PbTiO₃/SrTiO₃(010)界面位错与电子富集的研究

吴凯

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

Characterization of Dislocation and Electron Aggregation at (010) PbTiO₃/SrTiO₃ Heterointerface

Kai Wu

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

Email: kaiwu@pku.edu.cn.

Published online: June 2, 2020.

1 背景介绍

钙钛矿氧化物界面的物理特性, 可以通过晶格匹配、应力、极化场等参数进行有效的调控, 组合多种优异性质以实现复合功能与多场调控。在铁性异质结材料中, 晶格缺陷也可以作为界面调控的手段之一。例如, 位错附近的晶格畸变会使铁电材料产生局域应变场, 造成局域自发极化强度的显著变化¹。氧化物材料中, 缺陷核心区域不仅展示出晶体结构和化学组分的改变(如氧浓度), 局域晶格的畸变也会导致不同于基体本身的新性能出现, 比如导电性等²。在铁电材料中, 缺陷的类型、分布、密度等特性不仅影响铁电畴界面的形成和结构, 而且影响异质薄膜中界面序参量的耦合机制。因此, 研究铁电氧化物异质界面以及界面位错区域的原子结构与电子结构, 对于优化、改进材料体系以及加深对材料物理机理的理解十分必要。

当前, 有关于铁电材料异质界面上位错的存在, 对铁电畴结构等相关物理性能的影响机制, 尚未有公认的理论实验认知体系。例如, Jia等人在2009年发现纳米尺寸的PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃薄膜界面上的位错, 会诱导发生局域性的自发极化减小现象³。而与之相反的是, Wu等人在2013年通过模拟计算发现单晶PbTiO₃内的位错会增强铁电极化⁴。而球差校正透射电镜以及能量单色器等技术的发展, 为原子尺度下研究材料原子结构信息和电子结构信息提供了一个强有力的工具⁵⁻⁹。浙江大学材料科学与工程学院田鹤研究员课题组利用原子分辨球差校正透射电镜与电子能量损失谱, 对

PbTiO₃/SrTiO₃(010)异质界面进行了表征, 分析了该界面上周期性存在的失配位错的原子结构, 以及位错核及其附近区域的电荷分布, 探究了该电荷富集的来源。该工作已在物理化学学报上在线发表(doi: 10.3866/PKU.WHXB201906019)¹⁰。

2 研究亮点

(1)利用原子级HAADF-STEM成像, 对单畴PbTiO₃为基底静电力驱动生长的(001)晶PbTiO₃/SrTiO₃界面的原子结构进行了表征分析。发现了在该界面周期性存在柏格斯矢量为 $a[001]$ 的失配位错, 刃形位错多余原子面均位于SrTiO₃一侧, 周期约为8.5 nm。

(2)采用原子级分辨率与高能量分辨率的电子能量损失谱对位错核心区域的电荷分布进行了探究。结果表明该区域存在电子富集与氧空位耗尽现象, 而富集电子来源于PbTiO₃内部的氧空位。

3 图文解析

要点1 周期性失配位错对于异质界面失配应力的释放

具有较大失配的两种材料在形成异质界面时, 由于较大的失配应力的存在, 难以形成高质量原子级平整的外延薄膜。如图1所示, PbTiO₃、SrTiO₃两种材料(010)晶面约为6.4%的失配度, 使得目前在文献中尚未有报道PbTiO₃/SrTiO₃(010)薄膜体系的外延生长。周期性出现的失配位错, 其柏格斯矢量为 $a[001]$, 在STO一侧周期性出现了多余原子

图1 (010)晶面 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质界面的截面HAADF-STEM表征。

面,起到了失配缓解的作用,满足了形成原子级平整异质结的先决条件。

要点2 失配位错核心区域EELS Ti L吸收边表征

材料内部或界面上存在的缺陷态,比如失配位错,往往会对局域电子结构产生影响。电子能量损失谱(EELS)的Ti L吸收边可以用来分析局域出现的电子结构变化。如图2所示,位错核心下方局部区域,Ti L吸收边 $t_{2g}-e_g$ 劈裂值呈现明显的减小特征,位错核心对应的蓝色区域劈裂值 ~ 1.48 eV,明显小于PTO正常值1.60 eV,该特征意味着体系内有 Ti^{4+} 到 Ti^{3+} 的价态改变,可观的3价Ti组分,或有

负电荷即电子富集。

要点3 位错核心区域的原子尺度价态分析

作者进一步对单一位错核区域进行了原子级分辨率以及高能量分辨率的电子能量损失谱分析。采用标准谱线性拟合的方法,得到了原子级的价态分布图。如图3所示,在位错核处 ~ 10 个单胞的区域, Ti^{4+} 具有更低的组分, Ti^{3+} 具有更高的组分。通过价态换算富集电子量,可计算出在位错核心处的电子浓度约为 $1.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 。对O K精细结构的分析表明,电子来源于 PbTiO_3 材料内部的氧空位。

图2 位错核附近区域EELS Ti L吸收边表征。

图3 位错核附近区域原子尺度价态表征。

4 全文小结

该工作报道了(001)晶面 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面上周期出现的失配位错, 其位错核心区域存在富集的电子, 同时发现了该电子的可能来源为 PbTiO_3 内部的氧空位。作者推测该一维分布的电子, 有可能对绝缘材料在位错线上电子电导率的提升起到关键作用。该工作对于探索界面位错对铁电氧化物界面的电学性能调控, 以及氧化物界面处电荷的一维分布等, 具有启发意义。

References

- (1) Chu, M. -W.; Szafraniak, I.; Scholz, R.; Harnagea, C.; Hesse, D.; Alexe, M.; Gösele, U. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 87. doi: 10.1038/nmat1057
- (2) Szot, K.; Bihlmayer, G.; Speier, W. Nature of the Resistive Switching Phenomena in TiO_2 and SrTiO_3 : Origin of the Reversible Insulator-Metal Transition. In *Solid State Physics*; Camley, R. E., Stamps, R. L., Eds.; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2014; Vol. 65, Chapter Four, pp. 353–559.
- (3) Jia, C. L.; Mi, S. B.; Urban, K.; Vrejoiu, I.; Alexe, M.; Hesse, D. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 117601. doi: 10.1103/PhysRevLett.102.117601
- (4) Wu, H. H.; Wang, J.; Cao, S. G.; Zhang, T. Y. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 232904. doi: 10.1063/1.4809945
- (5) Sawada, H.; Hosokawai, F.; Kaneyama, T.; Ishizawa, T.; Terao, M.; Kawazoe, M.; Sannomiya, T.; Tomita, T.; Kondo, Y.; Tanaka, T.; et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Lett. Expr. Lett.* **2007**, *46*, L568. doi: 10.1143/jjap.46.L568
- (6) Muller, D. A.; Kourkoutis, L. F.; Murfitt, M.; Song, J. H.; Hwang, H. Y.; Silcox, J.; Dellby, N.; Krivanek, O. L. *Science* **2008**, *319*, 1073. doi: 10.1126/science.1148820
- (7) Essers, E.; Benner, G.; Mandler, T.; Meyer, S.; Mittmann, D.; Schnell, M.; Hoeschen, R. *Ultramicroscopy* **2010**, *110*, 971. doi: 10.1016/j.ultramic.2010.02.009
- (8) Krivanek, O. L.; Ursin, J. P.; Bacon, N. J.; Corbin, G. J.; Dellby, N.; Hrnčirik, P.; Murfitt, M. F.; Own, C. S.; Szilagy, Z. S. *Philosoph. Trans. Royal Soc.* **2009**, *367*, 3683. doi: 10.1098/rsta.2009.0087
- (9) Rose, H. H. J. *Electron Microsc.* **2009**, *58*, 77. doi: 10.1093/jmicro/dfp012
- (10) Chen, X.; Tian, H.; Zhang, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2020**, *36*, 1906019. [陈星, 田鹤, 张泽. 物理化学学报, **2020**, *36*, 1906019.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201906019