

金属/氧化物界面形成机理原位研究

王辉¹, 夏明许^{1,2,*}, 曾龙¹, 李建国^{1,2}

(1. 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240;

2. 上海交通大学上海市先进高温材料及其精密成形重点实验室, 上海 200240)

[摘要] 金属/氧化物界面是控制反应机理和宏观性质的关键区域。原位表征手段可以实时、连续、动态地对金属/氧化物界面形成过程进行研究,其观察和分析结果对理解界面形成过程及其应用有重大学术意义和工程价值。本文综述国内外原位表征金属/氧化物界面的研究工作,主要关注原位透射电子显微镜、原位同步辐射技术、原位中子技术等先进表征分析金属/氧化物界面形貌、界面反应、界面应力及其形成机理的研究技术与方法。

[关键词] 金属/氧化物界面; 原位研究; 透射电子显微镜; 同步辐射技术; 中子技术; 原子机理

[中图分类号] TG115

[文献标志码] A

doi: 10.3969/j.issn.1673-6214.2021.01.002

[文章编号] 1673-6214(2021)01-0015-13

In Situ Analysis on the Formation Mechanism of Metal/Oxide Interface

WANG Hui¹, XIA Ming-xu^{1,2,*}, ZENG Long¹, LI Jian-guo^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2. Shanghai Key Lab of Advanced High-Temperature Materials and Precision Forming,

Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The metal/oxide interface is a key area that controls the reaction mechanism and macroscopic properties. The in-situ characterization method can be used to investigate the interface formation in real time, continuously and dynamically, which has a prominent academic significance and a great engineering value for the understanding of interface formation and its application. This paper summarizes the latest research work of in-situ characterization on metal/oxide interfaces with advanced technologies, especially focusing on the observing and analyzing interfacial morphology, interfacial reaction, interfacial stress and interfacial formation through in-situ transmission electron microscopy, in-situ synchrotron radiation technology and in-situ neutron technology.

Key words: metal/oxide interface; in situ observation; transmission electron microscopy; synchrotron radiation technology; neutron technology; atomic mechanism

0 引言

金属/氧化物体系在半导体材料^[1-2]、多相催化材料^[3-5]、金属氧化与防护涂层^[6-7]、复合材料^[8]等领域有着诸多应用。在基础理论研究领域,如异质形核方向^[9-10],也受到广泛的关注。在这些研究领域里,界面是控制反应进行的关键。例如, Au/ZrO₂ 界面在催化反应中充当活性位点^[11], Pd/Fe₃O₄ 界面可存储氧气改变催化氧化的动力学过程^[12],

Pt/FeO 界面结构决定外延 FeO 薄膜的形貌^[13], Al/Al₂O₃ 界面通过错配度调控铝的形核过程^[14]等;因此,了解金属/氧化物界面形成过程对理解界面控制反应至关重要。目前,对金属/氧化物界面结构形貌研究主要依靠非原位的表征手段,如高分辨透射电子显微镜(High resolution transmission electron microscopy, HRTEM)^[15]、扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM)^[16]、扫描透射电子显微镜(Scanning transmission electron microscopy, STEM)^[17]、低能电子衍射(Low-energy electron

[收稿日期] 2020年11月20日 **[修订日期]** 2021年1月20日

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2017YFA0403802);国家自然科学基金重大科研仪器项目(51727802);国家自然科学基金重大研究计划培育项目(91860121);国家自然科学基金创新群体项目(51821001)

[通讯作者] 夏明许(1976年-),男,博士,副教授,主要从事金属凝固理论研究与凝固过程控制等方面的研究。

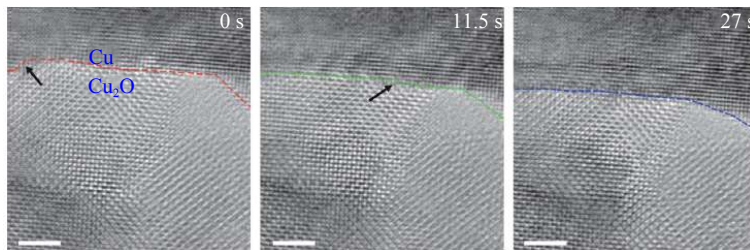
diffraction, LEED)^[18-19]、电子能量损失谱(Electron energy-loss spectrometry, EELS)^[15, 20]、三维原子探针技术(3D atom probe, 3DATP)^[21]等, 这些表征手段可以对静态金属/氧化物界面形貌结构进行细致研究, 但无法给出界面形成过程的动态信息, 难以将界面结构的形貌特征和形成过程耦合, 更无法有效分析界面形成的原子机理, 实现更精确的界面控制。

原位表征技术可以在原子尺度下通过显微成像、电子光谱、衍射光谱等方式对界面处的原子相互作用、原子扩散与排布、界面形貌演化进行实时、动态、连续的表征。其中, 原位透射电子显微镜^[22-23]、原位同步辐射技术^[24]、原位中子技术^[25]是进行原位表征的主要技术手段; 因此, 本文主要阐述原位表征在研究金属/氧化物界面形成过程及其原子机理方面的优势、局限性和应用情况, 并结合先进的微观结构表征技术, 对金属/氧化物

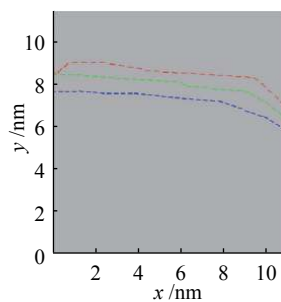
界面形成机理进行分析讨论, 以期后续研究提供参考。

1 透射电子显微镜分析界面原子结构

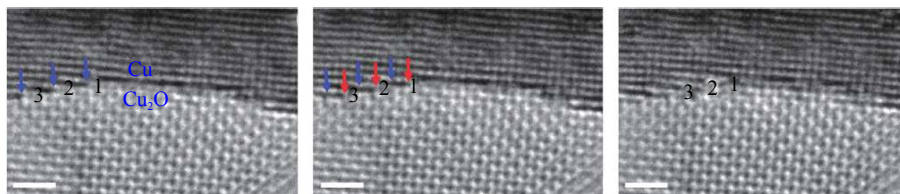
近年来, 不断发展的透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)原位表征技术为透射电子显微原位研究提供了技术支撑。原位透射电镜研究一般通过引入反应性气体触发表面反应的方式构建金属/氧化物界面^[26-27]。Zou 等^[28]尝试通过先氧化后还原的方法, 获得了清晰的 Cu₂O/Cu 界面(图 1)。该研究表明, Cu₂O 还原为 Cu 是通过界面区域氧空位的积累、Cu₂O 晶格的逐层收缩以及 Cu 的协调生长发生, 这 3 个过程同时发生且互为因果。Xie 等^[29]则单独研究了还原气氛下的 Al/Al₂O₃ 界面。研究发现, 在还原性气氛下, 由于 H 在 Al/Al₂O₃ 界面处偏析, H 插入后导致界面



(a~c) Cu₂O → Cu conversion at $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P(\text{H}_2)=4\times 10^{-2}\text{ Torr}$, the colored dash lines outline the Cu₂O/Cu interface, the black arrows mark the position of the interface development



(d) Interface position comparison at the different times



(e~g) High magnification image of the interface at $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P(\text{H}_2)=4\times 10^{-2}\text{ Torr}$, the blue and red arrows point to the interface edge at 0 s and 0.5 s, respectively

图 1 Cu₂O→Cu 界面转变的 HRTEM 图像序列^[28]

Fig. 1 HRTEM images of Cu₂O→Cu interfacial transformation^[28]

上原子之间的键合力被大大削弱, 从而加速了金属表面原子的扩散, 当金属原子扩散离开后, 原位位置形成空腔, 由于表面逃逸一般选择为低能量位置, 因原子逃逸而形成的外露面一般也都是具有最低表面能的晶面。

Wang 等^[30] 结合选区电子衍射 (Selected area electron diffraction, SAED)、高角度环形暗场 (High-angle annular dark field, HAADF) 等表征技术对高温下合金氧化行为做了进一步研究, 主要关注了 Ni-4Al 氧气气氛下界面结构和化学成分多尺度演变过程 (图 2)。由于 O 原子的注入, 氧化物层逐渐增厚并在内部形成空腔。红色箭头 1、2 指示在氧化物层和金属之间的空腔形成过程。空腔的形成导致金属在氧化物层下形成新的小平面暴露面。354 s 后图像中的红色折线表示小平面上的原子台阶。实验发现, 初始氧化从多位氧化物成核开始, 随后在界面上形成空腔, 并最终形成氧化物壳层。空位的注入和空洞的形成决定了合金氧化速率由金属的低表面能晶面控制, 而不是由暴露于氧化环境的初始终止面决定。

更为微观的界面结构特性如错配度、周期性、界面形貌、取向、缺陷等的演化都可以通过 HRTEM 进行观察; 因此, 通过 HRTEM 观察可以将界面形貌结构特征与界面形成过程中的原子相互作用相联系。Gao 等^[31] 研究了具有小错配度 (Ag/NiO 和 Au/NiO 体系, 错配度为 2%) 的异质界面原子结构, 发现: NiO 颗粒和 Ag 基体之间存在

良好的取向关系; Ag/NiO 界面笔直清晰, 仅包括几个单层原子台阶; 界面处存在 $b=a/2[110]$ 的错配位错, 属于半共格界面; Au/NiO 界面也被证实具有相同的结构特征。可以推测 Au 和 Ag 在 NiO 表面的生长过程通过连续生长逐层排列进行。

此外, 超高分辨率透射电子显微镜 (Ultra-high resolution transmission electron microscope, UHR-TEM) 和超高真空反射高能电子衍射 (Reflected high-energy electron diffraction, RHEED)、X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、LEED 等更为先进的表征技术也被用于揭示金属/氧化物界面形成过程的细节。比如, Vellinga 等^[32] 用 UHR-TEM 研究了 Al/MgO 界面原子结构和位错特征, 提出金属-氧化物界面的相互作用取决于氧化物离子电荷, 而对金属的依赖性较弱。该研究还指出, 失配位错的结构主要取决于错配度和界面结合强度。McDeavitt 等^[33] 则观察到高温下锆/氧化钇的界面反应, 发现 Zr 和 Y 通过氧化-还原反应在界面附近相互渗透; 因此, Zr 与氧化钇体系尽管没有过渡相界面, 但仍能紧密结合。Zhong 等^[34] 结合 RHEED、XPS、LEED 等原位技术研究了 Ni/Al₂O₃ 界面结构和形成机理, 发现氧气是决定界面相互作用的至关重要因素, O 除了促进中间相 NiAl₂O₄ 的形成并降低 Ni 的表面能外, 还能降低界面能, 改善界面的润湿性。Li 等^[35] 探索了界面处金属与金属之间的相互作用和化学键的重构 (图 3), 发现在以不同原子为终止面的氧化物基

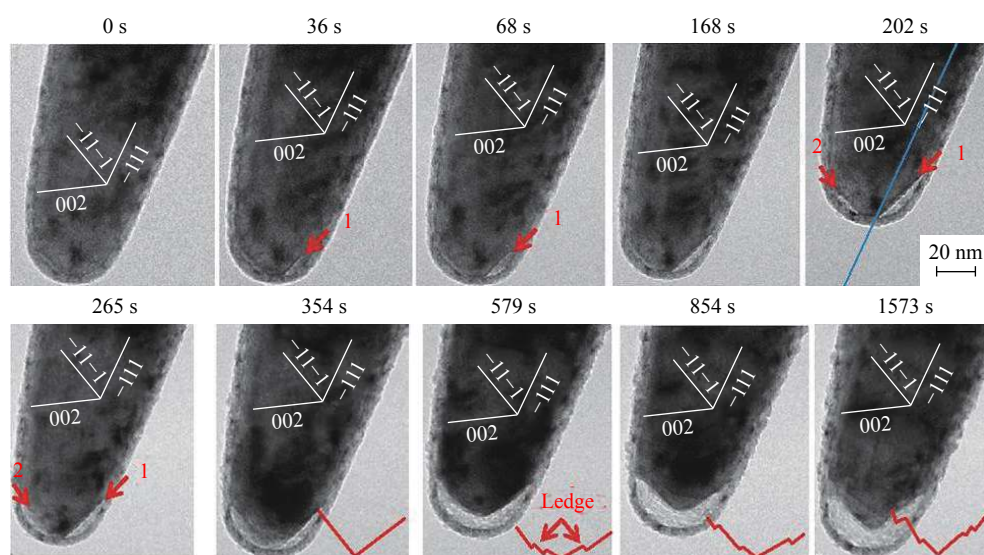


图 2 TEM 序列照片显示了 Ni-4Al 纳米柱在 375 °C 和 0.5 mbar 氧气气氛下的结构演变^[30]

Fig.2 Sequential TEM images showing the structural variation of the Ni-4Al nanopost under the oxygen atmosphere at 375 °C and 0.5 mbar of O₂ where the oxide layer gradually thickens and the cavity forms due to the consumption of oxygen^[30]

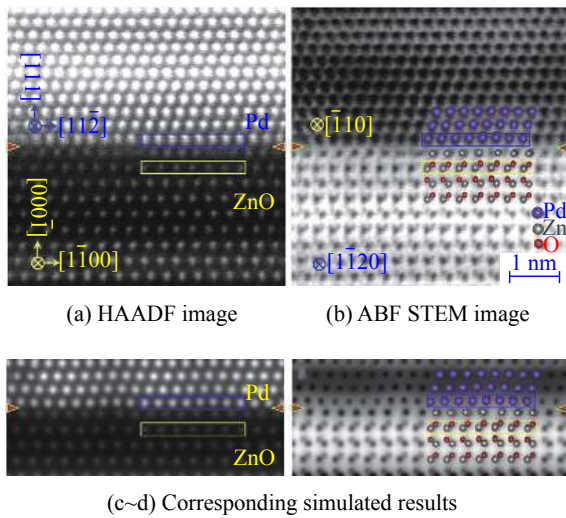


图 3 Pd(111)/ZnO(0001) 界面的高分辨 TEM 照片^[35]

Fig.3 High resolution TEM images of Pd(111)/ZnO(0001) interface^[35]

底下,界面处的键合机理有很大的不同。比如, Pd、ZnO 原子之间可以产生强烈的金属-金属相互作用,这极大地促进了具有较大错配度的金属/氧化物异质界面形成。Wang 等^[36]则结合 HAADF、STEM 和 EELS 技术,系统地研究了在 Al_2O_3 单晶基板上 Al-Cu 合金大错配度形核界面的原子调制机理(图 4),研究结果表明,基底与前驱物之间的晶格错配影响到形核界面的形成。溶质元素和合

适的基底可以调控成核界面的晶格匹配程度并影响其形核过程。

上述研究表明,TEM 原位表征技术是一种有效且应用广泛的表征手段,但也存在一定的局限性。TEM 原位测试需在狭小的腔体中安装原位环境,并且要求其具有极高的控制精度和稳定性^[26]。与其他表征手段相比,透射电子显微镜用于表征试样内部的金属/氧化物界面以及液固界面时,实验步骤会相对复杂。

2 同步辐射技术原位表征界面形成过程

同步辐射光源可以提供从红外到硬 X 射线的连续光源,具有强度大、准直性好、能量稳定等优势,而且光通量、能量分布、角度分布都可以进行准确计算。基于这些优点,同步辐射光源实现了其他常规光源无法实现的大体积、复杂环境下的原位实验,并可对样品的原子结构、能量状态、相组成等进行原位跟踪^[37-38],用于界面形成过程研究的典型实验装置可参考图 5^[39]。

Colonna 等^[40]通过同步辐射 X 射线吸收光谱(X-ray absorption spectroscopy, XAS)原位测定了 Cu/MgO(001) 界面,发现界面处 Cu 原子之间的键

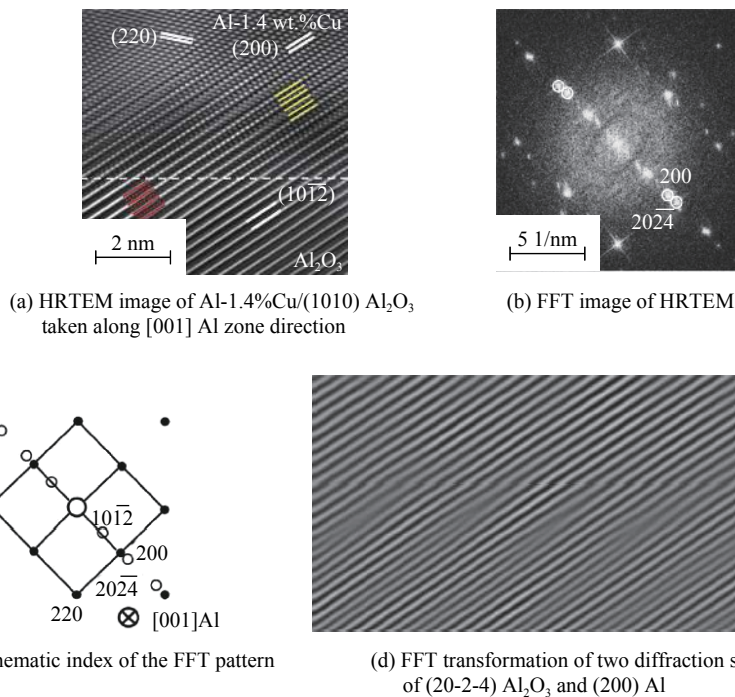
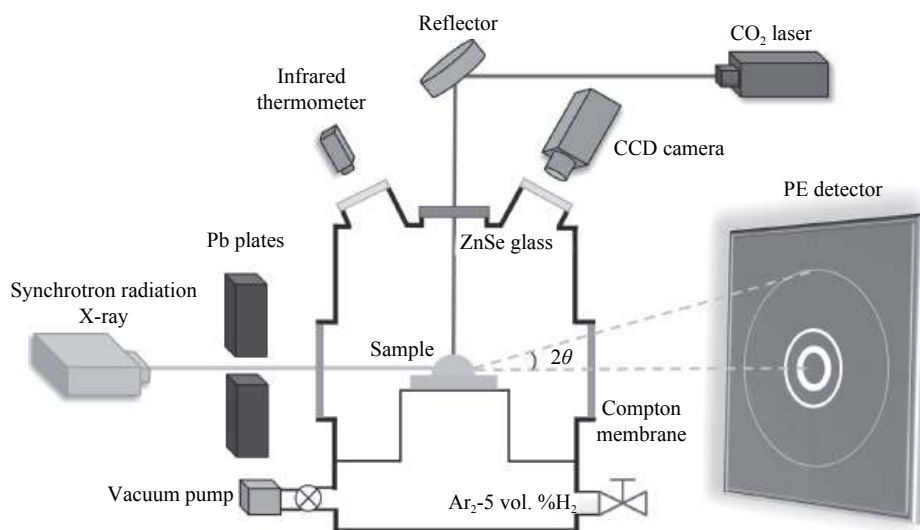


图 4 Al_2O_3 单晶基板上 Al-Cu 合金形核界面的 HRTEM 图像和 FFT 图像^[36]

Fig.4 HRTEM image and FFT image of nucleation interface of Al-Cu alloy on Al_2O_3 single crystal substrate^[36]

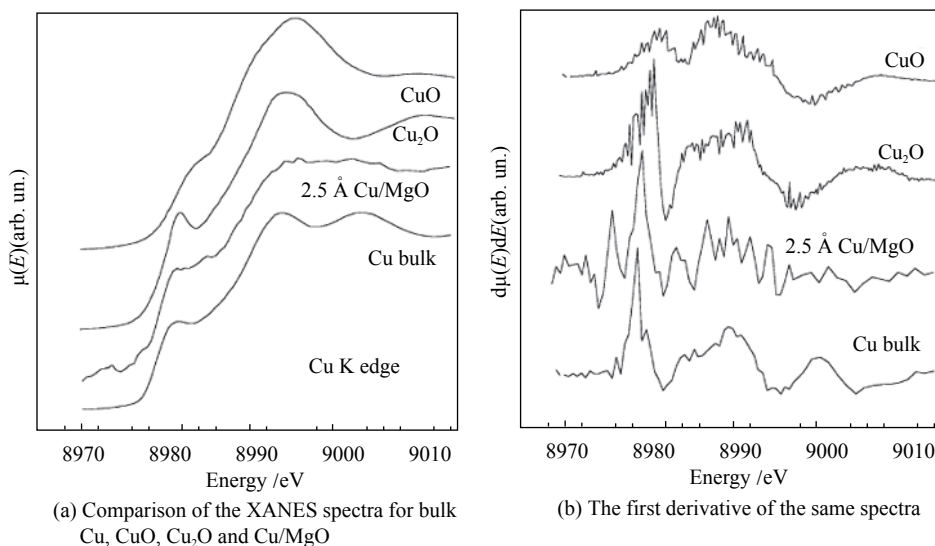
图 5 原位同步辐射研究实验设备示意图^[39]Fig.5 Schematic diagram of in-situ synchrotron radiation research experimental equipment^[39]

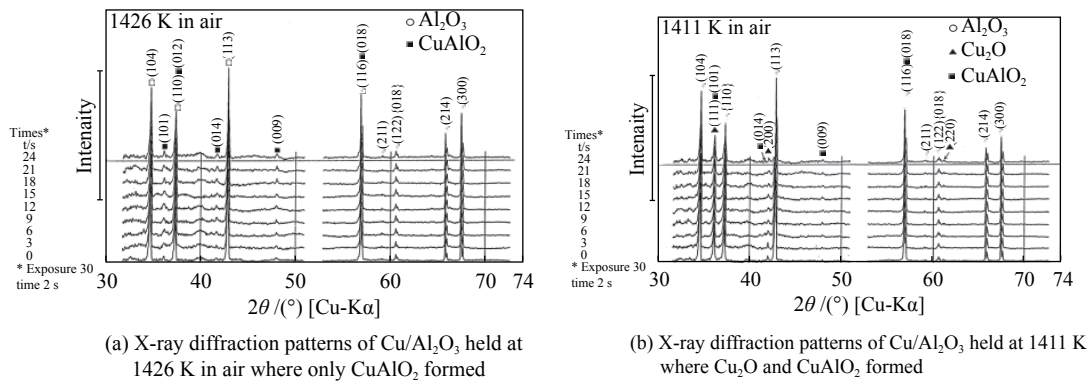
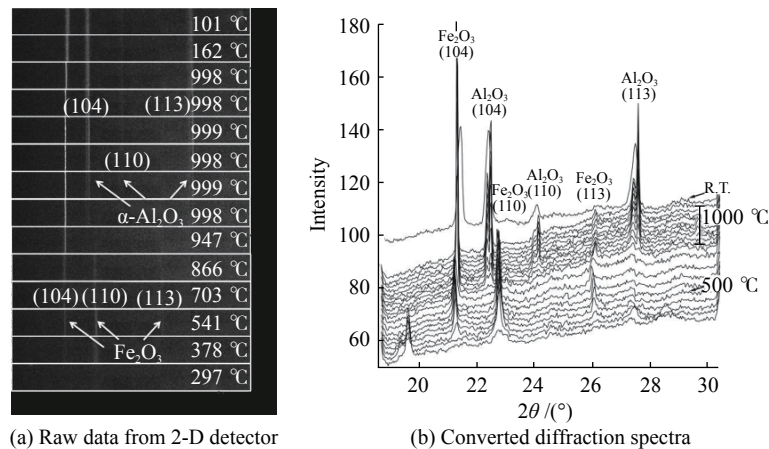
长接近于块状 Cu 金属, 且稳定不变(图 6)。这证实 Cu 与 MgO 基材之间的相互作用非常微弱。图 7 则揭示了 Cu/Al₂O₃ 界面上的复杂反应过程^[41], XRD 分析结果显示在低温下, 界面上的 Cu 先在表面与空气中的氧气形成 CuO, CuO 进一步与氧气反应形成 Cu₂O, 最后 Cu₂O 和 Al₂O₃ 发生反应生成 CuAlO₂。而在高温环境下, 界面上的 Cu 更倾向于与空气中的氧气反应直接生成 CuAlO₂。

类似的复杂界面反应在不锈钢表面氧化和 Fe 涂层氧化过程中也被观察到。Saeki 等^[42]原位观察了 430 型不锈钢表面氧化物的变化, 发现不锈钢表面氧化物的形成前后经历 Cr₂O₃、FeCr₂O₄

过程, 最终形成 Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃。Hayashi 等^[43]原位表征了 Fe 表面涂覆的 Fe-Al 合金高温氧化过程(图 8), 指出界面 Al₂O₃ 的结构演化既可通过 Al 直接氧化形成, 也可以从 Fe₂O₃ 中析出, 后者加速了相变并抑制了亚稳态 Al₂O₃ 的形成。Xu 等^[39]则借助同步辐射进一步研究了 Al₂O₃ 与熔融 Fe 的润湿界面原子结构转化(图 9), 研究发现, 在 Fe-1%Al(质量分数)熔体中, Al 氧化成为 Al₂O₃ 并影响了界面附近的 Fe 熔体结构, 以及随后的界面有序化过程。

此外, 同步辐射光电子发射能谱(Synchrotron radiation photoemission spectroscopy, SRPES)对表

图 6 块状 Cu、CuO、Cu₂O、Cu/MgO XANES 光谱^[40]Fig.6 XANES spectra for bulk Cu, CuO, Cu₂O and Cu/MgO^[40]

图 7 Cu/Al₂O₃ 界面反应过程^[41]Fig.7 Interface reaction process of Cu/Al₂O₃^[41]图 8 Fe 涂层 Fe-Al 合金上氧化皮的演变^[43]Fig.8 Evolution of oxide scale on Fe-coated Fe-Al alloy^[43]

面信息极端灵敏,可以精确获得材料表面的光电子信息,达到纳米分辨率^[44-45]。Pan 等^[46]应用 SRPES 并结合 LEED、XPS 等表征技术研究了有序 ZrO₂ (111) 薄膜表面上 Au 纳米颗粒的生长过程,结果表明:室温下 Au 纳米颗粒在沉积的早期阶段 (<0.1 monolayers(ML)) 以二维生长方式为主,随着厚度增加到 0.1 ML 或更高时, Au 纳米颗粒转以三维方式生长;该反应过程不涉及 Au 与基板之间的强界面相互作用。相似的生长过程在研究 Ni 纳米颗粒在 ZrO₂(111) 薄膜表面外延生长^[47], Au 在 TiO₂(110) 基板上外延生长^[48] 时也有发现。但 Ni 与 ZrO₂ 基板间存在较强的界面相互作用,低覆盖率时 Ni 向 ZrO₂ 衬底传递电荷;当温度升高时, Ni 逐渐被氧化成 Ni²⁺,并向 ZrO₂ 衬底扩散。而 Au 在 TiO₂ 基底上从准二维岛式生长向三维生长过程转化时,则会伴随着 TiO₂ 的能带弯曲。

Xu 等^[49-50]原位研究了高温下外延生长在 Al₂O₃ 薄膜上 Sm 纳米团簇的结构演变,实验结果表明:

Sm 生长过程中界面处存在强烈的相互作用,其生长遵循 Stranski-Krastanov 生长模式,后期以三维岛状生长方式进行;因此,新相的覆盖率对早期界面相组成有较大影响。但该生长过程也容易为 Sm 的氧化反应所干扰。比如:随着生长的进行,在 300 K 以下时 Sm 会发生部分氧化,电荷从 Sm 转移到氧化膜,金属 Sm 出现 Sm²⁺和 Sm³⁺态(图 10);当样品退火至 500 K 时,界面处的 Sm 会被完全氧化,即所有 Sm²⁺都转化为 Sm³⁺;进一步的退火至 900 K 时,会导致 Sm 扩散到 Al₂O₃ 晶格中,并在界面处可以观察到 SmAlO₃ 复合物的形成。

界面应力是影响金属/氧化物界面形貌、界面强度以及界面反应的一个重要因素。同步辐射 X 射线衍射原位分析技术可以实现材料界面处应力状态的无损检测,能有效测定微米尺度内的应力状态。比如表征磷酸盐化 α -Fe 上生长的铁氧化物层界面微观结构状态和氧化层中残余应力的变化^[51],结果见图 11。此实验中,该氧化层始终存

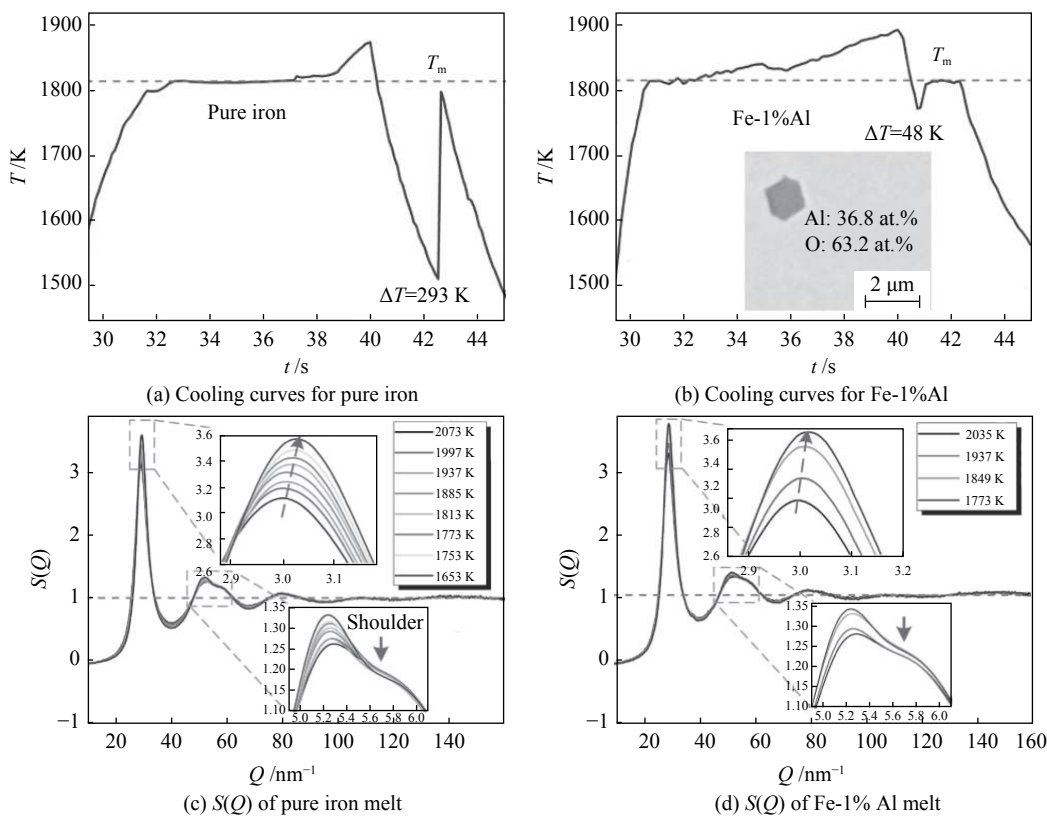


图 9 纯铁、Fe-1%Al 的冷却曲线和纯铁熔体、Fe-1% 铝熔体的结构因子^[39]
 Fig.9 Cooling curves for pure iron and Fe-1%Al, and S(Q) of pure iron melt and Fe-1% Al melt^[39]

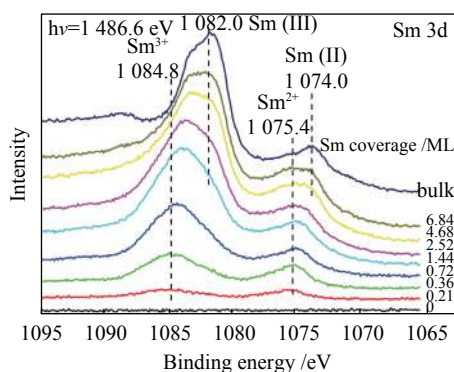


图 10 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ 表面不同的 Sm 覆盖率下的 Sm 3d5/2 光谱 ($h\nu=1486.6 \text{ eV}$)^[49]
 Fig.10 Sm 3d5/2 spectrum under different Sm coverage of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ surface ($h\nu=1486.6 \text{ eV}$)^[49]

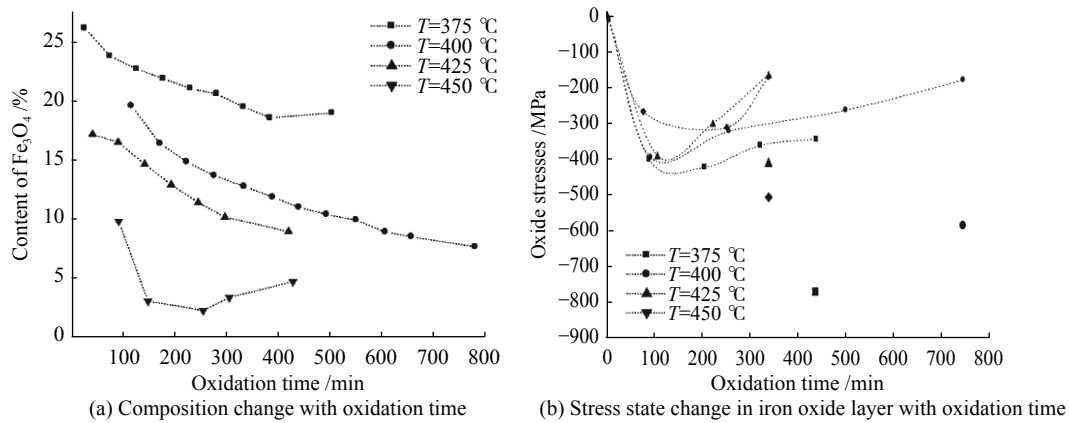
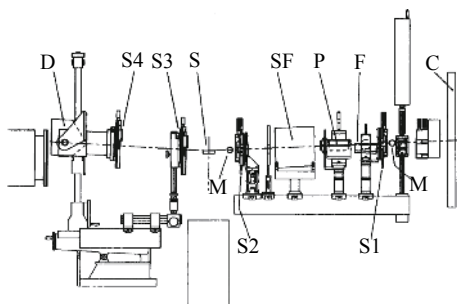
在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相和 Fe_3O_4 相。但当温度高于 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 温度的上升会促进 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量增加, Fe_3O_4 的含量也随氧化时间连续降低。无论氧化温度如何, Fe_3O_4 相中都会出现明显的压缩生长应力。氧化皮中的应力会随着温度的升高而降低, 这与高温下氧化物生长期间发生应力松弛相关。Hou 等^[52] 原位测量了在高温合金上生长的氧化铝层中的应

变化, 发现无论合金类型如何, 在合金上生长的 Al_2O_3 氧化皮也最终都能达到稳定状态, 因此得出如下结论: 氧化物蠕变是上述体系中界面应力松弛的主要机制, 而反应性合金元素会降低蠕变速率。

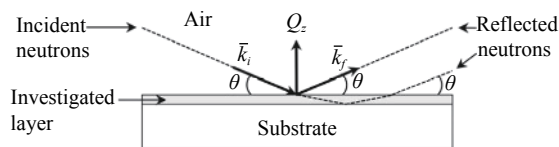
3 中子表征分析界面成分与界面结构

原位高分辨电镜技术和同步辐射技术在原子结构细节方面表征了界面的形成过程, 而原位中子表征技术则擅长于对掩埋在试样内部的金属/氧化物界面进行无损检测, 以及能够对高温下湿润界面进行有效的原位研究^[53-55]; 与高能同步辐射 X 射线衍射相比, 中子可以穿透材料的更深层, 从而从较厚的样品中获取数据。但是要获得高质量的实验数据, 则需要更多的采集时间。典型的中子反射实验装置可参见图 12^[56], 其在样品处的典型测试光路见图 13^[57]。

利用中子技术对界面进行研究, 如: Watkins 等^[58] 通过原位中子反射、X 射线散射表征了 $\text{Fe}/\text{Y}_2\text{O}_3$ 金属/氧化物过渡层, 发现过渡层厚度约为 64 \AA 。

图 11 随着氧化时间铁氧化物层成分和应力状态的变化^[50]Fig.11 The composition change and stress state change in iron oxide layer with oxidation time^[50]图 12 CRISP 中子反射仪的示意图^[56]Fig.12 Schematic diagram of the CRISP neutron reflectometer^[56]

C—The chopper; S1-S4—Collimating slits; F—Frame overlapping mirror; M—Beam monitor; S—Sample; D—Detector; P—Neutron spin polarizer; SF—Spin flippers

图 13 中子表征实验典型光路示意图^[57]Fig.13 Typical optical path for neutron characterization^[57]

该过渡层成分、密度和磁化强度方面与 Y_2O_3 和 Fe 均有所不同(图 14); Edwards 等^[59] 利用中子技术发现 Sn-Ti 合金/ $\alpha-Al_2O_3$ 界面由片状的混合金属/金属氧化物组成,而非离散层; Winn 等^[60] 则研究了 Sn-V(V 含量为 1% 和 3%) 合金在蓝宝石上的润湿性、界面特性以及形成机理,在 900 °C 下测量结果表明,Sn-V 会在 Sn-V/蓝宝石的固液界面处形成 10~25 nm 厚的 AlV_2O_4 薄层,随即会形成一层更薄的含 V 增强层,该增强层可以增强界面润湿性,这一界面薄层在高温下暴露会变粗糙,结构趋于复杂; Xiao 等^[56] 则进一步研究了三元合金 Ag-Cu-Ti/蓝宝石界面,发现新的界面产物 Cu_3Al_3O

可以通过 Cu 渗透进入 Al_2O_3 层的方式形成。

此外, Kluthe 等^[61] 利用中子散射对轻元素敏感的特性,借助小角度中子散射(Small angle neutron scattering, SANS)观察到合金内部 Ag/MgO 界面处的 H 偏析,并观察到在 H 暴露后,过量的 O 与 H 会形成更强的 O—H 键合,从而取代了界面处的 Ag 原子。这些观察结果表明,即使在样品内部,也存在复杂的界面反应和界面结构。

4 电子背散射衍射分析界面形貌与取向

与上述技术不同,电子背散射衍射 (EBSD) 技术主要关注晶粒取向、界面结构、显微组织等,具有表征区域大、可表征晶粒数量多、空间分辨率高、可快速索引晶粒取向等优势^[62]。

苟少秋等^[63] 采用 EBSD 结合 SEM 和 HRTEM 等方法,研究了 Zr-4 合金在水溶液中腐蚀后界面氧化膜的显微组织、晶体结构。实验结果表明:腐蚀后 Zr-4 表面氧化膜厚度显示出明显的各向异性特征(图 15),其中, (0001) 晶粒表面氧化膜相对较厚,并且不同取向晶粒表面生成的氧化膜取向差比较大;氧化膜中除主要的 $m-ZrO_2$ 外,还存在 $c-ZrO_2$ 、 $t-ZrO_2$ 以及亚氧化物 Zr_3O , 该物相组成在腐蚀过程中不断变化,影响 O^{2-} 的扩散和氧化膜的生长。Garner 等^[64] 则研究了 Zr-4 水腐蚀过程界面氧化膜的形成机理(图 16),发现:在氧化层中,大量杂乱取向的等轴晶处于外侧;而在接近金属-氧化物界面位置,则形成取向一致且垂直于界面的单斜结构柱状晶;在 Zr 的氧化过程中,等轴晶氧化物作为腐蚀的产物出现伴随着大量的孪晶界

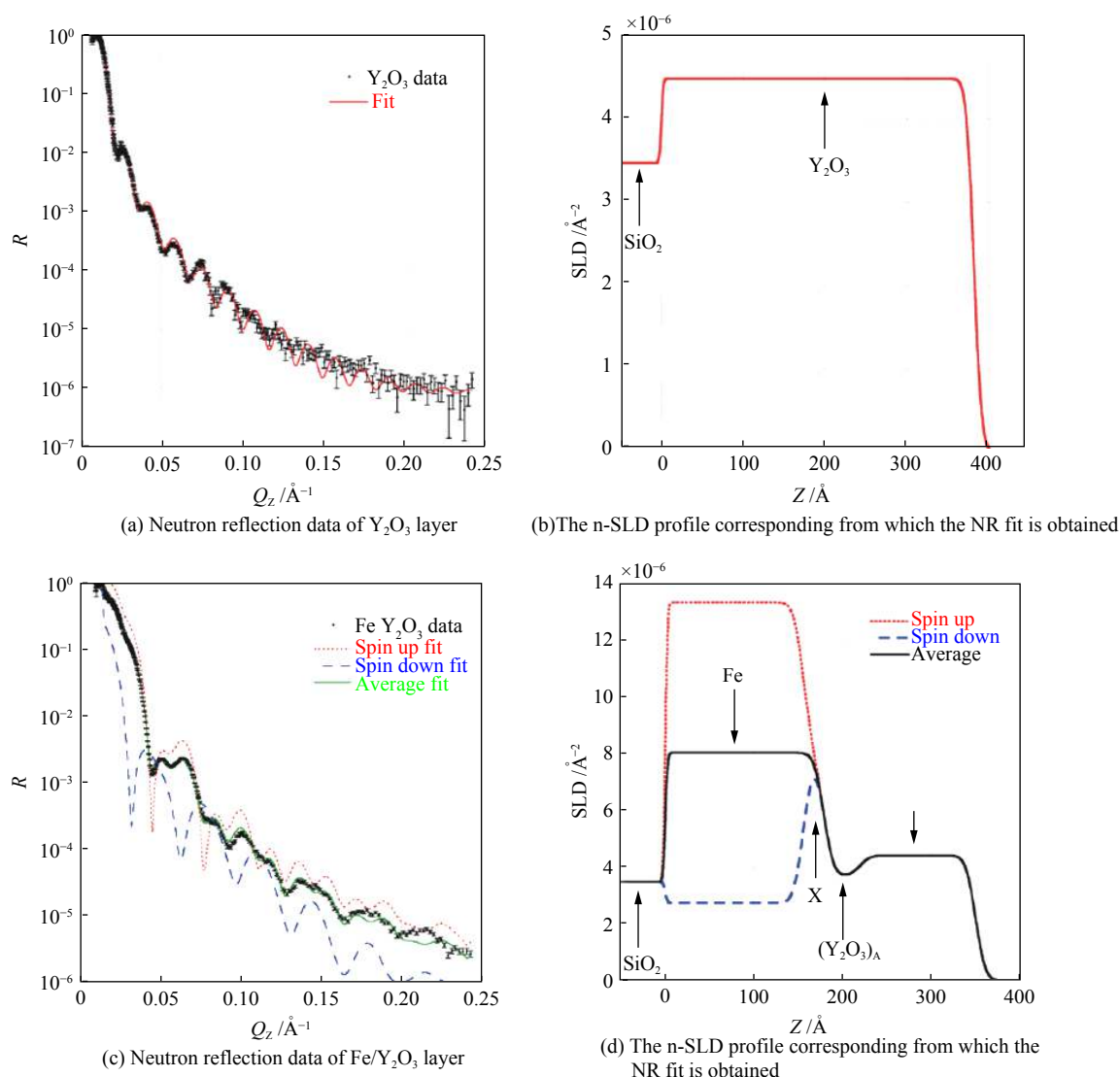


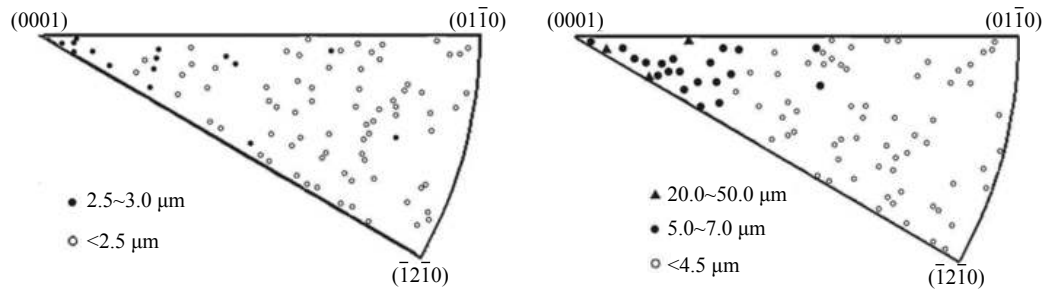
图 14 Y_2O_3 、 Fe/Y_2O_3 的中子反射数据和对应中子反应拟合的 n-SLD 轮廓^[58]

Fig. 14 Neutron reflection data of Y_2O_3 and Fe/Y_2O_3 layer and the n-SLD profile corresponding from which the NR fit is obtained^[58]

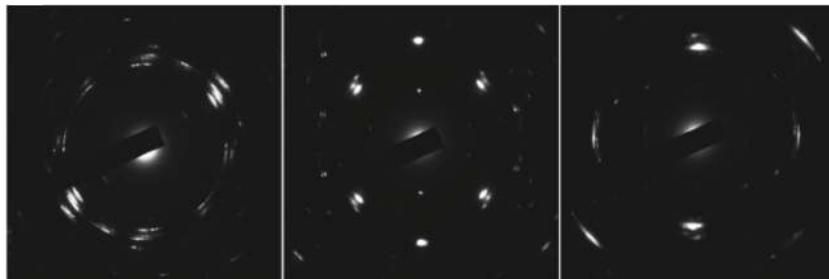
面,说明他们的前驱体主要是四方晶型的氧化物晶粒,且具有相当大的晶粒尺寸;在四方晶型向单斜晶型转变过程中,新形成的单斜晶晶粒尺寸较小,单斜晶晶界则以孪晶界形式出现;而 Sn 的存在可以调节晶型转变过程中单斜晶的取向,使之更为一致,从而减少孪晶界的出现。Hu 等^[15]对 Zr 合金在腐蚀过程中形成的金属-氧化物界面的亚氧化结构做了更为细致的研究,他们结合 EELS 研究也发现界面处存在共存的 ZrO 和 Zr_3O_2 ,其厚度具有一定的差异性。Kurpaska 等^[16]用 t-EBSD 和 SEM 研究了纯 Zr 和锆合金在高温氧化过程中形成的金属-氧化物界面,得到了类似的结果。上述研究结构都显示,金属-氧化物界面附近的连续未破裂的氧化物层由不同氧化物相(单斜晶和四

方晶)构成。在形貌上,两者的大小差异约为 15%~25%。Zr 氧化过程中氧化物的形成经历了一个复杂过程,物相变化的同时还伴随着形貌的演化。但初始产物的取向受到基底取向的影响。

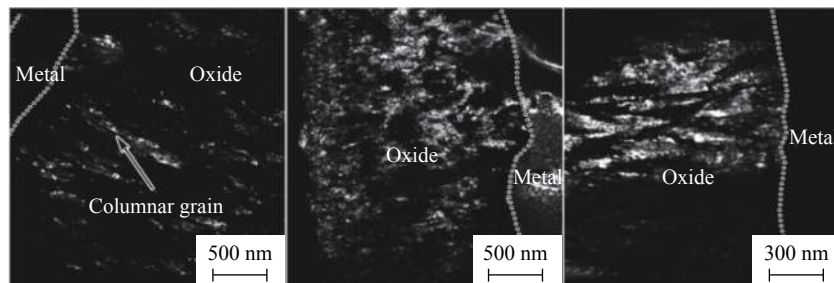
Jones 等^[65-66]在贫 U 金属上发现了另外一种类型的氧化物形成过程(图 17),利用 EBSD、TEM 研究发现:在贫 U 金属表面形成的氧化物 UO_2 为 fcc 晶体,并不具备 [110] 择优取向,这说明氧化物的生长方向与金属 U 晶体取向无关,在氧化物和金属基体之间也未发现明显的晶格匹配关系,因此推测该界面的形成可能与 U 和 O 原子排列形成的电荷中性表面有关;进一步跟踪研究了 U 金属上氢腐蚀的初始阶段,发现氢化物的生成位点和生长形态与金属/氧化物界面息息相关,而与 U 金



(a~b) Reverse polarograms of oxide film formed on various crystal planes of the Zr-4 large grain samples. Samples were etched in the LiOH aqueous solution at 360 °C for 70 and 160 days, respectively



(c~e) Selected electron diffraction patterns of the oxide films grown on the (0001), (1010) and (1210) surfaces of the Zr-4 large grain samples after 70 days of corrosion



(f~h) TEM dark field images of m-ZrO₂ columnar crystals in the oxide film which grew on the corresponding crystal plane

图 15 Zr-4 大晶粒样品的反极图、选区电子衍射和柱状晶的 TEM 暗场像^[63]

Fig.15 Reverse Polarogram, selected area electron diffraction and Tem dark field image of columnar grain of Zr-4^[63]

属的晶格取向关联度不大;因此,贫 U 金属氧化物可能是氢化物形成的有效形核质点,而非基底金属。

5 总结与展望

原位表征技术能深入观测金属/氧化物界面形成的动态演变过程,实时获取界面原子结构、界面形貌、界面反应及应力等信息,对理解界面形成的原子机理以及界面结构-性能之间的联系有很大帮助。

目前,表征金属/氧化物界面的原位方法主要有原位透射电子显微镜、原位同步辐射技术、原位中子技术等。其中,原位透射电子显微镜表征

比较直观,可以清晰观察界面微观形貌,尤其是原子结构表征;原位同步辐射研究对于界面反应、界面应力状态以及界面原子价态等信息更加敏感,实验结果更加全面精细;原位中子技术具有更强的穿透性,能够对掩埋于材料内部的深层界面进行表征分析;而电子背散射衍射可以快速获取界面取向、晶界结构等有效信息,具有较强的界面结构、取向关系分析潜力。

金属/氧化物界面形成机理仍需要进行更深层次的研究。从长远来看,结合多种原位表征手段对界面进行详细分析是未来的发展趋势。多种原位技术联用将在研究界面形成、界面催化、界面氧化、异质形核等领域发挥重要作用,为界面工程和界面科学领域提供实验支撑。

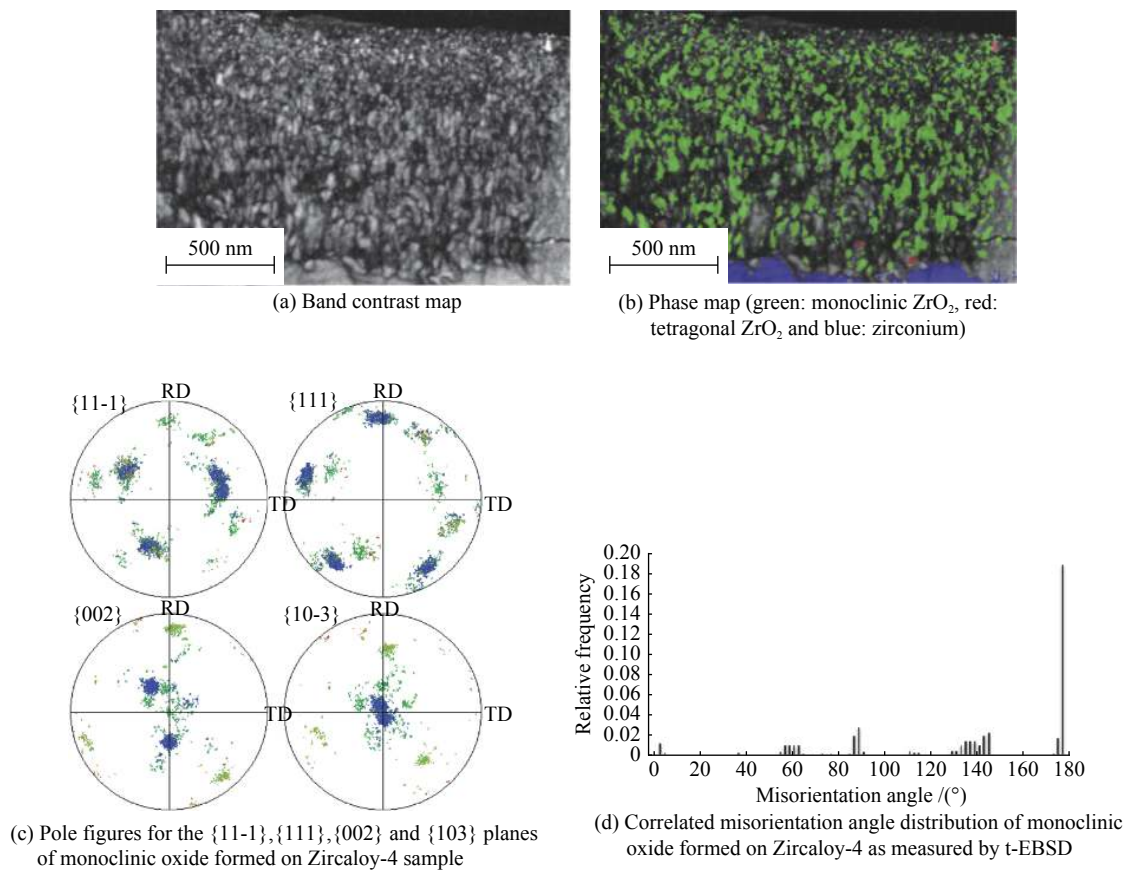


图 16 Zircaloy-4 截面的 t-EBSD 图^[64]
 Fig.16 T-EBSD maps of Zircaloy-4 sample^[64]

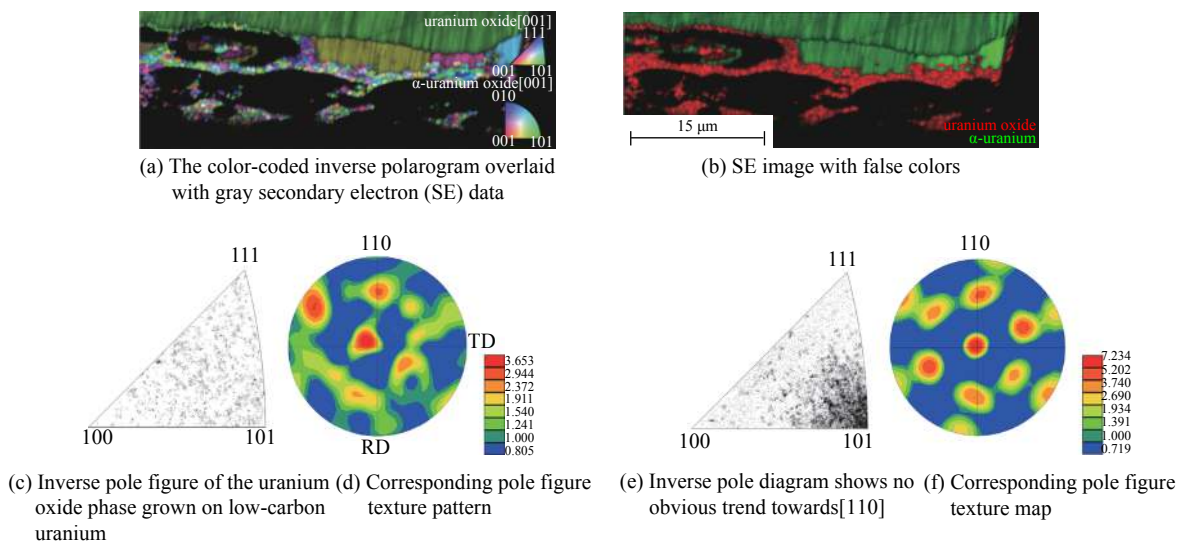


图 17 在平行于低碳贫铀金属表面 10° 方向表面的 EBSD 图^[65]
 Fig.17 EBSD analysis performed on a surface parallel to the low-carbon depleted uranium metal surface at an incidence angle of 10° ^[65]

参 考 文 献

[1] MUNDY J A, BROOKS C M, HOLTZ M E, et al. Atomically engineered ferroic layers yield a room-temperature magnetoelectric multiferroic [J]. *Nature*, 2016, 537(7621): 523-527.

[2] CHEN D, CHEN Z, HE Q, et al. Interface engineering of domain structures in $BiFeO_3$ thin films [J]. *Nano letters*, 2017, 17(1): 486-493.

- [3] PUIGDOLLERS A R, PACCHIONI G. CO oxidation on Au nanoparticles supported on ZrO_2 : role of metal/oxide interface and oxide reducibility [J]. *Chem cat chem*, 2017, 9(6): 1119-1127.
- [4] KUHLENBECK H, SHAIKHUTDINOV S, FREUND H J. Well-ordered transition metal oxide layers in model catalysis—a series of case studies [J]. *Chemical reviews*, 2013, 113(6): 3986-4034.
- [5] THANG H V, PACCHIONI G. CO oxidation promoted by a Pt_4/TiO_2 catalyst: role of lattice oxygen at the metal/oxide interface [J]. *Catalysis letters*, 2019, 149(2): 390-398.
- [6] LE H L T, LAZZARI R, GONIAKOWSKI J, et al. Tuning adhesion at metal/oxide interfaces by surface hydroxylation [J]. *The journal of physical chemistry C*, 2017, 121(21): 11464-11471.
- [7] RASMI K R, VANITHAKUMARI S C, GEORGE R P, et al. Active nano metal oxide coating for bio-fouling resistance [J]. *Transactions of the Indian institute of metals*, 2018, 71(6): 1323-1329.
- [8] DETSI E, COOK J B, LESEL B K, et al. Mesoporous $Ni_{60}Fe_{30}Mn_{10}$ -alloy based metal/metal oxide composite thick films as highly active and robust oxygen evolution catalysts [J]. *Energy & environmental science*, 2016, 9(2): 540-549.
- [9] YANG L, XIA M, LI J. The interface of heterogeneous nucleation on single crystal substrates [C]//IOP conference series, Materials science and engineering(online), 2016, 117(1): 1-7.
- [10] LU W, LIN Y, ZHANG D, et al. Nucleation interface of Al-Sb alloys on single crystal Al_2O_3 substrate [J]. *Transactions of nonferrous metals society of China*, 2017, 27(9): 2104-2111.
- [11] SUCHORSKI Y, KOZLOV S M, BESPALOV I, et al. The role of metal/oxide interfaces for long-range metal particle activation during CO oxidation [J]. *Nature materials*, 2018, 17(6): 519-522.
- [12] SCHALOW T, LAURIN M, BRANDT B, et al. Oxygen storage at the metal/oxide interface of catalyst nanoparticles [J]. *Angewandte chemie international edition*, 2005, 44(46): 7601-7605.
- [13] WANG L, XIA M, LI J, et al. The role of lattice misfit on heterogeneous nucleation of pure aluminum [J]. *Metallurgical and materials transactions A*, 2016, 47(10): 5012-5022.
- [14] CHENG X, WONG J C, WEYLANG M, et al. Encapsulation of metal oxide nanoparticles by oxide supports during epitaxial growth [J]. *ACS applied electronic materials*, 2019, 1(8): 1482-1488.
- [15] HU J, GARNER A, NI N, et al. Identifying suboxide grains at the metal-oxide interface of a corroded Zr-1.0% Nb alloy using (S) TEM, transmission-EBSD and EELS [J]. *Micron*, 2015, 69: 35-42.
- [16] KURPASKA L, JOZWIK I, JAGIELSKI J. Study of sub-oxide phases at the metal-oxide interface in oxidized pure zirconium and Zr-1.0% Nb alloy by using SEM/FIB/EBSD and EDS techniques [J]. *Journal of nuclear materials*, 2016, 476: 56-62.
- [17] LI Y, WANG Q, AN M, et al. Nanoscale chemical and valence evolution at the metal/oxide interface: a case study of $Ti/SrTiO_3$ [J]. *Advanced materials interfaces*, 2016, 3(17): 1600201.
- [18] BARMAN S, KUNDU A K, MENON K S R. Growth and coverage dependent electronic structure of MgO on Ag(001) [J]. *Surface science*, 2018, 677: 60-67.
- [19] BARMAN S, MENON K S R. Growth optimization and electronic structure of ultrathin CoO films on Ag (001): A LEED and photoemission study [J]. *Journal of crystal growth*, 2018, 487: 28-33.
- [20] DE GABORY B, DONG Y, MOTTA A T, et al. EELS and atom probe tomography study of the evolution of the metal/oxide interface during zirconium alloy oxidation [J]. *Journal of nuclear materials*, 2015, 462: 304-309.
- [21] BACHHAV M, PAWAR G, VURPILLOT F, et al. Interpreting the presence of an additional oxide layer in analysis of metal oxides-metal interfaces in atom probe tomography [J]. *The journal of physical chemistry C*, 2018, 123(2): 1313-1319.
- [22] SIMONSEN S B, AGERSTED K, HANSEN K V, et al. Environmental TEM study of the dynamic nanoscaled morphology of NiO/YSZ during reduction [J]. *Applied catalysis A: general*, 2015, 489: 147-154.
- [23] LIU P, WU T, MADSEN J, et al. Transformations of supported gold nanoparticles observed by in situ electron microscopy [J]. *Nano-scale*, 2019, 11(24): 11885-11891.
- [24] RAKOTOVAO F, TAO Z, PANICAUD B, et al. Strains in thermally growing Cr_2O_3 films measured in situ using synchrotron X-rays [J]. *Materials science forum*, 2017, 905: 52-59.
- [25] ZHANG H, GORLEY M J, CHONG K B, et al. An in situ powder neutron diffraction study of nano-precipitate formation during processing of oxide-dispersion-strengthened ferritic steels [J]. *Journal of alloys and compounds*, 2014, 582(2): 769-773.
- [26] ZHU W. In-situ atomic-scale probing of the oxidation and reduction of metals and metal oxides [D]. New York: State university of New York at Binghamton, 2016: 131.
- [27] SHARMA R, CROZIER P A. Environmental transmission electron microscopy in nanotechnology [M]. Springer, Boston: Handbook of microscopy for nanotechnology, MA, 2005: 531-565.
- [28] ZOU L, LI J, ZAKHAROV D, et al. In situ atomic-scale imaging of the metal/oxide interfacial transformation [J]. *Nature communications*, 2017, 8(1): 1-8.
- [29] XIE D G, WANG Z J, SUN J, et al. In situ study of the initiation of hydrogen bubbles at the aluminium metal/oxide interface [J]. *Nature materials*, 2015, 14(9): 899-903.
- [30] WANG C M, SCHREIBER D K, OLSZTA M J, et al. Direct in situ TEM observation of modification of oxidation by the injected vacancies for Ni-4Al alloy using a microfabricated nanopost [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(31): 17272-17277.
- [31] GAO Y, MERKLE K L. High-resolution electron microscopy of metal/metal and metal/metal-oxide interfaces in the Ag/Ni and Au/Ni systems [J]. *Journal of materials research*, 1990, 5(9): 1995-2003.
- [32] VELLINGA W P, DE HOSSON J T M. Misfit dislocations at metal-ceramic interfaces [J]. *Physica status solidi(A)*, 1995, 149(1): 95-103.
- [33] MCDEAVITT S M, BILLINGS G W, IIDACOCHEA J E. High temperature interaction behavior at liquid metal-ceramic interfaces [J]. *Journal of materials engineering and performance*, 2002, 11(4): 392-401.
- [34] ZHONG Q, OHUCHI F S. Surface science studies on the Ni/ Al_2O_3 interface [J]. *Journal of vacuum science & technology A: vacuum, surfaces, and films*, 1990, 8(3): 2107-2112.
- [35] LI H, SAITO M, CHEN C, et al. Strong metal-metal interaction and

- bonding nature in metal/oxide interfaces with large mismatches [J]. *Acta materialia*,2019,179:237-246.
- [36] WANG L,LU W,HU Q,et al. Interfacial tuning for the nucleation of liquid AlCu alloy [J]. *Acta materialia*,2017,139:75-85.
- [37] 沈元华. 同步辐射光源及其应用 [J]. *物理实验*,2001(2):3-6.
- [38] IINO K,UMESAKI N. Advanced materials analysis using synchrotron radiation and its application in engineering science [J]. *Journal of physics:condensed matter*,2004,16(33):3537.
- [39] XU M,XIA M,HU Q,et al. Heterogeneous nucleation behavior in Al deoxidized liquid iron [J]. *Materials transactions*,2018,59(12):1949-1951.
- [40] COLINNA S,ARCIPRETE F,BALZAROTTI A,et al. In situ X-ray absorption measurements of the Cu/MgO (001) interface [J]. *Surface science*,2002,512(1-2):341-345.
- [41] FUJIMURA T,TANAKA S. In-situ high temperature X-ray diffraction study of Cu/Al₂O₃ interface reactions [J]. *Acta materialia*,1998,46(9):3057-3061.
- [42] SAEKI I,SUGIYAMA Y,HAYASHI S,et al. In situ X-ray diffraction of surface oxide on type 430 stainless steel in breakaway condition using synchrotron radiation [J]. *Corrosion science*,2012,55:219-225.
- [43] HAYASHI S,SAEKI I,NISHIYAMA Y,et al. In situ measurement of the phase transformation behavior of Al₂O₃ scale during high-temperature oxidation using synchrotron radiation [C]. Materials science forum,trans techpublications Ltd,2011,696:63-69.
- [44] FUJII J. Synchrotron radiation photoelectron spectroscopy[M]. Springer,Singapore:Compendium of surface and interface analysis,2018:707-712.
- [45] GAO Y,ZHANG L,PAN Y H,et al. Epitaxial growth of ultrathin ZrO₂ (111) films on Pt (111) [J]. *Chinese science bulletin*,2011,56(6):502-507.
- [46] PAN Y,GAO Y,WANG G,et al. Growth,structure,and stability of Au on ordered ZrO₂ (111) thin films [J]. *The journal of physical chemistry C*,2011,115(21):10744-10751.
- [47] 韩永,徐倩,鞠焕鑫,等. Ni 在 ZrO₂(111) 薄膜表面的生长,电子结构及热稳定性 [J]. *物理化学学报*,2015,31(11):2151-2157.
- [48] ZHANG L,PERSAUD R,MADEY T E. Ultrathin metal films on a metal oxide surface:growth of Au on TiO₂(110) [J]. *Physical review B*,1997,56(16):10549.
- [49] XU Q,HU S,CHENG D,et al. Growth and electronic structure of Sm on thin Al₂O₃/Ni₃Al (111) films [J]. *The journal of chemical physics*,2012,136(15):154705.
- [50] XU Q,HU S,WANG W,et al. Temperature-induced structural evolution of Sm nanoparticles on Al₂O₃ thin film:An in-situ investigation using SRPES,XPS and STM [J]. *Applied surface science*,2018,432:115-120.
- [51] PANICAUD B,GROSSEAU-POUSSARD J L,RENAULT P O,et al. In-situ stress determination in thermally-grown iron oxide scales using X-Ray diffraction of synchrotron radiation [J]. *Journal of neutron research*,2004,12(1-3):57-61.
- [52] HOU P Y,PAULIKAS A P,VEAL B W. Growth strains in thermally grown Al₂O₃ scales studied using synchrotron radiation [J]. *The journal of the minerals, metals & materials society*,2009,61(7):51-55.
- [53] LI Z X,THIRTLE P N,WELLER A,et al. Some improvements and extensions of the application of specular neutron reflection to the study of interfaces [J]. *Physica B:condensed matter*,1998,248(1-4):171-183.
- [54] PENFOLD J,RICHARDSON R M,ZARBAKHS A,et al. Recent advances in the study of chemical surfaces and interfaces by specular neutron reflection [J]. *Journal of the chemical society,faraday transactions*,1997,93(22):3899-3917.
- [55] MEDRAJ M,HAMMOND R,PARVEZ M A,et al. High temperature neutron diffraction study of the Al₂O₃-Y₂O₃ system [J]. *Journal of the European ceramic society*,2006,26(16):3515-3524.
- [56] XIAO P,DERBY B,WEBSTER J,et al. The characterization of metal/ceramic interfaces using specular neutron reflection [J]. *Acta materialia*,1997,45(1):273-279.
- [57] DEMKOWICZ M J,MAJEWSKI J. Probing interfaces in metals using neutron reflectometry [J]. *Metals*,2016,6(1):20.
- [58] WATKINS E B,KASHINATH A,WANG P,et al. Characterization of a Fe/Y₂O₃ metal/oxide interface using neutron and x-ray scattering [J]. *Applied physics letters*,2014,105(4):041601.
- [59] EDWARDS R T,DERBY B,XIAO P,et al. High temperature neutron reflection spectroscopy of liquid metal/ceramic interfaces [J]. *Physica B:condensed matter*,1998,248(1-4):316-321.
- [60] WINN A J,DERBY B,WEBSTER J R P,et al. In situ characterization of interfaces between liquid tin-vanadium alloys and alumina by neutron reflection spectroscopy [J]. *Journal of the American ceramic society*,2004,87(2):279-285.
- [61] KLUTHE C,AL-KASSAB T,BARKER J,et al. Segregation of hydrogen at internal Ag/MgO (metal/oxide)-interfaces as observed by small angle neutron scattering [J]. *Acta materialia*,2004,52(9):2701-2710.
- [62] LIANPENG S U,HANYUAN L,WENXIAN W,et al. Research progress of EBSD technology and its research in texture analysis of titanium alloys [J]. *Hot working technology*,2019:1-6.
- [63] 苟少秋,周邦新,谢世敬,等. Zr-4 合金在 LiOH 水溶液中腐蚀时氧化膜生长各向异性的研究 [J]. *金属学报*,2015,51(8):993-1000.
- [64] GARNER A J W. Investigating the effect of oxide texture on the corrosion performance of zirconium alloys [M]. United Kingdom: the university of Manchester,2015:159-171.
- [65] JONES C P,SCOTT T B,PETHERBRIDGE J R,et al. A surface science study of the initial stages of hydrogen corrosion on uranium metal and the role played by grain microstructure [J]. *Solid state ionics*,2013,231:81-86.
- [66] JONES C P,PETHERBRIDGE J R,DAVIS S A,et al. The crystallographic structure of the air-grown oxide on depleted uranium metal [J]. *Corrosion science*,2016,111:486-493.