴 (即扫描方向) 的夹角. 探头的内外半径分别表示为 $k_{\min}$ 和 $k_{\max}$. $k_{\max}$ 通常大于明场盘的半径 k_{BF} , 对于中心无孔的探头, $k_{\min} = 0$. 则每个分区收到的信号强度表示如下:

$$I^{Q_j}(\mathbf{r}_p) = \iint_{-\infty}^{\infty} W_{Q_j}(k) I_D(\mathbf{k}, \mathbf{r}_p) d^2\mathbf{k}. \quad (24)$$

将其展开:

$$I^{Q_j}(\mathbf{r}_p) = \frac{1}{4} + \frac{\mu_x}{\pi k_{\text{BF}}} \left[\sin\left(\theta_0 + (2j+1)\frac{\pi}{4}\right) - \sin\left(\theta_0 + (2j-1)\frac{\pi}{4}\right) \right] + \frac{\mu_y}{\pi k_{\text{BF}}} \left[\cos\left(\theta_0 + (2j-1)\frac{\pi}{4}\right) - \cos\left(\theta_0 + (2j+1)\frac{\pi}{4}\right) \right], \quad (25)$$

其中 k_{BF} 为明场盘的半径; (μ_x, μ_y) 为质心的偏移矢量, $\mu_x, \mu_y \ll k_{\text{BF}}$. 由此可以解出明场盘在相对于扫描方向的坐标系的 x 与 y 轴上的偏移位移 (μ_x, μ_y) :

$$\begin{aligned} \mu_x &= \frac{\pi k_{\text{BF}}}{2\sqrt{2}} \left[(I^{Q_0}(\mathbf{r}_p) - I^{Q_2}(\mathbf{r}_p)) \cos\vartheta_0 - (I^{Q_1}(\mathbf{r}_p) - I^{Q_3}(\mathbf{r}_p)) \sin\vartheta_0 \right] \\ &= I_x^{\text{DPC}}(\mathbf{r}_p), \\ \mu_y &= \frac{\pi k_{\text{BF}}}{2\sqrt{2}} \left[(I^{Q_0}(\mathbf{r}_p) - I^{Q_2}(\mathbf{r}_p)) \sin\vartheta_0 + (I^{Q_1}(\mathbf{r}_p) - I^{Q_3}(\mathbf{r}_p)) \cos\vartheta_0 \right] \\ &= I_y^{\text{DPC}}(\mathbf{r}_p). \end{aligned} \quad (26)$$

(26) 式表明了 DPC 分区探头能直接表征 CBED 图样的质心偏移, 即直接表征样品中的电场. 同理, 可以用同样的办法求得 DPC 图像的积分 iDPC 来回溯样品中的势场 $\varphi(r)$:

$$\mathcal{F}\{I^{\text{iDPC}}(\mathbf{r}_p)\}(\mathbf{k}_p) = \frac{\mathbf{k}_p \cdot \mathcal{F}\{I^{\text{DPC}}(\mathbf{r}_p)\}(\mathbf{k}_p)}{2\pi i k_p^2}. \quad (27)$$

Lazić 等^[23] 的模拟工作对比了 iCOM 与 iDPC, 得到了两者非常相近的结论. 因此, 四象限的 DPC 探头结合对图像的后处理分析, 可以直接获得薄样品 (非磁性) 内部的势场 $\varphi(\mathbf{r})$. 对于原子序数跨越大、电子束敏感的材料来说是一种非常理想的结构表征手段.

2.3 积分-差分相位衬度 (iDPC) 成像算法简介

本研究对样品在球差校正透射电镜 STEM 模式下使用 8 分区探头进行数据采集, 得到对应 8 个分区的扫描图像, 作为 iDPC 成像算法程序的输入数据. 图 2 展示了分区探头及 iDPC 成像示意图.

iDPC 成像算法伪代码如下:

1) 导入 8 分区探头图像数据.

2) 用导入数据计算 DPC 的 x, y 分量图像. 公式如下:

$$\text{ch}_{x_0} = \text{ch}_1 - \text{ch}_3 + 2 \cdot \text{ch}_5 - 2 \cdot \text{ch}_7, \quad (28)$$

$$\text{ch}_{y_0} = \text{ch}_2 - \text{ch}_4 + 2 \cdot \text{ch}_6 - 2 \cdot \text{ch}_8, \quad (29)$$

$$\text{DPC}_x = \text{ch}_{x_0} \cdot \cos\theta_0 - \text{ch}_{y_0} \cdot \sin\theta_0, \quad (30)$$

$$\text{DPC}_y = \text{ch}_{x_0} \cdot \sin\theta_0 + \text{ch}_{y_0} \cdot \cos\theta_0, \quad (31)$$

其中 ch_{1-8} 是每个分区的成像信号 (图 2(b)), 对应图 2(a) 中标记的探头分区, θ_0 是八分区探头 x 方向与 STEM 扫描方向的夹角.

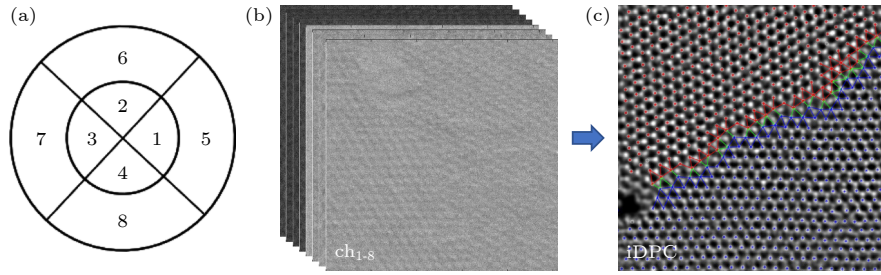


图2 分区探头示意图以及iDPC成像算法简要示意 (a) 八分区探头的示意图; (b) 每一个分区在STEM扫描模式下得到的图像信号; (c) 分区信号经由成像算法计算得到样品iDPC图像

Fig. 2. Schematic diagram of the segmented probe and a brief illustration of the iDPC imaging algorithm: (a) Schematic diagram of the eight-segment probe; (b) signals obtained from each segment in STEM scanning mode; (c) the segmented signals processed through the imaging algorithm to obtain the sample's iDPC image.

3) 根据DPC与iDPC的积分关系, 用傅里叶方法积分计算iDPC图像(图2(c)):

$$I^{\text{iDPC}}(\mathbf{r}_p) = \mathcal{F}^{-1} \left\{ \frac{\mathbf{k}_p \cdot \mathcal{F}\{I^{\text{DPC}}(\mathbf{r}_p)\}(\mathbf{k}_p)}{2\pi i \mathbf{k}_p^2} \right\}(\mathbf{k}_p). \quad (32)$$

$\mathcal{F}$ 与 $\mathcal{F}^{-1}$ 分别代表傅里叶变换与逆变换.

4) 对图像进行滤波, 降噪处理.

3 结果与讨论

本研究以化学气相沉积生长的 $\text{WS}_2\text{-MoSe}_2$ 单层平面异质结样品为研究对象, 样品的生长是在低压化学气相沉积 (low-pressure chemical vapor deposition) 系统中进行的. 该 CVD 系统装配了一个三温区管式炉 (记为 zone1-3). 我们首先在蓝宝石衬底上生长随机分布的三角形 WS_2 单层结构, 硫源 (S) 被放置在中心石英管内, 位于 zone1 区域. 氧化钨 (WO_3) 粉末分别装载在 3 个独立的石英管中, 放置在 zone2 区域. 蓝宝石衬底在生长前先在 Ar/O_2 气氛中于 1000 °C 退火 4 h, 随后被放置在 zone3 区域. 载气为 Ar/H_2 (600/50 sccm), 生长过程中系统压力保持在 1—5 Torr (1 Torr = 133 Pa) 之间. 随后进行 MoSe_2 沉积, 其生长参数与 WS_2 类似, 仅将前驱体中的 WO_3 替换为 MoO_3 , 硫源替换为硒源 (Se). 由于与已形成的 WS_2 相比, MoSe_2 更易在蓝宝石衬底上直接生长, 经过充分的 MoSe_2 生长后, 实现了完全覆盖且连续的 $\text{WS}_2/\text{MoSe}_2$ 平面异质结构薄膜.

样品的差分相位衬度 (DPC) 信号采集使用球差电镜在 80 kV 加速电压下获取, 电镜配备了八分区探头, 每个分区单独收集信号, 我们在 STEM 模式下使用的电子束电流低于 23 pA. 图像采集时

的相机长度为 20 cm, 汇聚半角为 22.4 mrad, 收集半角范围为 0—27 mrad. 通过自行编写的算法程序, 由 8 个分区信号计算样品的 iDPC 图像. 8 分区的外圈等价构成高角度环形暗场像 (HAADF) 探头, 在采集 DPC 数据的同时, 通过对外圈 4 个探头接收到的强度信号进行积分, 获得 HAADF 像, 并与该探头获得的其他信息一同分析.

图3展示了 $\text{WS}_2\text{-MoSe}_2$ 平面异质结在不同成像模式下的结构信息. 我们选取图3(a)红框中的样品作为示例.

在高倍 HAADF(图3(b), 图3(c)) 中, 可以观察到 S 原子的衬度几乎与背景噪声相当, 非常难以辨别. 在 HAADF 成像中, 衬度大约与原子序数 Z 的 1.7 次方成正比^[24]. 因此在实验中同时表征原子序数差距较大元素构成的材料时, 轻元素原子的衬度较小, 甚至不可见. 而在 DPC 图像和 iDPC 图像(图3(d), 图3(e)) 中, 能观察到 DPC 图像可以捕捉到 S 原子位置处的电场与电势信号. 图3(d)的插图色轮表示方向, 颜色的亮度表示电场的大小. 在 iDPC 图像中, S 原子衬度清晰可见. 我们基于 iDPC 图像, 可以得到轻元素 S 的原子位置, 从而获得精确的原子结构. 与图3(e)对应的原子结构展示在图3(f)中.

为了进一步对比 HAADF 与 iDPC 两种成像方法对平面异质结的成像能力, 分别对这两种方法的图像中 A, B 位原子衬度做了线扫描强度分布(图4(a), 图4(b)). 在 HAADF 中, 扣除背底后, W 原子和 S 原子在原子中心的位置衬度比大约在 4 倍左右, 再考虑到成像中 W 原子的直径相较于 S 原子更大, 考虑这个线扫描强度分布范围内包含了 S 原子周围空间的噪声, 实际的 W, S 原子衬度

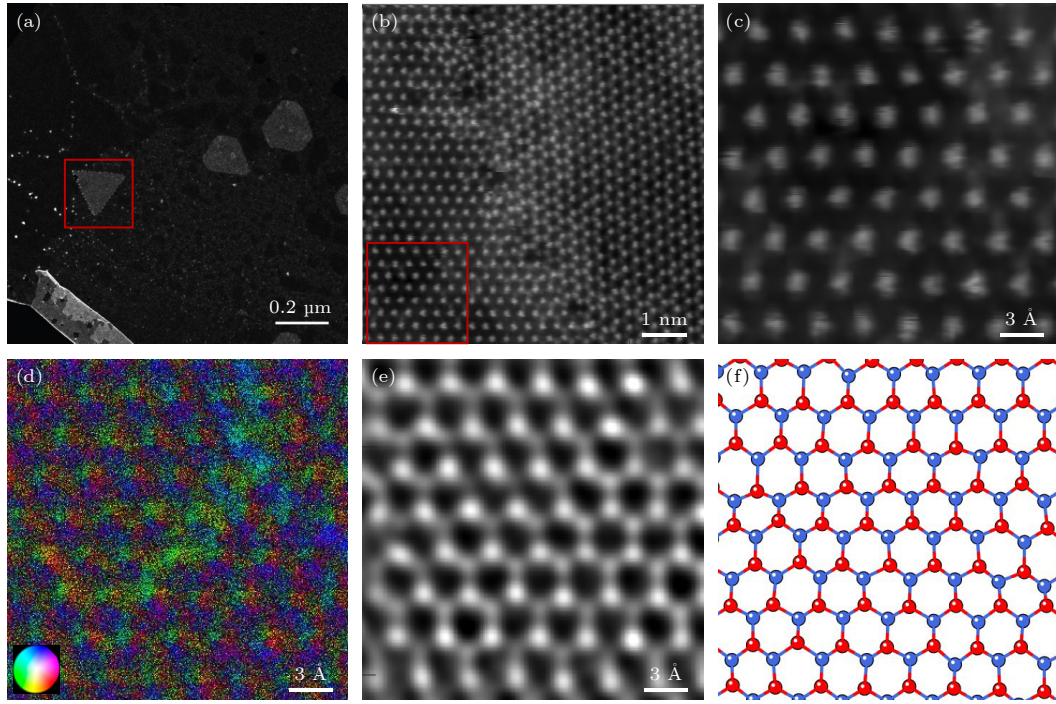


图3 平面异质结的电镜成像与原子模型 (a) $\text{WS}_2\text{-MoSe}_2$ 的低倍电镜像; (b) 平面异质结的 HAADF-STEM 像; (c) WS_2 区域的放大图 (图 (b) 中红框部分); (d) 放大区域的 DPC 图像; (e) 放大区域的 iDPC 信号; (f) 放大区域对应的原子模型 (红色标记: W 原子, 蓝色标记: S 原子)

Fig. 3. Electron microscopy imaging and atomic model of the planar heterojunction: (a) Low magnification STEM image of $\text{WS}_2\text{-MoSe}_2$; (b) HAADF-STEM image of the planar heterojunction; (c) magnified display of the WS_2 region (red box in Figure (b)); (d) DPC image of the magnified region, scale bar: 3 Å; (e) iDPC signal of the magnified region; (f) corresponding atomic model of the magnified region (red: W atoms, blue: S atoms).

比值要更大. 这里定义图像信噪比 SNR 为 WS_2 区域 S 原子峰值强度与真空区域平均强度的比值, 对未经降噪处理的 HAADF 与 iDPC 图像进行计算, $\text{SNR}_{\text{HAADF}} = 1.234$, $\text{SNR}_{\text{iDPC}} = 3.677$, 由此可见, iDPC 图像信噪比要显著优于 HAADF. 另外, 从图 4(a), 图 4(c) 中也可以看出, HAADF 成像模式下 S 原子几乎没有衬度, 意味着无法对其进行精准定位, 也无从分析材料原子结构. 而在 iDPC 图像中 (图 4(c), 图 4(d)), 由于图像衬度与材料内建电场有线性关系, 而与原子序数并无直接相关性, 可以见到 S 原子的衬度大大增强. 同时要注意到的是, 在图 4(b) 的线扫描强度分布中 S 原子和 W 原子在衬度上区别并不显著, 且在 iDPC 图像中的直径差别也甚微, 为了明确区分 W 原子晶格与 S 原子晶格, 同时获取 HAADF 和 iDPC 图像是十分必要的. 同理, 对于平面异质结的 MoSe_2 区域也是如此. 图 4(c), 图 4(d) 展示了 HAADF 与 iDPC 图像在异质结界面处的原子成像对比, 红、蓝、黄、绿颜色分别表示 W, S, Mo, Se 原子, 图 4(c), 图 4(d) 所用原子模型相同, 由 iDPC 图像分析得出. 可以

发现在同一个实验过程中, 尤其是考虑到样品对电子束敏感的表征过程中, 连续采集带来的过高电子束剂量会破坏样品的本征结构, 甚至引发缺陷, 此时 HAADF 成像相较于 iDPC, 在确定二维材料结构, 尤其是界面原子结构上, 要显著弱于 iDPC 成像. 这一方法拓展了我们对材料结构表征的边界.

我们对 8 个界面区域构建原子结构, 进行了统计. $\text{WS}_2\text{-MoSe}_2$ 平面异质结两侧晶格的夹角分布在 29° 与 35° 之间. 在我们表征的平面异质结中, WS_2 的平均晶格常数为 3.18 Å, MoSe_2 的平均晶格常数为 3.16 Å, 两者之间相差 6.3%. 另外, 我们初步发现在边界附近, 晶格会在两个基矢方向分别发生约 4% 与 2% 的应变, 显著畸变仅仅发生在边界直接接触的一个晶格周期内. 由此可推断, 相比角度因素来说, 界面两侧六角晶格的失配是由界面两侧晶格的夹角主导的, 界面晶格失配而累积的应力是特殊构型与空洞区域产生的主要原因. 经统计, 8 个界面区域的原子结构主要有三种典型构型, 展示在图 5 中. 图中蓝色与红色连线表示界面同侧的 A 位晶格连接 (W-W, Mo-Mo), 绿色表示界面

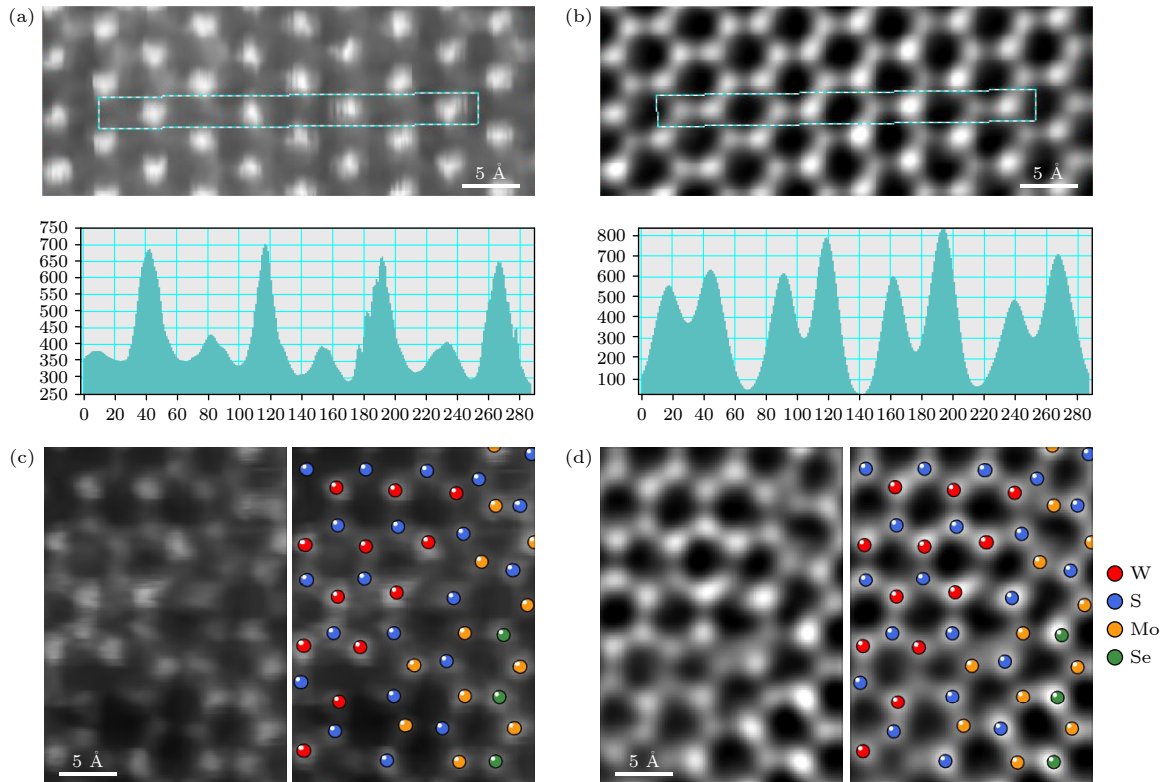


图 4 HAADF 与 iDPC 成像的对比 (a) WS_2 区域的 HAADF 图像以及框选区域的线扫描强度分布, 线扫描横坐标单位为 pixel; (b) 同一区域的 iDPC 图像以及同区域的线扫描强度分布; (c) 平面异质结界面处的 HAADF 图像与原子模型; (d) 同一区域的 iDPC 图像与原子模型

Fig. 4. Comparison of HAADF and iDPC imaging: (a) HAADF image of the WS_2 region and Line profile of the selected area, line profile exhibit in pixels; (b) iDPC image of the same region and the line profile of the same area; (c) HAADF image at the interface of the planar heterojunction and the corresponding atomic model; (d) iDPC image and atomic model at the same region.

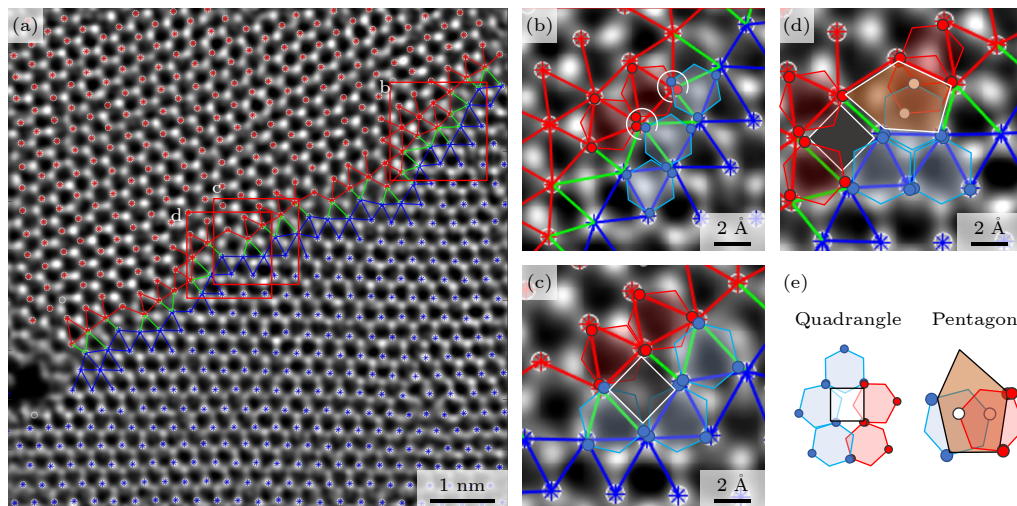


图 5 平面异质结界面典型原子构型 (a) 平面异质结 WS_2 的界面过渡; (b) 融合型界面; (c) 四边形过渡构型; (d) 五边形过渡构型; (e) 四边形、五边形界面构型示意图

Fig. 5. Typical configurations of the planar heterojunction interface: (a) Illustration of the transition at the WS_2 interface of the planar heterojunction; (b) merged interface; (c) quadrilateral transition configuration; (d) pentagon transition configuration; (e) individual display of quadrilateral and pentagon interface configurations.

间的 A 位原子晶格连接 (W-Mo), 颜色区分可以帮助我们更清晰地观察界面构型. 在界面两侧晶格延

伸位置差距并不大时, 两侧的晶格会共用同一个原子, 以变形但仍保持六角晶格的形式过渡融合, 此

时的界面构型我们将之称为“融合型”(见图 5(b)); 通常, 由于两种材料晶格相互之间存在角度差, 当界面从融合型过渡继续延伸时, 此时六角晶格 B 位原子的格点相对, A 位原子会直接构成四边形以过渡完全不适配的晶格, 此处位于四边形内部的 B 位原子顶点只保留其中的一个, 与周围的四个 A 位原子共同成键, 经过一个四边形过渡后, 界面应力被释放, 同时又能以融合型相接 (见图 5(c)); 最后一个非常典型的构型是“五边形”过渡构型, 当界面两侧晶格延伸位置差距较大时, 两个 A 位晶格融合会带来很大的应力, 此时两侧材料晶格会同时生成空位, 在过渡处形成五边形结构 (见图 5(d)).

在我们表征的 8 个界面中, 均观察到五边形结构与四边形结构相邻出现的情况, 图 5(e) 单独展示了四边形和五边形这两种构型.

4 结 论

我们通过解析球差校正电镜八分区探头实验数据, 并基于积分差分相位衬度 (iDPC) 成像技术原理, 自行编写算法程序, 对 $\text{WS}_2\text{-MoSe}_2$ 单层异质结界面进行了精确表征. 结果表明, 与高角度环形暗场成像 (HAADF) 相比, iDPC 在成像能力上显示出更高的信噪比, 能够清晰地获得轻元素原子的电场分布. 此外, iDPC 技术能够同时精准定位 W, Se, Mo 和 S 等元素序数跨度较大的原子. 进一步, 我们利用 iDPC 技术表征了几种典型的界面原子结构, 演示了不同界面应力状况下的原子构型变化过程. 在原子分辨下揭示了二维材料界面原子结构特征, 为深入理解界面物性提供了重要依据. 本工作不仅拓展了二维材料界面结构精确表征方法, 也为相关光电与电子器件的设计和 optimization 奠定了结构基础.

参考文献

- [1] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, Li L J, Loh K P, Zhang H 2013 *Nat. Chem.* **5** 263
- [2] Lim J Y, Kim M, Jeong Y, Ko K R, Yu S, Shin H G, Moon J

- Y, Choi Y J, Yi Y, Kim T, others 2018 *npj 2D Mater. Appl.* **2** 37
- [3] Guo L J, Hu J S, Ma X G, Xiang J 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 097101 (in Chinese) [郭丽娟, 胡吉松, 马新国, 项炬 2019 物理学报 **68** 097101]
- [4] Choi M, Park Y J, Sharma B K, Bae S R, Kim S Y, Ahn J H 2018 *Sci. Adv.* **4** eesa8721
- [5] Zhang K, Zhang T, Cheng G, Li T, Wang S, Wei W, Zhou X, Yu W, Sun Y, Wang P, others 2016 *ACS Nano* **10** 3852
- [6] Yao W Q, Sun J Z, Chen J Y, Guo Y L, Wu B, Liu Y Q 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 027901 (in Chinese) [姚文乾, 孙健哲, 陈建毅, 郭云龙, 武斌, 刘云圻 2021 物理学报 **70** 027901]
- [7] Wang R, Ding J W, Sun F, Zhao J M, Qiu X H 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 057801
- [8] Lin Y C, Ghosh R K, Addou R, Lu N, Eichfeld S M, Zhu H, Li M Y, Peng X, Kim M J, Li L J, Wallace R M, Datta S, Robinson J A 2015 *Nat. Commun.* **6** 7311
- [9] Sarkar D, Xie X, Liu W, Cao W, Kang J, Gong Y, Kraemer S, Ajayan P M, Banerjee K 2015 *Nature* **526** 91
- [10] Withers F, Del Pozo-Zamudio O, Mishchenko A, Rooney A P, Gholinia A, Watanabe K, Taniguchi T, Haigh S J, Geim A K, Tartakovskii A I, Novoselov K S 2015 *Nat. Mater.* **14** 301
- [11] Xu W, Liu W, Schmidt J F, Zhao W, Lu X, Raab T, Diederichs C, Gao W, Seletskiy D V, Xiong Q 2017 *Nature* **541** 62
- [12] Yu W J, Liu Y, Zhou H, Yin A, Li Z, Huang Y, Duan X 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 952
- [13] Pospischil A, Furchi M M, Mueller T 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 257
- [14] Lee C H, Lee G H, van der Zande A M, Chen W, Li Y, Han M, Cui X, Arefe G, Nuckolls C, Heinz T F, Guo J, Hone J, Kim P 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 676
- [15] Li M Y, Shi Y, Cheng C C, Lu L S, Lin Y C, Tang H L, Tsai M L, Chu C W, Wei K H, He J H, Chang W H, Suenaga K, Li L J 2015 *Science* **349** 524
- [16] Seyler K L, Rivera P, Yu H, Wilson N P, Ray E L, Mandrus D G, Yan J, Yao W, Xu X 2019 *Nature* **567** 66
- [17] Sahoo P K, Memaran S, Xin Y, Balicas L, Gutiérrez H R 2018 *Nature* **553** 63
- [18] Rose H 1974 *Optik* **39** 416
- [19] Dekkers N H, De Lang H 1974 *Optik* **41** 452
- [20] Rose H 1976 *Ultramicroscopy* **2** 251
- [21] Shibata N, Kohno Y, Findlay S D, Sawada H, Kondo Y, Ikuhara Y 2010 *J. Electron Microsc.* **59** 473
- [22] Shibata N, Findlay S D, Kohno Y, Sawada H, Kondo Y, Ikuhara Y 2012 *Nat. Phys.* **8** 611
- [23] Lazić I, Bosch E G T, Lazar S 2016 *Ultramicroscopy* **160** 265
- [24] Yücelen E, Lazić I, Bosch E G T 2018 *Sci. Rep.* **8** 2676
- [25] de Graaf S, Kooi B J 2021 *2D Mater.* **9** 015009
- [26] Sun H, Yang Q, Wang J, Ding M, Cheng M, Liao L, Cai C, Chen Z, Huang X, Wang Z, Xu Z, Wang W, Liu K, Liu L, Bai X, Chen J, Meng S, Wang L 2024 *Nat. Commun.* **15** 9476
- [27] Müller K, Krause F F, Béch   A, Schowalter M, Galioit V, L  ffler S, Verbeeck J, Zweck J, Schattschneider P, Rosenauer A 2014 *Nat. Commun.* **5** 5653

Atomic structure imaging of WS₂-MoSe₂ two-dimensional plane heterojunction interface using integrated differential phase contrast method*

CAI Chen^{1)2)#} SUN Huacong^{1)2)#} LI Jiawei²⁾
ZHANG Guangyu²⁾³⁾ BAI Xuedong^{1)2)†}

1) (State Key Laboratory for Surface Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

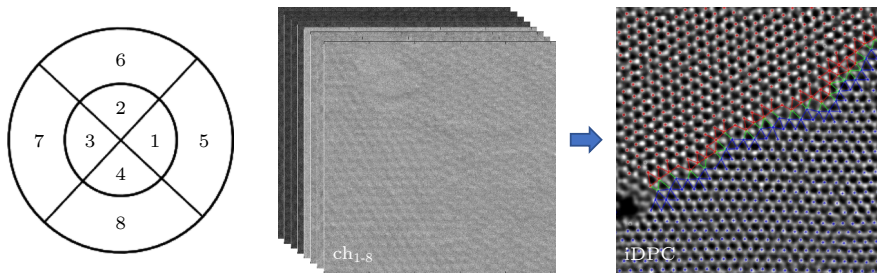
2) (School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (Nanoscale Physics and Devices Laboratory, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 6 April 2025; revised manuscript received 1 May 2025)

Abstract

Two-dimensional planar heterojunctions composed of single-layer transition metal dichalcogenides have great potential applications in low-power, high-performance, and flexible optoelectronic devices. The localized atomic structure and crystal defects at interface govern the electronic, magnetic, optical, catalytic, and topological quantum properties. However, accurate characterization of interface atomic structure is still a challenge, so far. To determine the accurate atomic position, a spherical aberration-corrected electron microscope with segmented detector is employed, and the calculation is performed by integrated differential phase contrast (iDPC) imaging algorithm. By using the iDPC method, the atomic structure of WS₂-MoSe₂ monolayer heterojunction interface is characterized, and the W, Se, Mo, and S atoms are imaged simultaneously. Statistics show that the angles between the lattices on both sides of the WS₂-MoSe₂ planar heterojunction are distributed around 29° and 35°. Additionally, it is found that the lattice near the boundary experiences the strains of approximately 4‰ and 2‰ in the two lattice vector directions, with significant distortion occurring only at the interface. In this work, several typical atomic configurations, including merge type, quadrilateral type, and pentagonal type are found. The interface atomic configuration can help to release stress at the lateral interface. This study provides a useful method for accurately characterizing the structures for planar heterojunctions of monolayer transition metal dichalcogenide. It is of great significance for in-depth research on the structure-property relationship at single-atom resolution in various interface structures.



Keywords: integrated differential phase contrast, 2-dimensional material, heterojunction, interface atomic structure

PACS: 68.37.Ma, 68.65.-k, 95.75.Pq

DOI: [10.7498/aps.74.20250441](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250441)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250441](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250441)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12334001) and the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2024YFA1208201, 2021YFA1400204).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: xdbai@iphy.ac.cn



WS₂-MoSe₂二维平面异质结界面原子结构的积分相位差分衬度成像

蔡尘 孙华聪 李佳蔚 张广宇 白雪冬

Atomic structure imaging of WS₂-MoSe₂ two-dimensional plane heterojunction interface using integrated differential phase contrast method

CAI Chen SUN Huacong LI Jiawei ZHANG Guangyu BAI Xuedong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 146801 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250441
CSTR: 32037.14.aps.74.20250441

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250441>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

光栅局域调控二维光电探测器

Photogating effect in two-dimensional photodetectors

物理学报. 2021, 70(2): 027801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201325>

基于MXene涂层保护Cs₃Sb异质结光阴极材料的计算筛选

Computational screening of photocathodes based on layered MXene coated Cs₃Sb heterostructures

物理学报. 2021, 70(21): 218504 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210956>

二维kagome晶格过渡金属酞菁基异质结的电子性质

Electronic properties of two-dimensional kagome lattice based on transition metal phthalocyanine heterojunctions

物理学报. 2023, 72(24): 247502 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230921>

金属纳米颗粒与二维材料异质结构的界面调控和物理性质

Interface modulation and physical properties of heterostructure of metal nanoparticles and two-dimensional materials

物理学报. 2022, 71(6): 066801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211902>

基于熔融玻璃的预沉积法生长毫米级单晶MoS₂及WS₂-MoS₂异质结

Millimeter-level MoS₂ monolayers and WS₂-MoS₂ heterojunctions grown on molten glass by pre-chemical vapor deposition

物理学报. 2022, 71(4): 048101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211735>

基于GaN/(BA)₂PbI₄异质结的自供电双模式紫外探测器

Self-powered dual-mode UV detector based on GaN/(BA)₂PbI₄ heterojunction

物理学报. 2024, 73(6): 067301 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231698>