

特约专栏

氧化物界面的原子/电子结构

祝国珍

(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘 要: 随着薄膜制备技术的发展和理想氧化物界面的实现, 氧化物界面表现出如超导性等诸多优异特性, 成为新一代电子器件的有力候选材料。相较金属和半导体界面而言, 氧化物界面的特性更具有局域性, 故阐明其界面处的原子/电子结构显得更为重要。界面并不能独立于体相而单独存在, 因此研究界面问题的关键是如何提取掩埋在体相中的微弱界面信息。透射电子显微镜作为一种表征局域结构的手段, 同时又具备多种技术可实现成像、衍射以及能谱分析, 故成为表征氧化物界面的有力工具。通过制备截面样品, 可得到氧化物界面在不同投影面的二维结构, 进而重构界面的三维原子结构。此外, 通过采集包含不同比重界面信号的一组实验数据, 可通过数学分析方法分离出界面信号。这种方法在研究界面和界面的电子结构等问题上具有一定优势。

关键词: 氧化物; 界面; 透射电子显微术; 原子结构; 电子结构

中图分类号: O562 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)05-0356-05

The Atomic/Electronic Structure of Oxide Interfaces

ZHU Guozhen

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: With the technical breakthroughs of creating oxides by novel thin film deposition techniques with well-defined interfaces, oxides have received increasing attention in the electronic and optoelectronic industry due to their unique combination of novel physical properties and the fact that oxides can form “heterostructures” for multiple devices. In order to understand the atomic/electronic structure in oxide interfaces, various characterization techniques have been involved. In the past, the characterization has been limited to broad beam techniques though X-ray absorption spectroscopy (XAS), nuclear magnetic resonance (NMR) to achieve the average physical and chemical information. With techniques such as scanning transmission electron microscopy (STEM) and electron energy-loss spectroscopy (EELS), high-resolution TEM opens the path to the study of chemical composition and bonding information coupled with the atomic level images, and thus provides an ideal tool to investigate individual interface. Interface can't be physically isolated from the bulk, it is difficult to correctly and effectively extract the weak signal from these interfaces presented in a solid bulk. Such extraction remains a very challenging issue even in TEM when thin foils, with thickness less than 100 nm, are used. The visibility of these interfaces can be enhanced by picking up corresponding signals since the elastically scattered electrons contributing to signals from these interfaces are distributed unevenly in space and differently compared to the ones contributed by the bulk. Studying cross-sectional samples provides two-dimensional projected information of the three-dimensional interfacial structures. Accordingly, the atomic structure can be constructed through combining information from different projections. Regarding the fact that EELS signals from the defects and the bulk are distributed similarly in space, a new experimental approach, based on a “thickness” series of EEL spectra containing different bulk contributions, was proposed to effectively extract weak EELS signals from these interfaces. The development of characterization techniques such as TEM has led to improved understanding of oxide interfaces and thus provides great opportunity to create artificial structure for their novel physical properties.

Key words: oxide; interface; transmission electron microscopy; atomistic structure; electronic structure

收稿日期: 2015-09-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51401124)

通讯作者: 祝国珍, 女, 1986 年生, 副研究员, 博士生导师,

Email: zhugz@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.05.04

1 前 言

材料的表面和界面, 定义了材料体系的周围环境和周围环境影响的边界^[1], 其重要性不言而喻。诺贝尔奖

得主 Herbert Kroemer 教授曾提出过“界面构成电子器件”的概念^[2]。诸如晶体管、激光等电子器件均是基于两相界面特性而设计制备的。随着纳米科技的发展以及电子器件尺寸的减小,电子器件将会很快达到现在半导体工业的物理极限,故实现进一步小型化所需的重要技术突破就是新材料的引进和推广。

自 1986 年在铜氧化物中发现了高温超导现象,氧化物有可能是实现电子器件进一步小型化的重要候选材料。早期基于氧化物的电子器件难以实现主要是受到了当时制造水平的限制,即制备具有原子尺度上平直界面的技术难度较大。随着薄膜制备技术的发展,有可能实现可控地制备氧化物界面,进而实现基于氧化物的电子器件,使得利用氧化物界面的超导性、巨磁性等优异特性成为现实,从而实现提高电子器件的性能并进一步缩小其体积^[3-5]。此外,由于多种氧化物都是基于氧离子组成的相似晶格甚至相同晶格,故氧化物电子器件可实现多种物性的耦合,如多铁性^[6],从而实现其界面甚至电子器件性能的多样性设计。

氧化物界面具有这些优异的物性均是基于其特殊的界面结构,因此阐述这些物性的结构起源具有重要科学意义和应用价值。对其结构的深入探索,同时也是实现新界面设计的必要条件。

2 氧化物界面的结构特征

氧化物中主要键和是离子键,具有键能高、无方向性、无饱和性等特点。两相界面处存在着不同于体相的微观结构,如电离度和电子轨道重构,这些结构变化影响甚至决定界面所表现出来的物性。

2.1 电离度

不同于金属和半导体,氧化物中的金属离子具有很强的电离特性。界面处的离子,由于其周围晶格的畸变,常具有不同于体相的电离特征。氧化物界面处的电子轨道,相对于半导体界面,很少具有杂化 s-和 p-轨道。过渡族氧化物的特征能宽要窄得多,其载流子的有效质量也要大一个数量级以上。因此,较半导体界面,氧化物界面处的载流子更具有局域性。如图 1 所示,半导体体系 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -GaAs 界面耗尽层的宽度约为 $1\ \mu\text{m}$,而氧化物体系 LaAlO_3 - SrTiO_3 界面处载流子则集中在几个晶胞的范围内^[5]。

此外,氧化物界面处累计的内部电场可能引起费米能级的变化,进而导致相变或改变其电子特性。

而且界面附近的费米能级可能位于不同的原子轨道,因此,其界面特性可能出现在特定原子面处。除此之外,强关联电子效应也可以引入新界面特性。如在强关联非线性的体系中,电子强关联将决定其最终物性。需要指出的是,强关联效应同样具有很强的局域性。总之,氧化物界面的结构和物性的局域性,决定了需要采用具有高空间分辨率的表征手段,以获取局限在纳米尺度甚至单个原子面的材料信息^[7]。

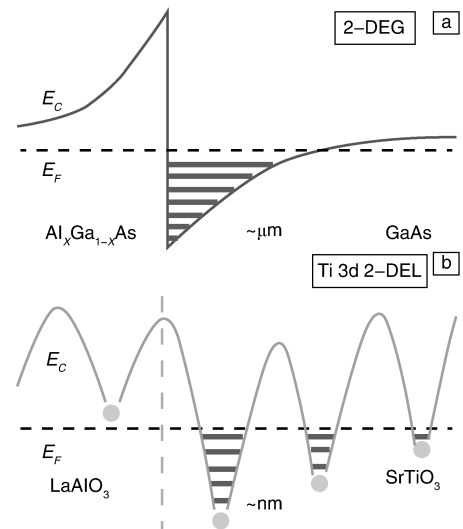


图 1 对比产生二维电子气的两相界面:(a)半导体界面,(b)氧化物界面,在半导体界面处,二维电子气产生于因电子轨道弯曲而形成的量子井中;在氧化物界面处,二维电子气主要由于界面处电离度的变化引起的。(此图基于文献[5]中图 4a~b 重新绘制)

Fig. 1 Band diagrams showing the formation of two-dimensional electron gas (2DEG) at interfaces: (a) AlGaAs-GaAs interface; (b) LaAlO_3 - SrTiO_3 interface (Modified graphs from ref. [5])

2.2 电子轨道重构

如图 2 所示,当单个离子处于体相中时,其电子轨道具有简并态。表面和界面处电子轨道的简并度常发生不同于体相的变化。而打破电子轨道的简并态也可以改变材料物性。例如,铁磁性的产生就是由于电子占据相邻离子的不同电子轨道,反铁磁性则是电子均匀占据所有离子的电子轨道^[8]。

氧化物界面的电子轨道重构是氧化物界面奇特物性的结构根源之一。通过设计重构的电子轨道可以显著改变材料物性。例如,金红石型和锐钛矿型 TiO_2 的物性不同的结构根源之一就是钛离子因其周围配位氧离子的微小位置差异而具有不同的 3d 轨道。

尽管界面电子结构重构对物性具有重要影响,但是,由于缺乏有力的实验仪器和方法,关于界面电子

结构方面的实验研究相当匮乏。

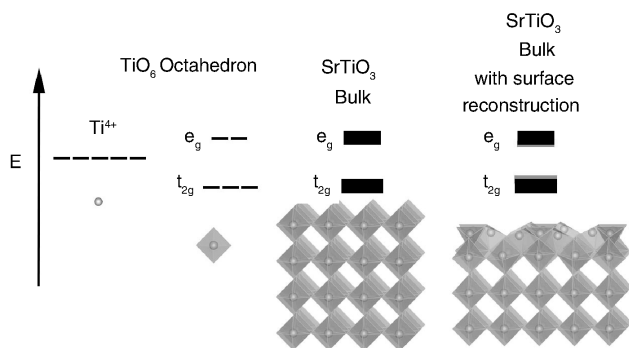


图 2 Ti 3d 轨道与 Ti^{4+} 离子的原子结构的对应关系。从左到右, 依次为单个钛金属离子、处于正八面体晶体场的单个钛金属离子、具有正八面体晶体场的体相以及具有重构表面的体相。可以清晰看出, 钛离子的 3d 简并轨道由于晶体场效应分裂为 e_g 和 t_{2g} 两组轨道

Fig. 2 Energetic positions of Ti 3d orbitals for the corresponding atomic structures; From left to right, the single Ti^{4+} ion, single Ti^{4+} ion locating at TiO_6 octahedron, SrTiO_3 bulk, and SrTiO_3 with surface reconstruction. e_g and t_{2g} orbitals change with different local crystal-fields

3 氧化物界面的原子结构

材料表面和界面的原子或分子结构的成像开始于 20 世纪下半叶^[9]。常规的表面表征技术如扫描隧道显微镜 (STM)、原子力显微镜 (AFM) 等可观察表面原子的位置, 如 X 射线光电子谱 (XPS)、俄歇电子能谱 (AES) 等可得到近表面原子层的平均成分, 如低能电子衍射技术 (LEED) 可获得周期性结构信息^[10]。氧化物的表面和界面是由多种元素组成的, 故需同时得到原子的位置和种类信息。但是, 直接和定量的表面化学成分分析还需要新的表征技术的引入。氧化物的体相常具有三维长程周期性, 采用常规 X 光衍射技术 (XRD) 即可得到其原子结构。然而, 氧化物的界面和表面可能不具备长程周期性, 特别是在垂直于表面和界面的方向不存在周期性结构, 常规的 X 光衍射技术很可能只得到宽泛而连续的强度曲线, 无法从中解出其原子结构^[11]。

尽管大部分如 XPS 和 AES 等表征技术本质上是相对宏观的, 但是, 有些表征方法, 如对密度分布函数法 (Atomic Pair Distribution Function, PDF)^[12] 或者扩展 X 射线精细吸收谱 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)^[13], 所包含的信息具有很强的局域性, 即通过这些技术可研究所在原子与其周围近邻原子之间相对关系。但是这些方法有一个重要的限

制性因素就是原子结构和所得实验谱线并不具有一一对应性, 需要结合其它方法得出最后的结论。

透射电子显微技术 (TEM) 本质上讲, 是一种局域性的表征手段, 又同时具备了原子结构分析、元素种类鉴别及电子结构探测的能力, 故在表征氧化物的表面和界面的原子/电子结构上具有很大的应用前景^[14-16]。如图 3 所示, 通过衍射得到表面^[17]和界面的周期性结构信息, 通过截面成像得到其垂直于表面和界面的结构信息, 结合二者, 可以给出相对全面的原子结构模型。此外, 利用 TEM 内置能谱技术, 可实现单原子的种类识别甚至电子结构的表征。

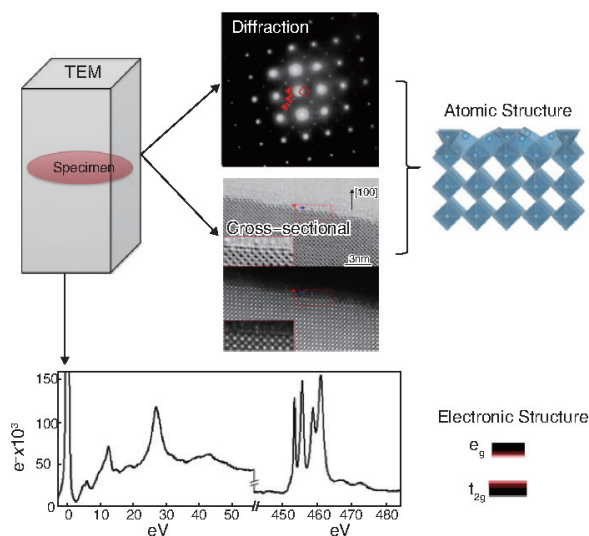


图 3 透射电子显微技术 (TEM) 可得到的材料信息

Fig. 3 Structural information obtained using TEM technique

3.1 衍射分析

由于界面或表面必须要依附于体相不可能单独存在, 因此来自表面和界面的信号总是要淹没在较强的体相信号中。氧化物表面常具有不同于体相的周期性, 可以通过分析其衍射花样中微弱的表面信号确定表面原子结构。氧化物界面的周期性通常和其中一相或两相的周期性保持一致, 因此几乎不可能分离衍射花样中的界面信号。

3.2 截面表征

垂直于表面和界面方向的结构信息可以通过截面样品利用 TEM 中的高分辨成像技术加以分析。透射电镜配备的 X 射线能谱仪 (Energy Dispersive Spectrometer, EDX) 以及电子能量损失谱仪 (Electron Energy-Loss Spectroscopy, EELS) 可进行原子尺度上的化学元素种类鉴别^[18]。如图 4 所示, 在透射电镜中采用扫描透射模式 (STEM), 同时应用成像和能谱这两

种技术,可以得到氧化物界面的原子结构,包括界面处原子的位置和种类^[19]。

由于 TEM 主要采集透过样品的电子束,因此所得 TEM 信号是三维样品的二维投影。为了得到界面的三维结构,可以通过拼合不同投影面的结构信息,特别是选取两个相互垂直的投影面,进行界面三维原子结构的重构^[20]。

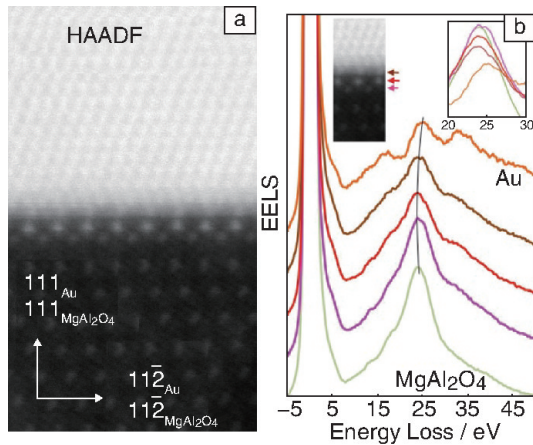


图 4 界面的截面分析技术: (a) 展示 Au-MgAl₂O₄ 界面的高分辨 STEM-HAADF 照片(高角度环形暗场像)^[19], (b) 为同一界面对应的电子结构

Fig. 4 Cross-sectional imaging of an interface: (a) STEM-HAADF image of Au-MgAl₂O₄ interface; (b) the spectra obtaining across the same interface

4 氧化物界面的电子结构

氧化物表面的电子结构分析可采用 AES 及 XPS 等表征技术,这是因为这些技术所采集的信号对样品

表面较为敏感。另一方面,氧化物界面不可能从体相中分析,而且常深埋在体相之中,所以,界面电子结构的研究主要集中于通过 TEM 对截面样品进行分析。受到早期电子枪性能的限制,EELS 的能量分辨率较低(>1 eV),远不能满足要求^[21]。相应的技术如软 X 光吸收谱(Soft X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)及软 X 光线偏振二色性(Soft X-ray Linear Dichroism, XLD)被用来分析氧化物界面的电子结构。由于以上技术采集的信号是包含界面、表面和体相所有信号的集合,因此需要设计系列实验方案,如采取不同的表面覆盖层,以实现界面信息的提取。如在所研究界面上沉积不含有所研究元素的保护层,通过选择所研究元素的 X 射线损失能量范围,进而实现界面信号的采集和分析。此外,还可利用 X 射线的极化特性进行平行或者垂直于界面方向的电子结构信息采集。

随着电镜技术的发展,透射电镜中配备的 EELS 技术可同时实现<0.1 nm 的高空间分辨率及<0.1 eV 的高能量分辨率^[22],成为研究这一问题的有力工具。值得指出的是,EELS 作为一种类似的 XAS 的技术,当其收集角的角度比较低的时候(如<20 mrad),其谱峰曲线和 XAS 谱特征一致^[23]。

4.1 截面分析

正是由于 TEM 可同时实现高空间分辨率和高能量分辨率的表征,因此,截面分析技术的应用成功获得很多氧化物界面的电子结构。如图 4 所示,在 STEM 成像的同时,即可得到对应的 EELS 能谱,实现界面处电子结构的分析。

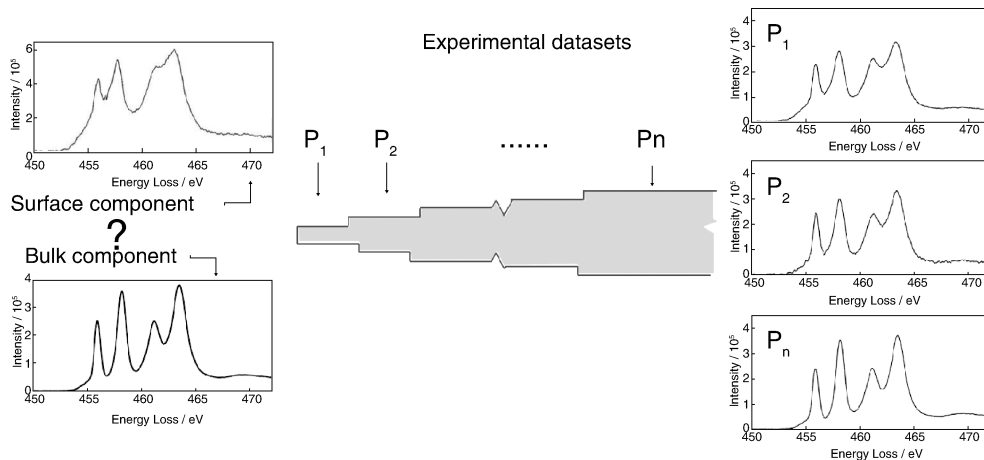


图 5 电子结构的平面分析方法:以 SrTiO₃ 的重构表面为例,通过采集不同厚度上 EELS,从而得到具有不同比重表面信号的一系列 EELS 谱,利用数学方法^[24]解出所需的表面信息

Fig. 5 Another approach for solving electronic structures: using SrTiO₃ as a model system, the EELS spectrum of the surface can be solved from a series of spectra with different signal contributions from the surface

4.2 平面分析

为了得到特定动量空间的电子结构,需要对界面进行平面分析,可通过图 5 所示实验构想实现:获得一组包含不同比重的界面信号的 EELS 谱,从中提取出微弱的表面或界面信息^[24]。利用这种方法,可得到 SrTiO₃ 中重构表面^[25] 和内界面^[26] 处的 EELS 谱。

5 结 语

总之,氧化物界面由于其优异物性成为当前的研究热点之一,然而其界面的原子/电子结构仍存在很多未解问题。利用透射电子显微技术,进行多样化实验方案设计,可以获得较为全面的界面结构信息。这些信息为改善目前界面体系,设计新的界面结构,实现新物性提供了理论依据。

参考文献 References

- [1] Allara D L. *Nature* [J], 2005(437): 638-639.
- [2] Kroemer H. *Reviews of Modern Physics* [J], 2001(73): 783-793.
- [3] Scott J F. *MRS Bulletin* [J], 2010(35): 227-230.
- [4] Heber J. *Nature* [J], 2009(459): 28-30.
- [5] Mannhart J, Schlom D G. *Science* [J], 2010(327): 1 607-1 611.
- [6] Ramesh R, Spaldin N A. *Nature Materials* [J], 2007(6): 21-29.
- [7] Okamoto S, Millis A J. *Nature* [J], 2004(428): 630-633.
- [8] Chakhalian J, Freeland J W, Haberman H U, et al. *Science* [J], 2007(318): 1 114-1 117.
- [9] Duke C B. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [J], 2003(100): 3 858-3 864.
- [10] Rivière J C, Myhra S. *Handbook of Surface and Interface Analysis: Methods for Problem-Solving* [M]. CRC Press, 2009.
- [11] Billinge S J L, Levin I. *Science* [J], 2007(316): 561-565.
- [12] Billinge S J L. *Journal of Solid State Chemistry* [J], 2008(181): 1 695-1 700.
- [13] Groot F, Kotani A. *Core Level Spectroscopy of Solid* [M]. CRC Press, 2008.
- [14] Muller D A. *Nature Materials* [J], 2009(8): 263-270.
- [15] Urban K W. *Science* [J], 2008(321): 506-510.
- [16] Zhu Jing(朱 静), Ye Hengqiang(叶恒强). *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报) [J], 2010(46): 1 428-1 442.
- [17] Marks L D. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [J], 2000(158): 85-89.
- [18] Varela M, Findlay S D, Lupini A R, et al. *Physical Review Letters* [J], 2004(92): 095502.
- [19] Zhu G Z, Majdi T, Matthieu B, et al. *Applied Physical Letters*, [J], 2014(105): 231607.
- [20] Shibata N, Findlay S D, Azuma S, et al. *Nature Materials* [J], 2009(8): 654-658.
- [21] Egerton R F. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* [M]. Springer, 2011.
- [22] Krivanek O L, Lovejoy T C, Dellby N, et al. *Nature* [J], 2014(514): 209-212.
- [23] Muller J E, Wilkin J W. *Physics Reviews B* [J], 1984(29): 4 331-4 348.
- [24] Zhu G Z, Botton G A. *Microscopy and Microanalysis* [J], 2013(20): 649-657.
- [25] Zhu G Z, Radtke G, Botton G A. *Nature* [J], 2012(490): 384-387.
- [26] Zhu G Z, Lazar S, Knights A P, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics* [J], 2013(15): 11 420-11 426.

(编辑 惠琼)