

电子显微学进展及其在材料科学中的应用^{*}

李建奇[†] 段晓峰

(中国科学院物理研究所 北京电子显微镜实验室 北京 100190)

摘要 文章简要介绍了高分辨电子显微学方法和电子能量损失谱的进展. 文中特别指出, 随着电子显微技术的发展, 原子分辨电子显微图像对结构问题的深入研究有重要作用. 装备有能量单色器的新一代电子显微镜, 可以直接给出高能量分辨率的电子能量损失谱(优于 0.1 eV). 这些先进技术方法的应用, 推动了晶体结构学、材料科学、物理学、纳米科学及生命科学的发展, 也为解决很多重要结构问题奠定了基础. 文章重点讨论了几个典型功能材料体系的结构问题. 利用大角度会聚束电子衍射技术, 分析了应变硅器件中的应变分布; 利用原位电子显微技术, 研究了新型电子铁电体 LuFe_2O_4 电荷序和物理性能的关系; 深入探讨了强关联体系中电子关联效应对电子能量损失谱和电子结构的影响.

关键词 高分辨, 电子能量损失谱, 功能材料

Transmission electron microscopy and its applications in material science

LI Jian-Qi[†] DUAN Xiao-Feng

(Beijing Laboratory of Electron Microscopy, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract Recent progress in the field of high-resolution transmission electron microscopy (TEM) and electron-energy loss spectroscopy is briefly reviewed. It is emphasized that numerous significant structural issues in material science could be well addressed based on newly developed TEM techniques. For instance, strained-silicon p-type metal-oxide-semiconductor field effect transistors have been clearly studied by large angle convergent-beam electron diffraction, and considerable longitudinal compressive strain, up to 2.510, in the nanometer scale channel region has been revealed. Moreover, in-situ TEM observations clearly demonstrate the remarkable structural features of structural modulations in $\text{La}(\text{Sr})_2\text{MnO}_4$ arising from charge order, and the direct connection between the ferroelectric polarization and charge-stripe order in LuFe_2O_4 .

Keywords high-resolution transmission electron microscopy, electron-energy loss spectroscopy, functional materials

1 引言

高分辨电子显微镜是人类认识微观世界的重要桥梁, 电子显微镜把人眼睛的分辨能力从大约 0.2 mm 拓展至亚原子量级 ($< 1 \text{ \AA}$), 大大提高了人们观察研究物质微观结构的能力. 在研究材料的晶体结构、晶格缺陷和结构相变等方面, 透射电子显微学发挥着不可替代的作用. 电子显微学始于上世纪 30 年代, 经过几十年的不断发展和完善, 现在已经成为凝聚态物理、半导体电子技术、材料科学、化学、生物、地质等多学科的非常重要的研究手段. 尤其是随着纳米科技的发展, 现代电子显微技术更是显示出其强大的威力. 电子显微学的进步, 大大推进了现代科

学技术的飞速发展. 电子单色器是近几年来兴起的一项新技术, 发明电子单色器的原始动力是使电子能量损失谱具有更高的能量分辨率, 以探测材料的电子结构、氧化态、半导体能隙等等. 电子单色器、球差校正器和新型高分辨图像处理方法的进步, 大幅度地提高了电子显微技术的应用范围和我们解决问题的能力.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10674161)资助项目
2008-05-19 收到

[†] 通讯联系人. Email: ljqi@aphy.iphy.ac.cn

2 方法和结果

2.1 强关联体系的电子能量损失谱

电子能量损失谱(EELS)是通过探测透射电子在穿透样品过程中所损失能量的特征谱图来研究材料的元素组成,化学成键和电子结构的微分析技术^[1,2]是研究材料电子结构的一种十分有效的实验方法.通过分析入射电子与样品发生非弹性散射后的电子能量分布,我们可以了解材料内部化学键的特性、样品中原子对应的电子结构、材料的介电响应等.电子能量损失谱的低损失部分出现在谱线上 5—50eV 的范围内,它主要来源于等离子激发和外壳层电子的带内/带间跃迁,反映了材料的电学和光学性质,而电子能量损失谱的高损失部分则代表着内壳层电子的激发,谱线平滑背底上突起的离子化边所对应的能量损失值近似等于相应原子壳层的电子结合能,离子化边的精细结构则反映出未占据态的能态密度.最近,带有单色器的透射电镜的发展使 EELS 的能量分辨率达到 0.1eV^[2],使得在纳米尺度下分析材料精细的电子结构成为可能,从而极大地拓展了 EELS 的应用范围.随着电子能量损失谱技术的日益广泛,我们必须发展和完善解释 EELS 图谱的方法.在众多解释谱的方法中,多重谱线、多重散射和能带结构^[4]计算代表几种十分有效的方法.其中基于密度泛函理论(DFT)的能带结构计算可以得到系统对应的跃迁矩阵,从理论上计算出电子能量损失谱并与实验进行对比,已成功地应用于电子能量损失谱近边结构(ELNES)和低损失谱(LELS)的计算分析中.本文主要应用透射电镜中的 EELS 技术分析了 Na_{0.3}CoO₂, Na_{0.5}CoO₂ 和 Na_{0.3}CoO₂ · 1.3H₂O 的电子结构特性,并结合 DFT 计算的结果对谱线进行解释,特别针对 Na 含量变化和水的插入对系统电子结构的影响进行了深入的研究.

理论计算采用全势线性缀加平面波+局域轨道(APW+LO)的方法,使用第一性原理计算软件 WIEN2k 程序^[3].对于 ELNES 谱线,采用 TELNES.2 程序^[5]计算双微分散射截面,积分得到微分散射截面,最后模拟出电子能量损失谱的近边结构.对于 LELS 谱线,使用 OPTIC 程序计算倒空间中每一个 k 点处各个能带之间的跃迁矩阵元,通过下面的公式可以算出复数介电函数的实部:

$$\epsilon_{2ii} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2(\omega - \Delta_c/\hbar)^2 V}$$

$$\sum_{v, c, k} |c_k| p_i |v_k|^2 \times \delta(E_{ck} - E_{vk} - \hbar\omega), \quad (1)$$

式中 E_{ck} 和 E_{vk} 为本征值的准粒子近似能量, $|c_k|$ 和 $|v_k|$ 分别是导带和价带的布洛赫函数, V 为单胞体积, p_i 为动量算符 $i = x, y, z$ 对应于晶体的各个方向.在计算出介电函数的实部后,通过 Kramers-Kronig 变换得到介电函数的虚部,从而计算出相应的损失函数 $\text{Im}(-1/\epsilon)$,与实验得到的 LELS 谱线进行对比.由于 Na_xCoO₂ 为强关联电子系统,因此我们在计算中考虑了电子关联效应,采用 DFT+U 的方法.普通的 DFT 方法中没有包含库仑势和交换关联效应,Anisimov 提出 DFT+U 方法,在计算中引入 Hubbard 参数 U ,用来定量表示关联效应,即将两个电子放在同一个晶格位置所需要的库仑能.对于 Na_{0.3}CoO₂,由于其 Na⁺ 在 CoO₂ 层间的晶格位置上随机排列,因此晶体具有六方对称性,对称群为 $P6_3/mmc$.计算中对 Na⁺ 部分占位的情况采用虚晶近似进行模拟;对于 Na_{0.5}CoO₂,考虑到 Na⁺ 的有序排列,计算中采用了正交结构晶体结构模型;对于超导材料 Na_{0.3}CoO₂ · 1.3H₂O,由于大量理论研究已经表明层间 H₂O 最显著的作用是使晶格膨胀,因此在计算中暂不考虑 H₂O/H₃O⁺ 的内在具体结构,主要考虑它们对晶格结构参数的影响.

图 1 为实验所得到的 $O-K$ 边的高能量分辨率电子能量损失谱(HREELS),谱线的能量分辨率为 0.2eV.在 $x = 0.3$ 和 $x = 0.5$ 的样品中,EELS 谱线具有相似的形状,均在 530eV 和 543eV 两处出现强的吸收峰.两条谱线最显著的差别出现在 528—533eV 之间,其中 Na_{0.5}CoO₂ 的峰 a 出现明显的分裂,成为相距 1eV 的两个小峰.而 Na_{0.3}CoO₂ 的峰 a 则未出现这种分裂现象.为了理解 Na⁺ 含量及 Na⁺ 有序对 Na_xCoO₂ 系统电子结构的影响,我们采用 DFT+U 方法计算了 Na_xCoO₂ ($x = 0.3, 0.5$) 的电子结构,并模拟了电子能量损失谱,计算中根据相关的实验结果, U 值的范围取在 0 到 5eV 之间.图 2(a)为 Na_{0.5}CoO₂ 的 $O-K$ 边模拟结果,显示了 EELS 谱线随 U 值增加的变化规律.这些理论谱线的能量分辨率已经展宽到 0.2eV,可以与实验数据进行直接的比较.从图中可以看出,当 $0 < U < 2.5$ eV 时,模拟谱线未出现谱线分裂现象,峰 a 的位置随着 U 值的增加向高能方向移动.然而,当 $U \geq 3$ eV 时,谱线中峰 a 逐渐出现分裂.分析结果表明,当 $U = 3$ eV 时,无论是谱线中峰的精细结构,还是峰的位置和强度,模拟

谱线特性可以和实验结果很好地符合. 进一步增加 U 值, 将导致模拟谱线中出现更为复杂的变化, 例如, 在 $U=4\text{eV}$ 时, 出现 3 个分裂的小峰. 因此, 我们得出 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 系统中有效的电子关联强度为 3eV . 图 2 (b) 给出了用相同方法对 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 在 $0 < U < 5\text{eV}$ 范围内模拟出的一系列 $O-K$ 边谱线. 从图中看出, U 值的增加使谱线中峰 a 的位置逐渐向高能量方向移动. 进一步的分析表明, 实验数据中 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 的 $O-K$ 边显示出对称的 σ 函数特征. 当 $U=1\text{eV}$ 时, 模拟谱线具有完全对称的峰形, 理论谱线与实验结果符合得很好. 因此 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 中有效电子关联强度为 1eV , 比上面确定的 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 中的电子关联强度弱.

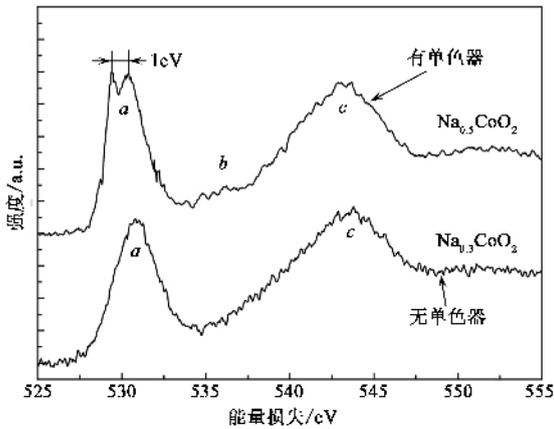


图 1 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 和 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 的高能量分辨率电子能量损失谱, 显示 $O-K$ 近边精细结构

基于 DFT + U 理论计算的高分辨 EELS 谱线模拟, 证明 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 和 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 在电子结构上存在明显的差别. 这些结果还有利于我们进一步分析实验谱线上峰 a 分裂的起源. 根据所确定的 U 值, 我们分析了 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 在 $U=3\text{eV}$ 时的电子结构. 事实上, HREELS (图 1) 谱中峰 a 的分裂与这种能带结构紧密相关. 峰 a 中第一个小峰来源于 $O\ 1s$ 电子向未占据态中的 $O\ 2p$ 电子与 $\text{Co}\ 2\ e_g$ 杂化轨道的跃迁; 第二个小峰则起源于 $O\ 1s$ 电子向空态中 $O\ 2p$ 电子和 $\text{Co}\ 1\ e_g$ 杂化轨道的跃迁. 另外, 通过能态密度的分析, 我们还能更深入地了解材料中的物理特性. $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 在 $U=3\text{eV}$ 时的电子结构显示, 在费米能级附近具有一个窄的能隙, 大约为 0.056eV , 这与光电子谱实验的结果一致^[5].

2.2 电荷有序态的结构调制和结构精修

层状过渡金属氧化物 $(\text{La}, \text{Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ (n

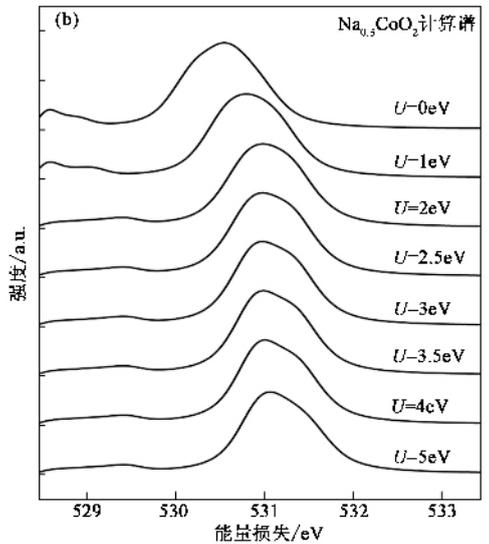
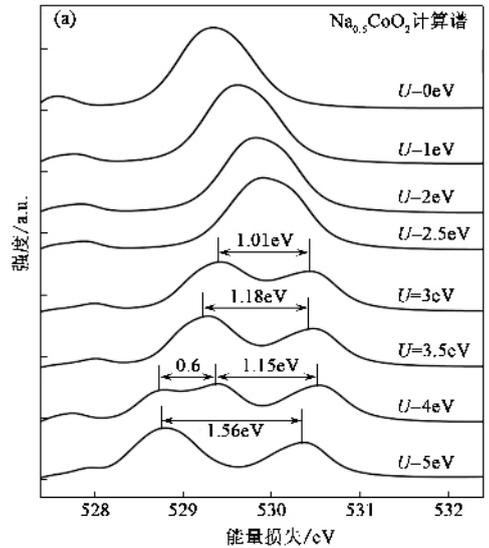


图 2 采用 DFT + U ($0 \leq U \leq 5.0\text{eV}$) 方法, 得到的理论模拟 $O-K$ 边电子能量损失谱 (a) $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ (b) $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$. 计算谱采用了高斯函数方法展宽到与实验谱相同的能量分辨率

$= 1, 2, \infty$) 体系具有多种重要的物理性能, 其中电荷、自旋、轨道与晶格自由度之间存在较强的耦合, 近年来得到了广泛的重视. $n=2$ 和 ∞ 的体系表现出很强的 CMR 效应, 而在 $n=1$ 的体系中, 没有 CMR 效应. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ ($x=0.5$) 在 220K 附近, 电阻-温度以及磁化率-温度曲线都有明显的跳变, 通常认为在 220K 处发生了电荷/轨道有序相变. 本文利用低温原位透射电子显微镜 (TEM) 观察, 电子衍射多层法结构精修 (MSLS) 的方法以及电子结构的第一原理计算, 揭示了 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 在电荷有序态的晶体结构和电子结构特征^[6].

首先, 我们对 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 材料在 300K 到 100K 温度范围内的结构性能进行了原位 TEM 分

析. 室温时它具有体心四方结构, 空间群为 $I4/mmm$. 图 3 为在 300K 和 100K 时 $[001]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 带轴的电子衍射花样. 值得注意的是 $[001]$ 带轴电子衍射图中的 $(a^* + b^*)/4$ 超结构衍射点揭示了体系中电荷有序相变所对应的结构变化. 而且, 进一步分析发现, 这些超衍射斑点在 $[1\bar{1}0]$ 带轴的电子衍射花样中没有出现. 根据以上实验结果, 我们对低温电荷有序态建立了横波调制结构模型, 并利用多层法电子衍射结构精修 (MSLS), 对低温调制结构进行了修正, 得到了电荷有序态的原子位移, 如图 4 所示.

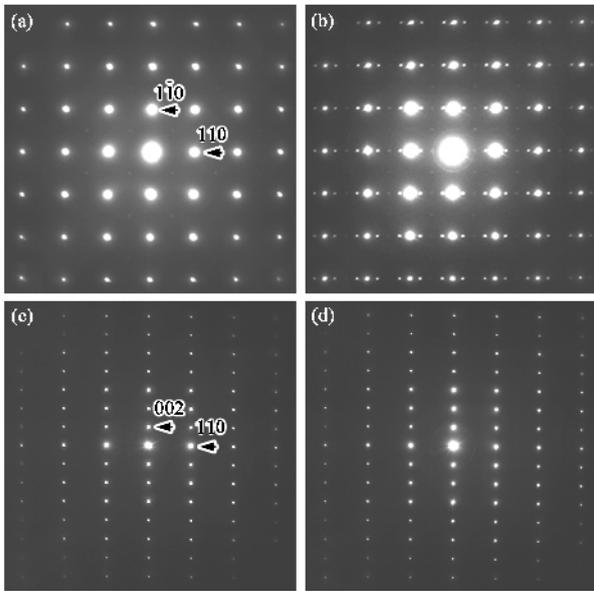


图 3 $[001]$ 带轴在 300K (a) 以及 100K (b) 时的电子衍射花样和 $[1\bar{1}0]$ 带轴在 300K (c) 以及 100K (d) 时的电子衍射花样

2.3 应变硅 PMOSFET 器件中应变的大角度会聚束电子衍射研究^[7-9]

当集成电路特征尺寸缩小到 50nm 时, 为抑制短沟道效应而增加的沟道掺杂浓度和小尺寸器件要承受的高电场都会引起载流子迁移率的大幅度下降, 造成器件驱动能力的严重衰退. 采用应变硅沟道是一种跨越这个壁垒的好方法. 近年来应变硅沟道 MOSFET 利用沟道应变诱导工艺方法, 突破了 MOSFET 器件尺寸缩减的极限. 在电子显微学中有多种方法可以用来测量微小区域中的应变, 如高分辨像结合傅里叶分析方法和选区电子衍射方法, 但分析精度和空间分辨率都比较低, 普通会聚束电子衍射方法的分析精度很高, 可达 10^{-4} , 但是在测量大应变时, 由于高阶劳厄衍射线变得模糊不清而无法测

量, 另外虽然它的空间分辨率很高, 但极易造成样品污染. 上述几种方法还有一个共同的缺点, 就是很难区分切应变和正应变. 大角度会聚束电子衍射 (LACBED) 是一种离焦会聚束电子衍射, 相当于用球面电子波照射到样品的一个区域上, 这样在电子衍射图上不仅有衍射线, 还叠加有样品的阴影像, 使我们可以很直观地将实空间和倒空间的信息结合起来分析样品中的应变分布. 在本项研究中, 所分析的样品是中国科学院微电子研究所硅器件与集成技术研究所提供的、用预非晶化锗离子源漏延伸区注入应变诱导工艺制备的应变硅 PMOSFET 器件. 我们利用 LACBED 测量了沟道区中的应变, 发现沟道区存在高达 2% 以上的巨大压应变, 相当于 $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ 合金诱导的应变. 对于这样一种异常现象, 我们提出了沟道中的压应变与沟道宽度成反比的应变增强模型, 并通过大量实验测量、有限元模拟分析和 LACBED 动力学模拟加以证实.

图 5 (a) 是利用 Ge PAI 应变诱导工艺制备的应变硅 PMOSFET 器件的结构示意图, 图 5 (b) 是 50 nm 栅长的应变硅 PMOSFE 截面 TTEM 像. 图 6 显示了应变硅 PMOSFET 器件的 LACBED 实验衍射花样, 图中器件的阴影像清晰可见. 其中 $4\bar{4}0$ 衍射线在沟道区发生了较大的弯曲, 说明在沟道中存在的切应变是由于离子注入及退火工艺产生引入的缺陷的不对称分布在截面透射电镜样品中产生的; 沟道中 $5\bar{5}\bar{1}$ 衍射线的弯曲则是由切应变和压应变共同引起的. 通过计算分析即可获得沟道中压应变的大小及分布 (图 7 (a)). 图 7 (b) 为应变增强模型, 当源漏延伸区经 Ge 离子注入后晶格膨胀, 将挤压沟道区产生压应变, 应变与沟道长度成反比, 这就解释了源漏延伸区中很低剂量的 Ge 离子注入 (Ge 含量大约 1%) 在沟道中引入巨大的压应变 (-2%) 的现象. 本项研究对半导体微电子器件研究具有重要意义.

2.4 新型电子铁电体 Lu - Fe - O 体系的结构和物理性能研究

在近期的研究中, RFe_2O_4 结构类型化合物的铁电性能受到了广泛的关注. 与传统铁电体不同, 这类铁电体中的极化效应是由电子强关联产生的电荷有序引起, 为新型电子铁电体. 这种新型铁电体系表现出重要的磁、电和轨道耦合效应, 在研制可控性多功能微电子器件方面具有广阔的应用前景^[10]. 目前, 电子铁电体系的新材料探索、电荷调制结构、物理性

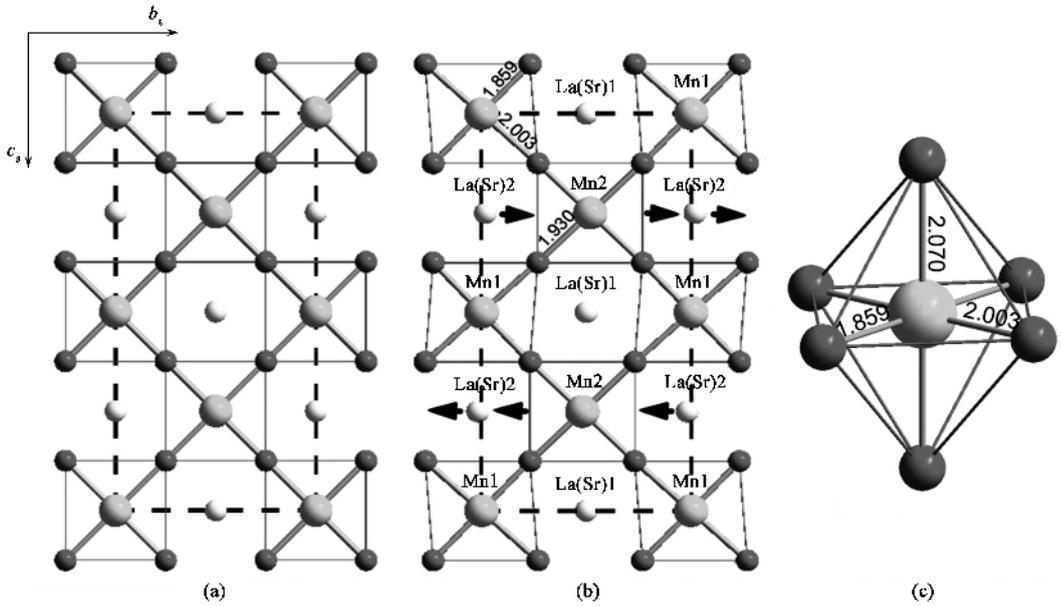


图 4 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 在 Mn-O 面上的投影结构模型 (a) 室温结构 (b) 低温结构模型, 箭头给出了原子位移方向, 图中标出了畸变前后的 Mn-O 键长 (c) 低温下发生畸变的 MnO_6 八面体, 给出了沿 3 个不同轴方向的 Mn-O 键长

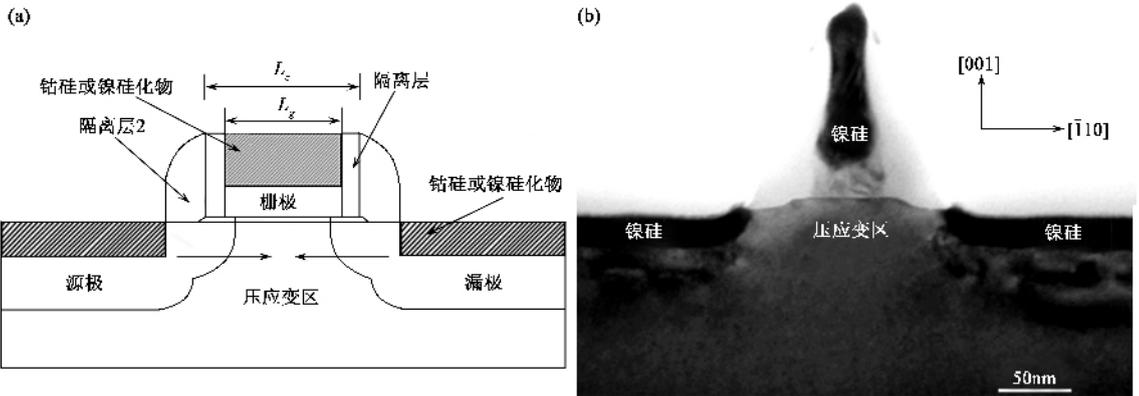


图 5 (a) 应变硅 PMOSFET 器件的结构示意图 (b) 截面电镜形貌像

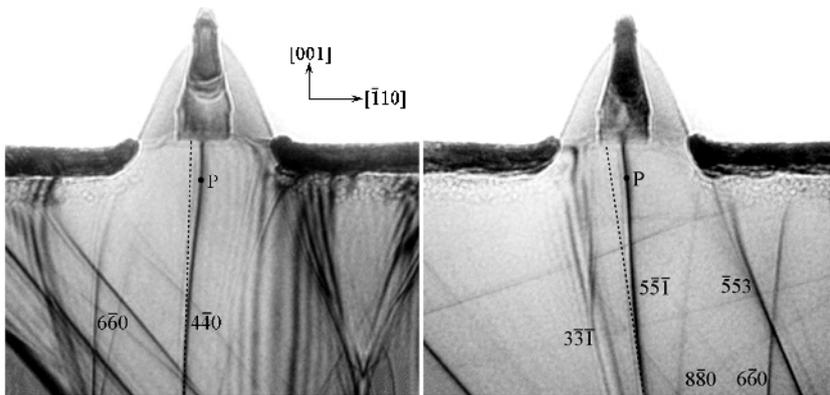


图 6 应变硅 PMOSFET 器件的 LACBED 图, 显示了衍射线在沟道区相对于衬底区的弯曲

质和铁电极化机理的研究已经成为材料物理和凝聚态物理的焦点之一。

RFe_2O_4 化合物属于菱方晶系, 空间群为 $R-3m$;

由六角结构的 Lu_2O_3 层 (U 层) 和 $(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})\text{O}_{2.5}$ 层 (W 层) 沿 c 轴交替堆垛 (图 8(a)) , RFe_2O_4 化合物中丰富的物理现象和 W 层中磁和电荷的阻挫结构密切

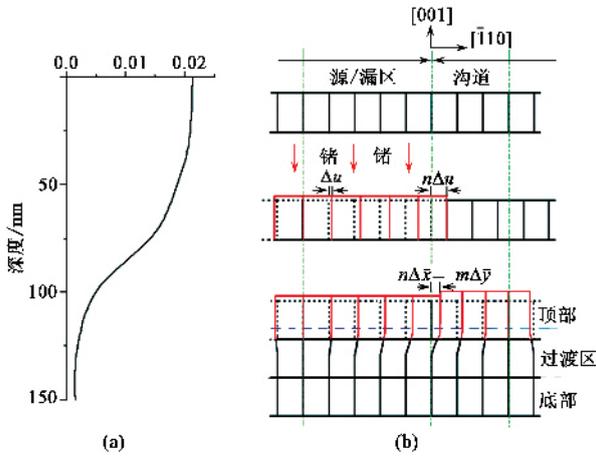


图 7 (a) 压应变沿深度的分布 (b) 应变增强模型解释了沟道压应变产生的原因

关联. 在近期研究, 我们制备了系列 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ 材料, $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ 属于 $P6_3/mmc$ 空间群, 除具有与 RFe_2O_4 结构相同的 U 层 ($\text{LuO}_{3/2}$ 层) 和 W 层 ($\text{Fe}_2\text{O}_{3/2}$ 双层) 外, 插入一 V 层 ($\text{FeO}_{3/2}$ 层), U 层、W 层、V 层沿 c 轴交替堆垛, 形成 UWUVUWUVU 层状结构特点 (图 8 (b)). 研究表明, $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ 具有和 RFe_2O_4 相似的磁、介电、铁电行为, 为新型电子铁电体.

电子铁电体的基态电荷有序和自发极化的基本结构特性是该材料研究的关键问题. 采用高低温原位电子显微镜技术系统研究了电子型铁电体 LuFe_2O_4 和 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ 随温度的变化, 发现这种材料在 750K 到 20K 之间经历一系列的电荷有序相变过程. LuFe_2O_4 基态包含两个与电荷序有关的调制: $q_1 = (1/3, 1/3, 2)$ 和 $q_2 = q_1/10 + (0, 0, 3/2)$, 其中强度较大的 q_1 调制波是该体系铁电自发极化的根源^[11, 12]. 图 9 (a) 为 LuFe_2O_4 在 20K 时 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 带轴的电子衍射花样, 从其中可以看到清晰的超结构衍射斑点. 图 9 (b) 为结构模型, 它显示了基态有序的电荷条纹相. 图 9 (c) 为 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ 室温时 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 带轴的电子衍射花样, 分析表明, $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ 室温存在两个与电荷序有关的调制: $q_1 = (1/3, 1/3, 1) + \delta$ 和 $q_2 = (1/3, 1/3, 0) - \delta$, 其中 δ 为无公度参数, 其值约为 $\delta = 1/10$. 图 9 (d) 为只考虑 q_1 调制时建立的电荷有序条纹相结构模型.

3 结论

综上所述, 本文重点讨论了几个典型的功能材料体系的结构问题. 研究结果表明, 实验工作结合理

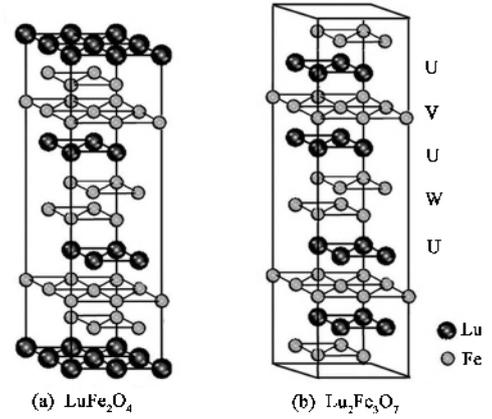


图 8 (a) LuFe_2O_4 结构模型 (b) $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ 结构模型 (省略了氧原子)

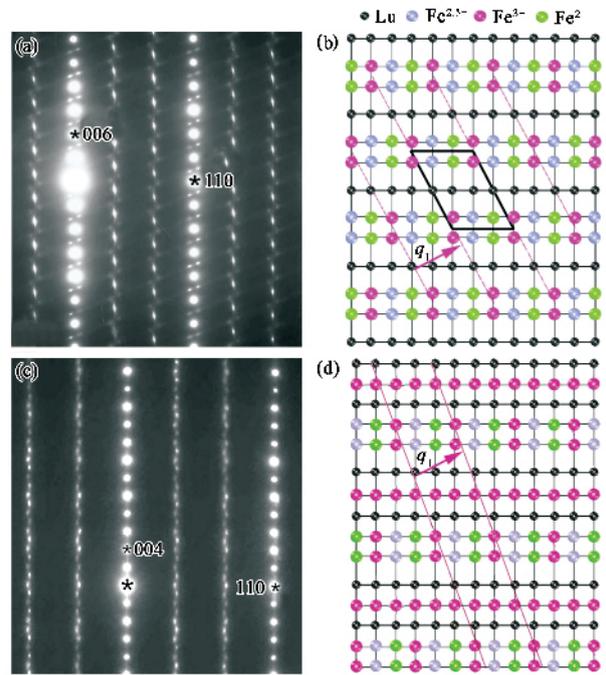


图 9 LuFe_2O_4 20K 时 (a) $[\bar{1}\bar{1}0]$ 带轴的电子衍射花样; (b) 基态有序电荷条纹相结构模型. $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ 室温时 (c) $[\bar{1}\bar{1}0]$ 带轴的电子衍射花样 (d) 电荷条纹相有序结构模型

论和方法学研究可以提高实验结果的水平和应用价值. 利用大角度会聚束电子衍射技术分析了应变硅器件中的应变分布, 解释了源漏延伸区中很低剂量的 Ge 离子注入在沟道中产生巨大的压应变的机理, 对半导体微电子器件研究具有重要意义. 利用原位电子显微技术研究了新型电子铁电体 LuFe_2O_4 电荷序和物理性能的关系. 深入分析了电子铁电体的基态电荷有序和自发极化的关系.

参 考 文 献

