

氧化物表面与界面的新奇性质研究

杨 芳 郭建东

基于量子力学能带理论发明的晶体管奠定了整个现代电子工业的基础,引领人类进入信息时代。传统微电子工业的持续发展,依赖于器件功能单元的微型化和集成化,著名的摩尔定律描述了微电子产业的发展趋势。集成电路芯片上所集成的电路的数目,每隔 18 个月就翻一番;但是电子器件的尺寸趋近材料的某种量子特征长度时,整个器件将显现出崭新的激发、弛豫和输运等行为。比如当金属微粒的尺寸足够小时(与周围外界之间的电容小到 10^{-16}F 的量级),一旦某个电子隧穿进入了金属微粒,它将阻止随后的第二个电子再进入同一金属微粒,因为这样的过程将导致系统总能量的增加,所以是不允许发生的。这就是库仑阻塞现象。库仑阻塞效应应使得颗粒状金属电阻随温度下降表现出反常的增加行为。因此,随着微电子产业的发展走近摩尔定律的量子极限,人们亟需发展新的电子器件概念。另一方面,人们对单个器件性能的要求也越来越高,期望开发出能够探测、响应、处理或者发射电学、光学、磁学等不同物理信号的全新器件。传统的半导体材料物理性质较为单一,显然无法满足这种要求。

过渡金属氧化物(Transition Metal Oxide, TMO),即含有过渡金属的氧化物,具有非常丰富的优异性质。钙钛矿型晶体结构是 TMO 材料的常见结构,也是多元 TMO 材料形成的最简单结构。钙钛矿材料理想配比的化学式可表示为 ABO_3 ,其中 A 和 B 为金属(至少 B 为过渡金属),O 为氧;金属化合价的总和等于+6,即 A 与 B 的价态可为 $\text{A}^{2+}/\text{B}^{4+}$ 或 $\text{A}^{3+}/\text{B}^{3+}$ 等。钙钛矿结构基本单元是具有面心的立方结构,如图 1 所示,立方结构的顶角由 A 离子占据,体心由 B 离子占据,六个面心则由 O 离子占据。这些氧离子形成氧八面体, B 离子处于其体心。因此整个晶体还可以描述成由 BO_6 八面体共顶点联接而成,八面体之间的空隙被 A 离子占据。沿单胞中的棱方向,钙钛矿晶体结构还可以视作由 AO 层和 BO_2 层交替堆积构成。

TMO 材料具有比锗、硅复杂得多的晶体结构,

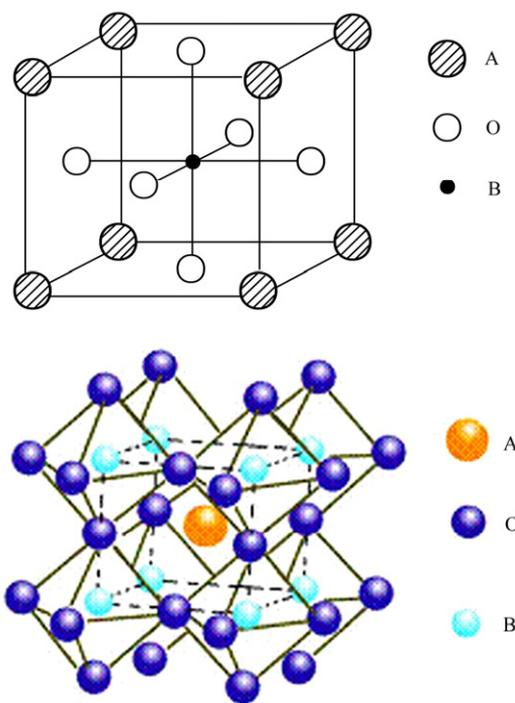


图 1 ABO_3 晶体结构示意图。
上图标出立方单胞

其内部还可能存在晶格、电荷、自旋和轨道等多种自由度。譬如含有锰的氧化物 $\text{La}_{5/8-0.3}\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ 中,正负电荷按照一定的方向有序排列(电荷有序),铜氧化物高温超导体中磁矩呈反平行有序排列(反铁磁有序)等。这些自由度之间存在很强的相互作用,使体系形成一系列能量相近的低能激发态甚至是相互竞争的基态,从而在外场、掺杂等的作用下呈现出丰富可控的物理性质,如铁电、铁磁、庞磁电阻和超导电性等。正是由于 TMO 材料具有这种复杂的功能特性,人们期望通过对其结构、成分等的设计,将电学、光学、磁学等完全不同物理性质的材料复合、集成在一起,实现对多种量子态的操纵和探测,从而开发出具有全新性能的新型材料和器件,为信息工业的发展提供新的机遇。更为重要的是,在 TMO 材料表面、异质界面上或者纳米结构中,由于三维晶格网络的平移对称性被打破,维度降低,而相应的特殊电子态被限制在尺度小于电子平均自由程的体系中,因而常常表现出奇异的、与体材料

的行为特征相关却又截然不同的新奇现象或效应，我们称之为“演生”现象（emergent phenomenon）。正如诺贝尔物理学奖获得者赫伯特·克罗默（Herbert Kroemer）所说的，“器件就是界面”，他强调，现在基本所有的半导体器件都是依赖于其界面物理特性，而不是依赖于其体材料的性质。因此，对于复杂过渡金属氧化物表面界面的研究，将推动氧化物电子学的发展，引领下一个技术革命的到来。正因为如此，这方面的工作也被称为“超越硅材料”（Beyond Silicon），入选到美国《科学》杂志评出的2007年十大科学进展。

研究表明，TMO材料晶格结构在原子尺度的微小变化，往往引起电子的电荷、自旋以及轨道自由度的剧烈响应，引发极其丰富的电子学性质。比如在 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ 中，随着 x 取值不同，具有相同价态的碱土金属离子 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 相互替代，引起 RuO_6 八面体不同程度的畸变、旋转或倾斜。这种晶格结构（自由度）的改变引起电子态灵敏的响应，随着掺杂浓度（ x 值）的变化产生不同的电荷、自旋或者轨道有序状态，诱导 Mott 绝缘体、顺磁金属，甚至超导体等一系列基态的产生，如图 2 所示。

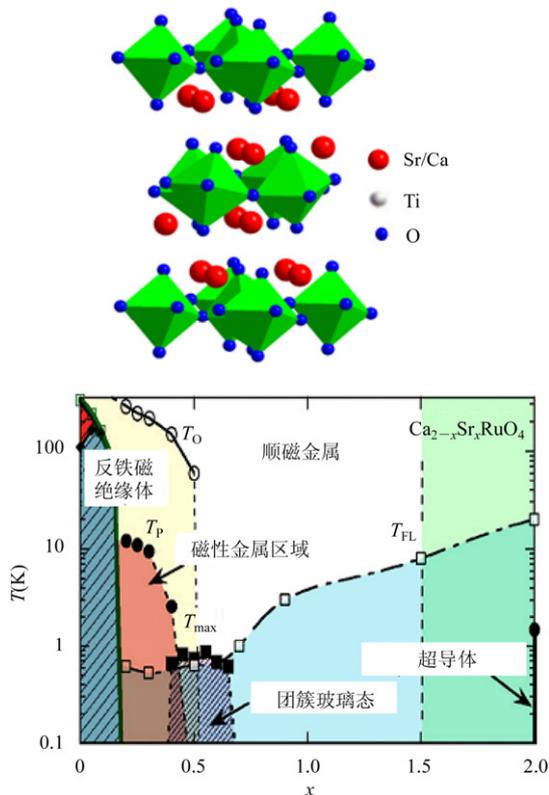


图 2 复杂过渡金属氧化物 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ 的原子结构示意图（上）和相图（下）

TMO材料异质界面上奇特的“演生”现象也与其原子尺度上的结构有密切关系。2004年，美国贝尔实验室的黄（H. Y. Hwang）和合作者发现，在两种绝缘体 SrTiO_3 和 LaAlO_3 的界面上可以形成高迁移率的导电层。如图 3 所示，他们将 LaAlO_3 外延生长在 SrTiO_3 衬底上，而 SrTiO_3 衬底的原子结构是由 TiO_2 和 SrO 原子层交替堆积而成的。如果外延界面由 TiO_2 原子层截止，生长得到的 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面就是金属性的，而如果外延界面由 SrO 原子层截止，则 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面仍然是绝缘性的。随

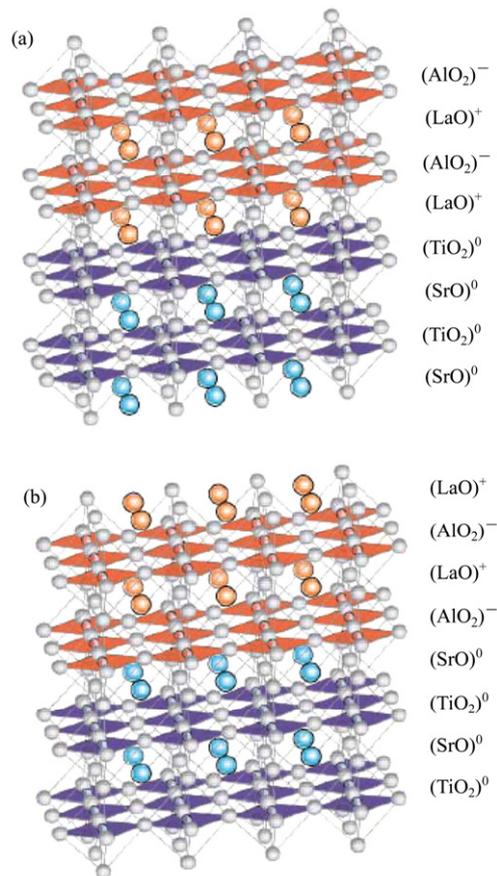
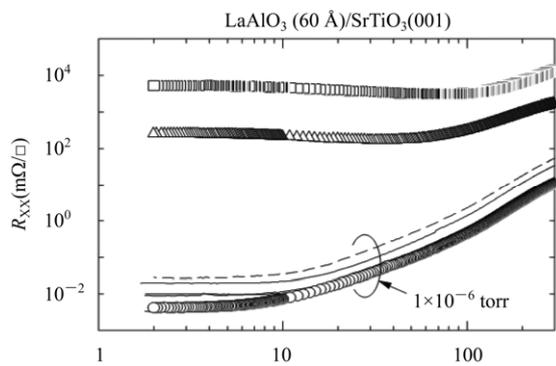
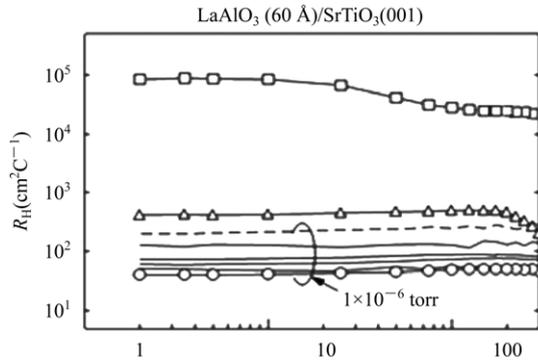


图 3 (a) 和 (b) 分别是 $(\text{LaO})^+ / (\text{TiO}_2)^0$ 和 $(\text{AlO}_2)^- / (\text{SrO})^0$ 界面示意图。（图片取自 Nature 427,423 (2004)）

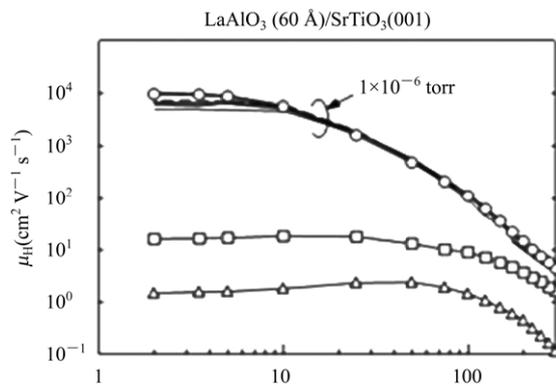
着生长样品时的氧气氛改变，薄层电阻的大小会发生改变，但是所有 TiO_2 截止的 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面仍是导电的（图 4）。值得注意的是，在图 4 (c) 中，低温下载流子的迁移率（载流子在单位电场作用下的漂移速度）可以达到 $10^4 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。随后泰尔（Thiel）等人发现随着 LaAlO_3 薄膜厚度减小，界面会发生从金属到绝缘体的转变，转变厚度是 4 个元胞层。



(a) 薄层电阻 R_{xx} 随温度的变化



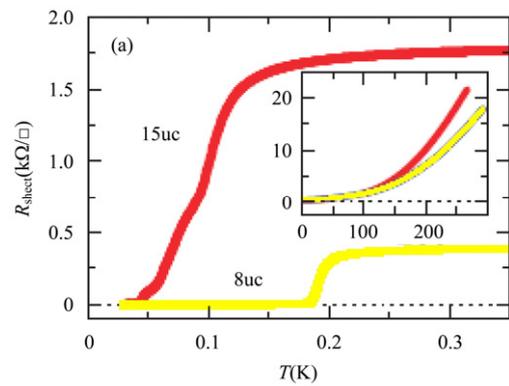
(b) 霍尔系数 R_H 随温度的变化



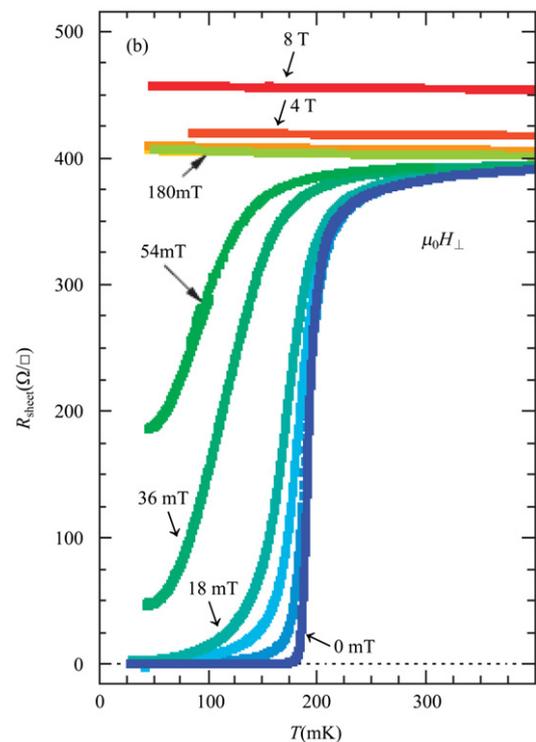
(c) 霍尔迁移率 μ_H 随温度的变化

图 4 不同氧气氛下生长的、 TiO_2 截止的 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面运输特性。其中 \square 、 \circ 和虚线分别表示在 10^{-4} 、 10^{-5} 、 10^{-6} Torr 氧气氛生长，以及在 10^{-6} Torr 氧气氛下生长并在 1 个大气压氧气中退火的样品（图片取自 *Nature* 427,423 (2004)）

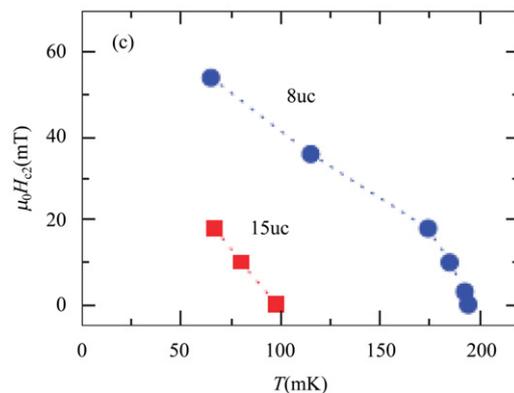
在这样两种氧化物绝缘体的界面上，不仅能够形成具有很高电子迁移率的二维电子气（2DEG），而且还可以通过门电压控制界面运输的开关特性；甚至在两种非超导的绝缘氧化物界面出现了超导层。瑞恩（Reyren）等人发现在 6×10^{-5} mbar 的氧气氛中生长的样品，在 200mK 左右会出现超导电性，而且当样品表面的磁场强度达到 180mT 时，其超导



(a) 薄层电阻 R_s



(b) 不同磁场下薄层电阻 R_s 随温度的变化



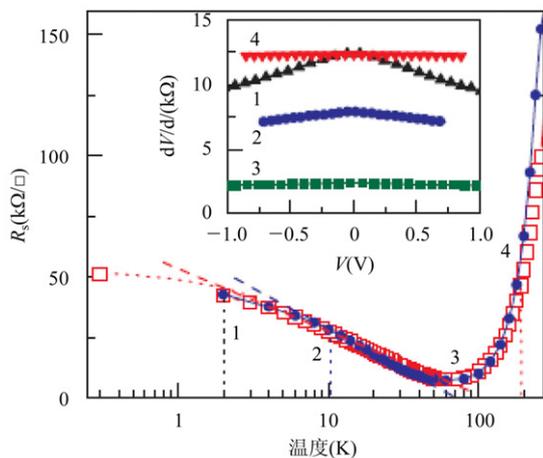
(c) 上临界场 H_{c2}

图 5 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面的运输测量（图片取自 *Science* 317, 1196 (2007)）

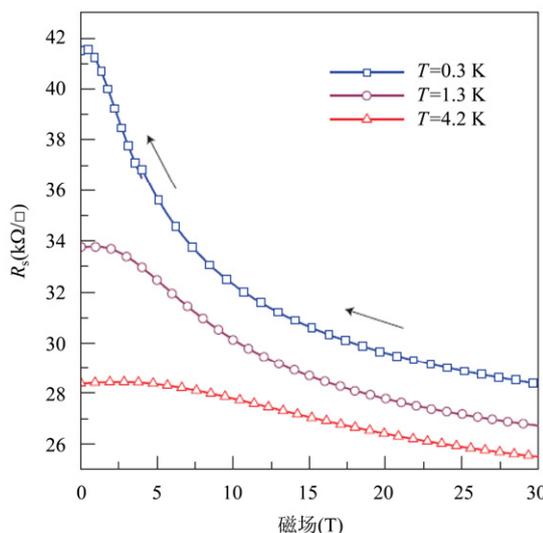
状态被完全破坏，材料转变为正常态；而磁场降低到 180mT 以下时 样品的超导态又得以恢复(图 5)。也就是说，瑞恩等人测得的 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超导界面的临界磁场强度大约为 180mT。另外，人们发现，含有氧空位的 SrTiO_3 在 200mK 以下也表现出超导特性。

与此同时，布林克曼 (Brinkman) 等人发现当生长氧压在 10^{-3} mbar 以上时 这种非磁性材料的界面会出现磁特性。如图 6 所示，在低温下，施加磁场后，电阻明显变小，这就是负磁电阻效应。另外，随着温度的降低，电阻以指数的形式增加，因此可以推断出在 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面上出现了局域的磁矩。更为新奇的是，在 300mK 还发现局域的磁矩之间存在着强相互作用。

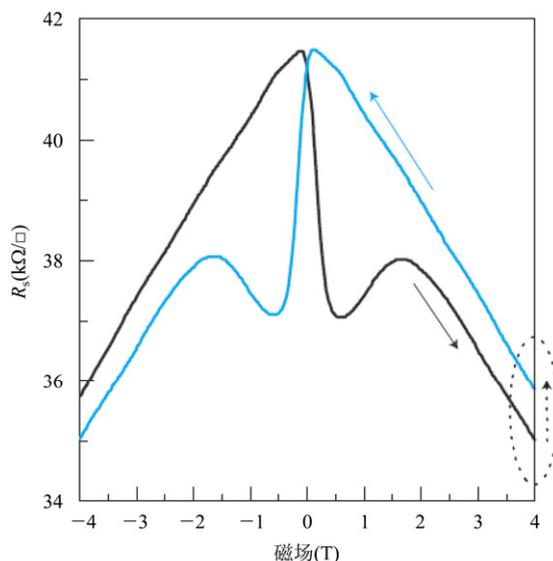
由上可知，氧化物界面出现的新奇“演生”现象强烈依赖于基底表面的原子排布。因此，在原子



(a) 薄层电阻 R_s 随温度的变化



(b) 薄层电阻 R_s 随外加磁场的变化，表现出负磁电阻特性



(c) 薄层电阻 R_s 随外加磁场的变化

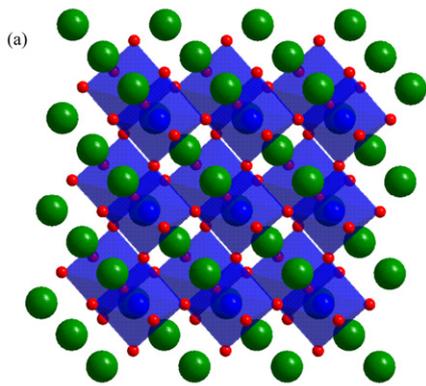
图 6 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面的磁有序

(图片取自 *Nature Mater.* 6, 493 (2007))

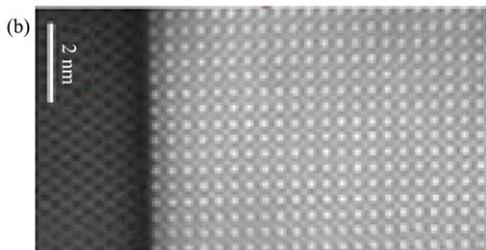
尺度上研究 TMO 的结构和成分，对理解和调控其性质显得尤为重要。一般来说，在人工低维结构中，体系的三维空间对称性被打破，这就在强关联电子材料所具有的复杂性之上，又引入了纳米尺度的特殊性。要想发现、理解甚至调控氧化物界面的新奇演生现象，必须实现对其生长的原子尺度精确控制。一方面，这要求发展先进的生长技术——分子束外延方法，其在这方面显示出巨大的优势。通过使用包括激光分子束外延 (LMBE)、束源炉 MBE 以及金属有机物 MBE 在内的生长方法，人们已经获得了多种高质量的氧化物人工低维结构。另一方面，还要求发展高空间分辨率的表征技术，这方面有力的工具是透射电子显微镜 (TEM) 和扫描隧道显微镜 (STM)，都可以在原子尺度上测量材料表面/界面的电子学等性质。最近在这一领域产生了很多优秀的工作，比如通过对氧化物表面的处理或者吸附，利用 STM 研究表面化学过程；或者通过对复杂氧化物单晶做解理之后，从表面研究体相材料的强关联性，等等。特别地，要想突破对新奇现象停留在“发现”层次的局面，上述两种技术必须紧密地结合在一起，进而借助其他多尺度、多维度的测量手段，理解优异电子学特性的起源，并阐明对其进行调控的方法和原理，推动新型电子器件研究的发展。

我们利用氧化物 MBE-STM 联合系统，将原子尺度制备与高空间分辨率的表征技术紧密结合在一

起,对 SrTiO₃ (110)薄膜进行了原子尺度的精确调控与表征。图 7 所示为氧化物分子束外延生长的示意图及 SrTiO₃ 的晶体结构和 Si 表面外延 SrTiO₃ 薄膜的高分辨 TEM 图。相比于(001)面,目前人们对 SrTiO₃ (110)表面的研究较少。沿着[110]晶向看去, SrTiO₃ 晶体是由两种原子层交替堆砌而成,一种是



(a) SrTiO₃ 晶体结构示意图



(b) Si 表面外延生长 SrTiO₃ 薄膜的高分辨 TEM 照片
(图片取自 *Science* 324, 367 (2009))

图 7

具有 Sr、Ti、O 三种原子的 SrTiO 层,另一种是只有 O 原子的 O₂ 层(图 8)。由于 Sr、Ti 和 O 元素的价态分别为+2、+4 和 -2,因此这两种原子层都是带电的极性面。氧化物的极性表面研究对于理解、调节表面的化学活性、催化性能以至于氧化物多层膜的特性都非常重要,这是由于改变表面极性可以

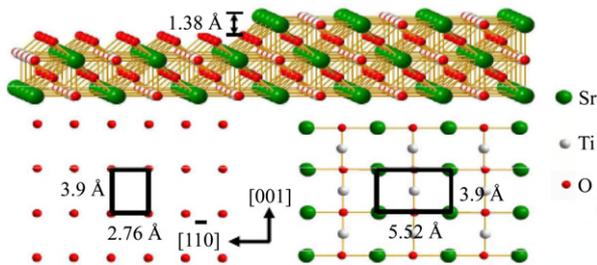


图 8 SrTiO₃ (110)的结构模型,沿[110]轴向由 (SrTiO)₄₊层和(O₂)₄₋层交替堆砌而成
下面左右两图分别为 O₂层和 SrTiO 层的顶视图

影响表面本身及其外延结构的电子特性,从而为人工调控提供一个新的自由度。但是从能量上来说,极性面是不稳定的,很容易形成各种不同的表面重构,来改变表面层的电荷以消除表面极性,使体系达到稳定,因此这也为关于氧化物极性表面的研究带来极为困难的复杂性。

利用表面物理基础研究中常用的制备方法,即 Ar 离子溅射和超高真空退火处理 SrTiO₃(110)单晶,我们得到了原子级平整的清洁表面。而且通过改变 Ar 离子溅射的剂量,即固定溅射电流和能量而改变溅射时间,同时保持退火条件不变,我们可以控制表面截止原子层的类型,连续地获得不同面积比例的 SrTiO 或 O 截止面。研究中还发现,直接在表面沉积生长 Sr 或者 Ti 能够更方便可靠地改变 SrTiO₃(110)表面截止面的类型。在 SrTiO 截止面上沉积金属 Ti,可以观察到 O 截止面的面积比例随沉积量逐渐增大。反之,在 O 截止面上沉积金属 Sr, SrTiO 截止面的面积比例也随沉积量逐渐增大。更重要的是,由于我们能够非常精确地调节在表面沉积金属的剂量,因此我们进一步发现,随着表面金属 Sr、Ti 浓度比例的细微变化, SrTiO 和 O 截止表面分别形成不同的重构结构。表面的重构现象是指由于材料三维晶格网络的平移对称性被打破,表面原子的排列方式发生变化以降低系统能量的现象。一般用(m×n)Rθ°来标记重构表面的晶格,说明相对三维晶格的对应晶面,重构表面的元胞大小沿两个高对称方向分别扩大 m 和 n 倍,并且旋转了θ度。图 9 给出我们建立的 SrTiO₃ (110)表面重构相图,随着表面两种金属阳离子浓度的变化,重构结构从 SrTiO 截止的(5×2)重构变化到(5×1),再到(4×1),然后转变成 O 截止的(2×8)重构,最后转变为(6×8)重构。这一系列重构相之间的转变完全可逆,仅仅由表面金属浓度决定。

利用金属 Sr 或 Ti 沉积量改变引起的表面重构的可逆演化规律,我们可以在氧化物薄膜分子束外延生长中,实时、原位、灵敏地获得金属阳离子沉积量的相对变化信息,从而方便可靠地优化 SrTiO₃ (110)薄膜的生长条件,实现原子级精度的生长。在 SrTiO₃(110)衬底上同质外延生长的高质量薄膜表征结果示于图 10。利用氧化物 MBE 与 STM 技术相结合,我们成功地将表面物理基础研究的方法和成果应用于材料科学,实现了对 SrTiO₃ (110)薄膜“面内”

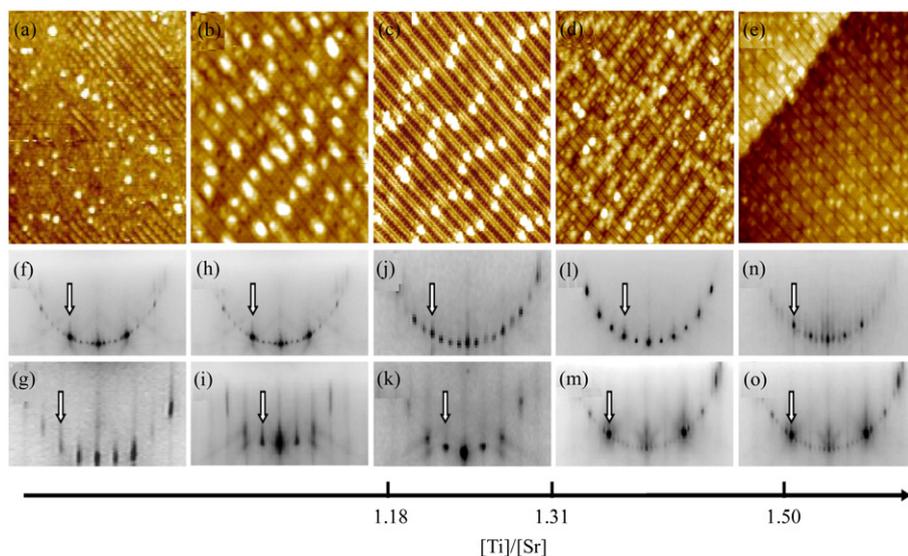


图 9 SrTiO₃(110)表面重构随表面金属 Ti 与 Sr 浓度比例的演化。(a)~(e)依次是(5×2)、(5×1)、(4×1)、(2×8)、(6×8)的 STM 图像。(f)~(o)不同重构相分别沿[001]和[1-10]晶向的反射式高能电子衍射图案

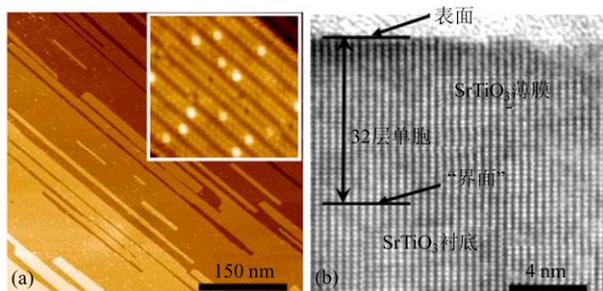


图 10 (a) SrTiO₃(110)同质外延薄膜表面的 STM 形貌图像。插图显示出原子级平整的生长表面。(b)生长样品截面的透射电子显微镜图像，显示出薄膜的晶格结构与单晶衬底完全一致，无法直接分辨出界面位置

晶格结构原子精度的微观调控、表征及分析，这为 TMO 人工低维结构生长与性质的研究打下了坚实的基础，并为对氧化物界面上新奇演生现象的探索提供了有利条件。

本文介绍的 SrTiO₃(110)表面重构演化薄膜生长控制的实验结果大多发表于 *Phys. Rev. B* 83, 155453 (2011)和 *Appl. Phys. Lett.* 100, 051602 (2012)。相关工作得到北京市教委学科与研究生教育建设项目以及科技部、基金委的经费支持。

(中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室 100190)



科苑快讯

月球上的地球生命标记

根据天文学家在《自然》杂志上发表的报告,太阳光洒向地球后会微弱地反射到月球上。随着地球的自转,面对月球一侧的云、海洋以及植被,会影响地球反照光的强度和偏振化程度。

这样的生命标记也存在于日外类地行星中,因此可以据此分辨生命世界(如地球)和荒芜星球(如月球)。而且星光几乎是非偏振的,所以通过观测偏振光,未来的太空望远镜完全可以不受恒星光芒的阻碍而直接找到类地行星。



(高凌云编译自 2012 年 2 月 29 日
www.sciencemag.org)