

像差校正高分辨透射电子显微术及其在表征功能氧化物材料结构及界面中的应用

米少波¹, 贾春林^{1,2,3}

(1. 西安交通大学材料科学与工程学院 金属材料强度国家重点实验, 陕西 西安 710049)

(2. 西安交通大学微电子学院, 陕西 西安 710049)

(3. 德国于利希研究中心 ER-C 电镜中心, 德国 于利希 52425)



贾春林

摘要: 简要介绍基于像差校正高分辨透射电子显微镜的负球差成像技术及其在研究功能氧化物材料原子构型中的应用。在亚埃尺度的空间分辨率下, 负球差成像技术不但可以获得高衬度的原子尺度结构像, 而且可以在皮米精度测量材料中的原子的相对位移, 从而精确表征材料结构、晶格缺陷的细微变化及其对材料性能的影响。负球差成像技术为定量解析材料中包含轻原子(例如, 氧)在内的精细结构问题提供了有力的手段。重点介绍了负球差成像技术在表征铁电材料电偶极矩、畴结构及畴壁, 氧化物异质界面和三维 MgO 晶体表面精细结构中的应用。

关键词: 界面; 显微结构; 氧化物; 像差校正高分辨透射电子显微术; 负球差成像术

中图分类号: TN16 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)07-0566-09

Aberration-Corrected High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Its Applications in Functional Oxides

MI Shaobo¹, JIA Chunlin^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. School of Microelectronics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(3. Ernst Ruska Center for Microscopy and Spectroscopy with Electrons, Forschungszentrum Jülich, Jülich 52425, Germany)

Abstract: In the present review paper we introduce an imaging technique based on aberration-corrected TEM, the negative C_s imaging (NCSI) technique, which results in a high-contrast of image in comparison with conventional positive C_s imaging (PCSI) technique. The novel NCSI technique has been applied for not only acquiring high-contrast atomic-resolution structure images of materials, but also determining the relative shifts of atomic columns with a precision of a few picometres. In addition, the NCSI technique provides experimental basis for quantitative analysis of the fine changes of atoms including light elements (*e.g.* oxygen) in oxide materials, *e.g.* the electric dipoles, domains and domain walls in oxide ferroelectrics, interfaces in heterostructural multilayer films as well as the 3D shape of a nanoscale MgO crystal.

Key words: interface; microstructure; oxides; aberration-corrected high-resolution transmission electron microscopy; negative C_s imaging technique

1 前言

功能氧化物材料具有许多独特的物理性质, 包括高温超导、巨磁阻效应, 高介电/铁电/压电性能、多铁性, 电阻开关, 磁热效应, 离子传导和催化性能。材料表面以及材料内部的各种界面与材料的各种性质密切相关。另外, 为满足电子器件不断小型化方面的要求, 人们利用先进的原子级外延生长技术(例如, 激光分子束

收稿日期: 2017-03-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51471169, 51390472); 科技部 973 计划项目(2015CB654903)

第一作者: 米少波, 男, 1973 年生, 教授, 博士生导师

通讯作者: 贾春林, 男, 1955 年生, 教授, 博士生导师, Email: c. jia@xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.07.10

外延生长)将这些功能氧化物材料薄膜化。通过人为设计功能氧化物的异质界面,开发出与界面性质密切相关的新体系。功能氧化物材料界面精细结构的调控和表征是新型功能材料研究的关键。

众所周知,界面和表面是材料中普遍存在的结构单元。在大多数情况下,材料界面和表面的原子结构和化学成分明显不同于完整晶体,从而对材料的物理性能、化学性能及力学性能等方面有非常重要的影响。表征界面和表面结构及化学组成是探索材料性能根源的基础,并一直活跃在材料科学研究领域的前沿。在材料的结构表征方面,透射电子显微镜(TEM)表现出强大的分析功能。特别是,近年来引入像差校正器的高分辨透射电子显微镜技术(HRTEM)在材料表征方面取得了巨大的进步^[1]。相对于其它结构表征技术,如X射线和中子散射,像差校正电子显微镜不仅具有亚埃尺度的空间分辨率,而且可以对材料中的原子位置进行皮米精度的测量。特别是,基于像差校正的高分辨透射电子显微镜技术的负球差高分辨成像技术(NCSI)在功能氧化物界面和表面的精细结构表征方面体现出独特的优势,可以实现氧化物材料中包含轻元素(例如,氧)在内的全元素观测和成分分析^[2,3]。本文首先介绍像差校正高分辨透射电子显微镜技术中的NCSI成像模式,再列举其在功能氧化物材料研究中的几个应用实例^[4-8]。

2 负球差高分辨成像技术

高分辨透射电子显微镜成像包含两个基本的物理过程:样品与入射电子束的相互作用和电磁透镜的电子光学成像过程。当入射电子束(平面波, ψ_0)透射晶体样品时,其相位和振幅都会被调制。如果样品非常薄,满足弱相位体近似(WPO),可认为晶体势($U(r)$)对入射电子波的相位调制很小,而对电子波振幅的调制忽略不计。在满足弱相位体近似的情况下,电子波函数 $\psi_{EP}(r)$,透过薄晶体样品在出射波平面可表示为式(1)^[9]:

$$\psi_{EP}(r) \approx \psi_0 [1 + i\pi\lambda U(r)t] \quad (1)$$

式中, t 为薄晶体样品的厚度, λ 为入射电子束的波长。

出射电子波经过物镜系统时,物镜球差(C_s)和离焦量(Z)构成的物镜像差函数($\chi(g)$) (其中, $\chi(g) = \frac{1}{2}Z\lambda g^2 + \frac{1}{4}C_s\lambda^3 g^4$) 可对其相位进行额外的调制($-2\pi\chi$)。在经典的成像模式(PCSI)中,最佳成像条件(形成相位衬度和点分辨的最佳结合)可通过正球差配合物镜欠焦(Underfocus)来实现^[10]。在PCSI成像模式

下,物镜对衍射波施加近 $\pi/2$ 的相位调制,因此,像平面的波函数可表示为式(2):

$$\psi_{IM}(r) \approx \psi_0 [1 - \pi\lambda U(r)t] \quad (2)$$

对应的图像强度见式(3):

$$I = |\psi_{IM}(r)|^2 \approx \psi_0^2 - 2\pi\psi_0\lambda U(r)t + (\pi\lambda U(r)t)^2 \quad (3)$$

由于像差校正电镜配备的像差矫正器可以调节物镜的球差系数,因此可以实现新型的成像模式(NCSI),即通过负球差配合物镜过焦(Overfocus)实现物镜对电子衍射波近 $-\pi/2$ 的相位调制^[3]。在NCSI成像模式下,像平面的波函数可表示为式(4):

$$\psi_{IM}(r) \approx \psi_0 [1 + \pi\lambda U(r)t] \quad (4)$$

对应的图像强度见式(5):

$$I = |\psi_{IM}(r)|^2 \approx \psi_0^2 + 2\pi\psi_0\lambda U(r)t + (\pi\lambda U(r)t)^2 \quad (5)$$

如果只考虑线性衬度,在经典的PCSI成像模式下,由于 $-\pi\lambda U(r)t < 0$,样品原子势图像强度(I)低于背底强度($I_0 = \psi_0^2$),高分辨像为暗原子像。在新型的NCSI成像模式下, $+\pi\lambda U(r)t > 0$,样品原子势图像强度(I)高于背底强度($I_0 = \psi_0^2$),高分辨像为亮原子像。如果考虑非线性项($(\pi\lambda U(r)t)^2 > 0$)对衬度的影响,在正球差条件下,其削弱了线性项($-\pi\lambda U(r)t < 0$)产生的衬度。然而,在负球差条件下,非线性项增强了线性项($+\pi\lambda U(r)t > 0$)产生的衬度。从而,可以定性的理解负球差像具有高衬度的机制^[3]。

在实际研究中,所用的样品厚度大多不满足弱相位体近似条件,因此要充分理解像衬度,既要考虑电子波函数相位的贡献也要考虑振幅的贡献。由于解析式的复杂性,通常用数值解(模拟像)进行比较^[11]。以 SrTiO_3 (空间群: $Pm\bar{3}m$, 图1a)为例,图1b和1c分别是在NCSI和PCSI成像模式下厚度为3.3 nm的 SrTiO_3 在其 $[110]$ 晶体方向的计算模拟图像。在NCSI成像模式下,模拟图像中原子柱呈在暗背景下亮的衬度;而在PCSI成像模式下,原子柱呈在亮背景下黑的衬度。对于定量比较NCSI和PCSI成像模式下的像衬度,需要将图像归一化到一个平均强度($I_{\text{mean}} = 1$),此时强度分布的标准方差反映了图像的衬度。图1d和1e显示了图1b和1c中SrO, Ti和O三种原子阵列的强度分布图。其中,蓝线表示在NCSI成像模式下的原子阵列的强度分布,红线表示在PCSI成像模式下的原子阵列的强度分布,黑线表示平均强度。对比发现, SrO, Ti和O原子柱在NCSI成像模式下表现出更高的强度。NCSI像的衬度为PCSI像的2倍。进一步的图像模拟计算表明在3.3 ~ 6.6 nm厚度范围内的 $[110]$ SrTiO_3 样品最适合高分辨电子显微研究^[12]。

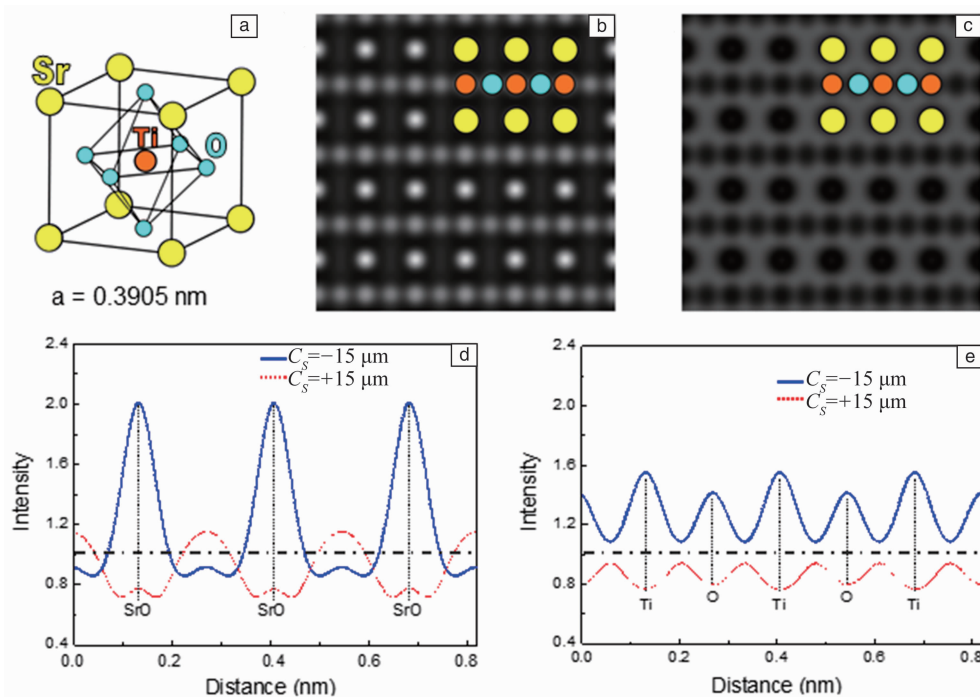


图1 SrTiO₃单胞的原子构型(a)。SrTiO₃单胞在[110]方向的模拟计算像:(b)在NCSI条件下, $C_s = -15 \mu\text{m}$,焦距 $Z = +6 \text{ nm}$, (c)在PCSI条件下, $C_s = +15 \mu\text{m}$,焦距 $Z = -6 \text{ nm}$,样品厚度均为 3.3 nm 。(d)和(e)分别为SrO,以及Ti和O原子柱在不同成像条件下的强度分布。其中,蓝线和红线分别为NCSI和PCSI条件下的测量值,水平虚线表示图像强度归一化的单位值^[3]

Fig. 1 Unit cell of SrTiO₃ (a). Simulated images of SrTiO₃ viewed along the [110] direction (b) under the NCSI condition with $C_s = -15 \mu\text{m}$, defocus $Z = +6 \text{ nm}$, and (c) the PCSI condition with $C_s = +15 \mu\text{m}$, defocus $Z = -6 \text{ nm}$ for a sample thickness of 3.3 nm . (d) and (e) profiles of image intensity for atomic columns of SrO, Ti and O columns from the NCSI image shown in (b) (blue lines) and from PCSI image shown in (c) (red lines). Image intensity is normalized to unit mean value^[3]

相对于经典的PCSI成像模式,新型的NCSI成像模式下的图像具有相同的空间分辨本领。特别重要的是,NCSI成像模式下的图像强度高于经典的PCSI成像模式的图像强度。这种NCSI成像模式的优势体现在观测氧化物材料中的轻元素(例如,SrTiO₃材料中的O原子)以及在材料定量显微结构分析方面精确地表征原子位置。值得注意的是,在实际电镜实验中电镜样品的非完美取向以及物镜残留像差(包括高阶像差)都会影响像衬度及原子像的相对位置,因此精确表征材料的原子结构,需要完整的像模拟计算与实验像的定量对比^[11]。

3 负球差高分辨成像技术在功能氧化物材料界面研究中的应用

3.1 铁电PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃薄膜材料中畴壁结构

对于具有钙钛矿结构的铁电氧化物,结构中所有电偶极子都具有相同排列的区域被称为铁电畴。相应地,不同极化取向的铁电畴之间形成畴壁。理论和实验研究发现,畴壁区具有不同于畴内结构的特点。极其重要的是畴壁可以具有新奇的特性,如导电性和光伏特性等^[13,14],并且在能量储存和转换方面具有潜在的应用前景。研究

发现畴壁的精细原子构型与畴壁特性密切相关,因此,探明畴壁精细原子构型是揭示畴壁特性的先决条件。

PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃在高温时($> \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$)为顺电相,其晶体结构为立方结构(空间群为 $Pm\bar{3}m$),如图2a所示。晶胞中的原子排列呈现中心对称性,即晶胞中的阴离子和阳离子的电荷中心重合。在低温下($< \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$),立方结构转变为四方结构(空间群为 $P4mm$,图2b),同时原子发生位移,使得中心对称性丢失。相应地,四方结构晶胞内正负离子形成的电荷中心不重合,形成了电偶极子,导致自发极化,极化方向从负电荷中心指向正电荷中心。

在高温立方结构中,有六个等效的 $\langle 100 \rangle$ 方向可作为低温铁电相自发极化的方向,这意味着在相变中可以产生六种方向的自发极化畴。因此,在一般情况下,块体PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃材料具有多畴结构。如图2c所示,畴结构之间的极化矢量可以为 90° (90° 畴),也可以为 180° (180° 畴)。其中, 180° 畴之间的畴壁存在两种形式:纵向畴壁(LDW)和横向畴壁(TDW)。在纵向畴壁处,相邻两畴的电偶极子具有头(Head)对头或尾(Tail)对尾的取向关系。在横向畴壁处,相邻两畴的电偶极子相互平行方向相反。

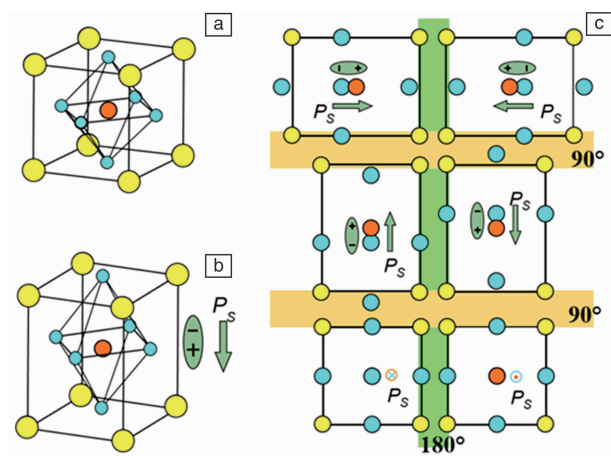


图2 高温顺电 PZT 立方结构 (a); 低温铁电 PZT 四方结构 (b); 90° 和 180° 畴的类型及相关畴壁 (c)

Fig. 2 Cubic structure of paraelectric PZT at high temperature (a); Tetragonal structure of ferroelectric PZT (b); 90° and 180° domains and relative domain walls (c)

图3 是脉冲激光沉积方法制备的生长在 SrTiO_3 (001) 衬底上的 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结构的 NCSI 原子分辨率图像^[4]。此图像是沿 SrTiO_3 $[\bar{1}10]$ 晶体方向观察记录的。插图显示了两个区域 (I 和 II) 的放大 NCSI 图像。从插图中标注的原子列 (黄色圈: PbO; 橙色圈: Zr/Ti; 蓝色圈: O) 可以清晰看出, 在区域 I 的 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 中, O 原子列相对于 Zr/Ti 原子列都向上位移; 在区域 II 的 PZT 中, O 原子列相对于 Zr/Ti 原子列都向下位移。 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 单胞中原子的相对位移致使阴离子的负电荷中心与阳离子的正电荷中心的分离, 导致自发极化 (P_s)。因此, 图3 包含两个 180° 畴。180° 畴壁的位置可以通过测量原子的位移进行确定。图3 中的虚线表示了 180° 畴壁的位置。

图4a 是图3 中的 LDW 畴壁区域的放大像。水平箭头表示畴壁的中心平面所在的位置。本课题组通过二维高斯函数拟合初步确定图像中所有原子柱的位置, 在此基础上构建 LDW 畴壁的几何模型, 在考虑电镜像差和样品倾转的情况下对 LDW 畴壁的几何模型进行数值模拟。通过将数值模拟像与实验像对比, 找出偏差, 并以此偏差为依据调整参数再次模拟, 通过多次迭代循环模拟计算、对比, 最终获得模拟像与实验像最佳吻合, 由此确定最优化的 LDW 畴壁的结构模型。图4b 是图4a 所示 LDW 畴壁区域中 Zr/Ti 原子柱和 O 原子柱相对于 PbO 原子柱在 c 轴方向的相对位移, 分别以 $\delta_{\text{Zr/Ti}}$ 和 δ_0 表示。其中, 橙色圆圈和蓝色方块分别表示 Zr/Ti 原子柱和 O 原子柱在 c 轴方向 (此方向垂直于 LDW 畴壁) 的相对位移量。蓝色虚线标注了 LDW 畴壁中心平面位置。依据测量得到的 $\delta_{\text{Zr/Ti}}$ 、 δ_0 、晶格参数 c 和 PbTiO_3 中离子

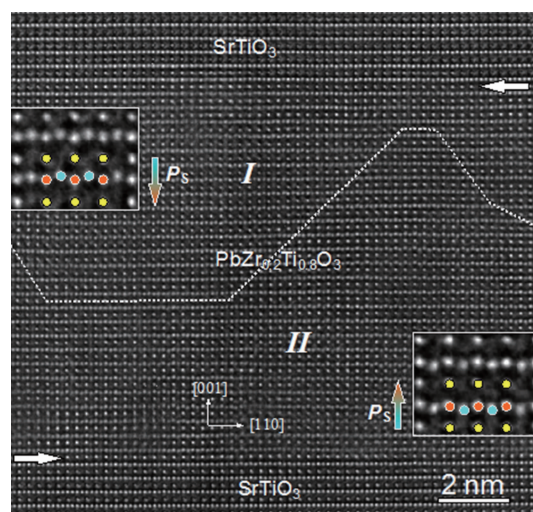


图3 $\text{SrTiO}_3/\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结构的原子分辨率的 NCSI 图像, 观察方向为 SrTiO_3 $[\bar{1}10]$ 。水平箭头标注了 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 和 SrTiO_3 的界面。虚线指示 180° 畴壁的位置。垂直箭头表示自发极化 (P_s) 的方向。插图为所在区域的放大图像, 显示了由于离子的相对位移而形成的电偶极子 (黄色圈: PbO, 橙色圈: Zr/Ti, 蓝色圈: O)^[4]

Fig. 3 Atomic-resolution NCSI image of a $\text{SrTiO}_3/\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ thin-film heterostructure, recorded along the $[\bar{1}10]$ direction^[4]. The horizontal arrows denote the horizontal interfaces between the $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ and the top and the bottom SrTiO_3 film layers. The dotted line traces the 180° domain wall. The arrows show the directions of the polarization (P_s). Insets display magnifications of the dipoles formed by the displacements of ions in the unit cells (yellow: PbO, orange: Zr/Ti, blue: O)^[4]

的有效电荷值, 可以计算 LDW 畴壁区域的铁电自发极化强度 (P_s), 如图4c 所示。在图4a 中, 畴 I 区域的 $|P_s|$ 的最大值约为 $75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 畴 II 区域的 $|P_s|$ 的最大值约为 $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。畴 I 和畴 II 区域的自发极化矢量方向相反。在 LDW 畴壁的中心平面处, $P_s \approx 0$ 。

图5a 是生长在 SrTiO_3 (001) 衬底上的 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 异质结构界面附近的 NCSI 原子分辨率图像, 其观察记录方向为 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ $[110]$ 。在 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 薄膜和 SrTiO_3 衬底之间, 生长 1.5 单胞厚度的 SrRuO_3 中间层。在图5a 的像中水平虚线标注了 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 薄膜和 SrRuO_3 的界面。图5a 中右下角的插图为该异质结构的数值模拟像。在该样品的厚度下 (约为 11 nm), 由于动力学电子散射使得 Zr/Ti 和 O 原子柱产生敏锐的明亮衬度, 而 PbO 原子柱衬度相对较弱。依据 Zr/Ti 原子柱和 O 原子柱在 PZT 中的相对位移 (橙色圈: Zr/Ti 原子柱, 黄色圈: PbO 原子柱, 蓝色圈: O 原子柱), $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 薄膜可以分成三个区域, 如虚线所示。

在图5a 中, Zr/Ti 原子柱相对于相邻的 O 原子柱的

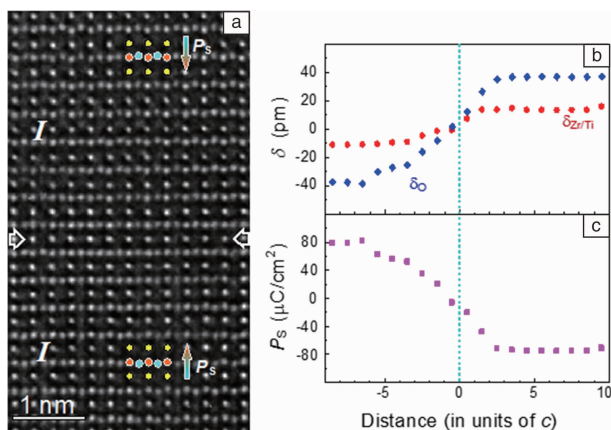


图 4 LDW 畴界区域的 NCSI 图像, 箭头表示畴壁的中心平面, 插入的原子结构模型显示离子的相对位移(黄色圈: PbO, 橙色圈: Zr/Ti, 蓝色圈: O)(a)。LDW 区域的 Zr/Ti 原子位移($\delta_{Zr/Ti}$)和氧原子位移(δ_O)随畴壁距离的变化, 正值表示向上移位, 负值表示向下移位(b)。自发极化强度(P_s)随畴壁距离的变化, 正值表示是极化向上, 负值表示是极化下(c)^[4]

Fig. 4 Atomic-resolution NCSI Image of an LDW segment. Arrows denote the geometric central plane of the wall, which is referred to as the origin for quantitative analysis of the dipole distortion across the wall area (yellow: PbO, orange: Zr/Ti, blue: O) (a). The displacements of the Zr/Ti atoms ($\delta_{Zr/Ti}$) and the O atoms (δ_O) across the LDW. Positive values denote upward shifts and negative values downward shifts (b). The spontaneous polarization (P_s). The positive values represent upward polarization and the negative values downward polarization (c) ^[4]

位置在垂直方向的位移清晰可见。由此可以确定图中不同部分的自发极化方向: 左边部分的 P_s 向上, 而右边部分 P_s 向下。在这两个区域之间形成一个 180° 畴壁。畴壁的位置是通过测量相邻畴中 Zr/Ti 和 O 原子柱的相对位移确定的。特别注意的是, 在畴壁的底部区域, 可以观察到 Zr/Ti 原子柱相对于相邻的 O 原子柱具有面内 (In-Plane) 方向的相对位移。

基于图 5a 原子分辨率图像, 该区域的原子相对位移量可以通过前面介绍的迭代计算对比过程进行精确确定。图 5b 是原子相对位移的矢量图, 箭头的中点位于 Zr/Ti 原子柱位置, 箭头的长度和方向指示 Zr/Ti 原子柱相对于两个相邻 O 原子柱的连线中间点位移的大小和方向。需要指出的是, 单胞的电偶极矩与原子相对位移量成比例关系, 因此, 位移矢量图也相当于电偶极矩矢量图。图 5b 展示了在右边区域的单胞电偶极子的取向向下, 通过单胞电偶极子的取向发生 90° 连续旋转, 连接了单胞电偶极子向上的左边区域, 从而形成了通量闭合 (Flux-Closure) 结构。该研究在原子尺度证实了由理论预言的通量闭合结构^[5]。

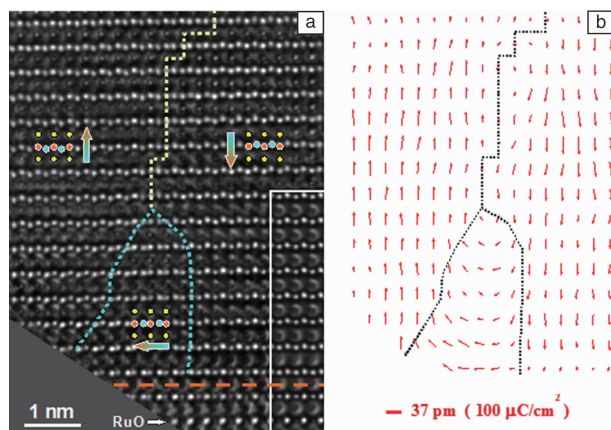


图 5 $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3/SrRuO_3$ 界面附近 180° 畴结构的原子分辨 NCSI 图像, 观察方向为 $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ [110]。水平虚线标注界面位置, 黄色虚线标注了 180° 畴壁, 极化方向由垂直箭头表示。在图像下半部的中心, 蓝色虚线包含着一个区域, 在该区域中, 极化方向与两个大域成 90° 的夹角。右下方的插图是与实验图像最优匹配的计算模拟图像 (a)。Zr/Ti 原子相对于其氧八面体中心的位移矢量图。箭头代表单胞电偶极子的电偶极矩, 揭示了电偶极子从“向下”(右)到“向上”(左)的连续转化形成的通量闭合结构(b)^[5]

Fig. 5 Atomic-resolution image of a 180° domain structure in a $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ film close to the interface to the substrate, recorded along the [110] direction. The interface is marked by a horizontal dashed line. The domain wall is indicated by a yellow dotted line and the polarization is denoted by arrows. In the centre of the lower half of the image a dotted blue line surrounds an area, where the polarization direction makes an angle of 90° with the two large domains. The inset on the right-hand side shows a calculated image demonstrating the excellent match to the experimental image (a). Map of the displacement vectors for the Zr/Ti atoms (arrows) from the centre of the projected oxygen octahedra. The arrows represent electric dipole moment of unit cell, and thus reveal the continuous rotation of the electric dipoles from “down” (right) to “up” (left) and the structure of electric flux closure (b)^[5]

3.2 异质结构中的界面

由于现代电子器件的微型化发展, 铁电薄膜的界面尺寸效应(The Size-Effect)受到理论和实验研究的极大关注。相比较而言, $Pb(ZrTi)O_3/SrRuO_3$ 体系的高分辨电子显微学实验工作开展得较为系统。其中, Chisholm 等人通过提出 $SrRuO_3$ 电极能够完全补偿 $Pb(ZrTi)O_3$ 铁电薄膜在异质界面处的极化电荷^[15]。另外, 针对 $Pb(ZrTi)O_3$ 铁电薄膜极化电荷的补偿机制, Chisholm 等人提出在 $Pb(ZrTi)O_3$ 中形成 180° 畴就可以完全补偿薄膜在异质界面处的极化电荷, 而无需引发界面退极化层 (Depolarization Layer)。基于像差校正高分辨电子显微镜的成像技术为全面地理解铁电薄膜和金属氧化物电极

之间的界面结构提供了更为有力的方法^[6]。

图6a是 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面区的原子分辨NSCI图像，其成像方向为 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ [110]，水平箭头标注了界面位置。在图6a界面处的放大图像中(图6b)，Zr/Ti原子柱相对于O原子柱位移显示 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 薄膜的自发极化矢量方向向下(橙色圈：Zr/Ti原子柱，黄色圈：PbO原子柱，蓝色圈：O原子柱)。图中原子像点的位置可以通过二维高斯函数拟合法确定。由此可以确定Zr/Ti原子柱与相邻O原子柱的相对位移($\delta_{\text{Zr/Ti}-\text{O}}$)。测量发现，有三个 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 单胞厚度的薄膜界面区，不仅其晶格参数 c (图7a)而且相对位移 $\delta_{\text{Zr/Ti}-\text{O}}$ (图7b)都小于薄膜内部区域的。根据晶胞参数、 $\delta_{\text{Zr/Ti}-\text{O}}$ 和离子有效电荷值，可以计算薄膜的自发极化强度(P_s)(图7c)。依据测量得到的 c 和 $\delta_{\text{Zr/Ti}-\text{O}}$ ，可以构建 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$ 异质界面结构模型。在考虑像差，样品厚度和晶体倾转的情况下，经过迭代数值模拟计算，可以确定与实验高分辨图像匹配最好的计算模拟图像(图6b的右边部分)。从而确定PZT薄膜在异质界面处有三个单胞厚度的退极化层。

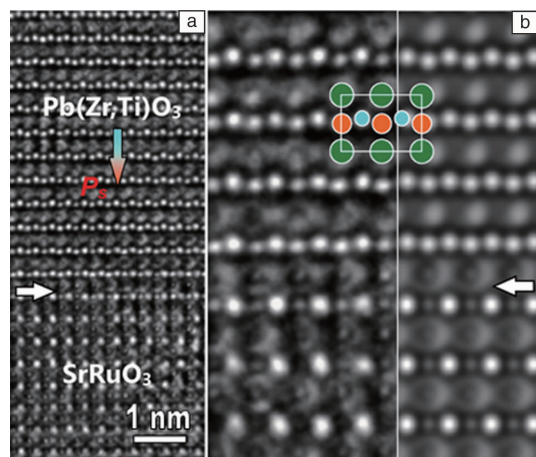


图6 沿 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ [110]方向记录的 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$ 异质结构的高分辨NSCI图像。垂直箭头指示自发极化方向(a)。图像(a)界面区域的放大像和相应的计算模拟图像(离焦值: +4 nm, 样品的厚度: 8.4 nm, 晶体倾斜: 1.5 mrad)(b)。图(b)中插入了 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 单胞的结构模型。水平白箭头标注了异质界面位置^[6]

Fig. 6 A NCSI image of a region at the $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$ interface recorded along the [110] direction. The spontaneous polarization direction is indicated by a vertical arrow (a). A magnified image of the interface and the corresponding calculated image on the right (assuming a defocus value of +4.0 nm, a sample thickness of 8.4 nm and crystal tilt of 1.5 mrad) (b). The structure model of $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ is superposed on (b). The interfaces are denoted by horizontal white arrows^[6]

除 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 薄膜中存在退极化层之外，研究发现在薄膜中存在如图3所示的 180° 畴结构。因此，薄膜的生长条件以及金属氧化物电极的厚度等条件都可能影响 SrRuO_3 电极对 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 铁电薄膜的极化电荷的屏蔽效应。很多情况下， $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 薄膜中形成的 180° 畴结构和退极化层对 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 极化电荷共同进行补偿。

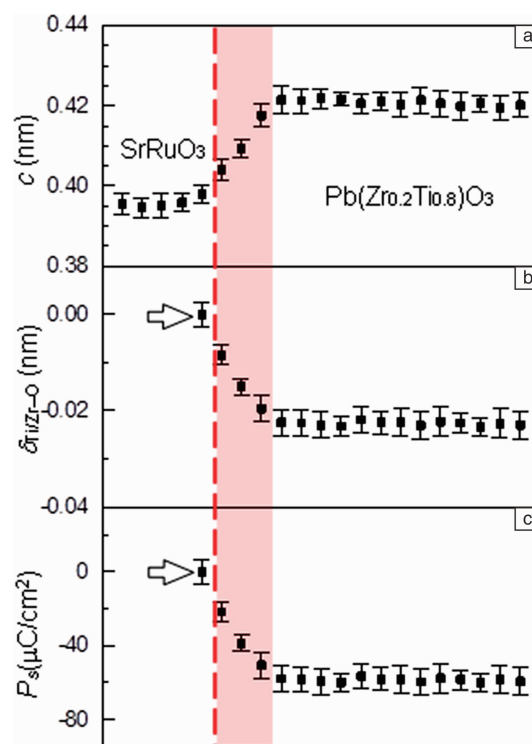


图7 晶格参数 c 在 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面区域的变化(a)。Ti/Zr原子相对于邻近O原子的位移值($\delta_{\text{Ti/Zr}-\text{O}}$)(b)以及极化强度值(P_s)(c)在异质界面区域的 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 薄膜中的变化。垂直虚线表示异质界面。红色阴影标明薄膜中 c 、 $\delta_{\text{Ti/Zr}-\text{O}}$ 和 P_s 值变化的区域^[6]

Fig. 7 The variation of out-of-plane lattice parameters (c) across the $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$ interface (a). The measured values ($\delta_{\text{Ti/Zr}-\text{O}}$) of the displacement of the O-atom relative to the neighboring Ti/Zr-atom in $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ (b). The calculated value of P_s for the $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ films (c). The region in orange shows the deviation of the values of c , $\delta_{\text{Ti/Zr}-\text{O}}$ and P_s of the first three unit cells from those of the other parts in the $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ film. The interface is indicated by a vertical red line^[6]

对于晶体结构类型完全不同的材料，其外延生长得到的异质界面更为复杂。薄膜与衬底的异质界面结构不仅影响薄膜的生长行为而且对界面的物理性质(例如，电学)起决定作用。其中， SrTiO_3/Si 体系是一个典型的例

子。随着电子器件微型化对材料的要求,在室温下具有高介电常数($k \approx 300$)的 SrTiO_3 被认为可以替代栅氧化物 (Gate Oxide) 介电材料 SiO_2 应用于微电子器件。同时,由于 SrTiO_3 单胞旋转 45° 和 Si 具有较小的晶格失配 ($\sim 1.7\%$),在 Si 衬底上生长高质量的 SrTiO_3 薄膜可以作为其它复杂功能氧化物 (例如, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) 进一步生长的过渡层。因此, SrTiO_3 薄膜在 Si 衬底上的生长以及 SrTiO_3/Si 异质界面的电学性能测量和精细结构表征是这个体系的研究重点。

通过反应分子束外延生长技术 SrTiO_3 薄膜可以成功地外延生长在 Si (001) 衬底上。图 8a 是 SrTiO_3/Si 异质界面的原子分辨率 NCI 图像^[7],其观察记录方向为 Si $\langle 110 \rangle$ 。图像中 Si 在 [001] 方向的哑铃状 (Dumbbell) 结构清晰可见。在 SrTiO_3/Si 异质界面处,没有非晶层和第二相存在。研究发现, SrTiO_3/Si 异质界面存在不同的界面结构。通常,不同的界面结构由界面位错分割开 (如图 8a 中的垂直箭头指示)。

界面原子结构可以通过不同晶体学取向的研究进行确定。以图 8a 中左边部分的界面结构为例,根据图 8a 左边部分的界面的放大图像 (图 8b) 可以确定属 Si 晶格中最上面的哑铃结构 (红色箭头所示)。黄色箭头所示的原子层与此哑铃中邻近 Si 原子层投影晶格间距为 0.138 nm。因此,黄色箭头所示的原子层为 Si 衬底的终止原子面。 SrTiO_3 起始层 (绿色箭头所示) 和 Si 的终止原子面的投影晶格间距约为 0.194 nm。图 8c 是此界面结构垂直于图 8b 的投影方向的 NCI 图像。 SrTiO_3 起始层 (绿色箭头所示) 直接位于 Si 哑铃 (红色箭头所示) 之上,而且 SrTiO_3 起始层与 Si 哑铃中最邻近的 Si 原子层之间的投影晶格间距约为 0.194 nm,这与图 8b 的结果相符。本课题组注意到, SrTiO_3 起始层中 O 原子的衬度可见 (图 8b 和 8c)。进一步研究此界面在 Si $\langle 100 \rangle$ 投影方向的原子结构 (图 8d) 显示 SrTiO_3 生长的起始层为 SrO (绿色箭头所示),其相邻原子层分别为 Si (黄色箭头所示) 和 TiO_2 。由此,可以确定 SrTiO_3 中的相应原子位置 (橙色圈: Ti 原子柱,黄色圈: Sr 原子柱,蓝色圈: O 原子柱)。

依据图 8b ~ 8d 中 SrTiO_3/Si 界面上的原子排列可以确定的界面结构 (图 9),即 SrTiO_3/Si 界面由 SrO 原子面连接 Si 原子面,其中 Sr 原子位于四个 Si 原子的面心的正上方, O 原子直接位于 Si 原子之上。值得注意的是此界面结构与密度泛函理论计算提出的一个低能量界面模型一致。此界面结构研究示例强调了 NCI 成像技术可以解决轻元素 (例如,氧) 在界面的空间分布问题。

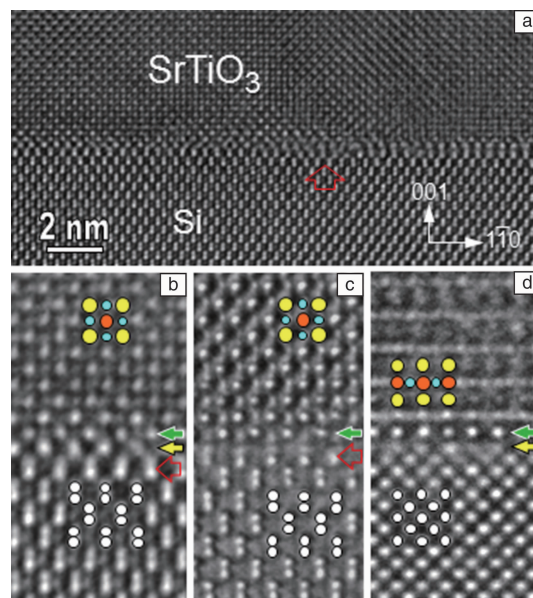


图 8 沿 Si $\langle 110 \rangle$ 方向记录的 SrTiO_3/Si 异质界面的高分辨 NCI 图像,垂直红箭头指示界面缺陷 (a)。(b) ~ (d) 分别为图 (a) 左侧异质界面的沿 [110], $[1\bar{1}0]$ 和 $\langle 100 \rangle$ 方向记录的 SrTiO_3/Si 异质界面的高分辨 NCI 图像。水平绿箭头指示界面 SrO 原子层,水平黄箭头指示界面 Si 原子层,水平红箭头指示界面处的 Si 哑铃结构。(b) ~ (d) 中插入了 SrTiO_3 和 Si 单胞的结构模型^[7]

Fig. 8 A high-resolution NCI image of SrTiO_3/Si interface, viewed along $\langle 110 \rangle$ direction (a). (b) ~ (d) NCI images showing the interfacial structure viewed along [110], $[1\bar{1}0]$ and $\langle 100 \rangle$ direction. SrO and Si interfacial planes are indicated by green arrows and yellow arrows, respectively. Silicon dumbbells at the interface are indicated by red arrows. The structure model of SrTiO_3 and Si is superposed on (b) ~ (d)^[7]

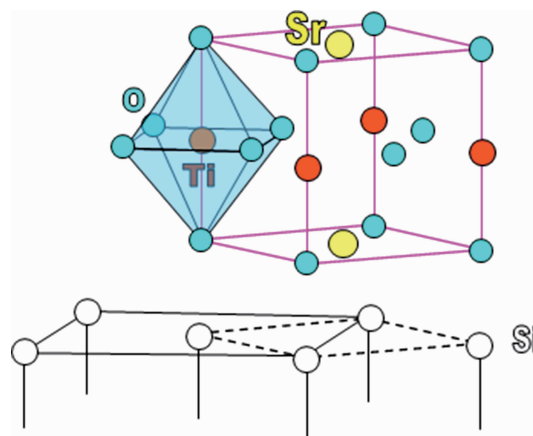


图 9 SrTiO_3/Si 异质界面的原子结构模型。其中, Sr 原子 (黄色圆圈) 位于四个 Si 原子 (白色圆圈) 的面心的正上方, O 原子 (蓝色圆圈) 直接位于 Si 原子之上

Fig. 9 The structure model of SrTiO_3/Si interface. The atoms are denoted by color circles: yellow, Sr; blue, O; orange, Ti and white, Si

3.3 纳米材料三维结构的原子尺度研究

材料表面的原子不但具备吸附和催化能力,而且影响复合材料结合强度和性能(例如在铝酸镧和钛酸锶界面工程中的二维电子气)。同时,材料表面在宏观上表现出特殊的物理化学性质,如影响表面或界面电子传输特性、影响表面光,电吸收和发射等。目前表征纳米材料三维结构信息的研究方法主要有系列欠焦像的出射波函数重构技术、定量扫描透射电子显微术、电子全息技术和电子层析技术。在实际的应用中,这些分析表征方法各有其优缺点。由于很多材料对于电子束的辐照非常敏感,因此在原子尺度下表征纳米材料的表面结构特征还具有非常大的挑战性。

图10a是MgO薄晶体沿 $[001]$ 晶体学方向的NCSI结构高分辨像。Mg-O原子柱在负球差像中表现为暗背景下高衬度的白色像点。样品边缘沿 $[100]$ 和 $[010]$ 方向的原子台阶清晰可见,台阶的宽度为MgO半个单胞的整数倍。另外,像点不但表现Mg-O原子柱的位置信息,而且有强度的变化(图10b)。MgO薄晶体沿 $[001]$ 方向的厚度变化,以及沿该方向各原子列成分及位置的变化是产生像点强度变化的原因。也就是说,依据像点强度的量化处理可以确定MgO薄晶体的晶体厚度信息^[8]。

实验高分辨图像的像点的位置和强度可能会与原子柱的真实信息有一定的偏差。这种偏差来源于MgO薄晶体的 $[001]$ 晶体学方向与观察方向的取向差和电镜的电子光学系统的残余像差。这些信息(例如,残余像差值、样品厚度、晶体倾转、电子吸收常数)可以通过定量评估高分辨图像携带的信息得以确定,并应用于计算像的模拟中。另外,CCD相机的频率调制传递函数对高分辨的绝对强度具有明显的影响,因此在实际模拟计算中需要对其进行量化处理使得计算模拟像与实验高分辨像具有相同的绝对强度。

在建立MgO薄晶体的三维原子模型中,不但需要考虑在每个原子柱增加和减少一个原子对计算像的影响,而且需要考量原子柱之间在投影方向的相对位置的改变对计算像的影响。通过定量对比实验高分辨图像(图11a)和计算模拟像(图11b),可获得各原子柱的像点强度间的最佳符合(图11c)。可以认为,在计算模拟像与实验像最佳符合条件下获得的MgO薄晶体的三维模型是最优化的。因此,想要获取样品的真实结构信息,需要“去伪存真”。这需要建立结构模型,并通过特定的数值模拟定量对比理论计算像和实验像的衬度绝对值,通过迭代的方式获得最优拟合的结果并确定晶体的三维结构(图12)。同时,需要利用基于Monte Carlo

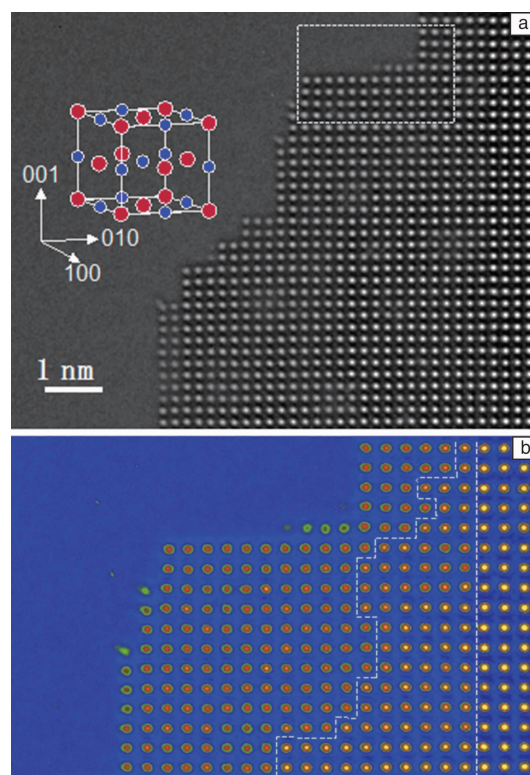


图10 氧化镁(MgO)薄晶体的 $[001]$ 晶体学方向的负球差实验高分辨图像。白色像点为Mg-O原子柱投影位置(a)。图(a)中部分区域的放大像,利用颜色呈现像点强度的变化以显示晶体表面存在厚度的变化及台阶(b)^[8]

Fig. 10 A high-resolution TEM image of an MgO crystal, taken along the $[001]$ crystallographic direction under NCSI imaging conditions. Mg-O atomic columns appear as bright dots on a dark background. A perspective view of the MgO unit cell is shown in the inset (a). Magnification of the upper part of (a) with the recorded image intensity shown in false colour. Dashed lines separate regions of significantly different column intensity, indicating the presence of surface steps (b)^[8]

统计分析方法定量评估在最优拟合的条件下确定的结构模型的可信度,并确定MgO薄晶体三维结构的唯一性。

本研究示例展示了通过一张NCSI原子分辨率图像可在原子尺度成功重组纳米尺度晶体材料表面原子种类及其空间排布,解析纳米尺度晶体材料的三维结构。这种三维表面原子重构技术为认知纳米材料的表面结构与其物理和化学性能的内在联系提供了特别的途径。另外,由于MgO薄晶体的高分辨结构像是在亚埃尺度空间分辨率下记录样品的瞬间状态,因此这种三维表面原子重构技术的优越性在于可以研究材料表面结构及表面形貌随时间的演化过程(例如,化学催化过程等)。

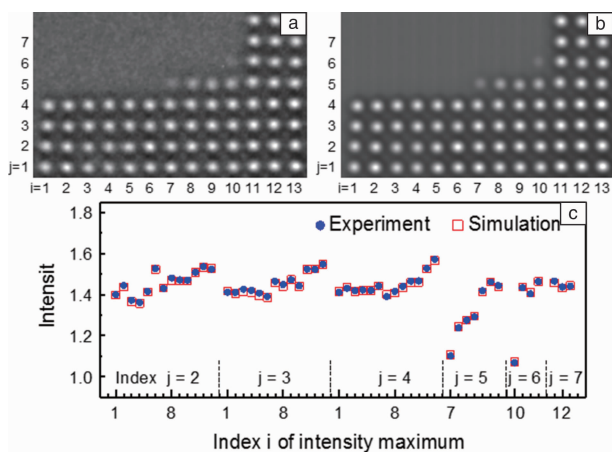


图 11 氧化镁薄晶体的 $[001]$ 晶体学方向的 NCSI 实验高分辨图像 (图像取自于图 10a 中的矩形框区域) (a)。最优拟合的计算模拟像(b)。定量对比实验和计算像的像点强度(c)^[8]

Fig. 11 Experimental image taken from the framed region in Fig. 10a (a). Best-fitting simulated image shown on the same intensity scale (b). Quantitative comparison of experimental (full circles) and simulated (open squares) peak intensities, normalized with respect to the mean intensity of the image (c)^[8]

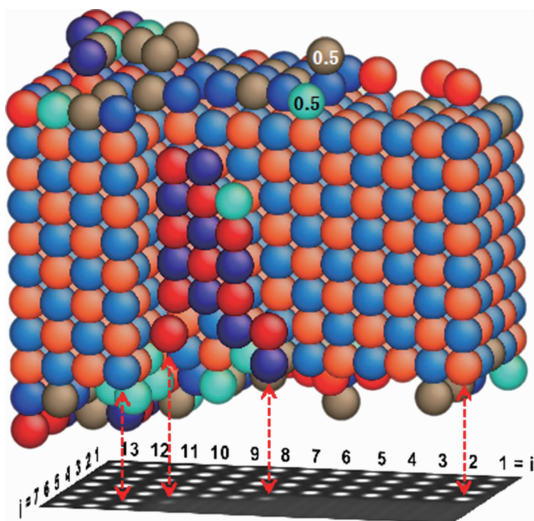


图 12 针对于图 11a 区域确定的氧化镁薄晶体三维结构原子空间排布图。其中, 红色球: 镁, 蓝色球: 氧, 褐色球: 镁原子不完全占位, 青色球: 氧原子不完全占位^[8]

Fig. 12 Determined 3D atomic arrangement of atoms in the MgO sample region shown in Fig. 11a. Red spheres indicate fully occupied Mg sites, blue spheres fully occupied O sites, brown spheres half-occupied Mg sites and cyan spheres half-occupied O sites^[8]

4 结 语

综上所述, 本文介绍了基于像差校正高分辨透射电子显微镜的负球差成像技术。重点讨论了此成像技术在

功能氧化物材料中的几个典型的应用。研究表明, 在亚埃尺度分辨率下负球差成像技术优势主要体现在可以获得高衬度的结构像。此成像技术为解析氧化物材料中包含轻原子(例如, 氧)在内的精细结构问题提供了新方法。利用此成像技术可以确定铁电氧化物材料中畴壁的精细结构(例如, 类型和宽度), 并且能够测量与畴壁相关的物理量(例如, 自发极化强度的变化)。在异质界面方面, 不但可以解决复杂异质界面的精细结构问题, 而且通过高精度原子位置的测量可以深入理解结构与物理性能的关系问题(例如, 铁电薄膜的尺寸效应)。另外, 高质量负球差像的定量分析为三维表面原子重构提供了独特的手段。

参考文献 References

- [1] Urban K. *Science*[J], 2008, 321: 506–510.
- [2] Jia C L, Lentzen M, Urban K. *Science*[J], 2003, 299: 870–873.
- [3] Jia C L, Lentzen M, Urban K. *Microscopy and Microanalysis* [J], 2004, 10: 174–184.
- [4] Jia C L, Mi S B, Urban K, et al. *Nature Materials*[J], 2008, 7: 57–61.
- [5] Jia C L, Urban K, Alexe M, et al. *Science*[J], 2011, 331: 1421–1423.
- [6] Mi S B, Jia C L, Vrejoiu I, et al. *Advanced Materials Interfaces*[J], 2015, 2: 1500087.
- [7] Mi S B, Jia C L, Vaithyanathan V, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2008, 93: 101913.
- [8] Jia C L, Mi S B, Barthel J, et al. *Nature Materials*[J], 2014, 13: 1044–1049.
- [9] Spence J C H. *High-Resolution Electron Microscopy*, 4th ed. [M]. Oxford: Oxford University Press, 2013.
- [10] Lentzen M, Jahn B, Jia C L, et al. *Ultramicroscopy*[J], 2002, 92: 233–242.
- [11] Jia C L, Barthel J, Gunkel F, et al. *Microscopy and Microanalysis* [J], 2013, 19: 310–318.
- [12] Jia C L, Houben L, Thust A, et al. *Ultramicroscopy*[J], 2010, 110: 500–505.
- [13] Seidel J, Martin L W, He Q, et al. *Nature Materials*[J], 2009, 8: 229–243.
- [14] Seidel J, Fu D, Yang S, et al. *Physical Review Letters*[J], 2011, 107: 126805.
- [15] Chisholm M F, Luo W, Oxley M P, et al. *Physical Review Letters*[J], 2010, 105: 197602.

(本文为 2016 新材料国际发展趋势高层论坛约稿, 编辑 吴琛)