

SrTiO₃/LaAlO₃/SrTiO₃ 异质结构中 二维电子气和二维空穴气的原子尺度起源*

宋海利¹, 黄荣²

1. 生物无机与合成化学教育部重点实验室 / 中山大学化学学院, 广东 广州 510006
2. 云南大学材料与能源学院 / 电镜中心, 云南 昆明 650091

摘要: 通过脉冲激光沉积技术在 SrTiO₃(001) 衬底上制备了 SrTiO₃/LaAlO₃/SrTiO₃ (衬底) 三明治异质结构。原子尺度结构表征显示, n 型界面 (SrTiO₃ 衬底/LaAlO₃) 附近存在梯度 La 元素扩散, 界面附近部分 Ti⁴⁺ 被还原为 Ti³⁺, 载流子浓度约为 $4.98 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 。类铁电离子位移极化矢量分析表明, 两个界面均为尾对头配置: SrTiO₃ 类铁电极化指向界面, LaAlO₃ 类铁电极化背离界面, 且 LaAlO₃ 类铁电极化强度远大于 SrTiO₃。n 型界面处, 尾对头类铁电极化产生的净负束缚电荷部分抵消了极性不连续驱动的电子积累, 使实测载流子浓度较极化崩塌模型理论值低约一个数量级。p 型界面处, LaAlO₃ 类铁电极化产生的净负束缚电荷与 p 型极性不连续对空穴的需求协同驱动二维空穴气形成。本研究揭示了薄膜内部晶格畸变导致的类铁电离子位移极化分布对双界面导电行为的调制机制。

关键词: SrTiO₃/LaAlO₃/SrTiO₃ 异质结构; 二维电子气; 二维空穴气; 极化崩塌; 类铁电离子位移极化

中图分类号: O73; O766 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137(XXXX)XX-0001-06

Atomic-scale origin of two-dimensional electron gas and two-dimensional hole gas in SrTiO₃/LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures

Song Haili¹, Huang Rong²

1. Key Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry of Ministry of Education / School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China
2. School of Materials and Energy / Electron Microscopy Center, Yunnan University, Kunming 650091, China

Abstract: SrTiO₃/LaAlO₃/SrTiO₃ (substrate) sandwich heterostructures were grown on SrTiO₃ (001) substrates by pulsed laser deposition. Atomic-scale structural characterization reveals gradient La diffusion near the n-type interface (SrTiO₃ substrate/LaAlO₃), accompanied by partial reduction of Ti⁴⁺ to Ti³⁺, yielding a carrier concentration of approximately $4.98 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Ferroelectric-like displacement polarization vector analysis demonstrates that both interfaces exhibit a tail-to-head configuration: The SrTiO₃ polarization points toward the interface, while the LaAlO₃ polarization points away from the interface, with the LaAlO₃ polarization intensity being significantly stronger than that of SrTiO₃. At the n-type interface, the net negative bound charge generated by the tail-to-head ferroelectric-like polarization partially counteracts the electron accumulation driven by the polar discontinuity, resulting in an experimental carrier concentration approximately one order of magnitude lower than the theoretical

* 收稿日期: 2026-04-21

录用日期: 2026-06-05

网络首发日期: 2026-06-XX

作者简介: 宋海利 (1989 年生), 女; 研究方向: 功能纳米材料微结构;

E-mail: songhli@mail.sysu.edu.cn

通信作者: 黄荣 (1975 年生), 男; 研究方向: 氧化物界面; E-mail: ronghuang@ynu.edu.cn

全文阅读



ZR20260107

value predicted by the polar catastrophe model. At the p-type interface, the net negative bound charge arising from the LaAlO_3 ferroelectric-like polarization acts synergistically with the hole requirement of the p-type polar discontinuity to drive two-dimensional hole gas formation. This study reveals the modulation mechanism of ferroelectric-like displacement polarization distributions induced by lattice distortions within the film on the dual-interface conduction behavior.

Key words: $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructure; two-dimensional electron gas; two-dimensional hole gas; polar catastrophe; ferroelectric-like displacement polarization

在过去的20年中,氧化物界面二维电子气因其在纳米尺度器件中的潜在应用成为凝聚态物理和材料科学领域的研究热点(Eom et al., 2022; Huang et al., 2022; Toyama et al., 2023; Yang et al., 2023)。Ohtomo et al. (2004)在 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (LAO/STO) 异质界面首次发现二维电子气(2DEG, two-dimensional electron gas)以来,该体系因其丰富的物理性质(如超导、铁磁、自旋轨道耦合等)而备受关注(Ramesh et al., 2019)。Lee et al. (2018)在充分退火后的 LAO/STO p 型界面($\text{AlO}_2/\text{SrO}^\circ$)发现二维空穴气(2DHG, two-dimensional hole gas),进一步丰富了氧化物异质界面的导电类型,为构建电子-空穴双层体系提供了可能。

目前关于 2DEG 的起源主要存在 3 种模型:(1)极化崩塌模型(Nakagawa et al., 2006),认为极性不连续($\text{LaO}^+/\text{TiO}_2^\circ$)导致 LAO 层内建电势随厚度增加而发散,当厚度超过临界值 4 单胞(u.c., unit cell)厚度时,电子从 LAO 价带转移至 STO 导带形成 2DEG;(2)氧空位模型(Schultz et al., 2007; Huang et al., 2013),认为 STO 衬底表面的氧空位作为电子施主导致界面导电;(3)阳离子互扩散模型(Yamamoto et al., 2011),认为界面扩散形成的金属性 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 混合层是导电来源。然而,上述模型均存在争议(Annadi et al., 2013; Herranz et al., 2015):极化崩塌模型预言(110)取向界面为绝缘体,但实验却观测到 2DEG(Annadi et al., 2013);氧空位和阳离子互扩散虽能在部分实验中观察到,却无法解释 4 u.c. 的临界厚度行为。这表明 LAO/STO 界面导电可能涉及更复杂的微观机制。关于 2DHG 的起源研究,目前还是以“极化崩塌模型”为主。

近年来,研究者开始关注晶格畸变在界面导电中的作用。Lee et al. (2016)发现, LAO/STO 中由外延应变唤醒的类铁电晶格不稳定性可在界面处形成头对头极化配置,其产生的退极化场驱动 2DEG 形成。Su et al. (2019)进一步在 STO/LAO/STO 三明治结构中发现,上下界面的应变场干涉会导致极化分布不对称,从而调制载流子的空间分布。这些研

究表明,晶格畸变导致的离子位移(类铁电位移极化)可能是理解界面导电行为的关键。与此同时,Zhang et al. (2018)在铁电 $\text{BiFeO}_3/\text{TbScO}_3$ 异质界面中直接观察到铁电极化方向可分别诱导 2DEG(极化指向界面)和 2DHG(极化背离界面),证实了极化对界面载流子类型的决定性作用。然而,在 LAO/STO 这类非铁电氧化物体系中,类铁电位移极化是否具有类似的调制功能? 其与极化崩塌、阳离子互扩散等机制如何协同或竞争? 这些问题尚待深入探究。

针对上述问题,本文设计了 STO/LAO/STO 三明治异质结构,利用球差校正扫描透射电子显微镜(STEM, scanning transmission electron microscope)的高角环形暗场像(HAADF, high-angle annular dark-field)、环形明场像(ABF, annular bright-field)成像以及原子分辨率能量色散谱(EDS, energy-dispersive X-ray spectroscopy)、电子能量损失谱(EELS, electron energy-loss spectroscopy)技术,系统表征了界面处的原子结构、元素分布、价态变化及类铁电位移极化分布。通过建立极化分布与界面导电行为的关联,揭示了 n 型界面和 p 型界面处 2DEG 和 2DHG 的起源,为理解氧化物异质界面的导电机制提供了新的结构视角。

1 实验方法

1.1 样品制备

通过脉冲激光沉积(PLD, pulsed laser deposition)方法制备 STO/LAO/STO 薄膜样品。PLD 用的是 KrF(波长 $\lambda=248\text{ nm}$)准分子激光,激光能量密度为 1 J/cm^2 。通过计算机控制旋转台使脉冲激光交替击中相应靶材,实现双靶材沉积。根据设计,首先在 STO(001)衬底上沉积 40 u.c. 厚度的 LAO 薄膜,然后继续沉积 10 u.c. 厚度的 STO 层。薄膜生长温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$,之后通入 300 mTorr ($1\text{ mTorr}\approx 0.133\text{ 322 Pa}$)氧气降温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 持续 0.5 h。薄膜生长过程中采用反射高能电子衍射(RHEED)实时监测生长状况和速率。

1.2 微结构表征与分析

截面 TEM 样品通过聚焦离子束双束系统

(Helios G4 UX, FEI, 美国)制备,加速电压依次为 30、5 和 2 kV。随后采用 1.5~0.5 kV 低电压精密离子减薄仪(Gatan 691, Gatan, 美国)清除表面非晶层。使用球差校正透射电镜(JEM-ARM300F, JEOL, 日本)进行 STEM 观察。HAADF 成像采用 24 mrad 会聚角和 68~280 mrad 收集角。化学成分分析采用硅漂移检测器双 EDS 系统(JED-2300T, JEOL, 日本)。电子能量损失谱采用 US1000 相机(Gatan, 美国)获取,能量分散度为 0.25 eV/通道,能量分辨率为 800 meV。所有 EELS 测试均采用 dual-EELS 模式,同时采集零损峰和芯损失峰,以补偿数据采集过程中的能量漂移。

2 结果与讨论

通过全面的球差电镜微结构分析,发现 STO/LAO/STO 三明治异质结构双界面处的元素扩散程度不同。其中图 1a 为 n 型界面(STO 衬底/LAO)附近的原子分辨率 EDS 面分布图。结果显示,La 元素严重扩散进入 STO 衬底约 4 u.c.,呈梯度分布特征。相比之下,p 型界面(LAO/顶部 STO)附近 Sr 元素扩散进入 LAO 仅约 1 u.c.(图 1b),表明 p 型界面更为锐利,这与之前的研究报道是一致的(Nakagawa et al., 2006)。

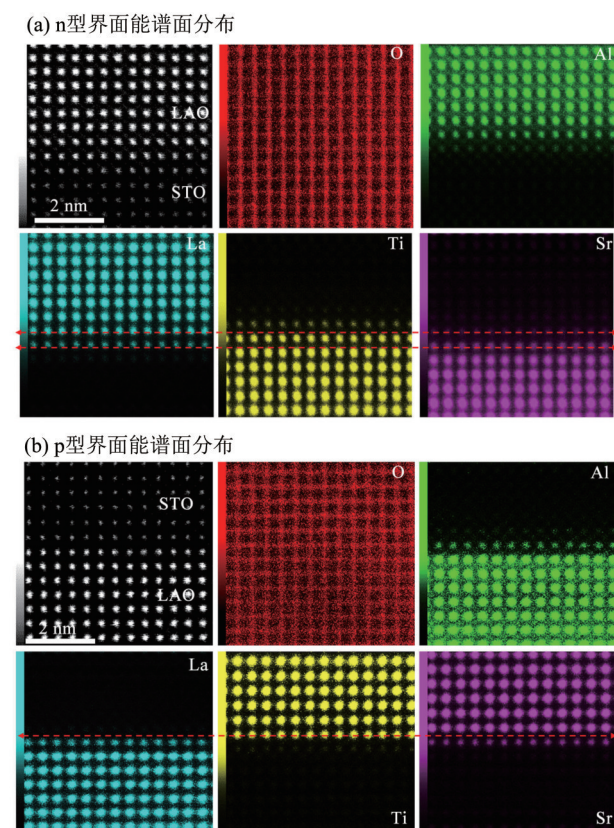


图 1 STO/LAO/STO 双界面处的原子分辨率 EDS 面分布

Fig. 1 Atomic-resolution mapping of the STO/LAO/STO dual interfaces

图 2 为 n 型界面附近的 EELS 线扫分析,图 2b 和图 2c 中的黑色谱峰来自无掺杂的 STO 衬底处。从图 2b 可以看出 n 型界面附近 La 掺杂进 STO 衬底中,根据 La 峰的强度变化推断 La 元素的掺杂呈梯度分布状态,因为 La 掺杂进 STO 时占据 Sr 的位置,对应 Ti 元素的价态相对于 +4 有所降低。而界面附近 O-K 边峰形尖锐,氧前锋特征明显,表明界面附近无显著氧空位(图 2c)。

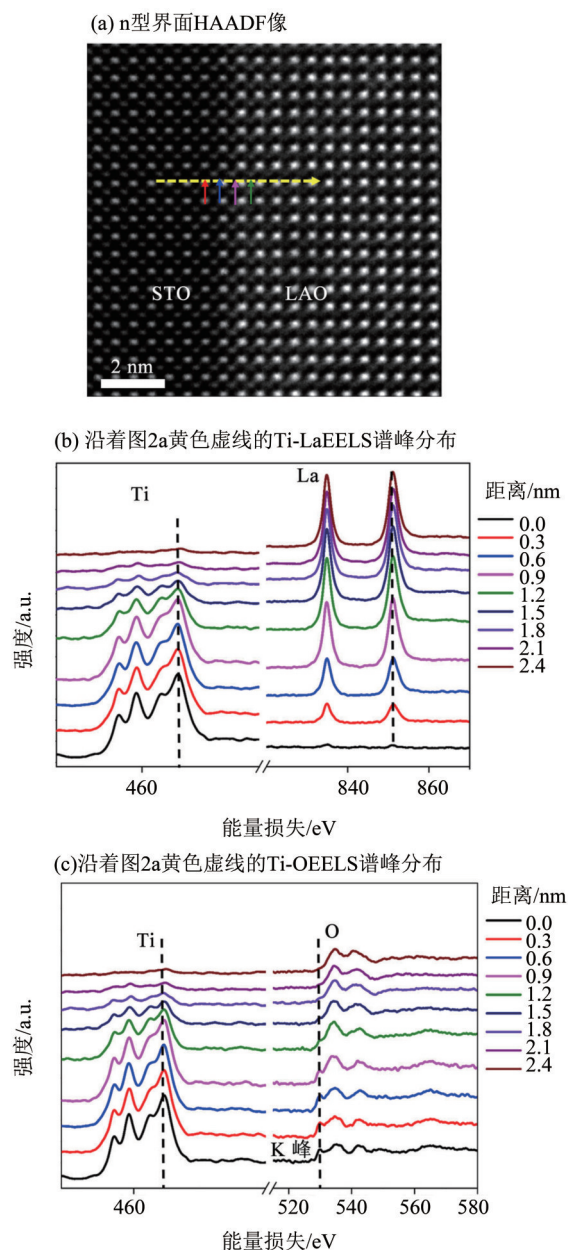


图 2 STO/LAO n 型界面 EELS 线扫谱图

Fig. 2 EELS line scan spectrum of the n-type STO substrate/LAO interface

图 3 为 p 型界面附近的 EELS 分析,图 3b 和图 3c 中的黑色谱峰来自无掺杂的 LAO 薄膜层。从 3b 可以看出 p 型界面附近元素互扩散行为相对较弱,Ti 元

素扩散进 LAO 层中时仍保持+4 价峰形特征, $t_{2g}-e_g$ 分峰劈裂清晰, O-K 边谱峰形尖锐, 表明 p 型界面附近氧空位浓度极低。靠近薄膜表面处 Ti 峰形变化明显, L_2 、 L_3 的分峰合并成一个峰, O 峰位置右移, 与表面形成的 TiO_x 重构层相关(宋海利等, 2023)。

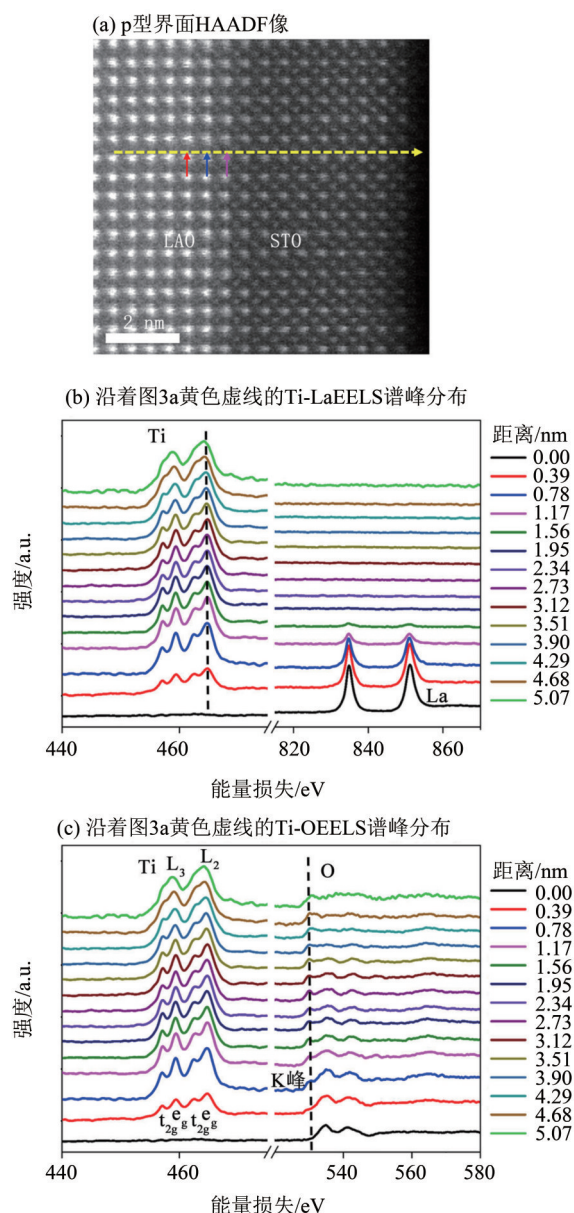


图3 STO/LAO p型界面EELS线扫谱图

Fig. 3 EELS line scan spectrum of the p-type LAO/ top STO interface

基于图2~3 EELS的定性分析, 我们进一步对界面附近的元素互扩散和Ti的价态进行定量分析。如图4b所示, n型界面附近La元素扩散进入STO衬底约4 u.c., 而p型界面附近仅存在1~2 u.c.的微弱互扩散。为定量分析Ti价态变化, 我们采用多重线性最小二乘拟合方法, 分别从 TiO 、 Ti_2O_3 以及 STO

单晶样品中获取 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 的标准谱(宋海利等, 2023), 对不同位置的 Ti $L_{2,3}$ 边 EELS 谱进行拟合, 获得了 Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 的相对含量分布(图 5a)。拟合结果显示, n 型界面附近 Ti^{4+} 含量明显减少, 同时 Ti^{3+} 含量相应增加, 而 Ti^{2+} 在整个样品中的含量可忽略不计。这一现象可归因于 La^{3+} 扩散进入 STO 衬底后占据 Sr^{2+} 位, 根据电中性原则, 部分 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+} 以实现电荷补偿。p 型界面附近也出现微弱的 Ti^{3+} 信号, 主要源于少量 Ti 扩散进入 LAO 层所致。薄膜表面处 Ti^{4+} 含量急剧降低至接近零, Ti^{3+} 成为主导价态, 与表面 TiO_x 重构层的存在一致(宋海利等, 2023)。基于 Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 的相对含量, 我们计算出样品内部 Ti 的价态分布, 如图 5b 所示。根据 Ti- $L_{2,3}$ 边 EELS 的 MLLS 拟合, n 型界面附近 Ti^{3+} 比例为 7.6%, Ti 平均价态为 3.924。以 STO 面内晶格常数 $a=3.905 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$) 计算单胞面积, 每个 Ti^{3+} 贡献 1 个电子, 得面电子密度为 $4.98 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 。该数值与 Lee et al. (2018) 通过霍尔测量获得的底部界面电子浓度(约 $3 \sim 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) 高度吻合, 表明样品具有可比的界面质量。

图 6 展示了通过 B 位原子位移计算得到的类铁电位移极化矢量分布。其中, B 位原子位移的提取

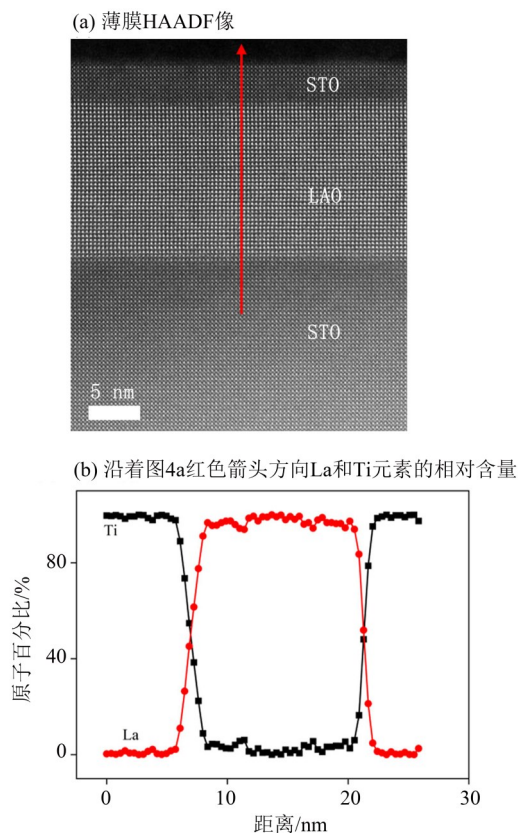


图4 薄膜内EELS定量分析

Fig. 4 Quantitative EELS analysis of the film

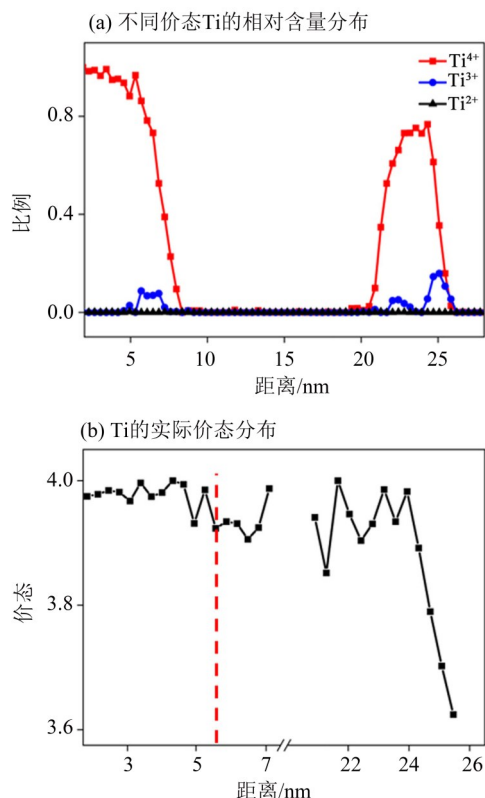


图5 沿着图4a红色箭头方向的Ti价态分布

Fig. 5 Ti valence states along the red arrow in Fig. 4a

方法如下:以HAADF-STEM图像中A位阳离子(Sr或La)子晶格作为位移参考系,通过二维高斯拟合精确提取每个原子柱的中心坐标,并以相邻4个A位原子构成的四边形中心作为该单胞内B位离子的理想参考位置,实际B位原子中心相对于该参考位置的偏移矢量(Yin et al., 2016)即为类铁电位移极化。研究发现一个关键现象:LAO层中部存在约4 u.c.厚的极化弛豫区,该区域内离子位移极小(图6c蓝色虚线框)。这一极化弛豫区将40 u.c.厚的LAO层分为上、下两个独立的极化区域,分别与下方的STO衬底和上方的STO薄膜形成界面耦合。两个界面均为尾对头配置:STO(衬底及顶部薄膜)极化指向界面,LAO(上、下两部分)极化背离界面,且LAO极化强度远大于STO。LAO层中部的极化弛豫区有效屏蔽了上下界面的应变场干涉,使二者在静电上彼此独立。

对于n型界面,LAO层中背离界面的强极化场在界面处产生净负束缚电荷。根据静电屏蔽原理,负束缚电荷吸引正电荷(空穴)而非电子,因此会对极性不连续驱动的电子积累产生排斥作用。对于p型界面,LAO层中背离界面的强极化同样在界面处产生净负束缚电荷,而这一净负束缚电荷与p型极性不连续对空穴的积累需求方向一致,形成协同驱动效应。

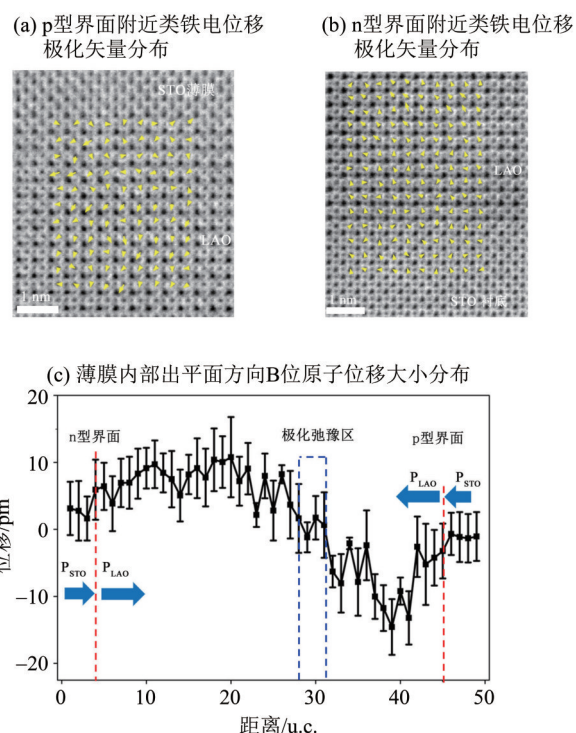


图6 STO/LAO与LAO/STO异质结界面原子位移及极化矢量分布

Fig. 6 Distribution of atomic displacements and polarization vectors at the interfaces of STO/LAO and LAO/STO heterostructures

综合上述原子结构、元素分布、价态分析和极化矢量分布,我们提出STO/LAO/STO异质结构的双界面导电机理:

(1)在底部n型界面(STO衬底/LAO)处,极性不连续($\text{LaO}^+/\text{TiO}_2^0$)驱动电子向STO侧积累,形成二维电子气(2DEG)。与此同时,La元素向衬底侧的梯度扩散导致Ti⁴⁺还原为Ti³⁺,这一过程本应额外贡献电子载流子,进一步提高界面电子浓度。然而,实验测得的电子浓度($4.98 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)显著低于极化崩塌模型在理想尖锐界面条件下的理论估算值(约 $3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)(Nakagawa et al., 2006)。表明体系中必然存在强烈的电子抑制机制,进一步的极化矢量分析揭示,尾对头型极化构型在界面处产生了净负束缚电荷(主要由强LAO极化主导)。根据静电学原理,负束缚电荷对电子产生排斥作用,从而显著抑制了由极性不连续所驱动的电子积累。因此,推断净负束缚电荷是导致实测电子浓度低于理论预期的主要因素。

2)在顶部p型界面(LAO/顶部STO)处,极性不连续($\text{SrO}^0/\text{AlO}_2^-$)要求空穴积累,以形成二维空穴气(2DHG)。尾对头极化所产生的净负束缚电荷与此需求方向一致,二者协同驱动空穴向顶部STO侧

积累,为2DHG的形成提供了直接的静电驱动力。同时,原子级锐利的界面结构及极低的氧空位浓度确保了积累空穴免受额外缺陷的补偿。

3) LAO层中部的极化弛豫区作为应变场干涉被有效屏蔽的结构标志,将上、下两个界面在静电上实现去耦合,从而使两种极性相反的导电行为能够在同一异质结构中独立共存。

3 结 论

本文利用球差校正扫描透射电子显微镜的HAADF、ABF成像以及原子分辨率EDS、EELS技术,系统研究了STO/LAO/STO三明治异质结构(LAO层厚度40 u.c.)的原子尺度微结构与极化分布,揭示了二维电子气和二维空穴气的起源。

研究发现,LAO层中部存在极化弛豫区,将上

下界面去耦合。两个界面均为尾对头类铁电极化配置:STO类铁电极化指向界面,LAO类铁电极化背离界面,且LAO类铁电极化强度远大于STO。*n*型界面处,La元素梯度扩散伴随部分 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+} ,载流子浓度约为 $4.98 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 。尾对头极化产生的净负束缚电荷部分抵消了极性不连续驱动的电子积累,使实测值较极化崩塌模型理论值低约一个数量级。*p*型界面处,LAO中观测到的大离子位移产生强净负束缚电荷,与*p*型极性不连续对空穴的需求协同驱动二维空穴气形成。原子级锐利界面和极低氧空位浓度为2DHG的存在提供了保障。本研究建立了“极性不连续主导、极化束缚电荷调制”的双界面导电机制,为理解氧化物异质结构双极导电行为提供了新的结构视角。

参考文献:

- 宋海利, 黄荣, 2023. 球差校正透射电镜技术探究 $\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 同质薄膜导电起源[J]. 中山大学学报(自然科学版中英文), 62(5): 101-106.
- Annadi A, Zhang Q, Wang X R, et al, 2013. Anisotropic two-dimensional electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (110) interface[J]. Nat Commun, 4: 1838.
- Eom K, Paik H, Seo J, et al, 2022. Oxide two-dimensional electron gas with high mobility at room-temperature[J]. Adv Sci, 9(12): 2105652.
- Herranz G, Singh G, Bergeal N, et al, 2015. Engineering two-dimensional superconductivity and Rashba spin-orbit coupling in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ quantum wells by selective orbital occupancy[J]. Nat Commun, 6: 6028.
- Huang F, Chen J, Ding Y, et al, 2022. Piezotronic effect on two-dimensional electron gas in $\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ heterostructure[J]. Nano Energy, 96: 107098.
- Huang Z, Wang X R, Liu Z Q, et al, 2013. Conducting channel at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface[J]. Phys. Rev. B, 88: 161107.
- Lee H, Campbell N, Lee J, et al, 2018. Direct observation of a two-dimensional hole gas at oxide interfaces[J]. Nature Mater, 17(3): 231-236.
- Lee P W, Singh V N, Guo G Y, et al, 2016. Hidden lattice instabilities as origin of the conductive interface between insulating LaAlO_3 and SrTiO_3 [J]. Nat Commun, 7: 12773.
- Nakagawa N, Hwang H Y, Muller D A, 2006. Why some interfaces cannot be sharp [J]. Nature Mater, 5(3): 204-209.
- Ohtomo A, Hwang H Y, 2004. A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface [J]. Nature, 427(6973): 423-426.
- Ramesh R, Schlom D G, 2019. Creating emergent phenomena in oxide superlattices [J]. Nat Rev Mater, 4(4): 257-268.
- Schultz M, Klein L, 2007. Relaxation of transport properties in electron-doped SrTiO_3 [J]. Appl Phys Lett, 91(15): 151104.
- Su C P, Singh A K, Wu T C, et al, 2019. Impact of strain-field interference on the coexistence of electron and hole gases in $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ [J]. Phys Rev Materials, 3(7): 075003.
- Toyama S, Seki T, Kanitani Y, et al, 2023. Real-space observation of a two-dimensional electron gas at semiconductor heterointerfaces [J]. Nat Nanotechnol, 18(5): 521-528.
- Yamamoto R, Bell C, Hikita Y, et al, 2011. Structural comparison of *n*-type and *p*-type $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces [J]. Phys Rev Lett, 107(3): 036104.
- Yang G, Kim Y, Jeon J, et al, 2023. Reversible photomodulation of two-dimensional electron gas in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures[J]. Nano Lett, 23(14): 6369-6377.
- Yin W, Huang R, Qi R, et al, 2016. Extraction of structural and chemical information from high angle annular dark-field image by an improved peaks finding method [J]. Micros Res & Tech, 79(9): 820-826.
- Zhang Y, Lu H, Xie L, et al, 2018. Anisotropic polarization-induced conductance at a ferroelectric-insulator interface [J]. Nature Nanotech, 13(12): 1132-1136.