

# 原位电子显微学探索固体中的离子迁移行为

陈树林<sup>1,2</sup> 高鹏<sup>1,3,4,5,†</sup>

- (1 北京大学物理学院 电子显微镜实验室 北京 100871)  
 (2 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室 哈尔滨 150001)  
 (3 北京大学物理学院 量子材料科学中心 北京 100871)  
 (4 量子物质科学协同创新中心 北京 100871)  
 (5 固态量子器件北京市重点实验室 北京 100871)

2019-02-21 收到

† email: pengg@pku.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20190306

## Probing ion migration behavior in solids by *in situ* electron microscopy

CHEN Shu-Lin<sup>1,2</sup> GAO Peng<sup>1,3,4,5,†</sup>

- (1 Electron Microscopy Laboratory, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)  
 (2 State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)  
 (3 International Center for Quantum Materials, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)  
 (4 Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100871, China)  
 (5 Beijing Key Laboratory of Quantum Devices, Beijing 100871, China)

**摘要** 离子在固体材料中的迁移是很多应用的基础,包括锂离子电池、存取器件及催化剂等。研究固体材料中的离子迁移行为是固态离子学的核心内容。微观上,固体中离子迁移的行为取决于材料微观结构所确定的局域势垒特征。因此,研究离子迁移行为与微观结构的关联至为重要。文章讲述了具有高空间分辨率的原位透射电子显微镜技术用于锂离子电池材料、阻变存储材料等体系中离子迁移行为的研究现状与发展趋势。

**关键词** 原位透射电镜, 离子迁移, 锂离子电池, 阻变存储器, 催化剂, 太阳能电池

**Abstract** Ion migration in solid materials is the basis of many applications, including lithium ion batteries, memory devices, catalysis, and so on. The dynamics and kinetics of ion migration are the core of solid state ionics. Microscopically, the behavior of ion migration depends on the local barrier characteristics determined by the microstructure of the material. Therefore, it is very important to study the relationship between ion migration and microstructure. In this paper, we describe the present status and development trends of research on ion migration behavior in solid materials such as lithium ion batteries and resistive random-access memory materials by *in situ* transmission electron microscopy.

**Keywords** *in situ* transmission electron microscopy, ion migration, lithium ion batteries, resistive memory, catalyst, solar cell

\* 国家自然科学基金(批准号: 51502007)和青年千人计划资助项目

## 1 引言

固体材料中原子核的位置都是确定的，而电子云的分布则由原子核的位置决定。原子得到或者失去电子后就变成离子，离子会受到周围离子和电子的相互作用，这些相互作用对离子产生的势阱可以束缚住离子。因此，可以根据局域的势阱特征来判断离子(原子)的位置。势阱的深度以及原子(离子)本身的活泼程度共同决定了离子(或原子)的可迁移性：若势阱较浅，则离子(或原子)容易迁移；若离子(或原子)本身具有较高能量，则该离子(或原子)也容易发生迁移。

我们通常希望在较小的外场作用下，目标离子能在固体中发生迁移，并且固体材料的结构框架不变或者变化很小，因此可以实现离子的多次可逆迁移。比如锂离子电池，我们希望电池可以充放电上千次而性能不衰减，这就要求每一次充放电后电池材料的结构能恢复到原来的状态，而一旦材料结构被破坏了，就会引起电池容量衰减，降低使用寿命。通常，离子的迁移是在各种梯度力的作用下进行的，比如浓度梯度、(电)化学势梯度、电场梯度等。梯度驱动力可以是多种驱动力共同作用，也可以是彼此间相互竞争的结果。从势阱的角度来看，这些梯度力引起的势能变化(外在的)可以与局域原子结构(内在的)决定的势阱相叠加。梯度力的存在会使势阱朝着特定的方向倾斜，因此，离子从较低的一侧势阱中迁移出来的概率增大，使得离子从一个平衡位点迁移到另外一个平衡位点。这就像是杯子里装了水，如果把杯子倾斜，水就会从较低的一侧流出来。如果是电场驱动的离子迁移，电场强度为 $E$ ，离子之间距离为 $\lambda$ ，离子所带电荷为 $Q$ ，则势阱一侧的倾斜导致的势垒降低了 $\Delta\phi=2E\lambda Q$ ，如图1(a, b)所示。关于固体中离子迁移更加详细系统的描述可以查看相关专著和综述文献<sup>[1-3]</sup>。因此，梯度力的驱动具有特定的方向性，形成净的宏观的扩散现象。比如，在锂离子电池材料中，放电过程就是浓度梯度和化学势梯度共同驱动的碱金属离子扩散过程，锂离子从负极经过电解质，扩散至正

极，同时驱动电子经过外电路，对负载供电；充电过程则是在外电场作用下驱动锂离子从正极材料中迁移回到负极。

决定离子迁移行为的因素除了驱动梯度力，还有势阱本身的深度。势阱的深度取决于离子所处的具体化学环境。在一定温度下，离子的迁移率及扩散系数与离子脱离平衡位置势垒的高度、跳跃频率、平均跳跃距离都有关。温度升高，离子变得活泼，使得离子更容易越过势垒到达另一个平衡位置，如图1(c)所示。阿伦尼乌斯方程中活化能的大小反映了离子迁移势垒的高低，离子迁移势垒与晶体结构有关，即离子与周围环境的库仑相互作用的大小。我们可以从材料结构的角来简单理解这种现象。比如对于晶体材料，如果该晶体材料中离子周围相邻的位点都已经被同类离子占据了，由于强烈的库仑排斥作用，不可能在同一个位点占据两个完全一样的离子，这种情况下，离子的扩散只能通过其他途径，即迁移到其他位点或者原子点阵间隙，因此这条迁移路径中离子迁移的势垒就非常大。相反，如果周围相邻位点有未占据的空位，则离子迁移势垒就很低，离子很容易发生迁移。这些与空位一间隙相关联的迁移都是点缺陷导致的势阱深度变化引起

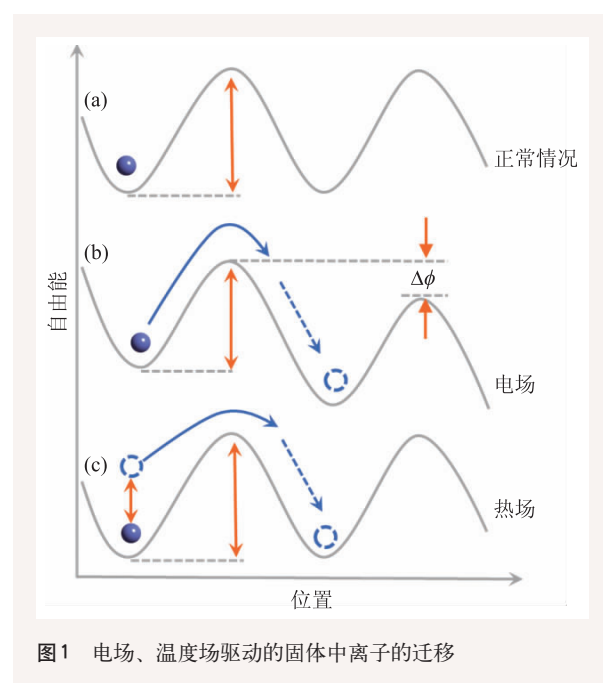


图1 电场、温度场驱动的固体中离子的迁移

的离子迁移。除了点缺陷，晶体中还存一维缺陷位错、二维缺陷层错、晶界等。在这些缺陷处，势阱的深度和形状与完美晶体中的差别很大。这种差别一方面来自位错、晶界等缺陷处原子的不规则排列；另一方面，缺陷处容易发生元素偏析、产生空位等现象，形成空间电荷层，从而与离子产生较强的库仑相互作用。此外，缺陷处还存在应力、应力梯度(flexoelectric effect)，这些都会影响离子所处的势阱深度，从而影响离子的迁移行为。

由此可见，研究离子的迁移行为必需了解离子所处的局域微观结构。最理想的研究方法是在探测离子迁移的同时得到微观结构信息，这种研究方法称为原位研究。研究者开发了原位X射线、原位透射电镜、原位中子散射、原位光谱学(包括拉曼、阴极荧光等)等方法来表征和探索材料中离子迁移的动力学过程。在这些表征技术中，透射电子显微镜具有亚埃级的空间分辨率和毫秒级的时间分辨率，能够局域的、实时的监测离子的迁移(图2(a))<sup>[4, 5]</sup>。此外，与其他表征手段相比，电子束与材料具有强烈的相互作用，因此透射电子显微镜中电子与材料相互作用的散射截面要远大于X射线、中子衍射等的散射截面，对材料的不均匀性和局域原子结构有着卓越的敏感性。尤其是对于一些较轻的元素，如锂、氢、碳、氧等，电子散射也能产生很强烈的弹性和非弹性散射信号。同时，透射电子显微镜除了丰富的成像功能(衍射衬度像、原子序数衬度像、相位

衬度像等)，还有强大的谱学功能，包括X射线能谱(EDS)、电子能量损失谱(EELS)、阴极荧光等(图2(b))，因此，其同时具有元素识别功能与局域电子结构探测功能。基于透射电子显微镜的原位探测技术逐渐成为揭示固体中离子迁移行为与微观结构关联的强有力手段<sup>[6-13]</sup>。

本文将简要介绍原位透射电子显微镜技术(原位TEM)在锂离子电池材料、阻变存取材料、催化剂中的离子迁移行为的研究进展。这些原位透射电子显微学技术研究得到的结果为我们了解材料的结构物性提供了新的视角。

## 2 原位TEM研究二维材料中的离子迁移

典型的二维过渡金属硫化物(TMD)以其独特的物理化学性质在能量转换和存储器件、纳米电子学、光电子学和电催化等领域引起了研究者的广泛关注<sup>[14]</sup>。TMD是指具有 $MX_2$ 型化学式的材料，其中 $M$ 是指过渡金属元素(如Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo, W等)， $X$ 是指氧族元素(如S, Se, Te等)。本章节将简要介绍TMD二维材料中的离子迁移及其在储能和通过离子掺杂调控材料性能方面的应用。

### 2.1 原位TEM在锂离子电池中的应用

二维层状材料在锂离子电池领域有着广泛应用，现在商用的锂离子电池的负极材料石墨就是一种典型的二维材料。在锂电池研究的早期(上个世纪七十年代)，TMD材料就被用做锂电池电极材料了。锂离子电池的电化学性能取决于锂离子在电极内部和电极与电解液界面处的迁移行为。原位研究电极材料中的离子迁移对揭示锂离子电池的充放电速率、能量效率、循环稳定性、安全性等变化规律和微观机制有着重要作用。嵌入/脱嵌反应(intercalation)、合金化反应(alloying)、转化反应(conver-

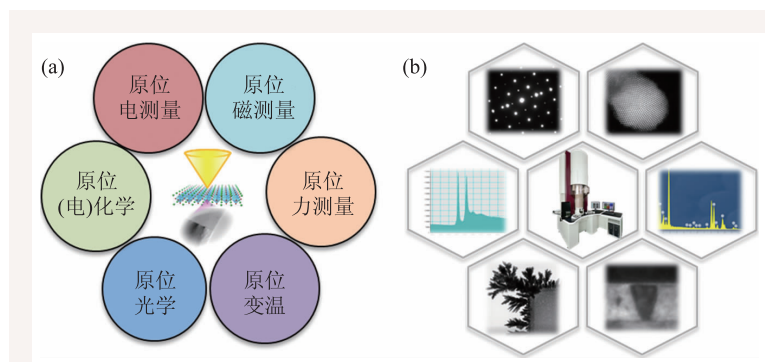


图2 原位研究方法示意图 (a)原位TEM中可以施加的不同外场；(b)TEM不同的成像及谱学功能：衍射、形貌、衍衬像、原子像、能谱、能量损失谱等



sion)和置换反应(displacement)是电池电极在锂化过程中广泛存在的四种机制<sup>[15]</sup>。其中,典型的插层电极材料具有一维、二维或三维锂离子传输通道,在锂离子扩散的过程中电极材料本身不产生明显的结构变化。插层电极的特征是具有可变价的过渡金属元素(比如LiCoO<sub>2</sub>)或者是具有较大的层间距便于锂离子的可逆脱嵌(比如石墨)。合金化就是嵌入的锂离子与本征电极材料A成键形成Li—A合金的过程,其中A代表硅、锗、锡等。转化反应涉及多个电子转移,由MX表示的纳米二元化合物(M为过渡金属Fe, Co, Cu等, X代表O, S, F等)转化为M和LiX。常见的置换反应材料有M<sub>x</sub>V<sub>y</sub>O等(金属钒氧化物, M为Cu, Ag等),其机理是嵌入的Li离子可以将金属离子从晶体结构中置换出来还原成金属单质。

实际上,随着充放电深度的变化,很多电极材料可以同时发生多种机制。比如SnS<sub>2</sub>电极材料,在放电过程中先发生嵌入反应,生成Li<sub>x</sub>SnS<sub>2</sub>,继续嵌入Li会发生转换反应生成Sn和Li<sub>2</sub>S,进一步嵌入Li会发生合金反应生成Li<sub>y</sub>Sn合金<sup>[16]</sup>。当存在多种反应机制的时候,一般先发生插层反应。与转化反应和合金化反应相比,插层反应一般涉及较少电子的转移,其对应的容量较低。但是插层反应对结构的破坏较小,在碱金属离子的嵌入与脱出过程中,电极材料结构一般只涉及晶格常数的变化和少量缺陷的产生,而转化反应和合金化反应则会涉及晶体结构重组和大量的物质迁移。因此,利用插层反应的电极材料具有优异的循环稳定性,所以LiCoO<sub>2</sub>是现在商业化锂离子电池正极材料之一。

对于插层反应,主要关注的问题包括以下几个方面:一个结构单元可以嵌入碱金属离子的数量;碱金属离子占据的位置;碱金属离子的迁移速率;碱金属离子嵌入和脱出过程中的反应路径;循环充放电过程中电极材料的结构稳定性。这些微观结构上的问题影响着电池的宏观性能。比如,嵌入离子的数量影响电极材料的容量;碱金属离子占据的位置对应于离子迁移的势垒,即电池的充放电平台(这是因为不同占位上离子所处

的势阱不同);碱金属离子在电极材料中的迁移速率影响电池的倍率性能;反应的路径能够反映不同的充放电曲线形状;充放电过程中结构的稳定性影响电池的循环性能。下面以二维层状过渡金属硫化物材料为例,简要讨论原位TEM实验中观察到的插层反应与结构相关的现象,以及与宏观电化学性能的联系。

图3所示为锂离子在SnS<sub>2</sub>纳米结构中嵌入和脱出的动力学过程和微观机制<sup>[17]</sup>。图3(a)为原位TEM实验装置示意图,主要包括工作电极(SnS<sub>2</sub>)、对电极(锂金属)和集流体(铜网)。金属锂表面的氧化层(LiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>)可以用作固态电解质,起到传输锂离子但是隔绝电子迁移的作用。实验时,通过原位TEM电学样品台上的压电陶瓷管控制接地的钨针尖上的金属锂与SnS<sub>2</sub>的接触,通过施加负(正)电压以实现锂离子的嵌入(脱出)。图3(b)为锂离子嵌入SnS<sub>2</sub>纳米结构(对应放电过程)后的高分辨透射电镜(HRTEM)图片。图3(b)左侧为Li<sub>x</sub>SnS<sub>2</sub>,根据电化学测试曲线估计,x近似为1,即LiSnS<sub>2</sub>。从结构上来看,这个Li应该占据S<sub>6</sub>八面体的中心,即沿着[001]方向,Sn与Li在同一条直线上。此外,如图3(b)所示,我们能看到在Li<sub>x</sub>SnS<sub>2</sub>与SnS<sub>2</sub>之间存在一条清晰的相界,这说明锂离子嵌入SnS<sub>2</sub>发生的是两相反应。理想的两相反应对应的电化学曲线是一个电压平台。实验中图3(b)左侧区域LiSnS<sub>2</sub>的晶格条纹和右上角的SnS<sub>2</sub>相比,虽然图像变模糊了呈现出类似非晶的结构,但傅里叶变换图(FFT)花样显示其衍射点依然存在,这说明LiSnS<sub>2</sub>中依旧保持着SnS<sub>2</sub>的层状结构。但是不明锐的FFT衍射点说明锂离子嵌入SnS<sub>2</sub>的过程中产生了大量结构缺陷,比如位错、层错等。缺陷的产生(结构的退化)会影响锂离子电池的电化学性能。通过测量FFT衍射点对应的晶面间距,发现LiSnS<sub>2</sub>的晶格常数相对于SnS<sub>2</sub>的晶格常数大约膨胀5%。这个变化值是比较典型的插层反应发生的晶格常数变化。实际上,更加精确的晶格常数变化可以由原位电子衍射记录下来,不过电子衍射的空间分辨率是几十纳米至几百纳米,难以表现出局部区域的信息。此外,通

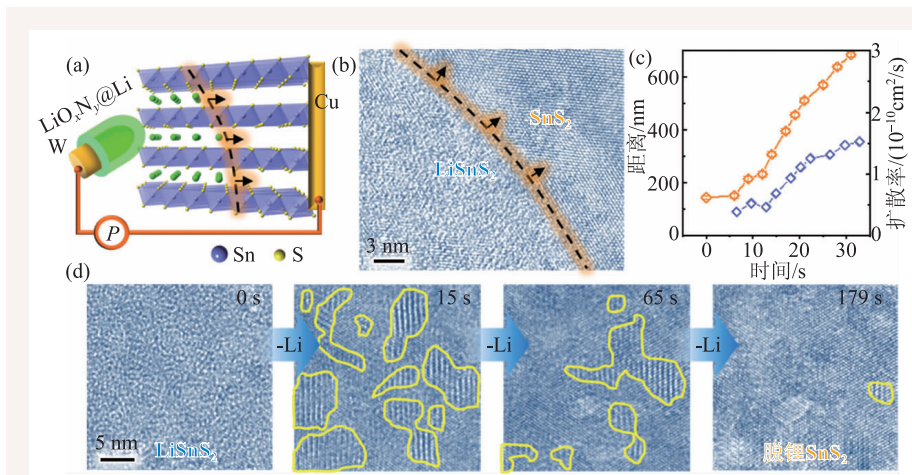


图3 Li离子在SnS<sub>2</sub>中的迁移<sup>[17]</sup> (a)原位锂化实验示意图；(b)LiSnS<sub>2</sub>/SnS<sub>2</sub>相界的高分辨TEM图；(c)LiSnS<sub>2</sub>/SnS<sub>2</sub>相界扩散距离及对应的Li离子的扩散率；(d)高分辨TEM图显示脱锂过程有中间相的生成

过实时观测相界的移动，可以计算相界的推进速率(约10—40 nm/s)，进而换算成离子的局域扩散速率(约0.3—1.5×10<sup>4</sup> nm<sup>2</sup>/s)，如图3(c)所示，这也是原位TEM研究碱金属离子迁移动力学过程的重要优势。

在随后的脱锂过程中，锂离子会隔层脱出，生成具有超结构(superstructure)的Li<sub>0.5</sub>SnS<sub>2</sub>，如图3(d)所示。这种超结构类似于层状化合物中的“阶(staging)”现象，但不是严格意义上的“阶”。“阶”特指层状化合物中插层离子沿着层间堆垛方向而形成的一些结构有序态，即层间有序。对于插层石墨，“阶”的现象讨论得比较多，可参考文献[18—20]。最近的理论计算和实验都表明除了层状化合物，在LiFePO<sub>4</sub>等材料中也观察到类似的阶现象，即局域的超结构<sup>[21]</sup>。由于离子插层会引起晶格膨胀，这种超结构的形成能够有效地降低弹性能，另外有序的插层能够使整个系统中嵌入离子的电荷排斥能最低<sup>[18, 22]</sup>。在脱锂的过程中，Li<sub>0.5</sub>SnS<sub>2</sub>超结构只是中间态，随着进一步脱Li，超结构最终会消失，基本恢复至初始的结构状态。锂离子可以在SnS<sub>2</sub>中可逆地脱嵌也是其宏观循环性能好的前提保障。

脱锂(充电)过程中涉及到的超结构中间态，类似“固溶体”反应，与嵌锂(放电)过程的两相反应是不同的，即充放电的反应路径是不对称

的。通常，充放电过程是一个非平衡态过程，其间产生的相总是运动学上最容易生成的，而不是热力学上最稳定的。与热力学平衡反应不一样的是，动力学上生成的新相是不可逆的，这说明我们并不能简单地根据热力学的相图来讨论电池反应中的相变。不可逆的充放电过程被称为电压回滞现象(voltage hysteresis)，实际上反应了锂离子电池循环

过程中效率问题。通常，人们认为只有合金化反应、转化反应等才会发生碱金属离子嵌入和脱出路径不一致的现象，因为这些反应中生成的新相都涉及结构的重组与大量的物质传输。对于插层反应，结构框架基本不变，只涉及细微的体积变化，碱金属离子嵌入和脱出路径往往一致。因此一般插层电极材料的电压回滞都很小，即能量效率都很高，比如LiCoO<sub>2</sub>。但是对于一些二维过渡金属硫化物材料而言，虽然也属于插层电极材料，但是存在明显的不对称反应路径。除了原位TEM的观察，电化学测量曲线也证实了SnS<sub>2</sub>在充放电过程中有较大的电压回滞现象<sup>[23]</sup>。实际上，除了SnS<sub>2</sub>，在其他二维过渡族硫化物材料中也发现了类似的不对称反应路径，如MoS<sub>2</sub>。这些研究表明范德瓦尔斯力对碱金属离子迁移的调制作用与共价键、离子键系统是不一样的。

除了Li离子电池，其他新型的碱金属离子电池比如Na, Mg, Al离子电池等也是目前比较热门的研究课题。因为Li的丰度较小，全球分布不均匀，而其他几种碱金属成本低廉，将来在国家电网和电动汽车等大规模储能应用领域可能是更合适的选择，但是它们的实际应用还面临很大挑战。以Na离子电池为例，Na离子具有比Li离子更大的直径与质量，在电极材料中更难发生迁移，也需要更大的插层空间来容纳Na离子。目



前, Na 离子电池应用的最大挑战仍然是寻找合适的电极材料。二维层状过渡金属硫化物的层间是范德瓦尔斯力作用, 有较大的层间距, 适合 Na 离子的嵌入与脱出。通过原位 TEM 技术研究发现, Na 离子在  $\text{SnS}_2$  中的迁移和 Li 离子在  $\text{SnS}_2$  的迁移具有很大的相似性。例如, 在 Na— $\text{SnS}_2$  体系中, 也观察到了中间态的超结构相( $\text{Na}_{0.5}\text{SnS}_2$ )和不对称的反应路径, 即两相反应的嵌锂反应和类似固溶体的脱锂反应<sup>[24]</sup>。不过在同一类材料中(如  $\text{MoS}_2$ ), Na 离子的扩散速率比 Li 离子扩散速率低两个数量级左右<sup>[25]</sup>。这是因为 Na 离子具有更大的质量和直径, 导致其迁移势垒高, 扩散速率低。第一性原理计算表明, 在  $\text{MoS}_2$  中, Li 离子的迁移势垒为  $\sim 0.49 \text{ eV}$ <sup>[26]</sup>, 而 Na 离子的迁移势垒为  $\sim 0.7 \text{ eV}$ <sup>[27]</sup>。

总之, 对于可循环的碱金属离子电池而言, 其本身表现出的电化学性能与电极材料本身的结构息息相关。锂离子在电极材料中的迁移速率影响电池的倍率性能, 锂离子在电极材料中嵌入和脱出的反应路径影响电池整体的效率。借助于原位透射电镜技术, 我们可以实时地探究锂离子嵌入电极材料后的扩散动力学, 相变化演变过程以及相变路径的异同, 从而更好理解电化学过程中锂离子电池表现出的性能和电极材料结构之间的联系, 进而对电极材料进行最优化设计, 进一步提高锂离子电池的电化学性能。

## 2.2 原位 TEM 在离子掺杂中的应用

可控的离子掺杂是调节 TMD 二维材料性能的有效方法, 与初始相相比, 新形成的插层相通常具有特殊的物理和化学性质<sup>[28, 29]</sup>。由于这些层状结构的原子结构和化学成分决定了它们的性质, 因此研究离子插层过程中的结构演变和插层剂之间的相互作用是非常重要的。

$1\text{T-VSe}_2$  (二硒化钒)是一种典型的 TMD 二维材料。非化学计量比的  $\text{VSe}_2$ , 即  $\text{V}_{1+x}\text{Se}_2$  非常容易形成自插层化合物, 如  $\text{V}_3\text{Se}_8$ <sup>[30]</sup>。一般说来, 这

些中间化合物可以看作是由  $\text{MX}_2$  型结构中范德瓦尔斯间隙内的有序间隙 V 原子组成的超结构。这样的自掺杂效应提供了一种调控材料性能的新的方式, 可以创造一系列现有材料之外的非化学计量化合物, 并且对材料的电学/磁学性能进行调控。例如, 在  $\text{V}_{1+x}\text{Se}_2$  中, 每一个层间 V 原子可以产生  $2.5\mu_B$  的净顺磁矩<sup>[31, 32]</sup>, 所以通过离子掺杂控制层间 V 原子的有序性就可能进一步调节其电学/磁学性质。

通过原位插锂实验(图 4), 可以观察到  $1\text{T-V}_{1+x}\text{Se}_2$  中 Li 离子的可逆迁移及层间 V 原子与 Li 离子的相互作用<sup>[33]</sup>。  $\text{V}_3\text{Se}_8(x=0.25)$  层间自掺杂的 V 原子呈有序排布(图 4(b, c)), 其高分辨图片对应的 FFT 图中会产生周期性的超结构衍射点, 如图 4(a)中黄色箭头所示。原位插锂实验表明, 锂离子的嵌入导致  $\text{V}_3\text{Se}_8(x=0.25)$  超结构衍射点亮度减弱并最终消失。由于超结构的形成是层间 V 原子的有序性引起的, 超结构衍射点的消失表明锂离子的嵌入破坏了层间 V 原子的有序性, 在原先 V 原子的位置随机排布着 Li、V 原子或者 V 空位(图 4(d))。而这种层间 V 原子发生从有序到无序的转变, 可能会对材料本身的磁学性质产生影响。此外脱锂实验表明, 锂离子脱出后, 超结构衍射点又重新出现。这表明, 锂离子脱出后层间 V 原子重新恢复成有序结构。

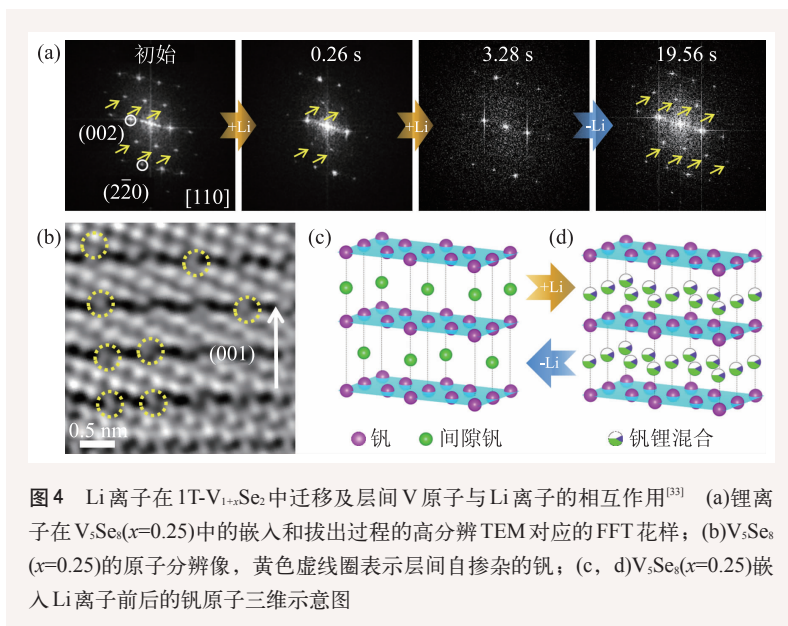


图 4 Li 离子在  $1\text{T-V}_{1+x}\text{Se}_2$  中迁移及层间 V 原子与 Li 离子的相互作用<sup>[33]</sup> (a) 锂离子在  $\text{V}_3\text{Se}_8(x=0.25)$  中的嵌入和拔出过程的高分辨 TEM 对应的 FFT 花样; (b)  $\text{V}_3\text{Se}_8(x=0.25)$  的原子分辨像, 黄色虚线圈表示层间自掺杂的钒; (c, d)  $\text{V}_3\text{Se}_8(x=0.25)$  嵌入 Li 离子前后的钒原子三维示意图

通过原位 TEM 技术, 我们可以研究 TMD 中掺入不同离子时, 这些离子和 TMD 层间的金属离子扩散机制以及晶体结构和电荷(化学掺杂)之间的相互作用, 进一步理解离子掺杂技术调控 TMD 材料结构和性能的机制。

### 3 原位 TEM 在数据存取器件和催化剂中的应用

#### 3.1 存储器

存储器件是信息科学里最重要的单元之一。尤其在大数据时代的今天, 我们对存取器件的要求也是越来越高, 一个好的存储器需要有几个特点: 容量大、制作成本低、功耗低、稳定性高。其中, 阻变存储器, 即“电阻转变式随机存储器”(Resistive Random Access Memory, RRAM), 具有存储密度高、结构简单、读写时间短以及 3D 存储潜力等优点, 引起了半导体行业的广泛关注<sup>[34, 35]</sup>。阻变存储器主要利用某些薄膜材料在电激励的作用下会出现高、低阻态的特征, 并且这些电阻态能够转变的现象来进行数据的存储。RRAM 器件一般具有“金属—绝缘体—金属”的三明治结构, 这种三明治结构的绝缘层可以是二元或多元的金属氧化物、硫属化合物和有机化合物等。

根据阻变存储器的阻变机制, 阻变存储器可以分为阴离子型阻变存储器和阳离子型阻变存储器。对于阻变机制的解释有很多模型, 最被人广泛接受的是导电通道型阻变机制<sup>[36]</sup>, 该机制认为器件的高低阻态由介质薄膜中导电通道的连接与断开而决定。比如阳离子型阻变存储器, 其初始态一般是高阻态, 经过一个 Forming 过程才能进入高低阻态转换的工作状态。在活性金属电极一端加上一个足够大的电压, 金属失去电子, 变成金属阳离子进入电解质, 并在电场作用下迁移至阴极, 获得电子被还原成金属原子。随着金属原子在电解质中的不断沉积, 最终导致这些金属原子形成一个或多个金属通道贯穿整个电解质, 连

接顶底两电极, 此时器件变成低阻态, 定义为 ON, 如图 5(a)所示。在低阻态器件上加一个反向的电压(双极型器件)或同向的更大的电流(单极型器件), 使导电通道由于电化学迁移或者热效应而断开, 器件便转变回高阻态, 定义为 OFF, 如图 5(b)所示。通过阻变存储器的高低阻态的保持, 可以实现二进制数据的存储。这类基于阳离子氧化还原的阻变存储器一般又被称作电化学金属化存储器 (Electrochemical Metallization Memory, ECM), 或导电桥连随机读取存储器 (Conductive Bridge Random Access Memory, CBRAM)。

虽然在实验中已经多次观察到这种导电通道, 但是其微观图像及动力学过程仍然不清晰。关于导电通道型阻变机制, 大家关心的核心问题是: (1)导电通道的化学成分和微观结构, 不同材料体系中导电通道的化学成分和微观结构均存在差异; (2)导电通道的生长、断裂的动力学过程, 这个动力学过程决定了读写速率、数据存取寿命等。同样, 在不同的体系中, 导电通道的动力学演化行为是不同的。有很多研究者试图用不同的表征手段来研究这些内容, 比如电学测量、导电原子力显微镜(LC-AFM)、红外热成像、X 射线微区荧光和 X 射线近边吸收谱等。考虑到导电通道的尺寸在纳米量级, 在这些研究手段中, 只有 LC-AFM 具有足够高的空间分辨率, 其他手段都是宏观测量, 得到的仅是宏观信息的平均结果。而 LC-AFM 是一种表面探测技术, 只能表征表面的状态, 用来证明导电通道存在与否, 却无法深入研究导电通道本身的性质。原位透射电子显微学方法则可以弥补 LC-AFM 的不足, 真正在原子尺度对导电通道的微观结构与化学成分进行表征<sup>[37]</sup>。

图 5(c)所示为阻变存储器经过 Forming 过程后对应的显微结构<sup>[38]</sup>。在电场作用下, 活性 Ag 电极产生的  $\text{Ag}^+$  逐渐沉积形成 Ag 金属导电细丝, 使得两电极直接相连, 电流瞬间降低。这些导电细丝一般只有一条连通正负级, 其余的导电细丝尚未连接起正负极。这是由于细丝生长过程是一个自我限制的过程, 一旦有一根细丝连通正负极, 其



余细丝的生长便会因为电路导通后电场强度的降低而受到限制。由于靠近 Pt 电极处的电势更低, 导电细丝倾向于从 Pt 端开始逐渐向 Ag 电极端生长。此外有两点与传统 ECM 理论<sup>[39]</sup>不符合的现象: 一是, 导电细丝是由离散的颗粒组成, 而 ECM 理论则认为导电通道是连续的形貌; 二是, 最细的导电细丝靠近 Pt 电极端, 而 ECM 理论则认为导电细丝一般在靠近活性电极 Ag 的那一侧更细。细丝的几何形状对 EMC 实际打开与关断的写入操作尤为重要, 这是因为金属细丝的溶解以及形成总是在最细的部位进行的。通过观察器件断开(OFF)后的显微结构, 可以发现在电介质和 Pt 的界面处的导电细丝会先溶解<sup>[38]</sup>。通常这些导电细丝不会完全溶解, 这是由于当电介质和 Pt 界面处最细的细丝断裂后, 电路断开, 引起氧化还原反应的效率降低。在器件断开(OFF)后再次打开(ON)时, 电介质中残留的细丝便会促进后续的细丝生长。通过构建 W/a-Si/Ag “三明治”结构, 用原位 TEM 观察了导电细丝的生长过程, 如图 5(e)所示。金属钨针尖上包覆的非晶硅使得导电细丝必须穿过 a-Si 层后才可以实现 Ag 电极和 W 针尖的电导通。因而可以观察到导电细丝的生长是始于活性 Ag 电极一侧而逐渐向惰性 W 电极一侧生长。这些 Ag 颗粒也呈现圆锥型, 并且朝 Ag 电极那一侧的要宽一些。这些实验结果说明导电细丝的生长受电解质类型的影响, 这是由于金属离子在不同电解质中的迁移势垒不同造成的。

这些现象一方面解释了在阻变存储器中一般首次 Forming 所需的电压阈值要高于后续的 ON/OFF 过程, 另一方面表明了在实际工作中, 器件的电介质和嵌入电极(Pt)的界面比电介质和活性电极(Ag)的界面可能更加重要。这些有助于加强我们理解基于导电细丝模型的阻变机制, 并指导后续 ECM 材料和器件的优化。

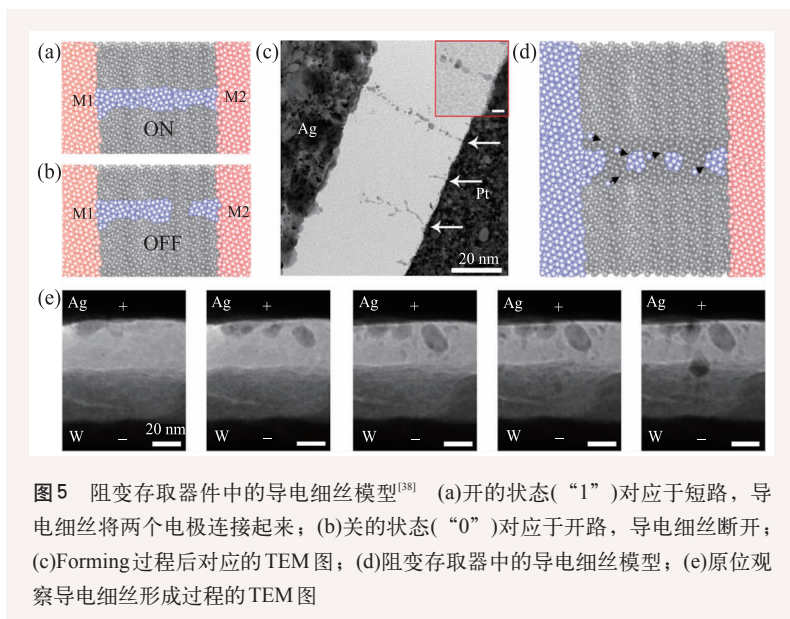


图5 阻变存取器件中的导电细丝模型<sup>[38]</sup> (a)开的状态(“1”)对应于短路, 导电细丝将两个电极连接起来; (b)关的状态(“0”)对应于开路, 导电细丝断开; (c)Forming 过程后对应的 TEM 图; (d)阻变存取器中的导电细丝模型; (e)原位观察导电细丝形成过程的 TEM 图

### 3.2 催化剂

汽车尾气污染是导致雾霾和全球变暖的因素之一, 通常采用催化剂对汽车尾气进行净化。二氧化铈( $\text{CeO}_2$ )因其在三效催化剂(TWC)方面的应用而备受关注<sup>[40]</sup>。 $\text{CeO}_2$ 在 TWC 中的核心工作原理是铈能够以正三价(+3)和正四价(+4)的形式存在, 能够在较高温度下发生氧化/还原反应。然而二氧化铈的工作温度高, 使得在冷启动条件下, 汽车的尾气无法完全被净化, 因此很多研究致力于降低氧化铈的工作温度, 进而提高催化剂在低温下的性能, 减少冷启动条件下的尾气污染<sup>[41]</sup>。通过加入氧化锆和稀土氧化物, 可以有效提高二氧化铈的低温氧化还原活性和稳定性; 此外也可以通过氧空位的构建来提高二氧化铈的低温催化性能, 通常的做法是将其加热至高温处理, 使之释放出氧气, 形成氧空位, 从而提高二氧化铈的催化性能。 $\text{CeO}_2$ 是一种离子键化合物, 其阳离子晶格非常稳定, 而阴离子相对活泼, 容易发生迁移<sup>[42]</sup>。考虑到氧离子带负电荷, 在电场下会受到电场力的作用, 而同时氧离子又有很高的扩散系数, 因此有可能通过电场力产生氧空位并驱动其迁移, 这样就可以降低  $\text{CeO}_2$  发生氧化还原反应的



温度，从而解决汽车冷启动的尾气污染问题。

图6显示了原位TEM研究室温电场驱动CeO<sub>2</sub>中的可逆氧化还原反应过程，记录了在电场周期性作用下二氧化铈在原子尺度上的结构演变<sup>[43]</sup>。图6(a)是在铌掺杂钛酸锶上外延生长的CeO<sub>2</sub>薄膜的高分辨TEM图片。当加上一个6 V的偏压后，会有“水纹”状的条纹出现，如图6(b)所示。这些条纹从阴极附近产生，然后穿过整个薄膜，最后到达阳极。通过电子能量损失谱和电子衍射数据分析，可以证明带有“水纹”状的条纹的样品其实是Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。即在电场作用下，氧化铈中的氧离子由于扩散势垒降低而向阳极迁移，在阳极表面变成氧气逃脱从而产生氧空位，使得CeO<sub>2</sub>中有四分之一的氧离子缺失，氧空位带正电，在电场作用下聚集到阴极，形成“水纹状”的Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。从CeO<sub>2</sub>和Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>两者的能带结构也可以发现CeO<sub>2</sub>中的4f轨道是空的，转变成Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后，4f轨道填充了部分电子，使得禁带宽度从6 eV<sup>[44]</sup>降低到2.4 eV<sup>[45]</sup>，如图6(c, d)所示，从而提高铈氧化物的导电性能。

原位TEM观察结果表明，在电场的驱动下，大量的氧原子可以被释放和储存在氧化铈中<sup>[46, 47]</sup>。这些结果对CeO<sub>2</sub>基催化剂的应用有重要的启示，即电场可以降低催化剂的工作温度，从而克服内燃机冷启动的问题。除了催化作用外，氧化铈的电驱动氧化还原反应为此类离子导体在中低温固

态燃料电池中的应用开辟了一条新的途径。

## 4 电子束辐照驱动的固态离子的扩散

研究扩散机制是材料科学中的一个经典问题。但是直接观察扩散过程是比较困难的，多数实验探索仅限于对浓度的宏观测量。最近，借助于球差矫正透射电镜，我们可以直接观察体相中的离子扩散<sup>[48]</sup>。其机理是，透射电镜中的高能电子可与样品中的原子发生碰撞，转移给原子的能量可以驱动其从一个平衡位置迁移到另一个平衡位置，进而引发相变，甚至结构分解<sup>[49]</sup>。从这个意义上说，电子束辐照与光学辐照、加热、电场之间具有较大的相似性，在这些过程中离子都是从外场获得能量或者离子的势垒变低，从而克服迁移势垒而触发相变。本章节将简单介绍在电子束辐照下钙钛矿太阳能电池材料和锂离子电池材料中的离子扩散和相变过程。

### 4.1 电子束辐照下CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>中的离子迁移

近年来，由于合成价格低廉、光电转化效率高，基于有机无机杂化钙钛矿材料(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, MAPbI<sub>3</sub>)的太阳能电池得到了飞速发展<sup>[50-52]</sup>。其光电转化效率在近十年内已从最初的3.8%迅速增长至目前的23.7%。据报道，钙钛矿在高温<sup>[53]</sup>、氧气<sup>[54]</sup>、潮湿<sup>[55]</sup>和光照条件<sup>[56]</sup>下会迅速降解，这严重阻碍了该技术的产业化。这些结构的不稳定性与材料内部的离子迁移情况息息相关。研究者发现，在加热条件下，有机无机杂化钙钛矿材料中的碘离子和铅离子会相继发生扩散，导致最终分解成碘化铅<sup>[53]</sup>。此外在电场和光照条件下的离子迁移也会引起*J-V*曲线的迟滞。一般认为，这些器件在实际工作过程中由外场驱动的离子迁移导致的结构退化是影响器件性能下降和寿命缩短的直接原因。因此，研究钙钛矿材料中离子迁移导致的结构不稳定性和相变过程具有重要意义。

由于钙钛矿材料对电子束十分敏感，其原子成像充满挑战<sup>[57]</sup>。因此，研究者们多采用电子束

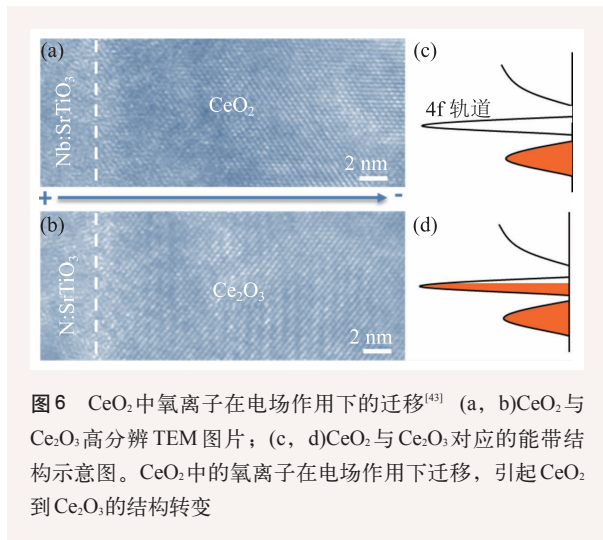


图6 CeO<sub>2</sub>中氧离子在电场作用下的迁移<sup>[43]</sup> (a, b)CeO<sub>2</sub>与Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>高分辨TEM图片；(c, d)CeO<sub>2</sub>与Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对应的能带结构示意图。CeO<sub>2</sub>中的氧离子在电场作用下迁移，引起CeO<sub>2</sub>到Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的结构转变

剂量相对较弱的电子衍射模式用于判定钙钛矿的结晶性以及相成分。图7所示为通过连续电子衍射图谱的变化研究了MAPbI<sub>3</sub>在电子束辐照下的分解路径<sup>[58]</sup>。当电子束剂量率控制在1 e<sup>-</sup> Å<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>时,首先可以采集到原始的钙钛矿的电子衍射图(图7(a)),当剂量逐渐增加到328 e<sup>-</sup> Å<sup>-2</sup>时,电子衍射图中含有大量超结构衍射点,对应着超结构相的生成(图7(b)),最终当剂量增加到2191 e<sup>-</sup> Å<sup>-2</sup>,结构完全分解成碘化铅(图7(c))。考虑到碘离子在MAPbI<sub>3</sub>中扩散势垒较低,容易发生迁移,根据电子衍射,可推断超结构相的产生很可能是由有序碘空位的形成引起的,如图7(d, e)所示。此外,形成具有超结构中间相MAPbI<sub>2.5</sub>可以使得碘离子之间的排斥作用和弹性应变能最小化,这与锂离子电池材料中的“阶(staging)”现象类似<sup>[22]</sup>。增大电子束辐照的剂量,超结构相MAPbI<sub>2.5</sub>会进一步分解为PbI<sub>2</sub>。这种直接观测有助于我们更好地理解钙钛矿材料在实际工作过程中由离子扩散导致的结构相变。

此外,可以发现MAPbI<sub>3</sub>和PbI<sub>2</sub>的衍射图谱较为接近,碘化铅的(0 1 4)衍射点和MAPbI<sub>3</sub>的(2 0 0)衍射点在倒空间中距离十分接近,所以当忽略了MAPbI<sub>3</sub>中消失的(1 1 0)和(110)衍射点时,就容易把碘化铅误标成MAPbI<sub>3</sub>。以往的许多研究就忽略了这些细微的变化,错误地将分解后的PbI<sub>2</sub>识别为MAPbI<sub>3</sub><sup>[59-62]</sup>。因此,在分析这些电子束敏感材料的电子显微学数据时必须特别注意。

此外,可以发现MAPbI<sub>3</sub>和PbI<sub>2</sub>的衍射图谱较为接近,碘化铅的(0 1 4)衍射点和MAPbI<sub>3</sub>的(2 0 0)衍射点在倒空间中距离十分接近,所以当忽略了MAPbI<sub>3</sub>中消失的(1 1 0)和(110)衍射点时,就容易把碘化铅误标成MAPbI<sub>3</sub>。以往的许多研究就忽略了这些细微的变化,错误地将分解后的PbI<sub>2</sub>识别为MAPbI<sub>3</sub><sup>[59-62]</sup>。因此,在分析这些电子束敏感材料的电子显微学数据时必须特别注意。

## 4.2 电子束辐照下锂离子电池材料中的离子迁移

对于可充放电的锂离子电池而言,当进行充放电的时候,希望电极材料在反复脱锂和嵌锂过程中,其结构框架保持不变。然而在实际的脱嵌过程中,电极材料中的某些金属离子会变得活泼

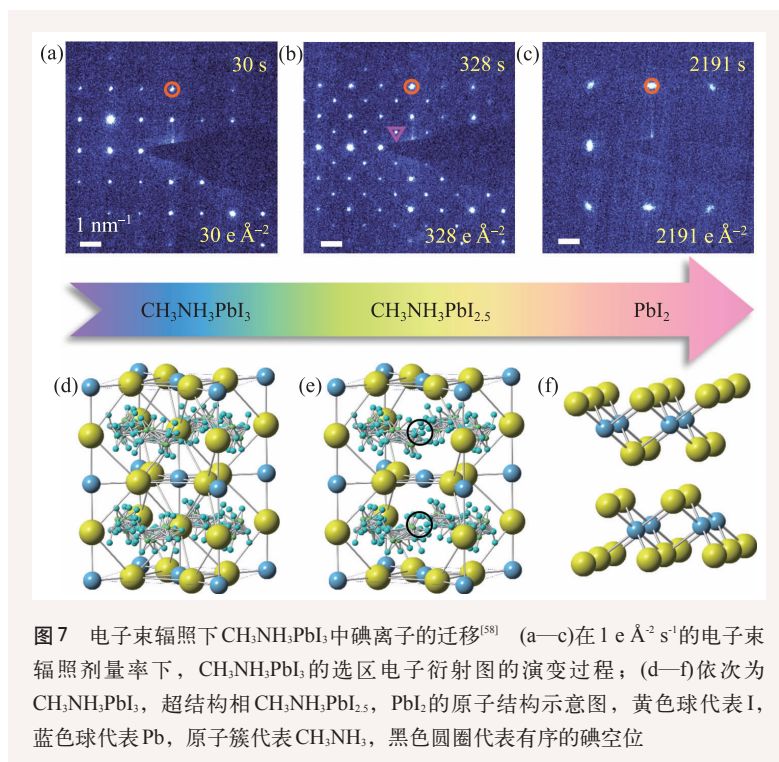


图7 电子束辐照下CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>中碘离子的迁移<sup>[58]</sup> (a—c)在1 e<sup>-</sup> Å<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>的电子束辐照剂量率下, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>的选区电子衍射图的演变过程; (d—f)依次为CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, 超结构相CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>2.5</sub>, PbI<sub>2</sub>的原子结构示意图, 黄色球代表I, 蓝色球代表Pb, 原子簇代表CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>, 黑色圆圈代表有序的碘空位

进而移动引起结构相变。这些结构的改变有可能阻塞锂离子扩散通道,造成电池容量衰减以及电压滞后<sup>[63]</sup>。由于这种过渡金属离子扩散也可以在电子束作用下激发,所以有研究者专注于电子束辐照下的相变研究。比如正极材料LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在电子束辐照下,会发生尖晶石至盐岩结构的相变<sup>[64]</sup>。利用球差矫正透射电镜高的空间分辨率这一优势,可以观察到尖晶石至盐岩结构的相变过程涉及锂离子、锰离子以及氧离子的迁移。具体为:处在四面体中心的锂离子会向相邻共面的八面体中心的空位处迁移,处在八面体中心的锰离子会先迁移到氧四面体中心位置作为中间过程,然后再迁移到相邻共棱的八面体中心。在这个过程中,氧离子则会向对称性更高的位置略微偏移,保持整个阴离子结构框架基本不变。

通过在原子尺度观测离子扩散的动态过程和化学环境的演变,有助于我们更好地理解锂离子电池材料的性能衰减问题,并可以指导我们通过元素掺杂以及表面修饰去稳定结构并优化性能。为研究扩散机制提供了一种新的方法,不仅限于表面现象,而且适用于体材料内部的扩散机制。

## 5 结语

固体中的离子迁移是决定材料结构、加工和性能的基本过程之一，在决定器件寿命方面也起着至关重要的作用。通过原位TEM技术可以实时地观察到锂离子电池、阻变存储器、催化剂、太阳能电池等器件中的材料内部发生的离子迁移行为以及相变过程，有助于我们探究微观上的离子扩散行为与宏观上的器件性能之间的相互联系，更好地理解器件的工作原理及其失效机制，从而为优化器件性能提供理论指导。考虑到实际的器件工作的环境往往同时存在多个外场，因此将来通过对原位电镜技术改进，实现在多场耦合条件下探测局域固态离子迁移，具有重大意义。此外，目前原位局域场探测技术的稳定性还有待提升，将来更高的稳定性可以实现外场条件下原子

分辨的表征，有助于解析更精细的结构相变。在电镜实验中，总是无法避免电子束辐照的影响，将来使用更好的相机或者探测器在低剂量下成像将有效减小电子束辐照的影响，具有更高时间分辨的相机或者探测器也能够使得我们得到原位动力学过程更多的细节。已经报道的大部分原位电镜实验结果都是关于相变结构的转变，实际上电镜也具有强大的电子结构表征功能，现在基于冷场单色仪球差校正电镜能够在原子尺度上实现亚10 meV的电子能量损失谱学功能<sup>[65]</sup>，可以在表征离子迁移的同时探测其对应的电子结构变化。

**致谢** 感谢南方科技大学俞大鹏老师和中国科学院物理研究所白雪冬老师的大力支持及有益讨论，以及丁正平博士和屈可博士给出的宝贵意见。

## 参考文献

- [1] Paul A, Laurila T, Vuorinen V *et al.* Thermodynamics, diffusion and the Kirkendall effect in solids. Cham: Springer International Publishing, 2014
- [2] Park M, Zhang X, Chung M *et al.* J. Power Sources., 2010, 195: 7904
- [3] Mehrer H. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. New York: Springer Science & Business Media, 2007
- [4] Kühne M, Börrnert F, Fecher S *et al.* Nature, 2018, 564: 234
- [5] Huang J Y, Zhong L, Wang C M *et al.* Science, 2010, 330: 1515
- [6] Wang F, Yu H, Chen M *et al.* Nat. Commun., 2012, 3: 1201
- [7] He K, Zhang S, Li J *et al.* Nat. Commun., 2016, 7: 11441
- [8] Li Y, Yan K, Lee H *et al.* Nat. Energy, 2016, 1: 15029
- [9] Yan K, Lu Z, Lee H *et al.* Nat. Energy, 2016, 1: 16010
- [10] Yuan Y, Nie A, Odegard G M *et al.* Nano Lett., 2015, 15: 2998
- [11] He K, Xin H L, Zhao K *et al.* Nano Lett., 2015, 15: 1437
- [12] Liu X H, Wang J W, Huang S *et al.* Nat. Nanotech., 2012, 7: 749
- [13] Zhu Y, Wang J W, Liu Y *et al.* Adv. Mater., 2013, 25: 5461
- [14] Chhowalla M, Shin H S, Eda G *et al.* Nat. Chem., 2013, 5: 263
- [15] Chen R, Luo R, Huang Y *et al.* Adv. Sci., 2016, 3: 1600051
- [16] Seo J W, Jang J T, Park S W *et al.* Adv. Mater., 2008, 20: 4269
- [17] Gao P, Wang L, Zhang Y *et al.* Nano Lett., 2016, 16: 5582
- [18] Safran S A, Hamann D R. Phys. Rev. Lett., 1979, 42: 1410
- [19] Dahn J R, Fong R, Spoon M J. Phys. Rev. B, 1990, 42: 6424
- [20] Safran S A, Hamann D R. Phys. Rev. B, 1980, 22: 606
- [21] Gu L, Zhu C, Li H *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2011, 133: 4661
- [22] Fernandez-Moran H, Ohstuki M, Hibino A *et al.* Science, 1971, 174: 498
- [23] Momma T, Shiraishi N, Yoshizawa A *et al.* J. Power Sources, 2001, 97-98: 198
- [24] Gao P, Zhang Y, Wang L *et al.* Nano Energy, 2017, 32: 302
- [25] Chen S, Wang L, Shao R *et al.* Nano Energy, 2018, 48: 560
- [26] Li Y, Wu D, Zhou Z *et al.* J. Phys. Chem. Lett., 2012, 3: 2221
- [27] Su J C, Pei Y, Yang Z H *et al.* RSC Adv., 2014, 4: 43183
- [28] Lu J M, Zheliuk O, Leermakers I *et al.* Science, 2015, 350: 1353
- [29] Yuan H, Bahramy M S, Morimoto K *et al.* Nat. Phys., 2013, 9: 563
- [30] Silbernagel B G, Thompson A H, Gamble F R. AIP Conf. Proc., 1975, 24: 380
- [31] Waszczak J V, Disalvo F J. Phys. Rev. B, 1981, 23: 457
- [32] van Bruggen C F, Haas C. Solid State Commun., 1976, 20: 251
- [33] Shao R, Chen S, Dou Z *et al.* Nano Lett., 2018, 18: 6094
- [34] Akinaga H, Shima H. P. IEEE, 2010, 98: 2237
- [35] Waser R, Aono M. Nat. Mater., 2007, 6: 833
- [36] Kwon D, Kim K M, Jang J H *et al.* Nat. Nanotech., 2010, 5: 148
- [37] Tian X, Yang S, Zeng M *et al.* Adv. Mater., 2014, 26: 3649



- [38] Yang Y, Gao P, Gaba S *et al.* Nat. Commun., 2012, 3: 732
- [39] Waser R, Dittmann R, Staikov G *et al.* Adv. Mater., 2009, 21: 2632
- [40] Lawrence N J, Brewer J R, Wang L *et al.* Nano Lett., 2011, 11: 2666
- [41] Shelef M, McCabe R W. Catal. Today, 2000, 62: 35
- [42] Bevan D J M, Kordis J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, 26: 1509
- [43] Gao P, Kang Z, Fu W *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2010, 132: 4197
- [44] Wuilloud E, Delley B, Schneider W *et al.* Phys. Rev. Lett., 1984, 53: 202
- [45] Prokofiev A V, Shelykh A I, Melekh B T. J. Alloy. Compd., 1996, 242: 41
- [46] Li X, Qi K, Sun M *et al.* Appl. Phys. Lett., 2015, 107: 211902
- [47] Li X, Qi K, Sun M *et al.* Chem. Cat. Chem., 2016, 8: 3326
- [48] Ishikawa R, Mishra R, Lupini A R *et al.* Phys. Rev. Lett., 2014, 113: 155501
- [49] Egerton R F, Li P, Malac M. Micron, 2004, 35: 399
- [50] Li X, Bi D, Yi C *et al.* Science, 2016, 353: 58
- [51] Chen W, Wu Y, Yue Y *et al.* Science, 2015, 350: 944
- [52] Burschka J, Pellet N, Moon S *et al.* Nature, 2013, 499: 316
- [53] Divitini G, Cacovich S, Matteocci F *et al.* Nat. Energy, 2016, 1: 15012
- [54] Aristidou N, Eames C, Sanchez-Molina I *et al.* Nat. Commun., 2017, 8: 15218
- [55] Yang J, Siempelkamp B D, Liu D *et al.* ACS Nano, 2015, 9: 1955
- [56] Bryant D, Aristidou N, Pont S *et al.* Energy Environ. Sci., 2016, 9: 1655
- [57] Zhang D, Zhu Y, Liu L *et al.* Science, 2018, 359: 675
- [58] Chen S, Zhang X, Zhao J *et al.* Nat. Commun., 2018, 9: 4807
- [59] Zhu H, Fu Y, Meng F *et al.* Nat. Mater., 2015, 14: 636
- [60] Son D, Lee J, Choi Y J *et al.* Nat. Energy, 2016, 1: 16081
- [61] Li D, Wang G, Cheng H *et al.* Nat. Commun., 2016, 7: 11330
- [62] Fan Z, Xiao H, Wang Y *et al.* Joule, 2017, 1: 548
- [63] Mohanty D, Li J, Abraham D P *et al.* Chem. Mater., 2014, 26: 6272
- [64] Gao P, Ishikawa R, Tochigi E *et al.* Chem. Mater., 2017, 29: 1006
- [65] Li Y, Wu M, Qi R *et al.* Chin. Phys. Lett., 2019, 36: 26801



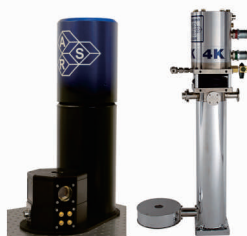
Advanced Research Systems 低温设备制造专家, 为您提供 1.5K-800K 全程低温解决方案

应用:

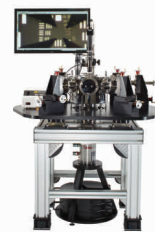
- 电输运测试
- 直流/射频测试
- 微波测试
- 太赫兹
- 显微光谱
- 光致发光
- 红外光谱
- 荧光光谱
- 吸收/透射/反射
- 量子光学
- 拉曼光谱
- 穆斯堡尔谱
- 扫描隧道显微镜
- 气体分析
- 超导磁体
- 超高真空
- X射线散射
- 中子散射
- 氦液化



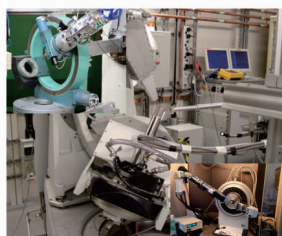
闭环低温恒温器



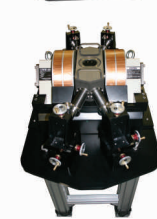
闭环超低振动低温恒温器  
样品优于振动3nm



液氦/液氮低温恒温器



专用于X-RAY实验的低温恒温器



液氦/液氮/闭环低温探针台  
可升级为UHV, ULV(超低振动)结构  
可加电磁铁/超导磁体/矢量超导磁体



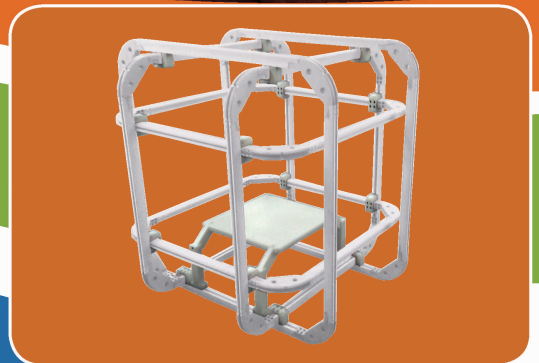
DOWELLLAB  
扫一扫关注官方微信  
了解更多产品信息

天津多莱博科技有限公司是ARS产品在中国的独家代理  
网址: [www.dowelllab.com](http://www.dowelllab.com) 邮箱: [sales@dowelllab.com](mailto:sales@dowelllab.com)  
销售及服务热线: 022-26802283

# 磁场仪器

## 赫姆霍兹线圈系统

- 500mm和1m直径线圈
- 直流补偿设备
- 500mm线圈直流时产生磁场500 $\mu$ T,在5kHz时可达100 $\mu$ T
- 可选不同轴数的功率放大器和控制器



## Mag-03三轴磁场探头

- 低噪声版： $<6\text{pTrms}/\sqrt{\text{Hz}}$  at 1Hz
- 标准噪声： $6$  到  $\leq 10\text{pTrms}/\sqrt{\text{Hz}}$  at 1Hz
- 基础噪声： $>10$  到  $20\text{pTrms}/\sqrt{\text{Hz}}$  at 1Hz，
- 带宽典型为3kHz，量程从 $\pm 70\mu\text{T}$  到  $\pm 1000\mu\text{T}$



## Mag628/Mag629和Mag669宇航认证的三轴磁力仪

- 量程： $\pm 75\mu\text{T}$
- 感应轴共点
- 工作电源：28V (Mag629)
- 连续工作温度范围： $-55^{\circ}\text{C}$ 到 $55^{\circ}\text{C}$
- 依据MIL-STD-810 (振动和冲击)和MIL-STD-202 (热冲击)设计，适于集成到机载平台
- 低噪声：在1Hz时， $<8\text{pTrms}/\sqrt{\text{Hz}}$  (Mag628/Mag629)或在1Hz时， $<4\text{pTrms}/\sqrt{\text{Hz}}$  (Mag669)



北京优赛科技有限公司  
地址：北京市石景山区八角东街65号融科创新中心A座1403室  
电话：010-68487691 传真：010-68700626  
E-mail:sales@eusci.com 网址：www.eusci.com



www.bartington.com  
**Bartington**<sup>®</sup>  
Instruments