

分类号 _____

密级 _____

UDC _____

编号 _____

中国科学院研究生院 博士学位论文

钙钛矿氧化物横向光电效应和铁电二极管的理论研究

葛琛

指导教师 杨国桢 院士 金奎娟 研究员

中国科学院物理研究所

申请学位级别 理学博士 学科专业名称 光学

论文提交日期 2012 年 4 月 论文答辩日期 2012 年 5 月

培养单位 中国科学院物理研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席 赵永刚

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第一章 绪 论.....	1
§ 1.1 钙钛矿氧化物的研究意义.....	1
§ 1.2 钙钛矿氧化物的结构特征和物理特性.....	3
§ 1.2.1 钙钛矿氧化物的结构特征	3
§ 1.3 钙钛矿氧化物的几个研究热点.....	13
§ 1.3.1 钙钛矿氧化物界面.....	13
§ 1.3.2 钙钛矿氧化物电致电阻.....	16
§ 1.3.3 钙钛矿氧化物异质结光电效应.....	22
§ 1.4 本论文的选题思路和研究内容.....	26
本章参考文献	27
第二章 钙钛矿氧化物异质结横向光电效应.....	35
§ 2.1 引言	35
§ 2.2 实验背景	37
§ 2.3 理论模型和计算方法	39
§ 2.4 理论结果和讨论	42
§ 2.4.1 计算结果与实验数据对比.....	42
§ 2.4.2 反常横向光电效应的解释.....	43
§ 2.4.3 反常横向光电效应增强的机制.....	46
§ 2.5 小结	48
本章参考文献	50
第三章 钙钛矿氧化物铁电二极管理论研究.....	55
§ 3.1 引言	55
§ 3.2 实验背景	61

§ 3.3 理论模型和计算方法.....	64
§ 3.3.1 假设	65
§ 3.3.2 金属电极	66
§ 3.3.2 铁电体	66
§ 3.3.3 界面条件	67
§ 3.3.4 数值算法	68
§ 3.4 理论结果和讨论.....	68
§ 3.4.1 铁电极化对电运输的调控	68
§ 3.4.2 金属电极对铁电二极管影响	72
§ 3.4.3 铁电材料参数对铁电二极管的影响	74
§ 3.4.4 理论结果和实验数据的对比	76
§ 3.5 小结.....	77
本章参考文献.....	78
第四章 总结与展望	83
§ 4.1 总结.....	83
§ 4.2 主要创新点.....	83
§ 4.3 展望.....	84
攻读博士学位期间完成的论文目录	85
致 谢	88

钙钛矿氧化物横向光电效应和铁电二极管的理论研究

摘 要

对钙钛矿氧化物物理特性的研究不仅有重要的科学意义，还有潜在的应用前景。本论文主要包括两方面工作。一方面，我们通过自洽求解二维含时漂移扩散模型，对钙钛矿氧化物薄膜中发现的反常横向光电效应进行了理论研究。另一方面，我们考虑了金属的不完全屏蔽效应发展了一个自洽模型，这个模型可以定量的描述铁电二极管中发现的可反转二极管效应，通过数值计算我们理论研究了各个物理参数对铁电二极管物理特性的影响。本论文的主要内容和结论如下：

1. 我们自洽求解了二维含时漂移扩散模型，理论研究了钙钛矿氧化物 p - n 异质结中发现的反常横向光电效应。我们的计算结果表明光照强度是决定传统横向光电效应和反常横向光电效应的重要因素。我们进一步研究了异质结比块材横向光电效应增强一个量级的两个机制：由于 p 型材料会比 n 型材料产生更强的漂移电场，因此 p 型材料中的横向光电效应会比 n 型材料中的横向光电效应要强。机制之二是，通过自洽计算发现，异质结中的内建电场会增强横向光电效应，也就是说异质结界面对横向光电效应增强起着重要作用。另外，自洽计算结果表明电子空穴迁移率大的材料的 Dember 效应更强。

2. 我们考虑了金属电极的不完全屏蔽效应并引入合适的界面条件，发展了一套求解铁电二极管电输运特性的自洽数值方法。计算得到的 I - V 曲线与实验数据符合很好，从而证明了这个方法可以用来定量描述铁电二极管的电输运特性。理论上揭示了铁电极化可以调控金属-铁电体界面势垒高度的变化，这是导致可反转二极管效应的主要机制。计算结果表明，金属介电常数（晶格离子和束缚电子贡献的部分）对可反转二极管效应起着重要的作用，选用介电常数小的电极材料，更有利于得到更显著的

可反转二极管效应。此外，我们计算了铁电薄膜的几个重要参量，比如掺杂浓度、介电常数和厚度，对铁电二极管能带、载流子浓度分布、 I - V 特性和开关比的影响。随着铁电薄膜掺杂浓度、介电常数和厚度的变大，铁电二极管的开关比都会变小。

【关键词】 钙钛矿氧化物，自洽数值计算，横向光电效应，铁电二极管，可反转二极管效应

【致 谢】 本工作得到国家重点基础研究发展规划和国家自然科学基金的资助

Theoretical study on the lateral photoelectric effect and ferroelectric diodes in perovskite oxide heterostructures

Chen Ge (Optics)

Directed by Prof. Guo-zhen Yang and

Prof. Kui-juan Jin

ABSTRACT

Researches on the physical properties of perovskite oxides are not only of great scientific significance but also of potential application significance. This thesis mainly includes two aspects of work. On one hand, we theoretically investigated the unusual lateral photovoltaic effect which was first observed in perovskite oxide heterostructures, based on the time-dependent two-dimensional drift-diffusion model. On the other hand, we proposed a self-consistent model, particularly including the incomplete screening effect of realistic metal electrodes, to describe the switchable diode effect in metal-ferroelectrics-metal structures. Based on our calculations, we investigated the effect of various important physical parameters on ferroelectric diodes. The main results and conclusions are listed as following:

1. We self-consistently solved the time-dependent two-dimensional drift-diffusion model and theoretically studied the unusual lateral photovoltaic effect in perovskite oxide heterostructures. Our calculation results reveal that whether the conventional or unusual lateral photovoltaic effect dominates depends on the laser pulse energy. Furthermore, two mechanisms for greatly enhanced lateral photovoltaic effect in the perovskite oxide heterostructures were studied based on our calculations. We find that the lateral photovoltage of p type material is larger than that of n type material, owing to the larger drift electric field induced in the p type material than that in the n type material, and that the built-in electric field at the interface between the thin film and substrate also plays an

important role in the enhancement of the lateral photovoltage. In addition, our calculation results indicate that a stronger Dember effect can be produced in the materials with larger mobility ratio.

2. A self-consistent numerical model, particularly including the incomplete screening effect of metal electrodes, was developed to reveal the mechanism of the switchable diode characteristics in metal-ferroelectric-metal structures. The calculated results are in good agreement with our recent experimental data. The good agreement between the theoretical results and experimental data reveals that the model can be used to analyze the transport property in ferroelectric diodes. It has been shown that the ferroelectric polarization can modulate the interface barriers, which plays a dominant role in the switchable diode effect. Our calculations confirm that electrodes with a smaller permittivity are better choices to obtain a more pronounced switchable diode effect. Moreover, we investigate the effect of various ferroelectric parameters, such as the doping density, the permittivity, and the thickness, on ferroelectric diodes based on the proposed self-consistent model. The calculated results reveal that the ON/OFF ratio of the ferroelectric diodes decreases with the increase of the doping density, the permittivity, and the thickness in the ferroelectric film, respectively.

【 Key words 】 Perovskite oxide, Self-consistent numerical calculation, Lateral photoelectric effect, Ferroelectric diode, Switchable diode effect.

【Acknowledgement】 This work was supported by the National Key Basic Research and Development Program of China and the National Natural Science Foundation of China.

第一章 绪论

§1.1 钙钛矿氧化物的研究意义

1947 年 12 月 23 日第一块晶体管在贝尔实验室诞生^[1,2], 从此人类步入了飞速发展的电子时代。在此后的几十年中, 电子工业取得长足的进步, 目前已经发展成为世界上最大的产业, 其基础正是硅基半导体器件。随着社会进入信息化及电子智能化时代, 电子技术发展越来越迅速, 应用越来越广泛。相应的半导体元器件做的体积越来越小, 速度越来越快, 功能越来越强大, 价格越来越便宜。然而, 随着晶体管尺寸的进一步缩小越来越接近其物理极限, 电子的隧穿效应会严重影响器件的正常工作, 这对硅基半导体电子器件来说是一个严峻的挑战, 以至于到 2020 年半导体工业界不得不找出硅的理想替代材料^[3,4]。那么, 什么材料将会取代硅成为未来的电子工业明星?

2007 年, Science 杂志评选出的十大科技进展之五 “Beyond Silicon?” 或许给出了一个比较可能的选项, 限于篇幅只摘录了其第一段: “Sixty years ago, semiconductors were a scientific curiosity. Then researchers tried putting one type of semiconductor up against another, and suddenly we had diodes, transistors, microprocessors, and the whole electronic age. Startling results this year may herald a similar burst of discoveries at the interfaces of a different class of materials: transition metal oxides.”^[5]下面, 我尝试着将其翻译为中文: “六十年前, 半导体尚属科学领域的一朵奇葩。随后, 科学家们尝试着把一种半导体生长于另一种半导体之上, 令人兴奋地我们拥有了二极管、三极管、微处理器等等, 于是我们迈进了崭新的电子时代。当下的时代, 有一种材料形成的界面面临着前所未有的历史机遇, 正像六十年前的半导体一样。它正是: 过渡金属氧化物。”

接着在 2010 年, Science 杂志出版了一个小专题 “Materials for Electronics”, 其专题的引言题目为 “Looking Beyond Silicon”^[6]。有两篇文章 “An Emergent Change of Phase for Electronics”^[7]和 “Oxide Interfaces—An Opportunity for Electronics”^[8]认

为氧化物中孕育着无限可能，氧化物材料将来大有可为。这里限于篇幅摘录了一篇文章的摘要：“Extraordinary electron systems can be generated at well-defined interfaces between complex oxides. In recent years, progress has been achieved in exploring and making use of the fundamental properties of such interfaces, and it has become clear that these electron systems offer the potential for possible future devices.” 下面尝试着将其翻译为中文：“复杂氧化物形成的界面附近存在着令人兴奋地电子系统。最近，寻找和利用这种新奇界面的工作有了较大进展，科学家们越来越相信这类电子系统可能成为将来电子器件的有力竞争者。”

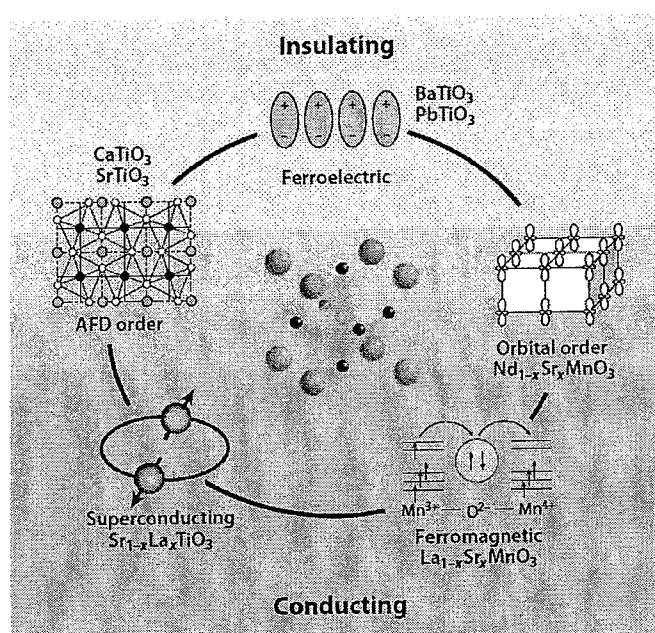


图 1.1 ABO₃ 型的钙钛矿氧化物在氧化物体系中占有极其重要的地位，电荷、自旋、轨道和晶格间的耦合使得这类材料中的功能性十分丰富^[9]

综上，上述内容从一个侧面反映了氧化物材料对于未来科技变革的潜在重要性，值得我们对氧化物体系进行深入的研究。其中，钙钛矿结构的氧化物在该领域的研究中占据着十分重要的地位，电荷、自旋、轨道和晶格间的耦合使得这类材料的功能性十分丰富，如图 1.1 所示。例如，Bednorz 和 Müller 因发现在钙钛矿结构的 Ba-La-Cu-O 体系中存在高温超导而获得诺贝尔奖^[10]；首次发现庞磁电阻效应继而引起世界科研

界热潮的 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 是钙钛矿结构^[11]；最常用的生长高质量氧化物薄膜的衬底 SrTiO_3 和 LaAlO_3 是钙钛矿结构；凝聚态物理前沿课题之一的多铁耦合材料 BiFeO_3 是钙钛矿结构……因此，对钙钛矿氧化物的研究具有十分重要的科学和应用方面的意义。

§1.2 钙钛矿氧化物的结构特征和物理特性

§1.2.1 钙钛矿氧化物的结构特征

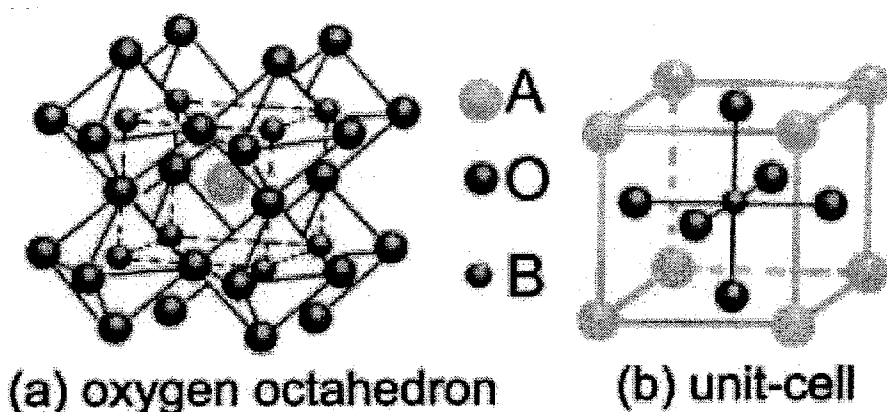


图 1.2 ABO_3 型钙钛矿氧化物的晶体结构示意图

晶体结构是晶体的最基本性质之一，结构对称性在一定程度上决定了材料的物理性质。钙钛矿原来是指钛酸钙矿物质化学式为 CaTiO_3 ，后来发现许多三元氧化物都有这种结构，因此“钙钛矿”成为一种结构类型。钙钛矿结构的化学通式为 ABO_3 ^[12,13]，A 位为碱土金属离子或者稀土离子，B 位为过渡金属离子、稀土离子或 III 族金属离子，O 为氧离子，示意图如图 1.2 所示。理想的钙钛矿结构基本单元为面心立方结构的晶胞，具有空间群为 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ 的立方对称性。顶角为较大的 A 位离子，体心为较小的 B 位离子，六个面心则是 O 离子。因此，整个晶体可以看成是由氧八面体共顶点联结而成，B 位离子位于氧八面体的中心，各个氧八面体之间的空隙中则是 A 位离子^[14]。事实上，由于离子尺寸效应^[15]和 Jahn-Teller 效应^[16,17]，简单的立方晶格通常会发生畸变。为满足晶格自由能极小，氧八面体会绕[001]、[110]或[111]晶面转动，畸变为四

方 (Tetragonal)、正交 (Orthorhombic) 或菱形 (Rhombohedral) 等晶格结构。

一般地说, A 位离子比 B 位离子大, 导致了晶格偏离了理想的立方对称性^[18], 导致了离子尺寸效应。为描述这种不匹配程度, 引入了容限因子^[17] (Tolerance Factor) 的概念:

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1.1)$$

其中, r_A 、 r_B 和 r_O 分别代表 A 位、B 位和 O 位离子的半径。按照 Goldschmidt 离子半径体系^[19], 当 $0.77 \leq t < 1.1$ 时, 钙钛矿结构是稳定的; 当 $t \leq 0.77$ 时, 一般为钛铁矿型结构; 当 $t \geq 1.1$ 时, 一般为方解石型结构。^[20,21]

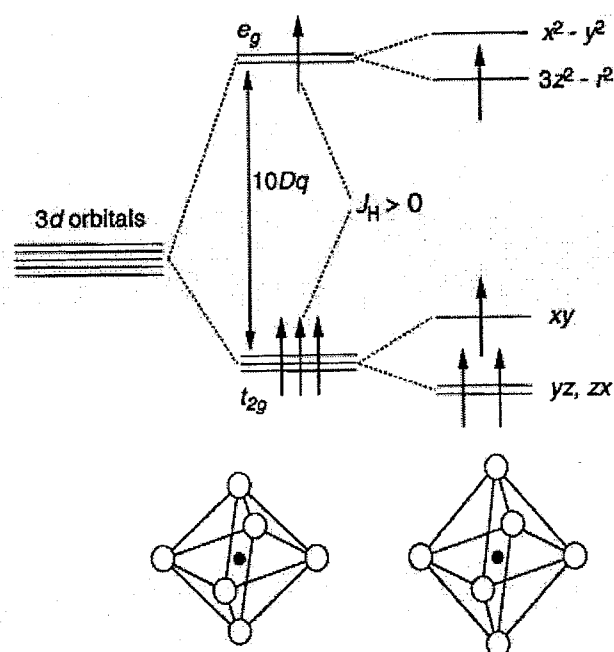


图 1.3 MnO_6 八面体中 Mn^{3+} 离子的 Jahn-Teller 效应^[22]

Jahn-Teller 效应, 有时也被称为 Jahn-Teller 畸变, 描述了非线性分子的电子云在某些情形下发生的构型形变。下面以锰氧化物为例简单说明一下 Jahn-Teller 效应。对锰氧化物而言, Mn 的 3d 轨道电子对电输运和磁性起着至关重要的作用。Mn 处于 MnO_6 八面体的中心, 在氧八面体晶体场的作用下, 原本五重简并的 d 电子能级分裂为一个三重简并的 t_{2g} 轨道和一个二重简并的 e_g 轨道, 两者能量差约为 1 eV。根据

Hund 定则, 对于 Mn^{4+} 离子, 其 3d 轨道有三个电子, 它们以自旋平行的方式占据三个 t_{2g} 轨道, 使得 t_{2g} 电子形成了自旋为 3/2 的局域芯自旋 (Core Spin)。对于 M^{3+} 离子, 有四个 d 电子, 第四个 d 电子与芯自旋间存在强烈的 Hund 耦合, 耦合能约为 2 eV, 此时会发生 Jahn-Teller 效应。 MnO_6 八面体会沿着 z 轴方向拉长, 在 xy 面内收缩, e_g 轨道退简并后会使总能量减小^[22]。那么, 三重简并的 t_{2g} 能级会进一步劈裂为 d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{zx} 轨道, 二重简并的 e_g 能级会进一步劈裂为 $d_{x^2-y^2}$ 和 $d_{3z^2-r^2}$ 。 Mn^{3+} 离子的 Jahn-Teller 效应的发生可以简略解释如下: 因为 e_g 轨道上占据一个电子, 当它退简并化时能使系统能量降低; 另一方面, e_g 轨道的退简并必然伴随着 MnO_6 正八面体的畸变, 这需要克服晶格畸变能, 设晶格畸变量为 ζ , 导致电子和晶格能量的变化分别为 $-a\zeta$ 何 $b\zeta^2$, 计算其极小值可以得到当 $\zeta = a/2b$ 时, 总能量极小 $E(\zeta) = -a^2/4b$, 所以 Mn^{3+} 离子发生 Jahn-Teller 畸变在能量上是可能有利的^[23-25]。

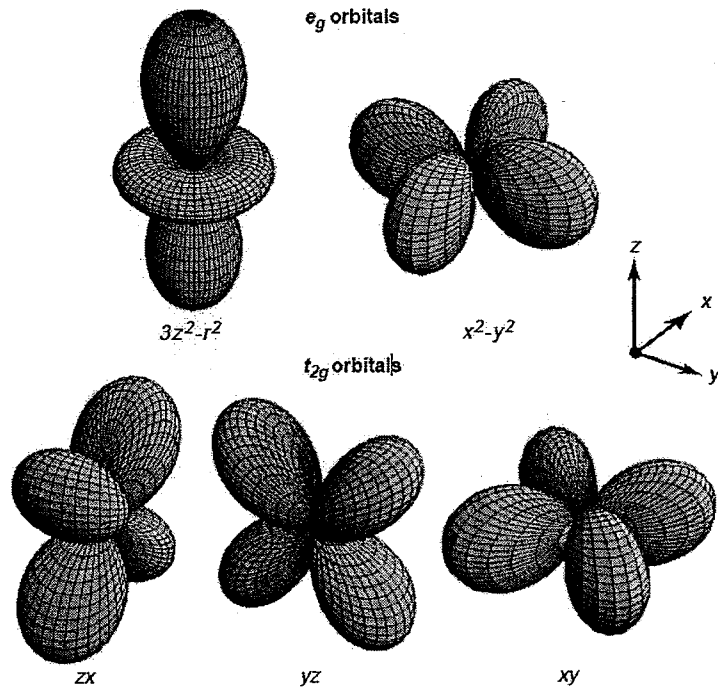


图 1.4 五个 d 电子轨道图^[26]

§1.2.2 钙钛矿氧化物的物理特性

如上所述, 钙钛矿氧化物具有多种多样的结构和化学组分, 并且在钙钛矿氧化物中电子与电子之间的相互作用非常强烈, 使得在这类材料中表现出了电荷、自旋、轨道以及晶格之间很强的相互作用, 其对外加扰动比较敏感, 相变比较容易发生。从而, 钙钛矿氧化物中展现了相当丰富的物理特性。比如高温超导性^[10,27-34]、介电特性^[35-40]、庞磁电阻^[11,22,41,42]、离子电导^[43]、光学非线性^[44]等等, 这里仅对前三项进行简要描述。

(a) 高温超导性

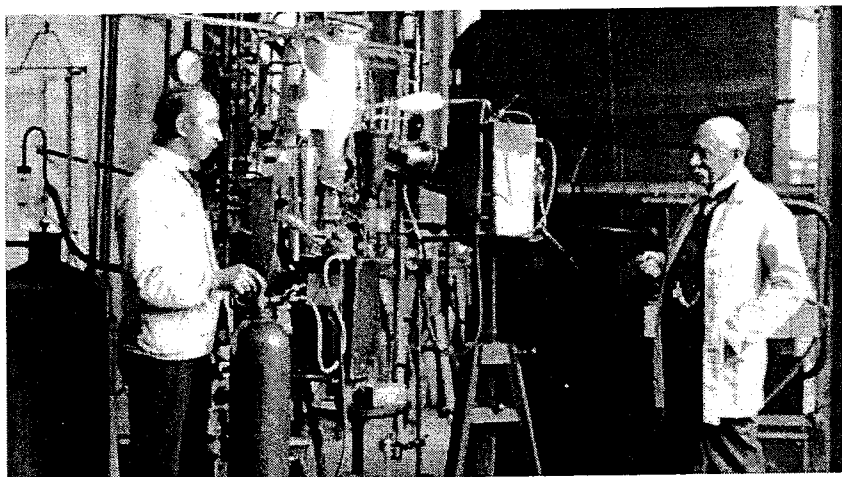


图 1.5 1911 年卡莫林-昂内斯(右)和他的实验员盖芮特-菲立姆(左)在世界上首台氮液化器旁的照片^[46]

1911 年, 荷兰科学家昂内斯小组发现水银的电阻在大约 4.15K 附近的一个温度范围内降为零^[45], 这一现象被称为超导, 电阻转变为零的温度成为超导转变温度 (T_c)。图 1.5 是昂内斯和他的实验员菲立姆在世界首台氮液化器旁的照片^[46]。从此, 超导电性为人类所知, 超导研究的热潮从此开始兴起, 早期的研究主要以单元素超导体为主, 其后开始研究合金和金属氧化物。但直到 1986 年, Bednorz 和 Müller 在掺 Ba 的 La_2CuO_4 中发现了 T_c 为 35K^[10], 开创了超导研究的新纪元, 他们也因此获得了 1987 年的诺贝尔奖。随后几乎在同一时间, 美国、中国和日本的研究小组分别独立发现了 T_c 超过 90K 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, 突破了液氮温区^[27-29]。接着, T_c 高达 133K 的 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$

在高温高压下被合成^[30]。到目前为止，常压最高 T_c 由 $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.33}$ 材料所保持^[31]。30 GPa 高压下 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ 的 T_c 可以达到 164 K^[32]。日本的 Hosono 研究组首先在铁基超导体 LaPFeO 和 $\text{LaAsFe}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ 中发现了 T_c 分别为 5 K 和 26 K 的超导现象^[33,34]，导致了世界范围内的铁基超导体研究热潮。赵忠贤院士曾这样评价过^[47]：“铁基超导体的发现是个极大的推动，不仅是第二个高温超导的家族，而且又是一次思想的解放，因为过去搞超导的科研工作者都担心 Fe 离子对超导有抑制作用。对于高温超导体家族的特性研究可以归纳一些规律，从而帮助寻找新的高温超导体。”图 1.6 展示了超导材料 T_c 随发现时间的关系^[48]。可以看到，从 1986 年之后复杂氧化物材料成为了高温超导研究的主角。

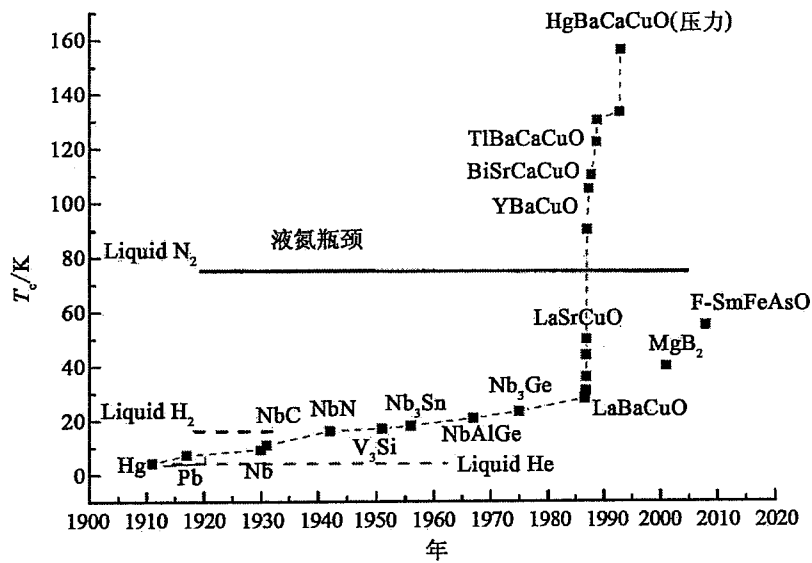


图 1.6 超导体的转变温度 T_c 随被发现时间的关系^[48]

(b) 铁电特性

铁电、压电、电致伸缩和焦热电是介电材料的物理特性，也是电功能陶瓷的几个重要的功能特性^[20]。钙钛矿结构的氧化物中最为人熟知的是铁电性，比如 BaTiO_3 和 PdZrO_3 以及他们的各种掺杂变体是典型的代表，早在二十世纪中叶，科学家们便在 BaTiO_3 中发现了铁电性^[35]。

铁电性是指在某些晶体中存在自发极化，且自发极化有两个或多个可能的取向，在电场作用下，其取向可以改变。铁电体的极化随电场的变化而变化，典型的电滞回线如图 1.7 所示^[49]。铁电体在整体上呈现自发极化，在其两端分别有一层正的和负的束缚电荷，在铁电体内部会存在退极化场与极化相反，使静电能升高。均匀极化的状态是不稳定的，铁电体将分成若干个小区域，成为电畴或畴（domain），畴的间界叫畴壁（domain wall）。每个畴内部电极化沿着同一个方向^[13]。

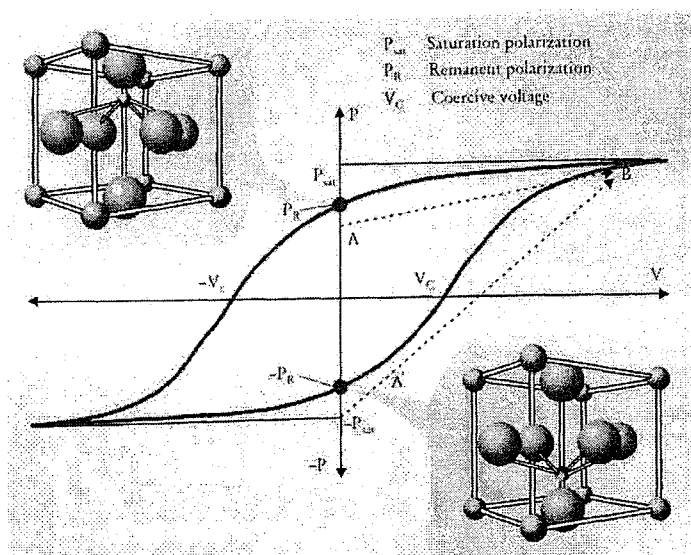


图 1.7 铁电材料的电滞回线示意图^[49]

科学家们之所以对铁电体产生了如此大的兴趣，是因为铁电体由于具有本征的可反转的电极化，是天然的做存储器的最佳材料，最重要的是铁电体中的极化状态不需要外加电场仍然能够保持住，也就是说铁电随机存储器（ferroelectric random access memory FeRAM）是非易失性的（nonvolatile），相比于硅基的动态随机存储器(dynamic random access memory DRAM)技术，这无疑是极具吸引力的。因此，在上个世纪，掀起了研究 FeRAM 的热潮，并且取得了巨大的技术进步，也有了成熟的商品问世。然而，时至今日，FeRAM 仍然只是一类非常小众的商品，并没有取得应有的商业成功。这主要是由于 FeRAM 具有两个致命的弱点所致：破坏性的读出和电容型器件^[50]。

如图 1.8 所示，当 FeRAM 处在“1”状态时，也就是铁电电容器处在电滞回线的

A 点。如果给 FeRAM 加读出电压 V_R ，那么会有一股电流 $\Delta Q_1 / \Delta t$ 流经位线，撤掉读出电压，FeRAM 将会停留在电滞回线的 A 点。当 FeRAM 处在“0”状态时，也就是铁电电容器处在电滞回线的 B 点。如果给 FeRAM 加读出电压 V_R ，那么会有一股电流 $(\Delta Q_1 + \Delta Q_2) / \Delta t$ 流经位线，FeRAM 也会停留在电滞回线的 A 点。从电流的大小可以判断出 FeRAM 原来是处于“1”还是“0”。但是，如果处于“0”位，我们不得不在加写入电压 V_W ，使得 FeRAM 复位。FeRAM 在信息读取过程中伴随着大量的擦除/重写操作，这很容易导致 FeRAM 出现疲劳失效等可靠性的问题。

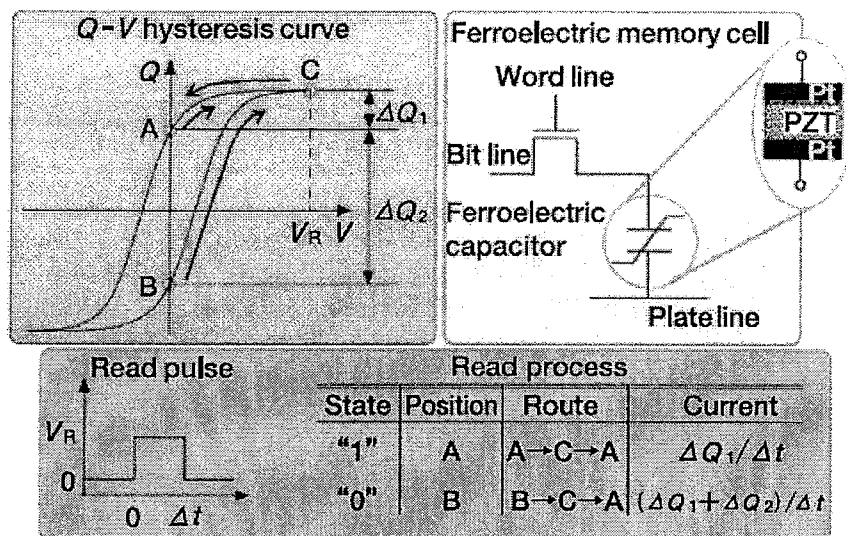


图 1.8 FeRAM 破坏性读出方法示意图^[51]

很显然，FeRAM 是基于电荷存储的电容型器件，如果把器件面积做的很小会使存储的电荷数量减小，从而极化反转所产生的电流变小，如果接近仪器的分辨极限，FeRAM 就不能正常工作。另外，如果把器件做薄，也会有隧穿电流等漏电问题的困扰。这些因素都严重制约了 FeRAM 进一步的发展。

(c) 庞磁电阻

所谓磁电阻效应是指材料的电阻率在磁场的作用下会发生改变的现象。引入磁电

阻比率 MR (magnetoresistance) 来表征磁电阻效应的大小:

$$MR = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{(R_H - R_0)}{R_0} \times 100\% \quad (1.2)$$

$$\text{或者 } MR = \frac{\Delta R}{R_H} = \frac{(R_H - R_0)}{R_H} \times 100\% \quad (1.3)$$

其中, R_H 表示磁场下的样品电阻, R_0 表示零磁场下的样品电阻。在本论文中, 通常采用 (1.2) 的定义。

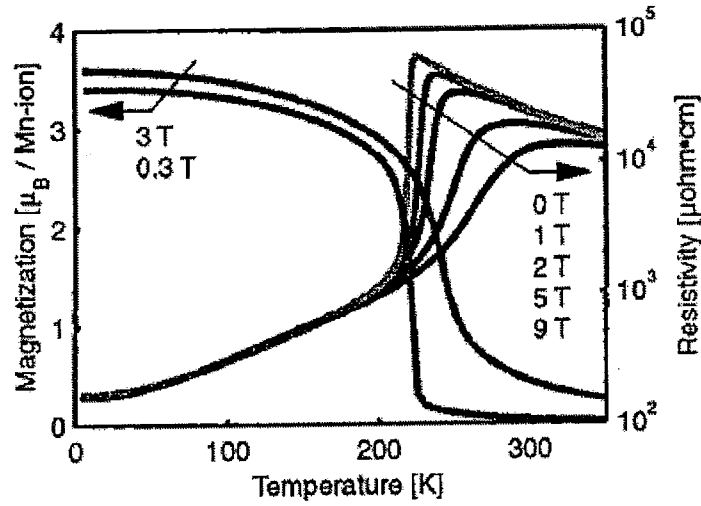


图 1.9 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的磁性和磁电阻随温度变化关系图^[56]

磁电阻效应受到人们的广泛关注是因为其有不可估量的实用价值。1986 年, 德国科学家 Peter Grünberg 研究组在铁铬铁三层膜中观测到反铁磁耦合^[52], 磁电阻变化率在 10%^[53]。1988 年, Albert Fert 研究组用分子束外延生长铁铬磁性多层膜^[54], 发现磁阻变化率可以高达 50%, 这就是巨磁电阻效应 (giant magnetoresistance GMR)。巨磁电阻效应的发现极大地提高了计算机硬盘的数据存储能力, 可以说对人类的日常生活影响深远。在 2007 年 10 月 9 日, Albert Fert 和 Peter Grünberg 共同获得了诺贝尔物理学奖。

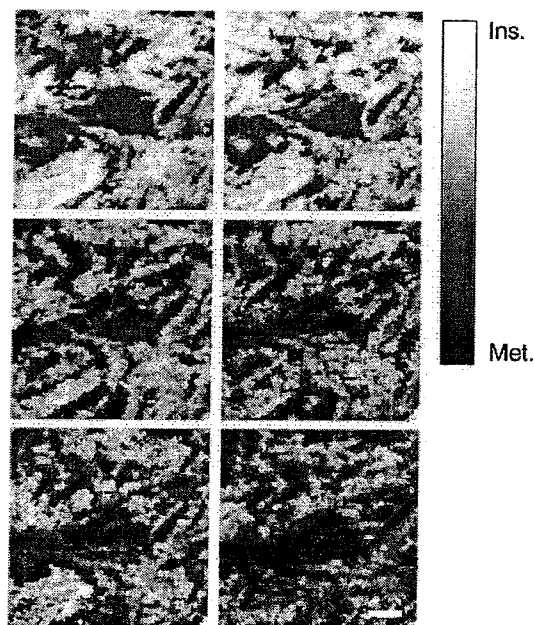


图 1.10 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜在 T_c 附近的隧道谱^[56]

虽然 GMR 在物理、材料和器件方面已经取得很大成功,但也有不足之处,比如材料的电子平均自由程较短(一般为几十纳米)、自旋极化率较低(小于 50%)。为了解决自旋极化率低的问题,研究者们关注一种称为“半金属磁体”(half-metallic magnets)的材料。这种材料理想的电子状态是其费米能级处于一个自旋子带中,而另一个自旋子带刚好处于能隙处,所以处于费米面上的巡游电子只有一种自旋,自旋极化率为 100%。钙钛矿结构的锰氧化物材料因为具有接近 100% 的自旋极化率,是能够取得较大磁电阻的理想材料^[55]。1994 年, Jin 等人在钙钛矿结构的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 材料中发现了庞大的磁电阻效应(colossal magnetoresistance CMR)^[11], 温度为 77 K 时其在 5 T 的外加磁场下磁电阻率高达 127000%。这个发现引发了人们对钙钛矿氧化物磁电阻的研究热潮。以 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 为例, 钙钛矿氧化物的磁电阻特性如图 1.9 所示。

在 CMR 理论方面, 通过考虑双交换作用、Jahn-Teller 效应、超交换作用, 结合 Hund 定则, 人们首先通过理论计算发现在钙钛矿氧化物体系中, 电荷有序相和铁磁金属相在很大的温区和掺杂范围内存在着纳米尺度的相分离^[41]。在锰氧化物中, 相分离指的是电磁性质的空间不均匀性。接着, Fäth 等用扫描隧道谱研究了

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 单晶薄膜中的相分离现象，其空间分辨率达到了 10nm，他们发现在高于转变温度时材料出现绝缘态行为^[56]。低于转变温度时存在着很多金属和绝缘态的混合结构，如图 1.10 所示。另外，Zhang 等人通过变温磁力显微镜直接观测到了铁磁金属相的渗流过程^[57]。基于相分离的渗流过程能够很好的解释锰氧化物中的磁电阻等行为，Mayr 等人用无规电阻网络模型计算了电阻^[58]。如图 1.11 所示，通过变化金属相含量 p 的数值，得到电阻随 p 的减小而增加，可以看到计算得到的结果和实验数据符合比较好。总之，大量的实验和理论方面的工作表明相分离是导致庞磁电阻的主要机制^[41,42]。

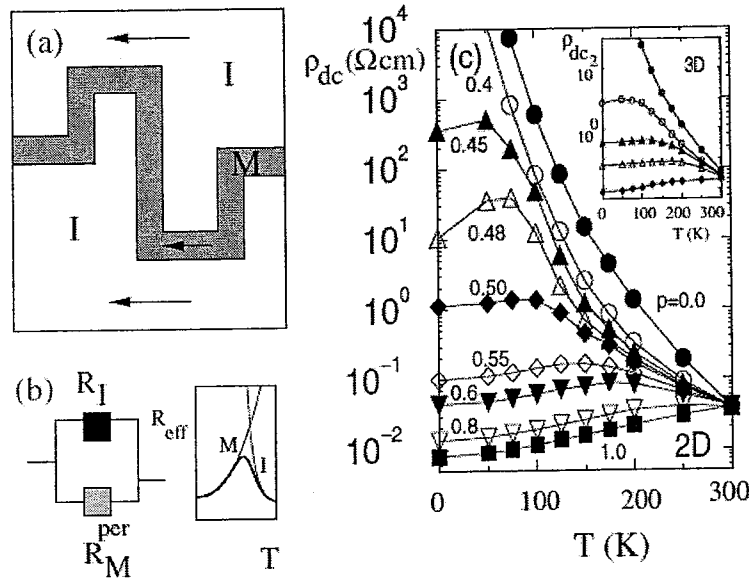


图 1.11 (a) 渗流模型示意图；(b) 二电阻并联模型示意图；(c) 电阻率随温度变化关系图，插图为计算得到的 $p=0$ 、0.25、0.3、0.4 和 0.5 时的结果^[58]

§1.3 钙钛矿氧化物的几个研究热点

§ 1.3.1 钙钛矿氧化物界面

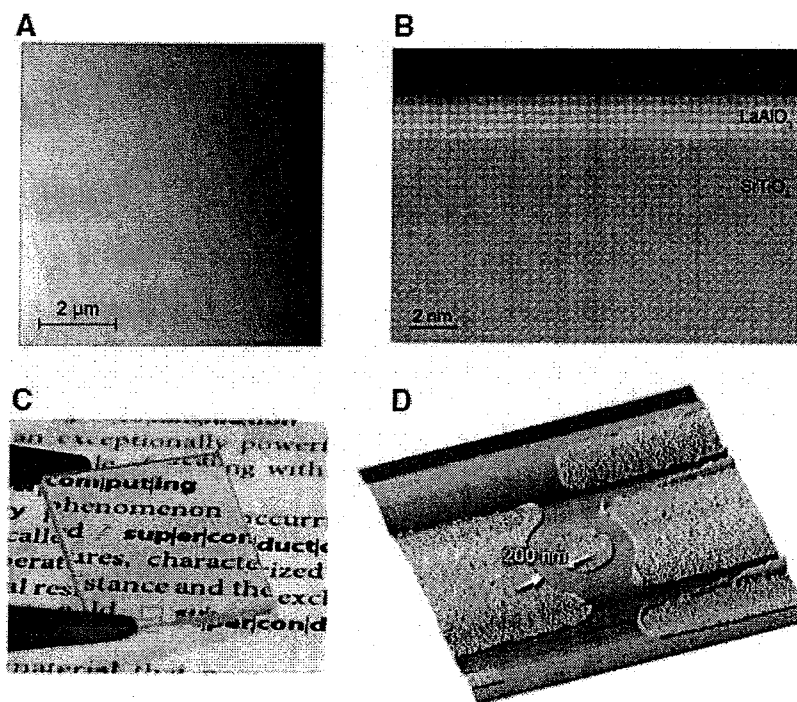


图 1.12 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结构的各种图像 (a) 原子力显微镜的俯视图; (b) 透射电镜图像; (c) $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结构的照片; (d) 通过电子束刻蚀在 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结构上得到的导电圆环的图像^[8]

Kroemer 在诺贝尔奖获奖仪式中说道^[59]: “Often, it may be said that the interface is the device.” 确实, 固体物质形成的界面极大地推动了科学技术的发展, 一个最明显的例子是整个电子产业的核心——金属-氧化物-半导体场效应晶体管 (MOSFET)。相比于传统半导体而言, 钙钛矿氧化物由于电荷、自旋、轨道和晶格的强烈耦合而具有相当丰富的物理特性, 复杂氧化物形成的界面可能会产生更加新奇的物理现象, 受到人们的广泛关注, 迅速发展为凝聚态物理的一个前沿分支。

事实上, 虽然人们在几十年前就已经可以精确控制生长半导体的界面, 但直到最近几年才成功地实现了对复杂氧化物进行原子级生长^[8], 得到了比较完美的氧化物界

面，复杂氧化物生长技术的巨大的进步要归功于前述的高温超导体的系列研究^[60]。下面几项技术进步对复杂氧化物生长起着至关重要的作用：衬底处理方面，对常用的衬底 SrTiO_3 进行化学腐蚀，能够得到原子级平滑的 TiO_2 或者 SrO 平面截止的 SrTiO_3 衬底，这迈出了人工生长完美氧化物界面的第一步^[61]；生长技术方面，脉冲激光沉积（pulse laser deposition PLD）^[62]和分子束外延（molecular-beam epitaxy MBE）^[63]技术成功应用在含难氧化组分的复杂氧化物的生长上；监测手段方面，高气压下能够正常工作的高能反射式电子衍射仪（reflection high-energy electron diffraction RHEED）在生长设备上的应用，能够精确实时地监控氧化物的生长情况^[64]。图 1.12 为目前氧化物生长技术得到的 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 的图像，可以看到不仅薄膜的层数可以精确控制，而且得到的界面很清晰。

最令人兴奋的是，通过人工的材料设计使得两种钙钛矿氧化物材料的极性不连续（polar discontinuity）^[65,66]促使电荷在界面出现转移，在氧化物界面可以得到导电性很好的二维电子气^[67]甚至是超导层^[68]。2004 年，Ohtomo 和 Hwang 将 15 个原胞层厚的 LaAlO_3 沉积在 (001) SrTiO_3 衬底上，在氧化物异质结构界面中观测到了金属态^[67]。众所周知， LaAlO_3 的禁带宽度是 5.6 eV， SrTiO_3 的禁带宽度是 3.2 eV，它们都是绝缘体，然而在界面上却出现了迁移率约为 $20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 二维电子气，立刻引起了研究人员的广泛关注^[9]。二维电子气只有在 TiO_2 截止的 SrTiO_3 上制备的异质结构中才能观测到^[67]，并且 LaAlO_3 超薄膜的厚度要大于 3 个原胞层^[69]。图 1.13(c)展示了不同条件下生长的 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 结构电阻率随温度变化的关系。相比于传统半导体的异质结构，研究人员期待能够在钙钛矿氧化物异质结构中找到更新颖有趣的特性。氧化物异质结构没有辜负人们的期望：在 0.3 K 温度下发现了二维超导态^[70]；电子气可以被宏观电场调控^[69,71]；通过原子力显微镜研究人员可以在纳米尺度调制电子气^[72]等等。大量的研究集中于去揭示在复杂氧化物界面出现二维电子气的物理机制。

还有很多研究人员认为氧空位可能是产生氧化物界面二维电子气的原因。众所周知,即使有少量的氧空位, $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ 也可能表现出半导体性甚至是金属性,载流子浓度高时载流子的迁移率也可能比较大^[75]。如图 1.13(c)所示,电阻率随温度的依赖关系受生长氧压影响很大。氧压 10^{-6} mbar 时,在 SrTiO_3 中会有高浓度的氧空位,从而体系有存在高浓度的载流子。随着氧压的升高,形成的氧空位会减少,载流子浓度降低,迁移率变小。Simons 课题组的一系列实验也证实了氧空位在这个体系中起的重要作用^[76]。他们用和 Ohtomo 和 Hwang 相同的氧压生长了 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 结构,通氧退火后,发现载流子浓度有很大的降低。另外,他们发现脉冲激光的频率对异质结构的电学特性有很大影响。根据上面的观察,他们总结 SrTiO_3 原本是很好的绝缘体,由于 PLD 长膜过程引入了氧空位使得载流子浓度会升高。Kalabukhov 等人做了三个缺氧 SrTiO_3 体系的光致发光和阴极发光测量^[77]: Ar 离子轰击 SrTiO_3 ; 在 SrTiO_3 上生长 LaAlO_3 ; 用标准的薄膜生长工艺但不生长 LaAlO_3 得到的 SrTiO_3 。他们发现三个体系均表现出十分类似的电导性和光学特性,对它们进行退火处理均能够使电阻变大。这些结果以及其他的一些实验结果都表明氧空位起着重要的作用。

另外,如图 1.13(b)所示,扫描隧道显微镜^[73]和表面 X 射线衍射^[78]结果表明 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面并不是特别的尖锐, La/Sr 和 Ti/Al 混合在一起,可能形成 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 。这也可能是高浓度电子形成的原因。

如前所述, $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面的新奇特性已经成为当前的一个研究热点,尽管已经有非常多的实验和理论方面的研究,但这个体系二维电子气最基本的物理根源仍存在很大争议,电子强关联性在这里到底起什么作用仍不清晰。因此,仍然未来仍然需要大量的研究工作去解开钙钛矿氧化物超薄膜界面的这一系列谜团。

§ 1.3.2 钙钛矿氧化物电致电阻

目前半导体工艺正向 16nm 这个尺度迈进,传统半导体存储器技术 DRAM 和 FLASH 都是基于电荷存储的原理工作的,进一步的按比例缩小器件会因为达到其理论极限而遭到严峻的挑战^[79]。研究人员对可能的下一代存储器进行了初步探索,其

中电致电阻存储器（resistive switching random access memory RRAM）由于具有高密度、高速度、非破坏性读出、非易失性、结构简单等特点而被寄予厚望^[80]。所谓电致电阻是指结构的电阻会在电刺激下发生改变，RRAM 的结构示意如图 1.14 所示，可以看到电阻改变可以 $>1000\%$ 。

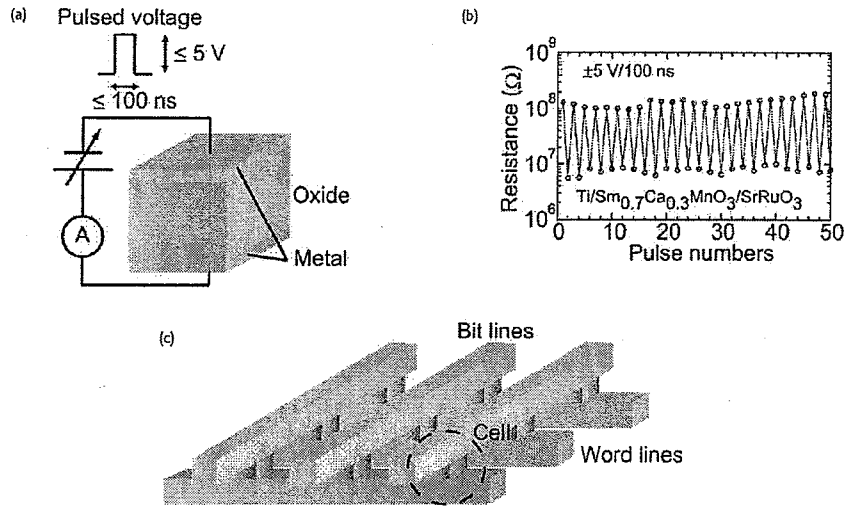


图 1.14 (a) RRAM 存储器单元的结构示意图；(b) $\text{Ti/Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 结构的电阻开关现象；(c) RRAM 存储器示意图^[81]

钙钛矿氧化物材料在电致电阻的研究中占据着十分重要的地位，如前所述这类材料的物理特性十分丰富，能够满足人们对多功能性的需求，因此对钙钛矿氧化物电致电阻的研究是该前沿课题的重要组成部分^[81-83]。目前，对电致电阻的物理机制并没有一个统一的认识，尚处于百家争鸣的状态，下面介绍三个模型。

(a) 肖特基势垒模型

这个模型认为整个结构的电阻主要来源于金属电极和中间材料层的肖特基界面势垒，氧空位在电场下会迁移，导致界面势垒高度发生变化，从而整个体系的电阻会发生改变^[81]。

图 1.15 示出了 $\text{M/Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 和 $\text{M/SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3/\text{Ag}$ 结构中的电滞回线^[84,85]。其中， $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 是 p 型材料， $\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ 是 n 型材料，M 代表顶电极 Ti、Au 或者 SrRuO_3 ，它们的功函数分别是 4.3eV、5.1eV 和 5.3eV。 SrRuO_3 和

$\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 形成欧姆接触, Ag 和 $\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ 也形成欧姆接触。对 p 型的 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 材料, 随着顶电极 M 功函数的降低, M 和 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 之间的接触电阻会变大, $\text{Ti}/\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 界面表现出整流特性。对 n 型的 $\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ 材料, 随着顶电极 M 功函数的升高, M 和 $\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ 之间的接触电阻会变大, $\text{Au}/\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ 和 $\text{SrRuO}_3/\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ 界面表现出整流特性。并且从图 1.15 中可以看出, $\text{Ti}/\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{Au}/\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ 和 $\text{SrRuO}_3/\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ 结构还表现出了电滞回线, 而欧姆接触的 $\text{Au}/\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{SrRuO}_3/\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 和 $\text{Ti}/\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ 并没有出现电致电阻效应。因此, 肖特基势垒高度的变化可能是产生电致电阻效应的物理机制。

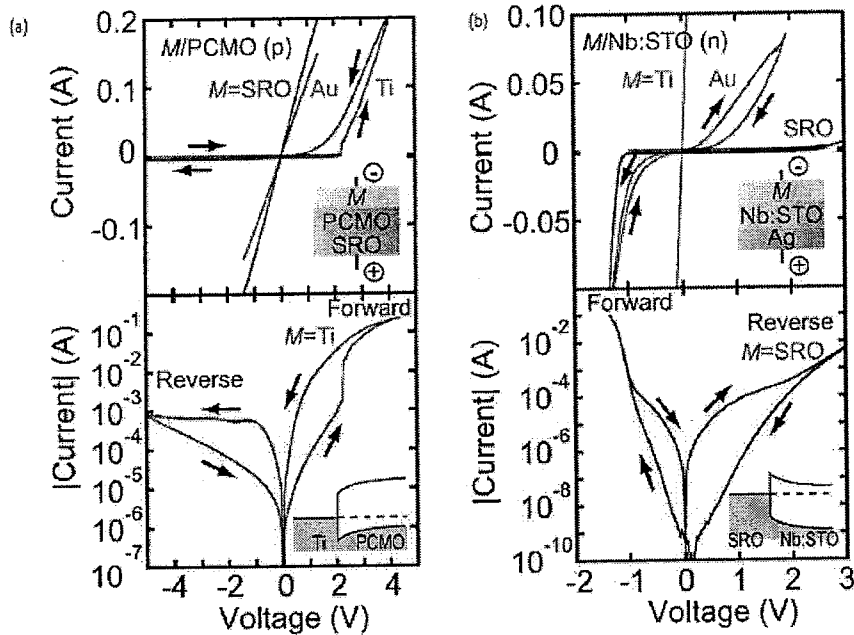


图 1.15 (a) p 型 $\text{M}/\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 结构 (b) n 型 $\text{M}/\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3/\text{Ag}$ 的 I - V 曲线, 其中 M 是 Ti、Au 和 SrRuO_3 , 可以在 $\text{Ti}/\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{Au}/\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3/\text{Ag}$ 和 $\text{SrRuO}_3/\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3/\text{Ag}$ 体系中观测到电致电阻现象^[81]

图 1.16 是通氧退火前后 $\text{Ti}/\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 和 $\text{SrRuO}_3/\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3/\text{Ag}$ 结构的电滞回线图, 可以看到通氧退火后这两个体系中的电致电阻效应都减弱, 间接的证明了氧空位对这类体系电致电阻效应起着决定性作用。

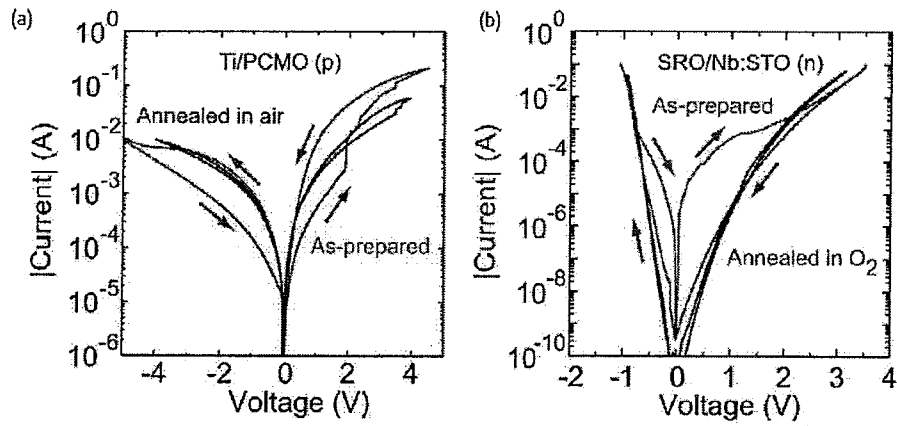


图 1.16 通氧退火前后 Ti/PCMO/SRO 和 SRO/Bb:STO/Ag 结构的电滞回线图^[81]

(b) 导电细丝模型

图 1.17 示出了导电细丝模型^[81]。存储器单元刚做好时呈高阻状态；施加一足够大的电场，器件的钙钛矿氧化物层中将形成细丝网络；随后在施加相反电场作用下，连接电极两端的导电细丝会熔断；再施加一足够大的电场，氧化物层中又能够重新形成细丝网络导致了电致电阻现象的出现。

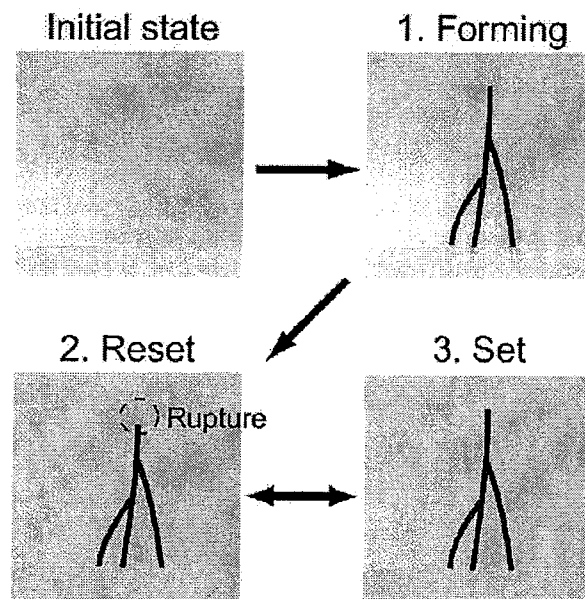


图 1.17 导电细丝导通与断开示意图^[81]

图 1.18 是在未掺杂 SrTiO_3 晶体中由电刺激形成的细丝结构图^[86]。 SrTiO_3 晶体通过加热方法做了缺氧处理，(a)图是在金电极之间通过电刺激的方法形成的细丝结构图片，从左到右分别是：靠近阴极、在中间部分和靠近阳极的区域。图中亮线是沿着晶体的 $[100]$ 形成的垂直相交的网格。左边的插图是在阴极附近形成的细丝的细致结构，右边的插图是阳极金属下面形成的气泡图片。(b)图 C-AFM 在电极之间的区域记录的高分辨率图像，下图的测量说明了细丝具有良好的导电性，表征了导电性好点的一些精细结构。(c) 图在 SrTiO_3 上通过刻蚀出来的凹坑形成的错位分布情况，说明了缺陷倾向于沿着晶体取向聚集。这一系列的测量表明， SrTiO_3 中的错位倾向于沿着晶体取向形成，而细丝状导电通路沿着错位的方向，氧空位在这里起重要作用。

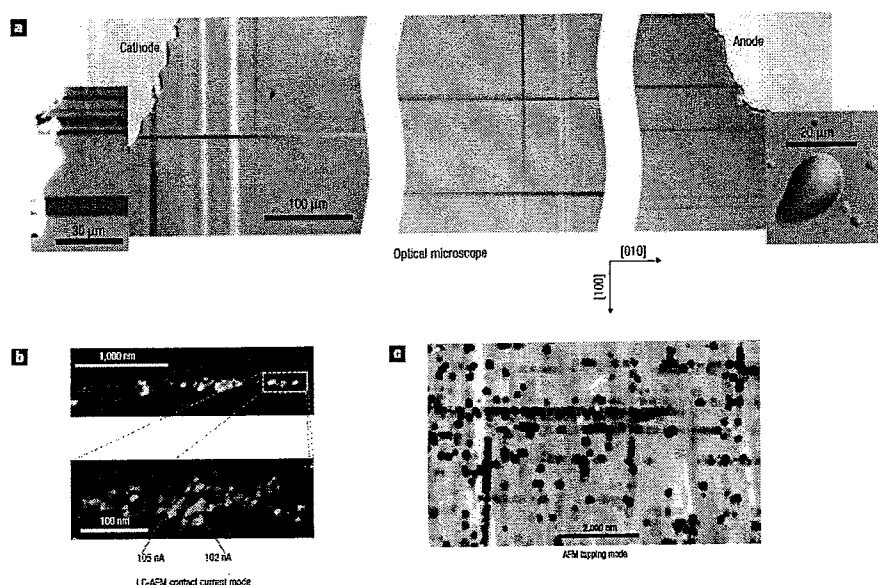


图 1.18 在未掺杂 SrTiO_3 晶体中电形成的细丝结构^[86]

到目前为止，导电细丝到底是什么物质，以及如何形成和熔断的等一系列具体问题仍然不清楚，关于这些问题的最本质的机理研究是目前电致电阻研究的最核心问题。已经提出的导电细丝的形成与熔断的机制有以下几种：电化学金属化模型^[82]、变价存储模型^[87]、热化学效应^[88]、电子相变^[89]等。

(c) 忆阻器模型

在 1971 年，华裔科学家蔡少棠根据对称性预言^[90]，除了已知的电阻(R)、电容(C)

和电感(L)这三个基本电路元素外, 还存在有第四种基本元素——忆阻。如图 1.19 所示, 电路中存在四个基本变量: 电流 i , 电压 v , 电荷 q , 和磁通量 φ , 把它们放在图中的四个点。除了 φ 和 q 之间没有直接的对应数学关系式外, 其它任意两个基本变量间都有相应的关系式。据此, 蔡少棠预言有第四种基本元素 M 使得 $d\varphi = Mdq$, M 就是忆阻。

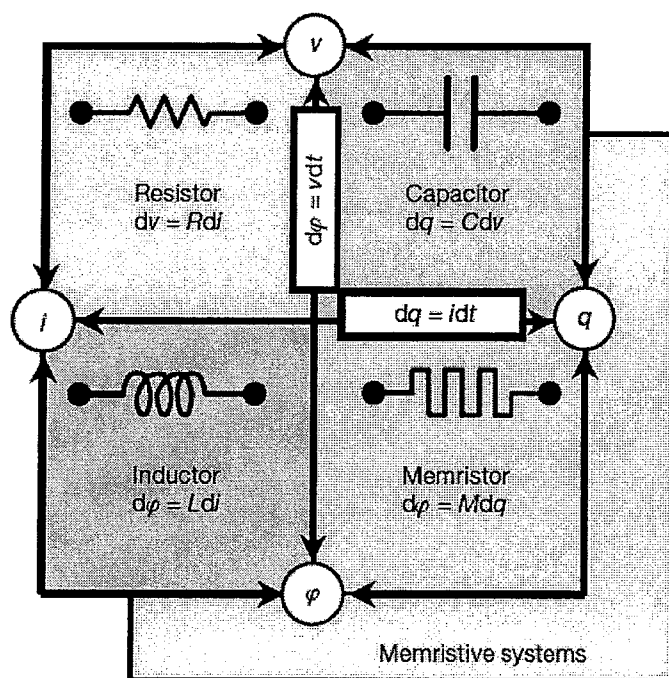


图 1.19 电路的四个基本元素: 电阻 (Resistor)、电容 (Capacitor)、电感 (Inductor) 和忆阻 (Memristor) ^[91]

2008 年, Stanley Williams 的 HP 团队在研究二氧化钛电子特性时证实了忆阻的存在^[91]。如图 1.20 所示, undoped 二氧化钛电阻大, doped 二氧化钛电阻小。电流从 doped 的一边通向 undoped 的一边时, 在电场的影响之下氧空位会逐渐向右侧迁移, 使 doped 二氧化钛占的比重增大, 整体的电阻也就会降低。反之, 当电流从 undoped 的一侧流向 doped 的一侧时, 电场的作用会氧空位向左迁移, 电阻就会跟着增加。假设 doped 二氧化钛电阻为 R_{ON} , undoped 二氧化钛电阻为 R_{OFF} , 则可以得到器件两端的电压为:

$$v(t) = (R_{ON} \frac{w(t)}{D} + R_{OFF} (1 - \frac{w(t)}{D})) i(t) \quad (1.4)$$

$$\frac{dw(t)}{dt} = \mu_V \frac{R_{ON}}{D} i(t) \quad (1.5)$$

忆阻的表达式为

$$M(q) = R_{OFF} (1 - \frac{\mu_V R_{ON}}{D^2} q(t)) \quad (1.6)$$

这三个模型都涉及到氧空位迁移，最近的实验通过球差校正透射电镜直接观测到了钙钛矿氧化物 RRAM 中的氧空位，证明了氧空位对理解 RRAM 物理根源的重要性^[92]。对氧空位的进一步研究对钙钛矿氧化物 RRAM 的深入研究有重要意义。

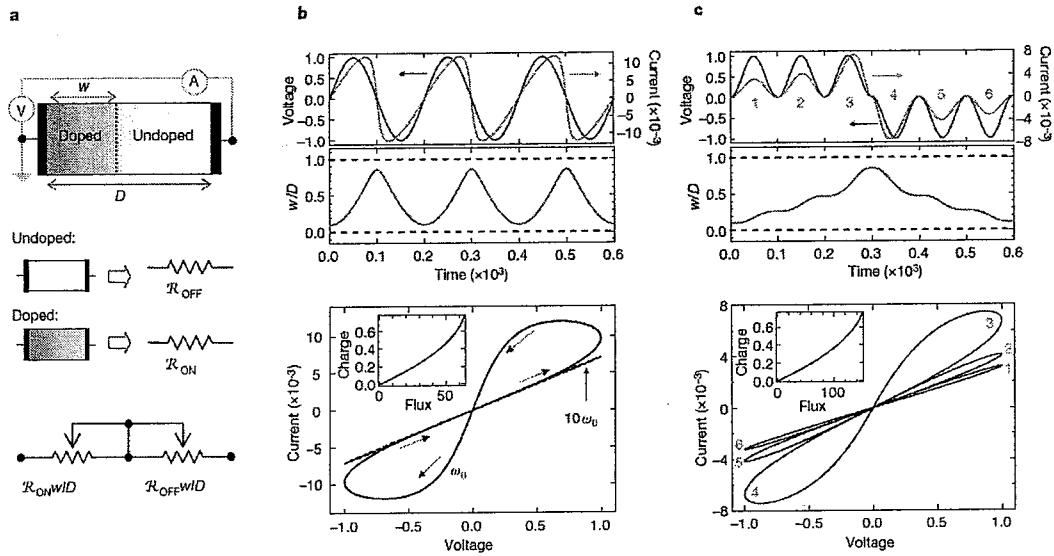


图 1.20 忆阻器模型 (a) 结构示意图; (b) 和 (c) 为电压和电流随时间变化关系图和 I - V 曲线^[91]

§ 1.3.3 钙钛矿氧化物异质结光电效应

使用光照射的方法在钙钛矿氧化物异质结中注入载流子，是一种调控异质结界面势垒高度的一种干净有效的手段。而且借助先进的超快激光可以研究光电效应的动力学过程，在强激光照射下有可能出现新奇的物理现象。

2000 年，日本的 Katsu 等人在 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结中研究了光照对异质结输运特性的影响^[93]，他们发现光照对 I - V 特性有很大影响，如图 1.21 所示，认为是光照激发了光生载流子注入到 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 显著的改变了其性质导致的。中科院物理

所的孙继荣研究组系统的研究了锰氧化物薄膜和异质结中掺杂元素、掺杂浓度、薄膜厚度、氧空位等等因素对光电效应的影响^[94-99]。昆明理工大学的 Zhang 等人在斜切 STO 衬底上外延了 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ 薄膜，观测到了半高宽约为 $2\ \mu\text{s}$ 的光电响应^[100]。

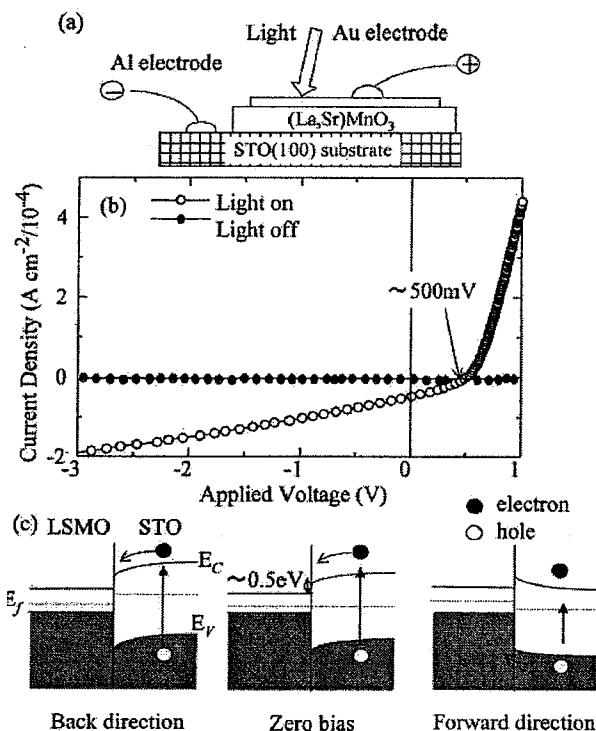


图 1.21 30K 时 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结光照前后 I - V 变化^[93]

最近几年，我们课题组在钙钛矿氧化物异质结的光电领域做了许多工作^[101,102]。如图 1.22(a)所示^[103]，在用激光分子束外延制备的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ 异质结上观测到了上升时间为 $10\ \text{ns}$ 、半高宽为 $12\ \mu\text{s}$ 的光电效应；为了把测量电路和异质结电容的效应减到最小，在 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ 异质结并联了一个 $0.2\ \Omega$ 的小电阻，观测到了上升时间为 $210\ \text{ps}$ 、半高宽为 $650\ \text{ps}$ 的光电效应，如图 1.22(b)所示^[103]；研究了衬底厚度对光电效应的影响^[104]，如图(c)所示，用激光分子束外延设备将 $\text{LaAlO}_{3-\delta}$ 薄膜生长在四种厚度的 p -Si 衬底上 0.71mm (F1)、 0.44mm (F2)、 0.19mm (F3) 和 0.10mm (F4)，光电测量的结果表明随着衬底厚度的减薄，光电信号的上升时间越来越短，半高宽越来越窄；如图 1.22(d)所示，通过并联小电阻，观测到了 $86\ \text{ps}$ 的超快光电响应^[104]。

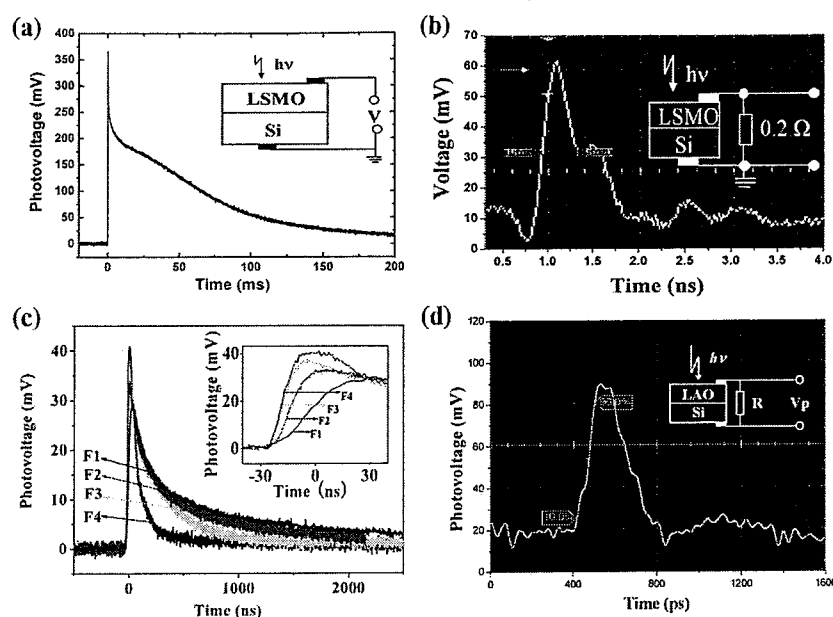


图 1.22 (a) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ 异质结开路光电压随时间变化图^[103]; (b) 并联 $0.2\ \Omega$ 电阻后 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ 异质结的超快光电响应图^[103]; (c) $\text{LaAlO}_{3-x}/\text{Si}$ 异质结开路光电压随时间变化图^[104]; (d) 并联小电阻后 $\text{LaAlO}_{3-x}/\text{Si}$ 异质结的超快光电响应图^[104]

我们课题组的 C. Wang 等人在 $\text{SrNb}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$ 和 Si 衬底上生了几个原胞层到上千个原胞层厚的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 薄膜，系统的研究了光电效应随薄膜厚度变化的关系^[105]。图 1.23(a)是测量得到的不同厚度薄膜的异质结光电信号，图 1.23(b)是光电压随薄膜厚度的依赖关系图，图 1.23(c)是通过漂移扩散模型自洽计算得到的异质结能带图。实验数据和理论结果对比发现，薄膜厚度近似等于耗尽层厚度时，异质结的光生电压最大，最大值比最小值增大了大约一个量级。这是因为，光生载流子的复合几率随着薄膜厚度的减小而减小从而导致随膜厚减小光电压增大；当薄膜厚度小于耗尽层厚度时，由于异质结界面内建电场的减小，导致光生载流子的迁移减少，光电压随着膜厚的减小而减小。

我们课题组的 E. J. Guo 等人对外场调控钙钛矿氧化物异质结的光电特性进行了研究，系统的研究了衬底应力、磁场等因素对光电效应的影响^[106-108]。

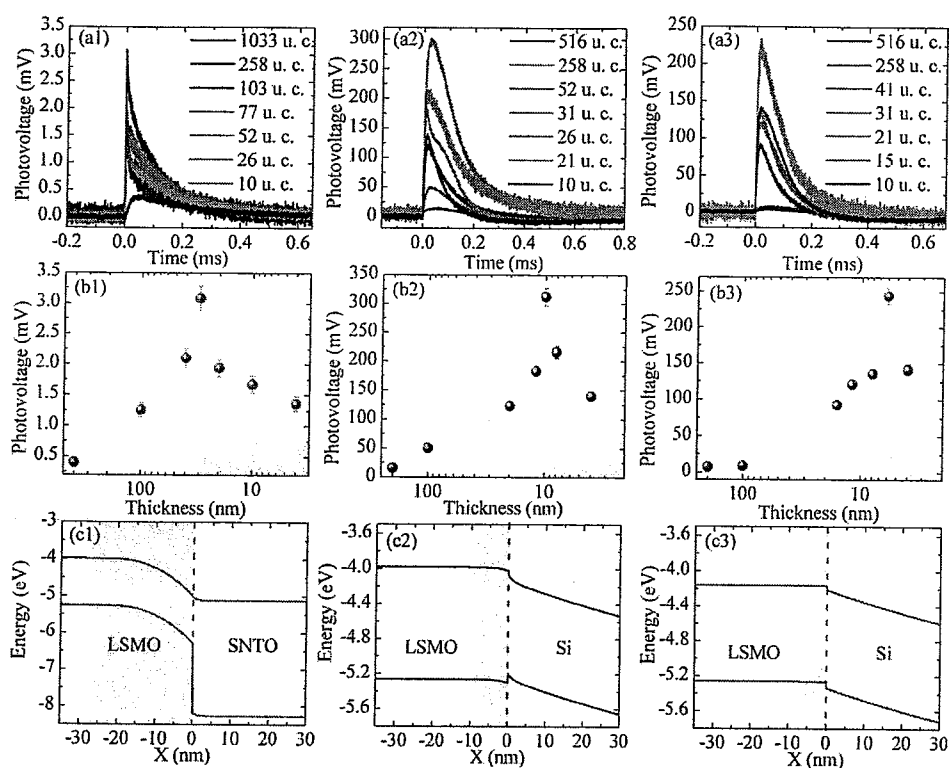


图 1.23 从左到右依次代表 5×10^{-2} Pa 下生长的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{SrNb}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$ 、 5×10^{-2} Pa 下生长的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{Si}$ 和 1×10^{-2} Pa 下生长的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{Si}$ 异质结。(a) 异质结光电压随时间关系图；(b) 光电压峰值随薄膜厚度关系图；(c) 自洽计算得到的能带关系图^[105]

在理论研究方面，我们课题组的 L. Liao 等人以含时漂移扩散模型为基础发展了一套描述钙钛矿氧化物异质结光电效应的理论模型，并理论计算了钙钛矿氧化物异质结中光电效应的动态物理过程，得到的结果与实验数据符合很好，如图 1.24 所示^[109]。我们课题组的研究结果表明^[109-111]，光掺杂效应主要集中在钙钛矿氧化物异质结的空间电荷区内，在其他区域光掺杂效应不是很明显；发现测量电路中的并联电阻越小，产生的光电效应速度越快但灵敏度越低；照射光子能量越高，产生光电响应的速度会越快，光电压峰值越高。

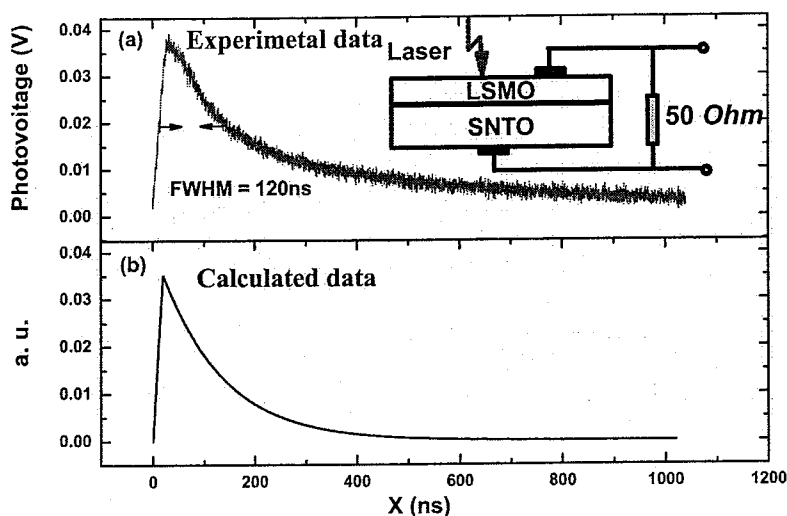


图 1.24 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{SrNb}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$ 异质结的超快光电响应, (a) 实验测得图像, (b) 理论计算结果^[109]

§1.4 本论文的选题思路和研究内容

综上所述, 无论从实际应用还是从物理机制的角度看, 对钙钛矿氧化物材料的物理性质的研究都有十分重要的意义。虽然在钙钛矿氧化物异质结横向光电效应和铁电二极管的实验方面取得了很大进展, 但物理根源并不是十分清楚, 需要理论计算的介入。因此, 我选定钙钛矿氧化物异质结横向光电效应和铁电二极管的理论研究作为博士阶段的研究课题。本文的主要研究内容如下:

1). 基于二维含时漂移扩散模型进行了自洽求解, 计算了钙钛矿氧化物 p - n 异质结中的横向光电效应的动态过程, 对实验观测到的异质结横向光电效应比块材横向光电效应大一个量级的现象进行了机制研究。

2). 在漂移扩散模型基础上发展了一套描述铁电二极管输运特性的物理模型, 并对其进行了自洽求解, 理论揭示了可反转二极管现象的物理根源, 并研究了铁电二极管中的金属电极、铁电薄膜掺杂浓度、厚度、介电常数等重要参数对其物理特性的影响。

本章参考文献

1. J. Bardeen, W. H. Brattain, Phys. Rev. **71**, 230 (1948).
2. W. Shockley, Bell Syst. Tech. J. **28**, 435 (1949).
3. Arthur P. Ramirez, Science **315**, 1377 (2007).
4. W. Arden, Mater. Sci. Eng. B **134**, 104 (2006).
5. The News Staff, Science **318**, 1844 (2007).
6. I. Osborne, M. Lavine and R. Coontz, Science **327**, 1595 (2010).
7. H. Takagi and H. Y. Hwang, Science **327**, 1601 (2010).
8. J. Mannhart and D. G. Schlom, Science **327**, 1607 (2010).
9. P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez, and J. M. Triscone, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **2**, 141 (2011).
10. J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
11. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, Science **264**, 413 (1994).
12. F. Kanamura, K. K. Soetsu, No. 32, "Perovskite Related Compound" edited by F. Kanamura (Japanese Society of Chemistry, Tokyo, Japan, 1997), p.9-12.
13. 钟维烈, 铁电体物理学, 科学出版社, 北京 (1996) .
14. A. R. West, Solid State Chemistry, John Wiley and Sons, Essex (1989).
15. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).
16. H. A. Jahn and E. Teller, Proc. Roy. Soc. A **161**, 220 (1937).
17. R. D. Shannon, Acta. Crys. A **32**, 751 (1976).
18. A. Urashibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).
19. Y. P. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, Appl. Phys. Lett. **85**, 4121 (2004).

20. T. Ishihara *et al.*, in Perovskite oxide for solid oxide fuel cells, edited by T. Ishihara (Springer, Cleveland, OH, 2009), p.1-16.
21. V. M. Goldschmidt, Mat. Naturv. K1. **2**, 117 (1926).
22. Y. Tokura and Y. Tomioka, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 1 (1999).
23. 邢定钰, 物理 **34**, 348-361 (2005) .
24. 焦正宽和曹光早编著, 磁电子学, 浙江大学出版社, 杭州 (2005) .
25. 梁朔, 钙钛矿锰氧化物薄膜的电、磁行为和界面性质研究, [博士学位论文].北京: 中国科学院物理研究所, 2009.
26. Y. Tokura and N. Nagaosa, Science **21**, 462 (2000).
27. M. K. Wu, J. R. Ashburn, and C. J. Torng, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
28. S. Hikami, T. Hirai, and S. Kagoshima, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L314 (1987).
29. Z. X. Zhao, L. Q. Chen, and Q. S. Yang, Kexue Tongbao **32**, 664 (1987).
30. A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott, Nature **363**, 56 (1993).
31. P. Dai, B. C. Chakoumakos, and G. F. Sun, Physica C: Superconductivity **243**, 201 (1995).
32. L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, and C. W. Chu, Phys. Rev. B **50**, 4260 (1994).
33. Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **128**, 10012 (2006).
34. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
35. H. D. Megaw, Pro. Roy. Soc. (London) **189**, 261 (1947).
36. J. B. Goodenough, Rep. Prog. Phys. **67**, 1915 (2004).
37. M. Dawber, K. M. Rabe, and J. F. Scott, Rev. Mod. Phys. **77**, 1083 (2005).
38. R. Ramesh, O. Auciello, V. G. Keramides, and R. Dat, in Science and Technology of Electroceramic Thin Films, edited by O. Auciello and R. Waser (Kluwer Academic,

- Dordrecht, Netherlands, 1995), p.1-22.
39. J. H. Barrett, Phys. Rev. B **86**, 118 (1952).
 40. C. Chen, T. Ning, H. Lu, C. Wang, D. Zhang, P. Wang, H. Ming, Y. Zhou, G. Yang, Appl. Phys. A **99**, 849 (2010).
 41. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
 42. A. P. Ramirez, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 8171 (1997).
 43. H. Iwahara, in Perovskite oxide for solid oxide fuel cells, edited by T. Ishihara (Springer, Cleveland, OH, 2009), p.45-94.
 44. Q. Zhao, Y. Liu, W. Shi, W. Ren, L. Zhang, and X. Yao, Appl. Phys. Lett. **69**, 458 (1996).
 45. H. K. Onnes, Leiden Comm. 120b, 122b, 124c (1911).
 46. D. Delft and P. Kes, Phys. Today **63**, 38 (2010).
 47. 赵忠贤, 物理 **40**, 351-352 (2011) .
 48. 闻海虎, 物理 **39**, 631-632 (2010) .
 49. O. Auciello, J. F. Scott, and R. Ramesh, Phys. Today **51**, 22 (1998).
 50. P. Zubko and J. M. Triscone, Nature **460**, 45 (2009).
 51. Y. Fujisaki, Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 100001 (2010).
 52. P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers, Phys. Rev. Lett. **57**, 2442 (1986).
 53. G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989).
 54. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
 55. 刘浚明, 王克峰, 物理学进展 **25**, 82 (2005) .
 56. M. Fäth, S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, and J. A. Mydosh, Science **285**, 1540 (1999).
 57. L. W. Zhang, C. Israel, A. Biswas, R. L. Greene, and A. de Lozanne, Science **298**, 805 (2002).

58. M. Mayr, A. Moreo, J. Verge, J. Arispe, A. Feiguin, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 135 (2002).
59. H. Kroemer, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 783 (2001).
60. D. G. Schlom, L. Q. Chen, X. Q. Pan, A. Schmehl, and M. A. Zurbuchen, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 2429 (2008).
61. M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and Koinuma, *Science* **266**, 1540 (1994).
62. D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, and M. Croft, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 619 (1987).
63. D. G. Schlom, J. N. Eckstein, E. S. Hellman, S. K. Streiffer, J. S. Harris, M. R. Beasley, J. C. Bravman, T. H. Geballe, C. Webb, K. E. von Dessenneck, and F. Turner, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1660 (1988).
64. G. J. H. M. Rijnders, G. Koster, D. H. A. Blank, and H. Rogalla, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1888 (1997).
65. G. A. Baraff, J. A. Appelbaum, and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 237 (1977).
66. W. A. Harrison, E. A. Kraut, J. R. Waldrop, and R. Grant, *Phys. Rev. B* **18**, 4402 (1978).
67. A. Ohtomo and H. Y. Hwang, *Nature* **427**, 423 (2004).
68. E. Dagotto, *Science* **318**, 1076 (2007).
69. S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider, and J. Mannhart, *Science* **313**, 1942 (2006).
70. N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. F. Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A. S. Rüetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Muller, J. M. Triscone, and J. Mannhart, *Science* **317**, 1196 (2007).
71. A. D. Caviglia, S. Gariglio, N. Reyren, D. Jaccard, T. Schneider, M. Gabay, S. Thiel, G. Hammerl, J. Mannhart, and J.-M. Triscone, *Nature* **456**, 624 (2008).

72. C. Cen, S. Thiel, G. Hammerl, C. W. Schneider, K. E. Andersen, C. S. Hellberg, J. Mannhart, and J. Levy, *Nat. Mater.* **7**, 298 (2008).
73. N. Nakagawa, H. Y. Hwang, and D. A. Muller, *Nat. Mater.* **5**, 204 (2006).
74. R. Pentcheva and W. E. Pickett, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 043001 (2010).
75. S. A. Pauli and P. R. Willmott, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 264012 (2008).
76. W. Siemons, G. Koster, H. Yamamoto, W. A. Harrison, G. Lucovsky, T. H. Geballe, D. H. A. Blank, and M. R. Beasley, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 196802 (2007).
77. A. Kalabukhov, R. Gunnarsson, J. Börjesson, E. Olsson, T. Claeson, and D. Winkler, *Phys. Rev. B*, **75**, 121404(R) (2007).
78. P. R. Willmott, S. A. Pauli, R. Herger, C. M. Schlepütz, D. Martoccia, B. D. Patterson, B. Delley, R. Clarke, D. Kumah, C. Cionca, and Y. Yacoby, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 155502 (2007).
79. International Technology Roadmap for Semiconductors, available at www.itrs.net.
80. G. I. Meijer, *Science* **319**, 1625 (2008).
81. A. Sawa, *Mater. Today* **11**, 28 (2008).
82. R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, *Adv. Mater.* **21**, 2632 (2009).
83. R. Waser and M. Aono, *Nature Mater.* **6**, 833 (2007).
84. A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4073 (2004).
85. T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, H. Akoh, Y. Kawazoe, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012107 (2005).
86. K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, and R. Waser, *Nature Mater.* **5**, 312 (2006).
87. D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, and C. S. Hwang, *Nature Nanotech.* **5**, 148 (2010).
88. U. Russo, D. Jelmini, C. Cagli, A. L. Lacaita, S. Spiga, C. Wiemer, M. Perego, and M. Fanciulli, *Conducti, IEDM Tech. Dig.* 775 (2007).
89. A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature* **388**, 50 (1997).

90. L. O. Chua, IEEE Trans. Circuit Theory **18**, 507 (1971).
91. D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, Nature **453**, 80 (2008).
92. Z. T. Xu, K. J. Jin, L. Gu, Y. L. Jin, C. Ge, C. Wang, H. Z. Guo, H. B. Lu, R. Q. Zhao, and G. Z. Yang, Small, DOI: 10.1002/sml.201101796 (2012).
93. H. Katsu, H. Tanaka, and T. Kawai, Appl. Phys. Lett. **76**, 3245 (2000).
94. J. R. Sun, B. G. Shen, Z. G. Sheng and Y. P. Sun, Appl. Phys. Lett. **85**, 3375 (2004).
95. J. R. Sun, S. Y. Zhang, B. G. Shen, and H. K. Wong, Appl. Phys. Lett. **86**, 053503 (2005).
96. D. S. Shang, J. R. Sun, L. Shi, and B. G. Shen, Appl. Phys. Lett. **93**, 102106 (2008).
97. D. S. Shang J. R. Sun, L. Shi, Z. H. Wang, and B. G. Shen, Appl. Phys. Lett. **93**, 172119 (2008).
98. W. M. Lu, A. D. Wei, J. R. Sun, Y. Z. Chen, and B. G. Shen, Appl. Phys. Lett. **94**, 082506 (2009).
99. A. D. Wei, J. R. Sun, W. M. Lu, and B. G. Shen, Appl. Phys. Lett. **95**, 052502 (2009).
100. P. X. Zhang, W. K. Lee, and G. Y. Zhang, Appl. Phys. Lett. **81**, 4026 (2002).
101. K. J. Jin, C. Ge, H. B. Lu, and G. Z. Yang, Chapter 15: Laser Pulses Applications in Photovoltaic Effect, Femtosecond-Scale Optics (ISBN: 978-953-307-769-7), InTech Open Access Publisher, pp.381-398 (2011).
102. C. Ge, K. J. Jin, H. B. Hui, and C. Wang, Mod. Phys. Lett. B **23**, 1129 (2009).
103. H. B. Lu, K. J. Jin, Y. H. Huang, M. He, K. Zhao, B. L. Cheng, Z. H. Chen, Y. L. Zhou, S. Y. Dai, G. Z. Yang, Appl. Phys. Lett. **86**, 241915 (2005).
104. J. Wen, K. Jin, M. He, H. Lu, F. Yang, and G. Yang, Appl. Phys. Lett. **94**, 061118 (2009).
105. C. Wang, K. J. Jin, R. Q. Zhao, H. B. Lu, H. Z. Guo, C. Ge, M. He, C. Wang, and G. Z. Yang, Appl. Phys. Lett. **98**, 181101 (2011).
106. E. J. Guo, J. Gao, and H. B. Lu, Appl. Phys. Lett. **98**, 081903 (2011).
107. E. J. Guo, J. Gao, and H. B. Lu, Europhys. Lett. **98**, 47006 (2011).

- 108.E. J. Guo, L. Wang, H. B. Lu, H. Z. Guo, M. He, K. J. Jin, G. Z. Yang, and J. Gao, Appl. Phys. Lett. **100**, 061902 (2012).
- 109.L. Liao, K. J. Jin, H. B. Lu, J. Qiu, P. Han, and L. L. Zhang, Phys. Status Solidi A **206**, 1655 (2009).
- 110.L. Liao, K. J. Jin, H. B. Lu, P. Han, M. He, and G. Z. Yang, Solid State Commu. **149**, 915 (2009).
- 111.L. Liao, K. J. Jin, P. Han, L. L. Zhang, H. B. Lu, and C. Ge, Chin. Phys. Lett. **26**, 057301 (2009).

第二章 钙钛矿氧化物异质结横向光电效应

§2.1 引言

在绪论中，我们简单的介绍了一下最近的纵向光电效应（Transverse Photovoltaic Effect TPE）的研究状况，TPE 是指在垂直于结面方向上的光电效应，会在垂直于异质结的方向上产生纵向光电压（Transverse Photovoltage TPV）。新能源产业中的一个重要分支太阳能电池产业就是基于 TPE 的原理设计制造的。另外，如果一束非均匀的光照射到异质结的表面，那么在平行于结面方向上也会存在一个非均匀的电势分布，这被称为横向光电效应（Lateral Photovoltaic Effect LPE），在平行于结面的方向上会产生横向光电压（Lateral Photovoltage LPV）。图 2.1 为 TPE 和 LPE 的示意图。

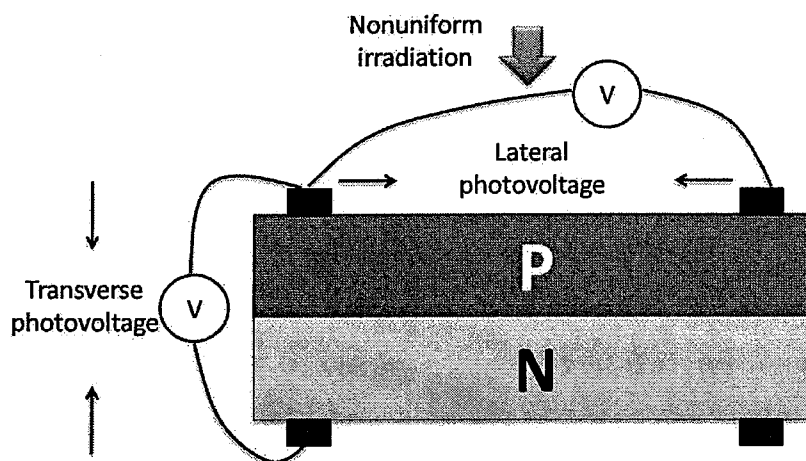


图 2.1 纵向光电和横向光电效应的示意图^[25]

实际上，对 LPE 的研究在几十年前就开展了。1930 年，W. Schottky 首次报道了这个现象^[2]；1957 年，J. T. Wallmark 对在锗 $p-n$ 结中观测到的 LPE 现象进行了初步的理论分析^[3]；1960 年，G. Lucovsky 对单边重掺杂的 $p-n$ 结中的 LPE 进行了细致的理论描述^[4]；1976 年，H. Niu 等人进一步改进了 Lucovsky 的理论，对没有重掺杂假设的 LPE 现象进行了讨论^[5]；1991 年，S. Amari 将前人的 LPE 理论推广到了二维，并且给出了解析结果^[6]。在本文中，为了表述方便将他们的理论称为传统 LPE 理论。

传统 LPE 理论认为, 当非均匀光照射到 p - n 结表面的时候, 如图 2.2 所示, 光生的电子空穴对会被内建电场分离, 电子主要存在于 n 区, 空穴主要存在于 p 区。在 p 区, 光生的空穴会从光照区域向未光照区域运动, 形成一股从光照区域指向未照射区域的光电流; 而在 n 区, 光生的电子也会从光照区域向未光照区域运动, 形成一股从未照射区域指向光照区域的光电流。那么, 在 p 区电光照区域的电势高, 但是在 n 区光照区域的电势低。也就是说 p 区和 n 区电势分布趋势是相反的, 测量得到的 LPV 符号也是相反的。

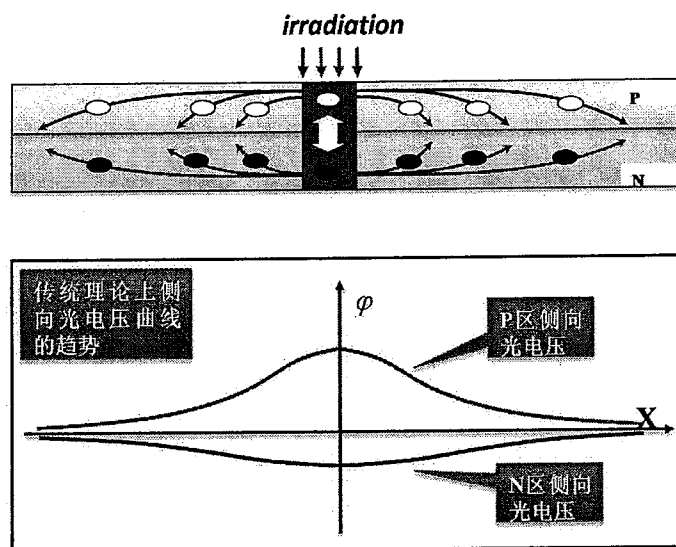


图 2.2 传统 LPE 理论示意图^[25]

由于 LPV 信号随光点位置是线性变化的, 可以用 LPE 原理制作位置探测器 (Position-sensitive Detector PSD)。这种 PSD 可以探测非常小的位移^[7-13], 并且和其他的不连续阵列器件相比, 基于 LPE 原理的 PSD 器件最大的优点是可以在很大的区域内得到连续的信号^[14]。PSD 器件被广泛的应用于精确光学校准领域, 比如说生物医学、机器人、精确控制、医疗仪器、位置信息系统等方面^[15-18]。由此可见, PSD 具有相当重要的应用意义, 所以研究人员对 LPE 进行了深入的研究, 在很多系统中都发现了 LPE 现象, 比如说 Ti/Si 超晶格^[19-22]、AlGaAs/GaAs 异质结构^[23]、氢化非晶硅肖特基结^[24-29]、有机半导体聚合物^[30,31]、二维电子系统^[32]、钙钛矿氧化物异质结^[33,34]等等。另外, 上海交通大学的王辉课题组近几年对金属-半导体和金属-氧化物-半导体

(Metal-oxide-semiconductor MOS) 结构的 LPE 现象进行了系统的研究^[35-46]。图 2.3 为典型的 LPV 随二维坐标变化的关系图。

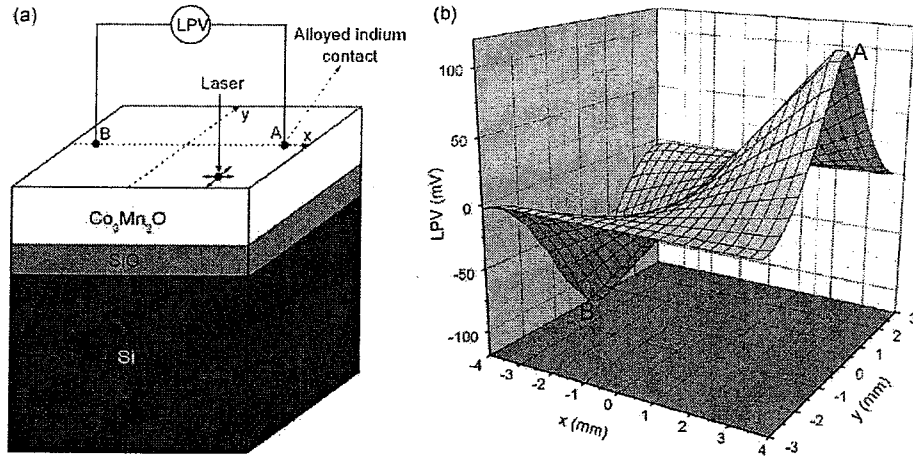


图 2.3 在 $\text{Co}_3\text{Mn}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 结构中观测到的 LPV 随激光位置变化关系图^[44]

我们课题组用强的脉冲激光在 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{SrNb}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$ (LSMO1/SNTO) 和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO3)/Si 异质结中观测到了反常 LPE 现象^[47,48]。并且我们课题组发现：无论在 LSMO1/SNTO 还是在 LSMO3/Si 异质结中， p 区和 n 区表面测得的 LPV 符号是相同的，这和传统的 LPE 理论是相违背的；通过对比实验可以看到异质结的 LPV 要比块材的 LPV 强一个量级。为了深入的去研究这种奇异现象背后的物理机制，我们开展了相应的理论工作。

§2.2 实验背景

我们课题组用具有自主知识产权和技术特点的 Laser-MBE 设备^[49]，分别在 n 型的 SNTO 和 Si 衬底上生长了高质量的 LSMO1 和 LSMO3 薄膜，形成了异质结构^[47,48]，Laser-MBE 设备如图 2.4(a)所示，LSMO1/SNTO 异质结的 TEM 照片如图 2.4(b)所示。然后，在异质结的 p 区表面做了 A、B 两个铂电极，在 n 区表面做了 D、E 两个铂电极，电极之间的距离为 6 mm，如图 2.5 所示。选取同一表面的两个电极中点作为坐标零点，A、D 的坐标位置为 -3 mm，B、E 的坐标位置为 3 mm。用直径大约是 0.5 mm

的 308 nmXeCl 准分子脉冲激光照射到 LSMO 表面，脉冲宽度是 20 ns，脉冲能量是 0.15 mJ，为了避免激光加热效应每隔五分钟出一个脉冲。在平行于界面方向移动样品使激光打在样品表面的不同位置，然后用带宽 500 MHz 内阻为 1 M Ω 的示波器记录每个点的 LPV 值。图 2.5 为记录的各个样品上下表面的 LPV 峰值随激光位置的依赖关系。

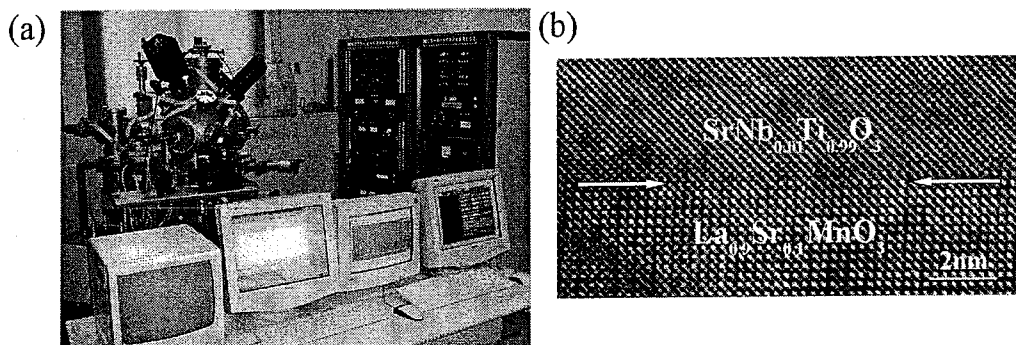


图 2.4 (a) Laser-MBE 设备照片 (b) LSMO1/SNTO 结 TEM 图

我们认为观测到的主要是光电响应，尽管热电效应不可避免的会起着一定作用但并不是主要作用，原因如下：如果热电效应占主导，那么由于 p 区和 n 区主要载流子空穴和电子的极性是相反的，并且 p 区和 n 区热梯度均是从光照中心到非光照区域，从而 p 区和 n 区表面的电势分布趋势是相反的，但这与得到的实验数据是矛盾，所以热电效应并不占主导。

从图 2.5 中可以看到， p 区和 n 区表面的 LPV 符号是一样的。也就是说 p 区和 n 区的表面电势分布趋势是一样的，都是光照中心高两端低。这个发现对传统 LPE 理论提出了挑战。通过对比图 2.5(a)、(b)和(c)发现，用 Laser-MBE 制备的异质结 LSMO1/SNTO 和 LSMO1/SNTO 的 LPV 要比块材 SNTO 和 Si 的 LPV 大一个量级，异质结反常 LPE 增强的物理机制并不清楚。结合着 LPE 的重要意义，需要通过理论计算来解释发现的这两个问题。

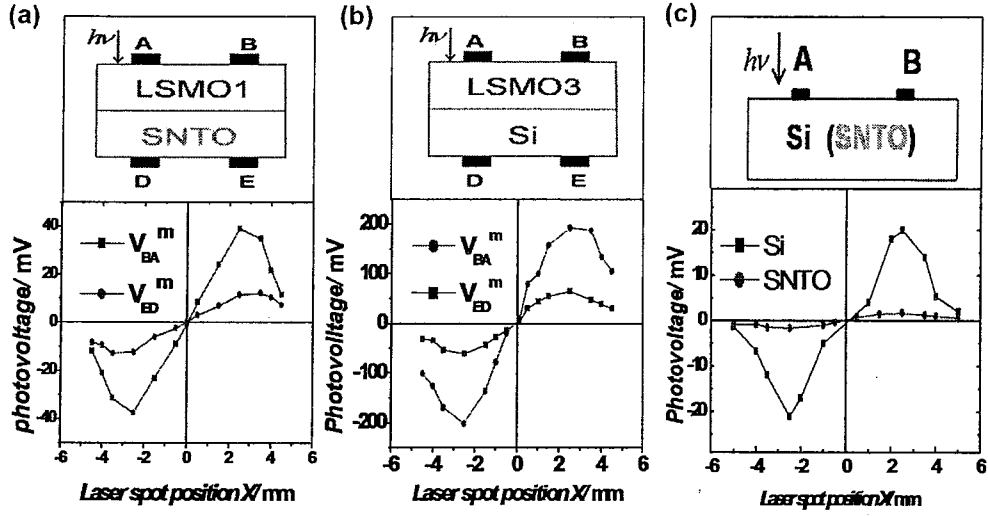


图 2.5 样品上下表面 LPV 峰值 V_{BA}^m 和 V_{ED}^m 随激光位置变化关系图 (a) LSMO1/SNTO 结 (b) LSMO1/SNTO 结 (c) SNTO 和 Si 衬底^[47,48]

§2.3 理论模型和计算方法

传统 LPE 理论处理的问题是弱光照射下的稳态问题,是基于若干假设的解析推导结果,这可能是导致其不能解释反常 LPE 现象的原因。若要对上述异质结中发现的动力学问题进行研究,必须采用更基本的物理模型,少一点的假设有利于我们理解这些问题的物理本质。我们课题组前期的理论工作表明,稳态漂移扩散模型可以比较好的描述钙钛矿氧化物异质结中的输运问题^[50,51],而且一维含时漂移扩散模型是处理强光照射下钙钛矿氧化物异质结纵向光电效应动力学过程的有效方法^[52]。很自然的,我们引入二维含时漂移扩散模型来分析这些奇异现象,包括 Poisson 方程和电流连续性方程:

$$\frac{\partial^2 \phi(x, y, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi(x, y, t)}{\partial y^2} = -\frac{e}{\epsilon} [p(x, y, t) - n(x, y, t) + N] \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial p(x, y, t)}{\partial t} = -\frac{1}{e} \nabla \cdot \vec{j}_p(x, y, t) + G(x, y, t) - R(x, y, t) \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial n(x, y, t)}{\partial t} = \frac{1}{e} \nabla \cdot \vec{j}_n(x, y, t) + G(x, y, t) - R(x, y, t) \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned}\bar{j}_p(x, y, t) = & [-e\mu_p p(x, y, t) \frac{\partial \phi(x, y, t)}{\partial x} - eD_p \frac{\partial p(x, y, t)}{\partial x}] \cdot \mathbf{i}_x \\ & + [-e\mu_p p(x, y, t) \frac{\partial \phi(x, y, t)}{\partial y} - eD_p \frac{\partial p(x, y, t)}{\partial y}] \cdot \mathbf{i}_y\end{aligned}\quad (2.4)$$

$$\begin{aligned}\bar{j}_n(x, y, t) = & [-e\mu_n n(x, y, t) \frac{\partial \phi(x, y, t)}{\partial x} + eD_n \frac{\partial n(x, y, t)}{\partial x}] \cdot \mathbf{i}_x \\ & + [-e\mu_n n(x, y, t) \frac{\partial \phi(x, y, t)}{\partial y} + eD_n \frac{\partial n(x, y, t)}{\partial y}] \cdot \mathbf{i}_y\end{aligned}\quad (2.5)$$

x 和 y 分别代表纵向和横向（如图 2.1 所示）， t 代表时间；

$\phi(x, y, t)$ 代表静电势分布；

$p(x, y, t)$ 和 $n(x, y, t)$ 分别代表空穴和电子的浓度分布；

$\bar{j}_p(x, y, t)$ 和 $\bar{j}_n(x, y, t)$ 分别代表空穴和电子的电流密度矢量；

μ_p 和 μ_n 分别代表空穴和电子的迁移率；

D_p 和 D_n 分别代表空穴和电子的扩散系数，扩散系数和迁移率满足爱因斯坦关系式

$$D = \frac{k_B T}{e} \mu ;$$

$\mathbf{i}_x$ 和 $\mathbf{i}_y$ 分别代表 x 和 y 轴的单位矢量；

e 、 ε 和 N 分别代表单位电荷、介电常数和净离化杂质浓度；

k 和 T 分别代表波尔兹曼常数和绝对温度；

光生电子空穴对产生率 $G(x, y, t) = I_0(y)\alpha\beta \exp(-\alpha x)$ ，其中 α 代表吸收系数， β 代表

量子效率， $I_0(y)$ 代表入射光子流密度，是一个高斯分布函数；

$$R(x, y, t) = \frac{p(x, y, t)n(x, y, t) - n_i^2}{\tau_{n0}[p(x, y, t) + n_i] + \tau_{p0}[n(x, y, t) + n_i]}$$
 代表 Shockley-Read-Hall 复合率^[53]， n_i

为本征载流子浓度， τ_{p0} 和 τ_{n0} 分别为空穴和电子的寿命。

在异质结的界面处，理查德森热电流发射过程是主要的输运机制^[54]。理查德森热

电流公式为:

$$j_{Rich-p} = \frac{A_{p1}^* T^2}{N_{v1}} \exp\left(-\frac{|\Delta E_v|}{kT}\right) \theta(-\Delta E_v) p(x_{int} - 0) - \frac{A_{p2}^* T^2}{N_{v2}} \exp\left(-\frac{|\Delta E_v|}{kT}\right) \theta(\Delta E_v) p(x_{int} + 0) \quad (2.6)$$

$$j_{Rich-n} = -\frac{A_{n1}^* T^2}{N_{c1}} \exp\left(-\frac{|\Delta E_c|}{kT}\right) \theta(\Delta E_c) n(x_{int} - 0) + \frac{A_{n2}^* T^2}{N_{c2}} \exp\left(-\frac{|\Delta E_c|}{kT}\right) \theta(-\Delta E_c) n(x_{int} + 0) \quad (2.7)$$

j_{Rich-p} 和 j_{Rich-n} 分别代表异质结界面处热空穴流和热电子流;

ΔE_c 和 ΔE_v 分别代表导带和价带势垒高度;

x_{int} 代表异质结界面位置, 0 代表界面附近无穷小;

A_{p1}^* 、 A_{p2}^* 、 A_{n1}^* 和 A_{n2}^* 分别代表异质结两种材料的空穴和电子的有效理查德森常数,

$A_{p1}^* = 4\pi e m_{p1}^* k^2 / h^3$, $A_{p2}^* = 4\pi e m_{p2}^* k^2 / h^3$, $A_{n1}^* = 4\pi e m_{n1}^* k^2 / h^3$, $A_{n2}^* = 4\pi e m_{n2}^* k^2 / h^3$;

N_{v1} 、 N_{v2} 、 N_{c1} 和 N_{c2} 分别代表异质结两种材料的价带和导带的有效态密度,

$N_{v1} = 2(2\pi m_{p1}^* kT / h^2)^{3/2}$, $N_{v2} = 2(2\pi m_{p2}^* kT / h^2)^{3/2}$, $N_{c1} = 2(2\pi m_{n1}^* kT / h^2)^{3/2}$,

$N_{c2} = 2(2\pi m_{n2}^* kT / h^2)^{3/2}$ 。

事实上, 方程组 (2.1)-(2.5) 是比较难求解的, 因为我们求解的体系纵向和横向尺度差别比较大。为了易于求解, 我们把 Poisson 方程分解为两个方程:

$$\frac{\partial^2 \phi_x(x, y, t)}{\partial x^2} = Q_x(x, y, t) \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial^2 \phi_y(x, y, t)}{\partial y^2} = Q_y(x, y, t) \quad (2.9)$$

其中, $Q_x(x, y, t)$ 和 $Q_y(x, y, t)$ 分别代表纵向和横向上的电荷密度; $\phi_x(x, y, t)$ 和 $\phi_y(x, y, t)$

分别代表纵向和横向上的电荷密度所激发的电势分布,

$\phi(x, y, t) = \phi_x(x, y, t) + \phi_y(x, y, t)$ 。相应的二维连续性方程也可以分解为纵向和横向上的两组方程。用差分方法将得到的方程组离散化后,通过牛顿迭代法可以对方程组进行自洽求解^[55], 我们的程序是用 C/C++ 语言编写的, 用 MPI 做了并行化处理。最终, 我们可以得到体系的 $\phi(x, y, t)$ 、 $p(x, y, t)$ 和 $n(x, y, t)$ 。

§ 2.4 理论结果和讨论

§ 2.4.1 计算结果与实验数据对比

表 2.1 计算参数列表^[56-59]

	LSMO1(3)	SNT0	Si
Temperature (K)	300	300	300
Dielectric constant(ϵ_0)	10.0	300.0	11.9
Electron mobility ($\text{cm}^2/(\text{V.s})$)	10.0	8.0	1450
Hole mobility ($\text{cm}^2/(\text{V.s})$)	1.8	0.1	500
Band gap (eV)	0.8	2.8	1.12
Ionized impurity concentrations ($/\text{cm}^3$)	$4.0 \times 10^{19}(1.0 \times 10^{20})$	1.63×10^{20}	1.0×10^{17}
Photon absorption coefficient(cm^{-1})	1.5×10^5	1.2×10^5	4×10^5

为了验证计算模型的正确性, 我们计算了 LSMO1/SNT0 结构中的 LPV, 并且与实验数据进行了对比。图 2.6(a)是在 LSMO1/SNT0 异质结中观测到的反常 LPV 图像, 图 2.6(b)是基于二维含时漂移扩散模型自洽求解得到的理论结果, 所用的重要参数在表 2.1 中已经列出。可以看到理论结果显示在这样的物理条件下 LSMO1/SNT0 上下表面的 LPV 的符号确实是相同的, 理论计算结果和实验数据符合很好。这也说明含时漂移扩散模型适用于描述钙钛矿氧化物异质结的动态光电过程。

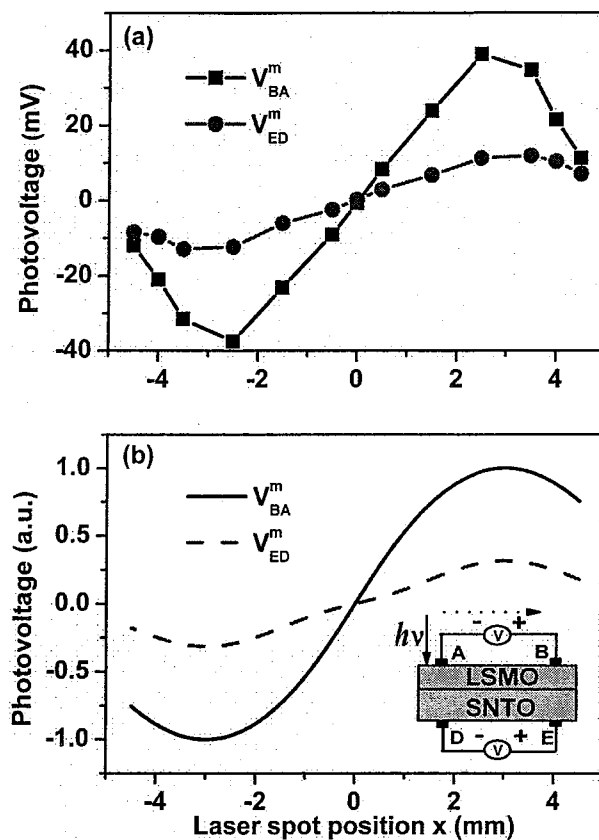


图 2.6 (a) LSMO1/SNTO 异质结中观测到的反常 LPV 图像^[47,48] (b) 自洽计算得到的理论结果^[56,57]

§2.4.2 反常横向光电效应的解释

反常横向光电效应的物理机制是什么？反常 LPE 和传统 LPE 有什么样的内在联系？我们认为很可能是光源的问题导致了反常 LPE 的出现，在几十年前的光源都很弱，而我们用的是很强的脉冲激光。为了理清这些问题，我们通过自洽求解二维含时漂移扩散模型研究了 LPV 随光照强度变化关系。

图 2.7 是计算得到的 LSMO1/SNTO 异质结上下表面 LPV 随激光强度变化关系图。计算结果表明，当激光能量为 0.004 mJ 比较弱的时候，光生载流子浓度小于本征载流子浓度，*p* 型 LSMO1 表面的电势分布是光照中心高两端低，而 *n* 型 SNTO 表面的

电势分布是光照中心低两端高，从而导致得到的 LPV 符号相反；当激光能量足够强为 0.030 mJ 的时候，光生载流子浓度大于本征载流子浓度， p 型 LSMO1 表面的电势分布是光照中心高，两端低， n 型 SNT0 表面的电势分布也是光照中心高，两端低，上下表面的 LPV 符号相同；当激光能量设定为一个合适值的时候， p 型 LSMO1 表面的电势分布是光照中心高，两端低，有意思的是在 n 型表面会出现一个类波形状的电势分布。所以，光照强度是决定传统 LPE 和反常 LPE 的主要因素。

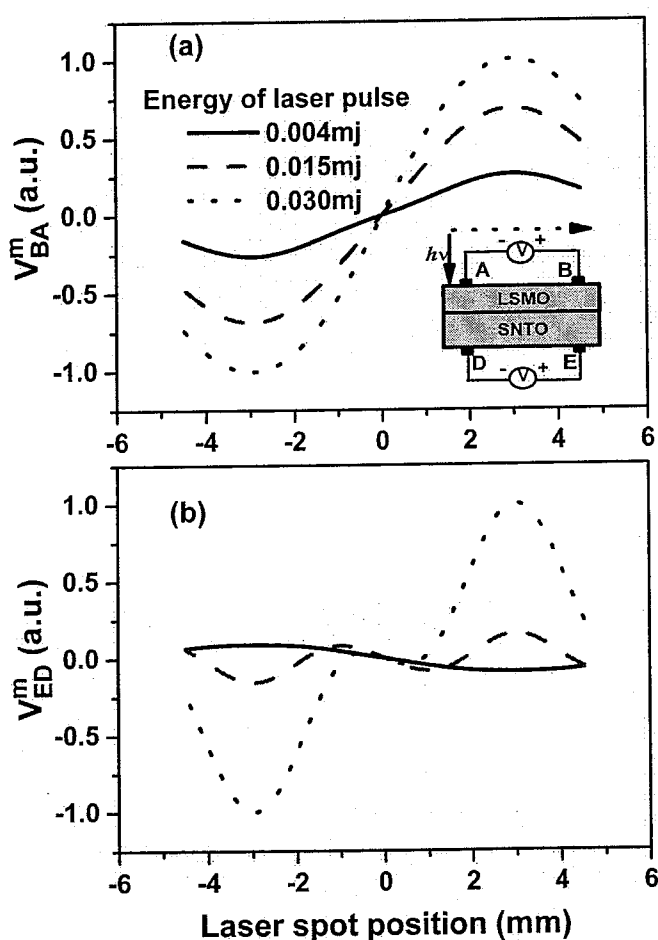


图 2.7 不同激光脉冲能量 0.004、0.015、0.030 mJ 照射下的 LPV 图像 (a) V_{BA}^m 和 (b)

V_{ED}^m 随激光位置关系图^[56]

在弱光照射下，光生电子空穴浓度很低小于本征载流子浓度，会很快被内建电场分离，在 p 区运动的主要是空穴， n 区运动的主要是电子，这会导致传统 LPE。也就是说在传统 LPE 起主要作用的是多数载流子。

在强光照射下， p 区和 n 区表面光照中心处都会产生大量的光生载流子，光生载流子的浓度很高，可以和样品本征的载流子浓度相比。在屏蔽掉内建电场后依然会有很多的光生电子空穴对，此时少数载流子也会起很重要的作用。电子空穴一起向非光照区域扩散，电子迁移率比空穴迁移率高，电子会运动到空穴的前面，电子空穴对空间上的分离会导致一个电场的出现，电场的方向是从空穴指向电子，如图 2.8 所示。这个电场的方向在 p 区和 n 区表面都是一样的，导致了反常 LPE 的出现，也就是说反常 LPE 是多数载流子和少数载流子同时起作用的结果。我们的这个工作把传统 LPE 和反常 LPE 统一在一个理论框架下。

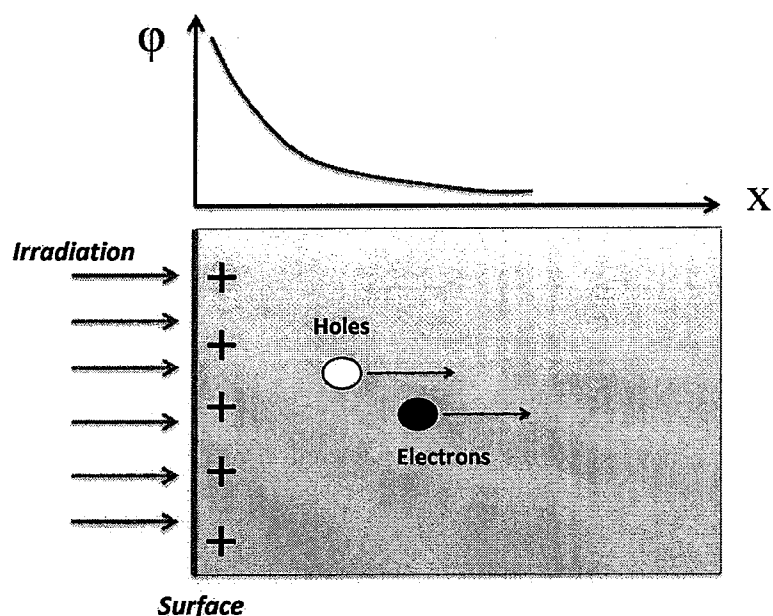


图 2.8 光致 Dember 效应示意图^[25]

实际上，这种由于电子空穴迁移率不同而产生漂移电场的问题，在传统半导体上已经有广泛研究，叫做“Dember 效应”^[60]。目前，用超快激光辐照传统半导体表面，利用 Dember 效应产生一个响应速度在亚皮秒量级的电场，已经是一个产生 THz 辐射的十分有效常用的方法^[61-64]。

§2.4.3 反常横向光电效应增强的机制

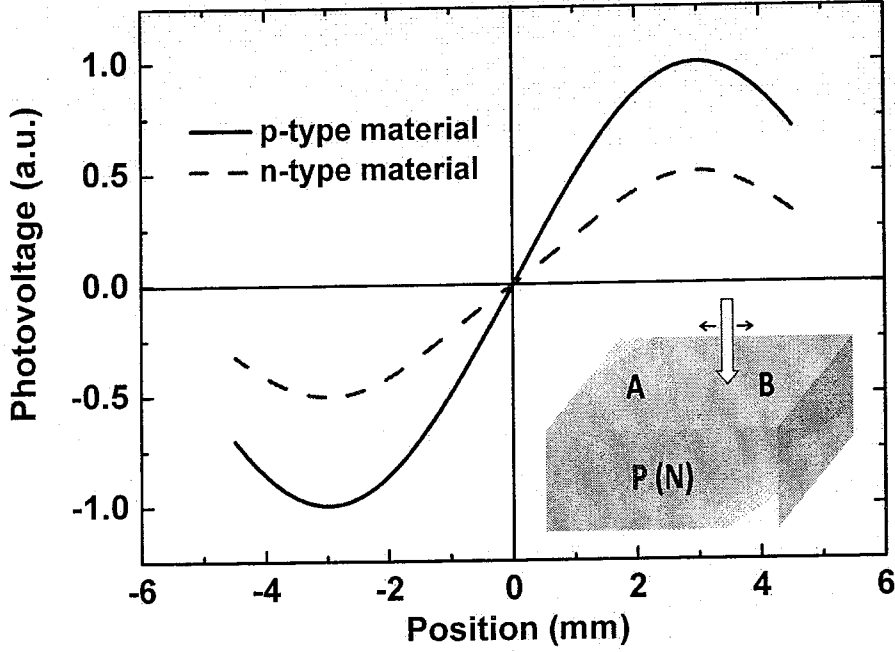


图 2.9 计算得到的 p 型（实线）和 n 型材料（虚线）的 LPV 对比图^[57]

结合着反常 LPE 在 PSD 和 THz 领域的重要研究意义，我们开展了异质结比块材 LPV 增强一个量级的机制研究。

通过自洽计算，我们发现 p 型材料的 LPV 比 n 型材料的 LPV 要大一倍，如图 2.9 所示，计算参数选取的是 Si 的材料参数。这主要归因于电子和空穴迁移率之间的差别。在相同强度的光照下，对 p 型和 n 型硅而言，产生的光生电子空穴对的数量是相同的。那么，在 p 型和 n 型硅中产生的横向扩散流 $J_{ydiff} = eD_n \frac{\partial n}{\partial y} - eD_p \frac{\partial p}{\partial y}$ 是相同的，

理想状态下要平衡掉这个横向扩散电流，在 p 型硅和 n 型硅中要产生一样大的横向漂移电流 $J_{ydrf} = e\mu_n n E_y + e\mu_p p E_y$ 。但是，在 p 型材料中，主要的载流子是空穴，而在 n 型材料中主要的载流子是电子。那么，由于空穴的迁移率比电子的迁移率小， p 型材料的横向漂移电场比 n 型材料的横向漂移电场要大。也就是说， p 型材料的 Dember

效应比 n 型材料的 Dember 效应要强。实际上, 研究人员已经发现 p -InAs 表面产生的 THz 辐射是比较强的 THz 源^[61,63], 这个计算结果也从理论上给出了上述发现的物理机制。

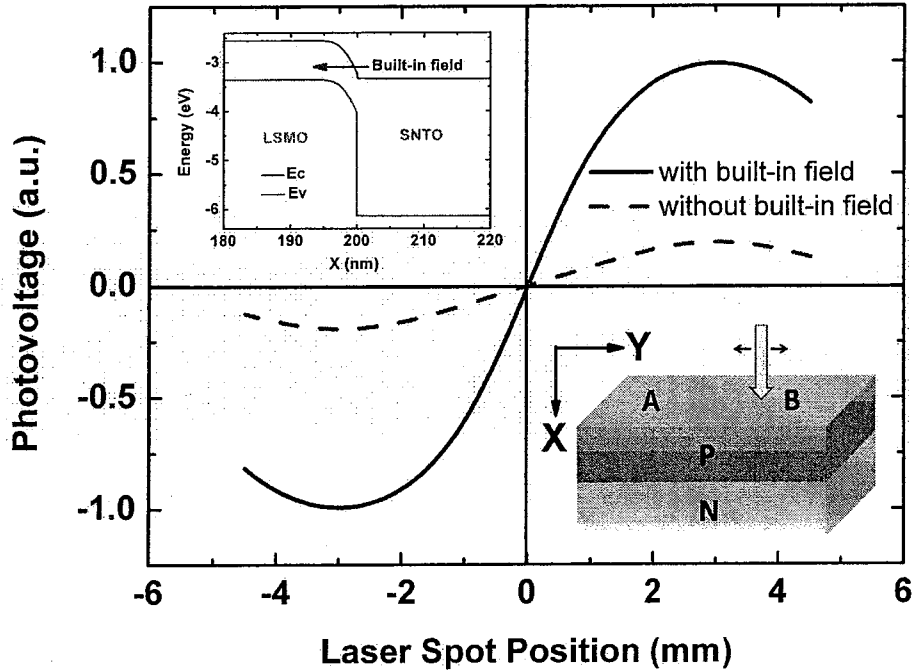


图 2.10 计算得到的其他条件完全相同一个有内建电场（实线）另一个没有内建电场（虚线）的异质结构的 LPV 对比图。上内插图是计算得到的稳态情况下异质结构的能带图, 箭头表示了内建电场方向。^[57]

研究发现界面处的内建电场在异质结 LPE 比块材 LPE 增强中起着重要作用。为了揭示这一点, 我们理论上设计了两种结构, 一种是有 0.53 V 内建电势的异质结 LSMO1/SNTO, 一种是没有内建电势的异质结 LSMO1/SNTO, 其他条件完全一样。图 2.10 示出了有内建电场和没有内建电场的 LPV 对比图, 上插图给出了 LSMO1/SNTO 的稳态能带结构, 箭头指出了内建电场的方向从 n 型材料指向 p 型材料, 可以看到有内建电场的 LPV 是没有内建电场的 LPV 的四倍多。当光子能量大于材料的禁带宽度时, 光在异质结构中能激发电子空穴对。存在内建电场时, 光生电子空穴对会被内建电场分离, 带正电荷的空穴会漂移到 p 区, 光照中心的电势会被抬高,

从而有内建电场的 LPV 比没有内建电场的 LPV 要大。这两个机制合起来就可以比较好的解释异质结比块材横向光电效应增强一个量级的现象。

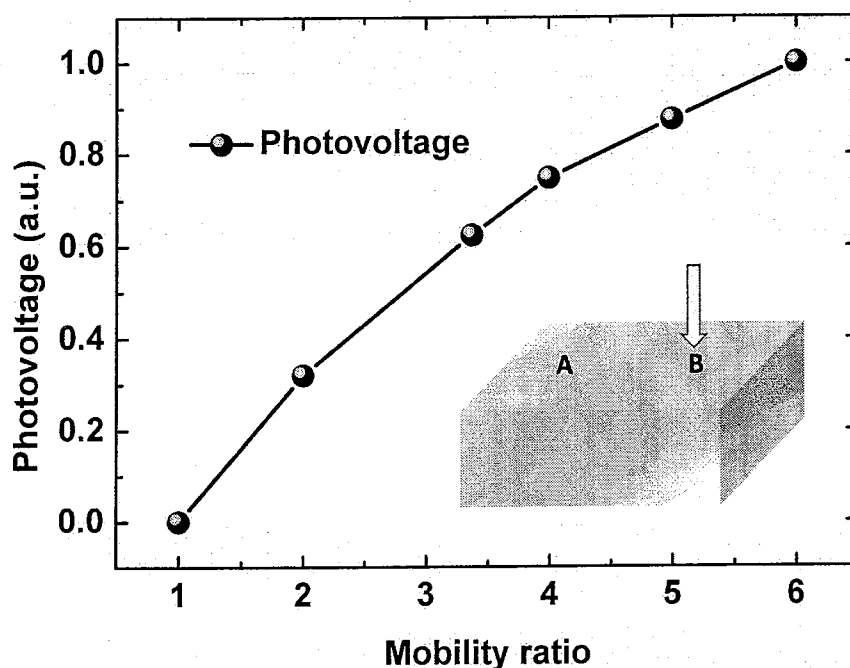


图 2.11 计算得到的 LPV 峰值随材料的电子空穴迁移率比变化关系图^[57]

另外，我们还计算了 LPV 随材料的电子空穴迁移率变化关系。计算参数选用的是 p -Si 参数，设定空穴的迁移率不变，变化电子的迁移率，图 2.11 是理论计算得到的曲线。很明显，随着电子空穴迁移率比变大，得到的 LPV 也会越来越大。也就是说，电子空穴迁移率比大的材料的 Dember 效应更强。

§2.5 小结

在本章中，我们首先简要的回顾了 LPE 的研究历史、LPE 的研究意义以及传统 LPE 理论，介绍了一下反常 LPE 的实验背景。通过分析得到的实验数据提出了两个问题：反常 LPE 的物理解释和 p - n 异质结 LPV 比块材 LPV 增强一个量级的机制。为了研究这两个问题，我们对二维含时漂移扩散模型进行自洽求解，计算得到的理论结

果和实验数据和符合比较好,说明这个模型可以用来描述钙钛矿氧化物异质结 LPE 现象。基于这个模型,我们理论证明了光照强度导致的光生载流子浓度的不同是决定传统 LPE 和反常 LPE 的主要因素。我们还理论研究了异质结 LPV 比块材 LPV 增强一个量级的两个机制: p 型材料的 LPV 比 n 型材料的 LPV 要强;异质结界面处的内建电场对增强起着重要作用。另外,自洽计算结果表明电子空穴迁移率比大的材料的 Dember 效应更强。

本章参考文献

1. 廖棱, 钙钛矿锰氧化物异质结光电效应的理论研究, [博士学位论文]. 北京: 中国科学院物理研究所, 2009.
2. W. Schottky, *Phys. Z* **31**, 913 (1930).
3. J. T. Wallmark, *Proc. IRE* **45**, 474 (1957).
4. G. Lucovsky, *J. Appl. Phys.* **31**, 1088 (1960).
5. H. Niu, T. Matsuda, H. Sadamatsu, M. Takai, *Jap. J. Appl. Phys.* **15**, 601 (1976).
6. S. Amari, *J. Phys. III France* **1**, 1669 (1991).
7. R. Martins, P. Teodoro, F. Soares, I. Ferreira, N. Guimaraes, E. Fortunato, J. Borges, G. Jose, A. Groth, L. Schultze, D. Berndt, F. Reichel, and F. Stam, *Adv. Eng. Mater.* **3**, 174 (2001).
8. R. Martins and E. Fortunato, *Thin Solid Films* **337**, 158 (1999).
9. A. Cabrita, J. Figueiredo, L. Pereira, H. Aguas, V. Silva, D. Brida, I. Ferreira, E. Fortunato, and R. Martins, *Appl. Surf. Sci.* **184**, 443 (2001).
10. E. Fortunato, D. Brida, L. Pereira, H. Águas, V. Silva, I. Ferreira, M. F. M. Costa, V. Teixeira, and R. Martins, *Adv. Eng. Mater.* **4**, 612 (2002).
11. H. Aguas, L. Pereira, D. Costa, E. Fortunato, and R. Martins, *J. Mater. Sci.* **40**, 1377 (2005).
12. A. Cabrita, J. Figueiredo, L. Pereira, V. Silva, D. Brida, E. Fortunato, and R. Martins, *J. Non-Cryst. Solids* **299**, 1277 (2002).
13. H. Aguas, L. Pereira, D. Costa, E. Fortunato, and R. Martins, *Opt. Mater.* **227**, 1088 (2005).
14. C. Q. Yu and H. Wang, *Sensors* **10**, 10155 (2010).
15. D. W. Buhler, T. R. Oxland, and L. P. Nolte, *Med. Eng. Phys.* **19**, 187 (1997).
16. J. Kim, M. Kim, J. H. Bae, J. H. Kwon, H. Lee, and S. Jeong, *Appl. Opt.* **39**, 2584 (2000).

17. K. J. Kaufmann, *Photon. Spectra* **31**, 167 (1997).
18. W. S. Park and H. S. Cho, *Opt. Eng.* **41**, 860 (2002).
19. R. H. Willens, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 663 (1986).
20. B. F. Levine, R. H. Willens, C. G. Bethea, and D. Brasen, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1537 (1986).
21. B. F. Levine, R. H. Willens, C. G. Bethea, and D. Brasen, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1608 (1986).
22. B. F. Levine, R. H. Willens, C. G. Bethea, and D. Brasen, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1647 (1986).
23. N. Tabatabaie, M. H. Meynadier, R. E. Nahory, J. P. Harbison, and L. T. Florez, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 792 (1989).
24. J. Henry and J. Livingstone, *Adv. Mater.* **13**, 1023 (2001).
25. J. Henry and J. Livingstone, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 3180 (2004).
26. J. Henry and J. Livingstone, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 165106 (2008).
27. J. Henry and J. Livingstone, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **12**, 387 (2001).
28. J. Henry and J. Livingstone, *IEEE Sens. J.* **2**, 372 (2002).
29. R. Martins and E. Fortunato, *J. Appl. Phys.* **78**, 3481 (1995).
30. D. Kabra, Th. B. Singh, and K. S. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5073 (2004).
31. D. Kabra, S. Shriram, and N. S. Vidhyadhiraja, K. S. Narayan, *J. Appl. Phys.* **101**, 064510 (2007).
32. H. van Zalinge, B. Ozyilmaz, A. Bohm, R. W. van der Heijden, J. H. Wolter, P. Wyder, *Phys. Rev. B* **64**, 235303 (2001).
33. K. Zhao, K. J. Jin, H. B. Lu, Y. H. Huang, Q. L. Zhou, M. He, Z. H. Chen, Y. L. Zhou, and G. Z. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 141914 (2006).
34. J. Xing, K. J. Jin, M. He, H. B. Lu, G. Z. Liu, and G. Z. Yang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 195103 (2008).
35. L. Du and H. Wang, *IEEE Electr. Device Lett.* **32**, 539 (2011).
36. C. Q. Yu and H. Wang, *Opt. Express* **18**, 21777 (2010).

37. C. Q. Yu and H. Wang, *Opt. Lett.* **35**, 2514 (2010).
38. C. Q. Yu and H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 171102 (2010).
39. C. Q. Yu and H. Wang, *Adv. Mater.* **22**, 966 (2010).
40. C. Q. Yu, H. Wang, and Y. X. Xia, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 263506 (2009).
41. C. Q. Yu, H. Wang, and Y. X. Xia, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 141112 (2009).
42. C. Q. Yu and H. Wang, *Opt. Lett.* **34**, 3770 (2009).
43. C. Q. Yu, H. Wang, S. Q. Xiao, and Y. X. Xia, *Opt. Express* **17**, 21712 (2009).
44. H. Wang, S. Q. Xiao, C. Q. Yu, Y. X. Xia, Q. Y. Jin, and Z. H. Wang, *N. J. Phys.* **10**, 093006 (2008).
45. S. Q. Xiao, H. Wang, C. Q. Yu, X. Y. Xia, J. J. Lu, Q. Y. Jin, and Z. H. Wang, *N. J. Phys.* **10**, 033018 (2008).
46. S. Q. Xiao, H. Wang, Z. C. Zhao, Y. Z. Gu, Y. X. Xia, Z. H. Wang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 6926 (2007).
47. K. J. Jin, K. Zhao, H. B. Lu, L. Liao, and G. Z. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 081906 (2007).
48. K. J. Jin, H. B. Lu, K. Zhao, C. Ge, M. He, and G. Z. Yang, *Adv. Mater.* **21**, 4636 (2009).
49. G. Z. Yang, H. B. Lu, F. Chen, T. Zhao, and Z. H. Chen, *J. Crys. Grow.* **227-228**, 929 (2001).
50. Q. L. Zhou, K. J. Jin, H. B. Lu, P. Han, Z. H. Chen, K. Zhao, Y. L. Zhou, and G. Z. Yang, *Europhys. Lett.* **71**, 283 (2005).
51. C. L. Hu, K. J. Jin, P. Han, H. B. Lu, L. Liao, and G. Z. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 162106 (2008).
52. L. Liao, K. J. Jin, H. B. Lu, P. Han, M. He, and G. Z. Yang, *Solid State Commu.* **149**, 915 (2009).
53. W. Shockley and W. T. Read, *Phys. Rev.* **87**, 835 (1952).
54. Y. Yang, J. R. East, and G. I. Haddad, *Solid-St. Electron.* **36**, 321 (1993).
55. S. Selberherr, *Analysis and Simulation of Semiconductor Devices*, Springer-Verlag

- Wien New York, 128 (1984).
56. L. Liao, K. J. Jin, C. Ge, C. L. Hu, H. B. Lu, and G. Z. Yang, Appl. Phys. Lett. **96**, 062116 (2010).
 57. C. Ge, K. J. Jin, H. B. Lu, C. Wang, G. M. Zhao, L. L. Zhang, and G. Z. Yang, Solid State Commu. **150**, 2114 (2010).
 58. K. J. Jin, H. B. Lu, Q. L. Zhou, K. Zhao, B. L. Cheng, Z. H. Chen, Y. L. Zhou, and G. Z. Yang, Phys. Rev. B **71**, 184428 (2005).
 59. P. Han, K. J. Jin, H. B. Lu, Q. L. Zhou, Y. L. Zhou, and G. Z. Yang, Appl. Phys. Lett. **91**, 182102 (2007).
 60. J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Prentice-Hall, Englewood Cliffs NJ, 320 (1971).
 61. M. Tonouchi, Nat. Photonics **1**, 97 (2007).
 62. H. Gu, M. Tani, S. Kono, K. Sakai, and X. C. Zhang J. Appl. Phys. **91**, 5533 (2002).
 63. K. Liu, J. Z. Xu, T. Yuan, and X. C. Zhang, Phys. Rev. B **73**, 155330 (2006).
 64. T. Dekorsy, H. Auer, H. J. Bakker, H. G. Roskos, and H. Hurz, Phys. Rev. B **53**, 4005 (1996).

第三章 钙钛矿氧化物铁电二极管理论研究

§3.1 引言

铁电材料具有保持极化状态并且在施加电场作用下能够反转极化状态的能力^[1,2], 如绪论所述铁电体是天然的非易失性随机存储器 (nonvolatile random access memory NVRAM) 的最佳材料。铁电电容型随机存储器 (ferroelectric capacitive RAM FeCRAM) 具有非易失性、速度比较快、工作电流低等优点, 曾经被寄予厚望成为下一代 NVRAM 的有力竞争者^[3,4]。然而, 到目前为止 FeCRAM 仍然只在某些特殊领域有些应用, 并没有取得商业上的成功, 这主要由于 FeCRAM 器件不能缩小到很小尺度并且读出方式是破坏性的^[5]。表 3.1 为 FeCRAM 和其他主要 RAM 器件结构和性能的对比如表^[6]。

表 3.1 FeCRAM 与其他主要 RAM 优缺点对比表^[6]

	DRAM	FeRAM	MRAM	PRAM	Flash memory
Storage	Capacitor	Ferroelectric capacitor	TMR device	Phase-change device	Floating gate
Cell equivalent circuit					
"1" storage device					
"0" storage device					
Advantages	• High-speed write/read • Low cost	• Non-volatile • Low current consumption • Medium-speed write/read	• Non-volatile • Effectively infinite number of rewrites • High-speed write/read	• Non-volatile • Easy to manufacture	• Low cost • Non-volatile
Disadvantages	• High standby current • Volatile	• Scalability (not easy to port to smaller line widths) • Destructive read	• High write current	• High write current • Fewer rewrites than MRAMs, FeRAMs, etc • Rewrite slower than MRAMs, FeRAMs, etc	• Slow write • 10⁵ or fewer rewrites

铁电电阻型随机存储器 (ferroelectric resistive RAM FeRRAM) 具有简单的金属-铁电体-金属 (metal-ferroelectrics-metal MFM) 结构, 工作原理是基于测量电阻态而不是读取电荷。铁电极化可以影响金属-铁电体界面的势垒高度^[7-9], 不同的铁电极化

状态下 MFM 结构的能带是不一样的, 那么 FeRRAM 就会有两个电阻状态。也就是说, FeRRAM 器件是用铁电体作导电介质, 而 FeCRAM 是利用铁电体的绝缘特性。工作原理的差异决定了 FeRRAM 具有 FeCRAM 一系列优点并且克服了其两个主要的缺点, 被认为是极具潜力的新一代 NVRAM 器件^[5]。按照导电机制的不同, FeRRAM 又分为两类:

(a) 铁电隧穿结

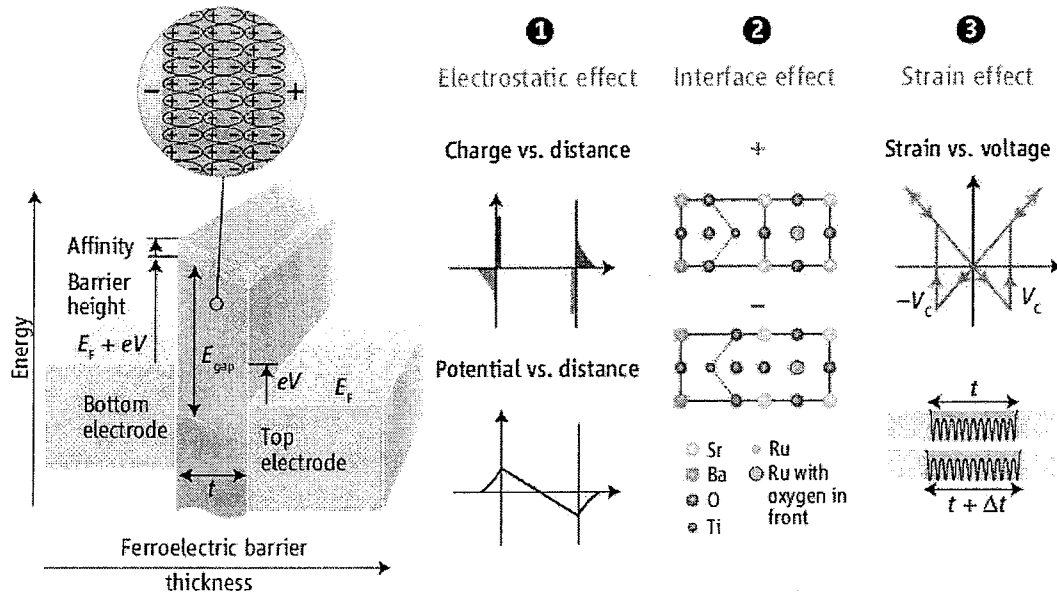


图 3.1 铁电隧穿结示意图以及影响隧穿电流的三种机制^[10]

当 MFM 结构中的铁电薄膜很薄达到几个纳米尺度的时候, 电子的隧穿效应是该体系主要的导电机制, 这样的 FeRRAM 又被称为铁电隧穿结 (ferroelectric tunnel junction FTJ)^[10], FTJ 的结构示意图见图 3.1。铁电材料至少有两个稳定的铁电极化状态, 随着极化方向的反转, FTJ 的结电阻会有较大变化, 这个现象叫做隧穿电致电阻效应 (tunneling electroresistance TER)^[11]。

早在 1971 年, Esaki 等人就提出了 FTJ 的基本概念^[12]。然而, 在当时的实验条件下, 是不可能生长出完美的纳米量级的铁电薄膜的, 直到最近十年得益于氧化物薄膜生长技术的迅速发展, 超薄铁电薄膜的可控生长才成为可能^[60,14]。铁电性是一个群集行为, 以前研究人员认为铁电薄膜只有在几十纳米尺度以上才可能出现铁电性, 几个

纳米的铁电薄膜是不可能存在铁电性的。直到最近几年,在纳米尺度的铁电超薄膜中证实了铁电性的存在^[15-18],这些技术上的进步极大地促进了 FTJ 的研究进展。

如图 3.1 所示,三种机制可以导致 TER 现象:静电势效应、界面成键和应力效应。静电势效应来源于 FTJ 界面铁电极化电荷的不完全屏蔽^[19,20],在界面处会形成有限的电荷耗尽区,因此如果 FTJ 两端的电极不一样则会产生不对称的电势分布,从而会导致 TER 现象;界面成键效应是指在界面处铁电体的原子要和电极中的原子成键,会对铁电位移有所影响^[21];施加电场会由于压电效应使铁电体有所拉伸,改变了势垒厚度从而影响隧穿几率^[22,23]。

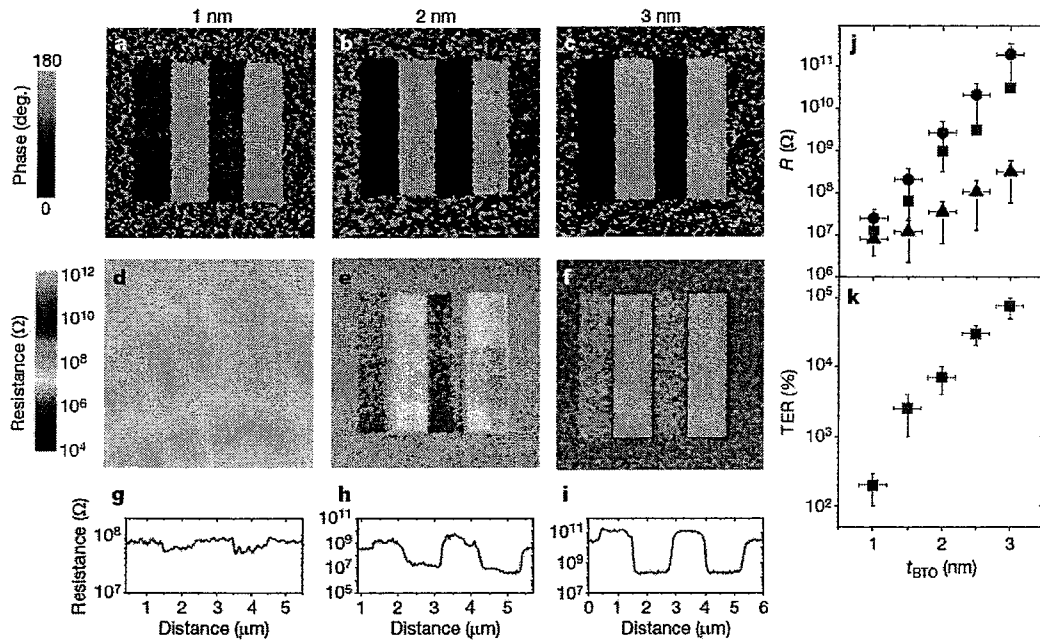


图 3.2 应力 BaTiO_3 超薄膜中铁电导致的 TER 现象的直接证据。1、2 和 3 nm 厚的 BaTiO_3 薄膜四个写入的铁电条纹 ($1 \times 4 \mu\text{m}^2$) 中 (a-c) PFM 相图 (d-f) C-AFM 电阻扫描图 (g-i) 相应的极化区域中的电阻图像 (j) 未极化 (方块)、正极化 (三角) 和负极化 (圆圈) 区域电阻随薄膜厚度呈指数依赖关系,表明是直接隧穿 (k) TER 随厚度也是指数依赖关系,3 nm BaTiO_3 薄膜 TER 最大是 75000%^[25]

如绪论所述,相当多的氧化物系统都表现出了电致电阻现象^[24]。要证明在 FTJ 中的 TER 现象完全是由铁电极化控制的关键一步是要同时测量铁电极化和导电性,进

行细致的对比。扫描探针技术 (scanning probe microscopy SPM) 可以在样品纳米尺度范围内施加电场, 并且可以同时用压电力显微镜 (piezoresponse force microscopy PFM) 探测铁电极化, 同时用导电原子力显微镜 (conducting atomic force microscopy C-AFM) 探测隧穿电流。这项技术使得微观区域铁电极化和导电性的同时测量成为可能。图 3.2 展示了用 SPM 技术证明在不同厚度 BaTiO_3 超薄膜中铁电性和导电性的关联, 并且测得 3 nm BaTiO_3 薄膜的 TER 是 75000%^[25]。图 3.3 展示了 2 nm 厚的 BaTiO_3 超薄膜 FTJ 结的输运特性和开关比^[26]。

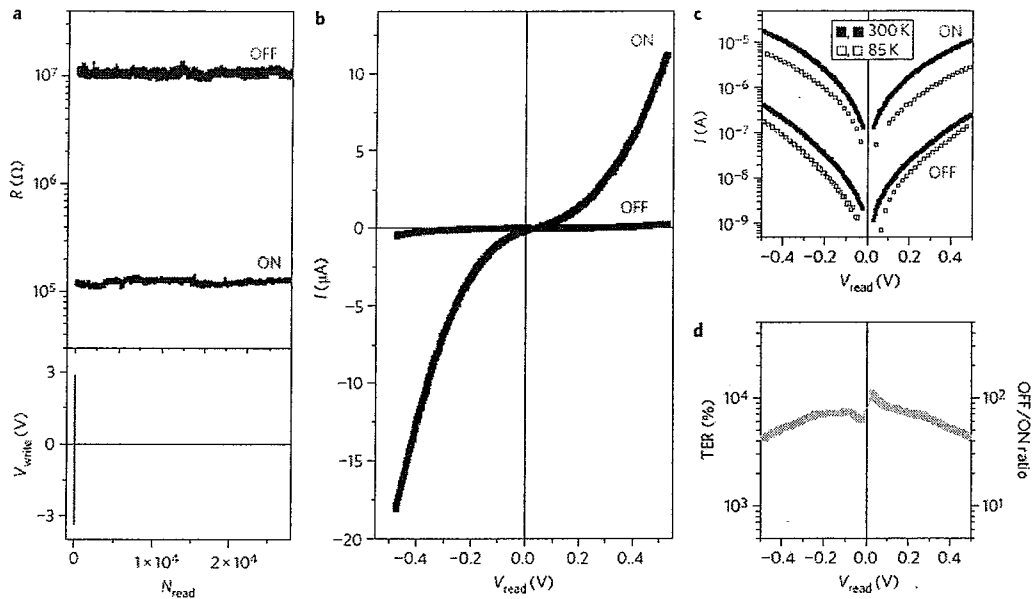


图 3.3 BaTiO_3 超薄膜中的直接隧穿 (a) 在施加 100 μs 长 +2.9 V (-3.4 V) 电脉冲将器件设为 OFF (ON) 态后器件电阻随时间关系, 读出电压为 100 mV (b) ON 和 OFF 态的 I - V (c) 300 K 和 85 K 时 I - V 对数图 (d) TER 随读出电压关系^[26]

(b) 铁电二极管

当 MFM 结构中的铁电薄膜厚度大于隧穿导电机制的临界厚度 (大约几十纳米) 时, 漂移扩散机制或者热发射机制是主要的导电机制, 这类器件叫做铁电二极管 (ferroelectric diode)。

1994 年, Blom 等人首次在 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3/\text{PbTiO}_3/\text{Au}$ 铁电二极管中实现了电阻双稳态^[26], 如图 3.4 所示。他们提出一个定性模型分析得出电阻改变归因于铁电极化

和电场依赖的介电常数。不同的铁电极化态下体系内部的电场分布不同，会有不同的介电常数，铁电体的导电性会有很大差别，所以铁电二极管的导电性和铁电极化状态有很强的关系。由于这种新型非易失性随机存储器巨大的潜在应用前景，这项研究激发人们对铁电二极管的研究热情，许多铁电二极管的研究结果相继报道^[28-35]。图 3.5 展示了 Sluis 在 $\text{Ag}/\text{Zn}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S}/\text{Pt}$ 铁电二极管中测量到的 I - V 曲线^[29]。

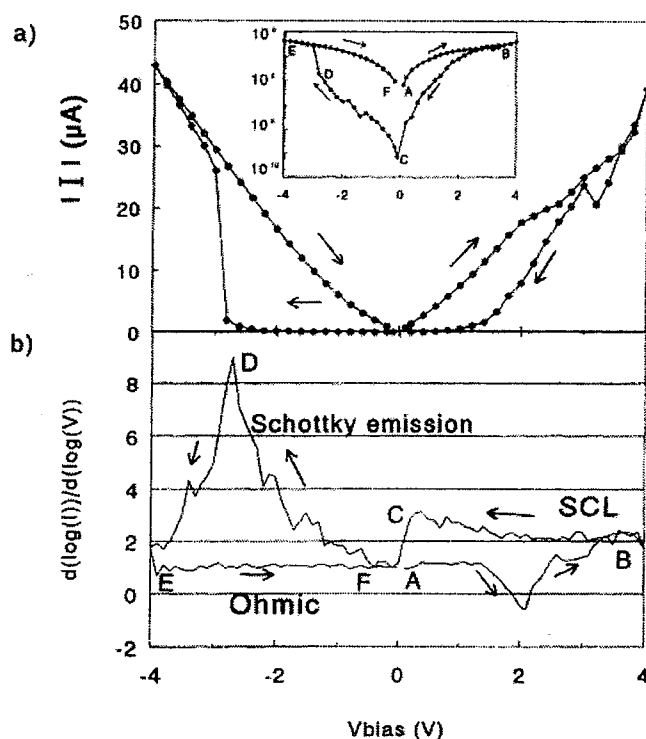


图 3.4 (a) $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3/\text{PbTiO}_3/\text{Au}$ 铁电二极管的 I - V (b) $\log(I)$ - $\log(V)$ 的斜率可以判断体系的导电机制^[26]

从图 3.4 和图 3.5 可以看出，这类铁电二极管的 I - V 有一个特点，就是在一个铁电极化状态下铁电二极管无论在正偏压还是负偏压下均表现出一种电阻状态，而在相反的铁电极化状态下铁电二极管无论在正偏压还是负偏压下均表现出相反的电阻状态。这类铁电二极管可变电阻状态的现象可以这样定性的理解：在金属和铁电体的界面附近存在铁电极化电荷，净电荷的存在会激发电场，从而可以改变界面处的势垒状态，所以铁电体处在不同的极化状态，体系的电流导通状态是不一样的，也就是说铁电二

极管的电阻态是由铁电体的极化状态决定的。

2009 年, Cheong 研究组报道在用 BiFeO_3 (BFO) 块材制备的铁电二极管中观测到的可反转二极管现象 (switchable diode), 如图 3.6(a)所示^[36]。当施加+150 V 电脉冲使 BFO 极化时, MFM 结构的 I - V 呈现类似于二极管的整流特性; 当施加-150 V 电脉冲使 BFO 沿反向极化时, MFM 结构的 I - V 仍呈现二极管整流特性但整流方向发生了反转; 当再次施加+150 V 电脉冲时, MFM 结构的 I - V 又基本回复到第一次施加+150 V 电脉冲的状况。很明显, 这种类型的铁电二极管和前述的铁电二极管有所区别, 在一种极化状态下, MFM 结构的电阻并不总是一种状态, 还取决于读取电压的正负性。接着, 在 BaTiO_3 块材中也观测到的了这种现象^[37], 如图 3.6(b)所示。

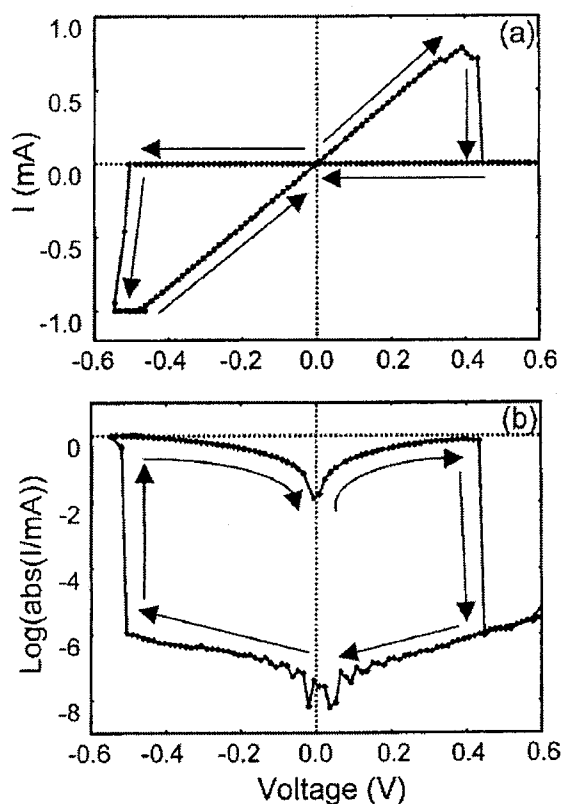


图 3.5 $\text{Ag/Zn}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S/Pt}$ 铁电二极管的 I - V (a) 线性坐标 (b) 半对数坐标^[29]

在本章中, 我们将简要介绍可反转铁电二极管的实验进展, 着重介绍我们发展的一套可以定量计算 MFM 结构中可反转二极管现象的理论模型, 通过自洽计算结果我

们理论上说明了可反转铁电二极管的内在物理机制。我们还把计算结果和实验数据进行对比,两者较好的符合说明了理论模型适用于描述可反转铁电二极管的电输运特性。此外,我们还将理论上说明金属和铁电体中的重要参数对可反转铁电二极管的影响。

为了叙述简便起见,在下文中铁电二极管指的是具有可反转二极管现象的铁电二极管。

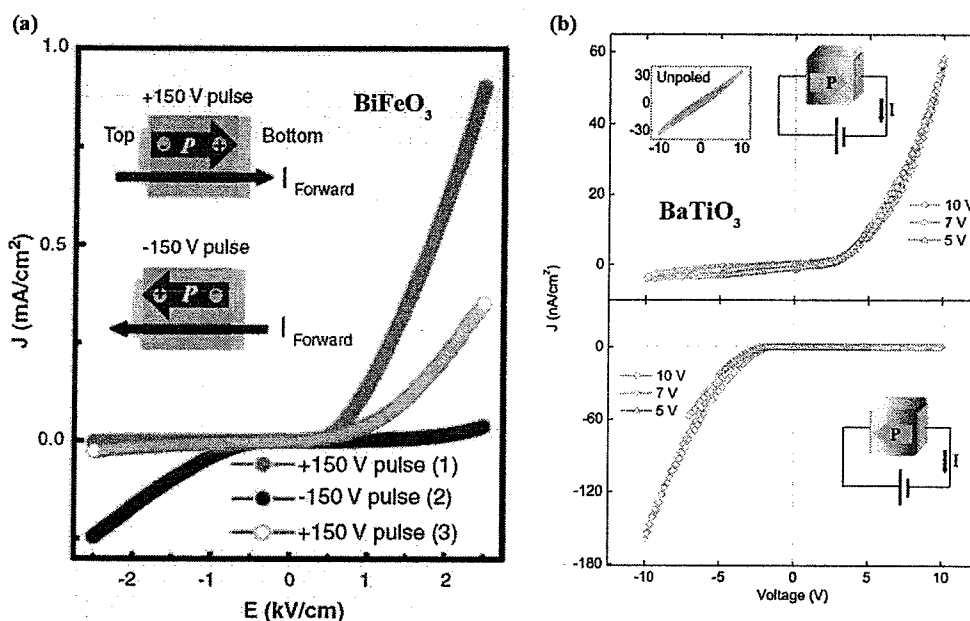


图 3.6 (a) BiFeO₃^[36]和 (b) BaTiO₃^[37]块材中的可反转现象

§3.2 实验背景

这种在铁电二极管中发现的新奇现象立刻引起了研究人员们的广泛关注,除了上述的铁电块材体系外,在有机物^[38-39]和铁电薄膜体系^[40-43]中都发现了这个新奇现象,如图 3.7 和图 3.8 所示。

到目前为止,大部分的铁电二极管研究集中于 BFO 材料^[36,40-43]。众所周知, BFO 是一种典型的多铁材料,其基本物理特性推荐参看以下综述文章 Ref. [44-46]。我们课题组的王灿副研究员长期致力于用激光分子束外延方法生长 BFO 薄膜,并且在 BFO 薄膜体系中观测到了可反转二极管现象,如图 3.8(d)所示^[42]。这里简单介绍一下

王老师工作的实验细节。

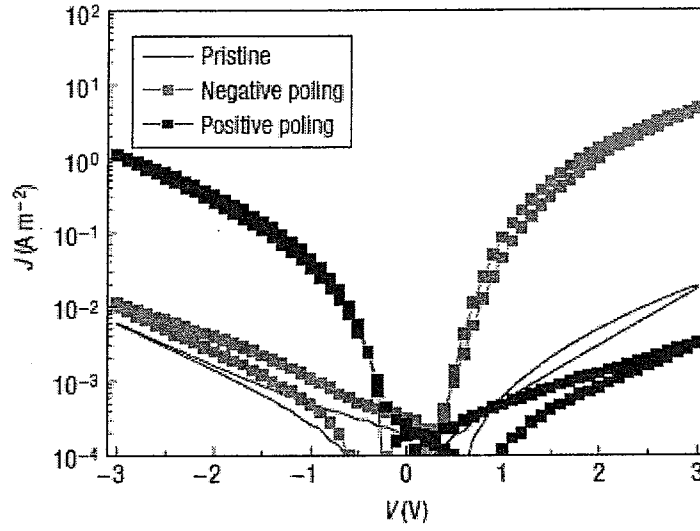


图 3.7 P(VDF-TrFE):P3HT (10:1)在不同铁电极化状态下的的 J - V 特性^[38]

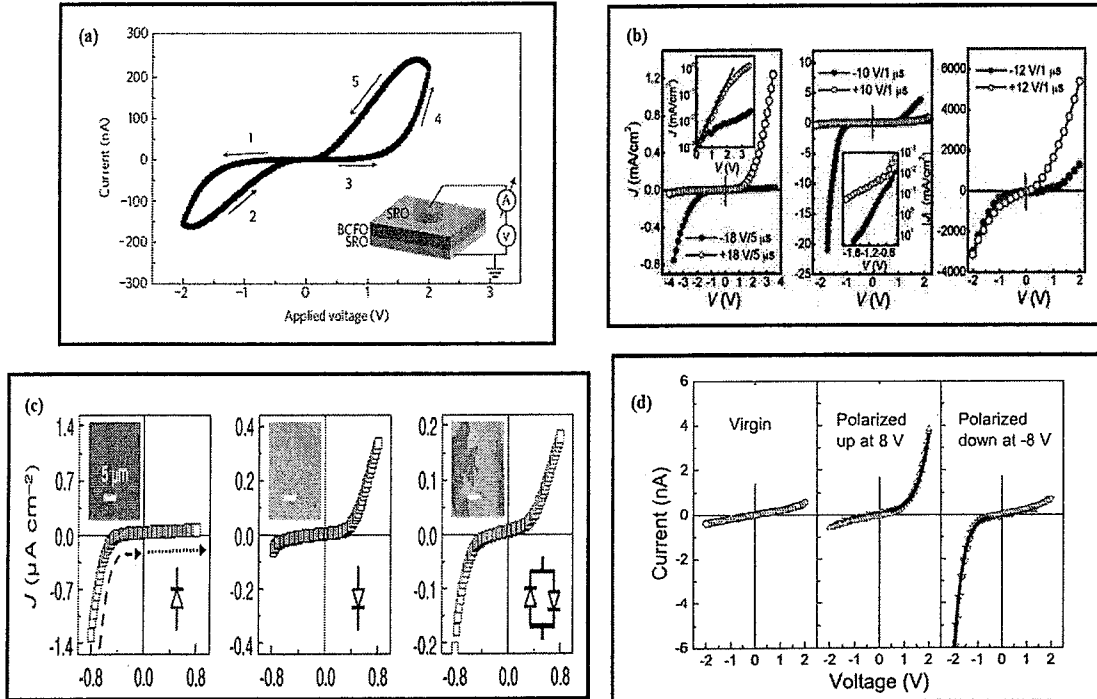


图 3.8 (a)^[40] $\text{SrRuO}_3/\text{Bi}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}/\text{SrRuO}_3$ 、(b)^[41]、(c)^[43]和 (d)^[42] $\text{Pt}/\text{BiFeO}_3/\text{SrRuO}_3$

铁电二极管中的可反转二极管现象

我们课题组用 308 nm 的 XeCl 准分子激光在 SrTiO_3 (STO) 衬底上脉冲沉积了 SrRuO_3 (SRO) 底电极, 然后在 610 摄氏度 10 Pa 气压下生长了 BFO 薄膜。顶电极为直径 100 μm 的 Pt, 用 Keithley 2400 表进行的电学测试, 用 Radiant 公司的铁电测试仪 Premier II 测量了铁电回线。

从图 3.9(a)中可以看出, 240 nm 厚 BFO 铁电二极管的电致电阻效应十分明显, 反复对这个结构测量了二十五次, I - V 回线基本重合证明了其重复性很好^[42]。图中数字标记了电压扫描的顺序, 下内插图为测量装置示意图, 上内插图为截取的 ± 5 V 范围内的 I - V 。图 3.9(b)为 240 nm 和 120 nm 厚 BFO 铁电二极管半对数坐标下的 I - V 回线, 120 nm 厚 BFO 铁电二极管也有可反转二极管现象。在 -3 V 读取电压下, 240 nm 厚 BFO 铁电二极管的电阻开关比是 103; 在 -1 V 读取电压下, 120 nm 厚 BFO 铁电二极管的电阻开关比是 79。我们课题组不仅做了连续的 I - V 回线测量, 还用 ± 8 V 脉冲电压激发 BFO 的不同铁电状态, 测量了其 ± 2 V 电压范围内的 I - V 回线, 结果如图 3.8(d) 所示。从图中可以看出, ± 2 V 电压范围内 (小于 BFO 的矫顽场所需电压) 的 I - V 回线并没有表现出电阻开关效应, 随着铁电极化方向的反转, 铁电二极管的导通方向会发生反转。

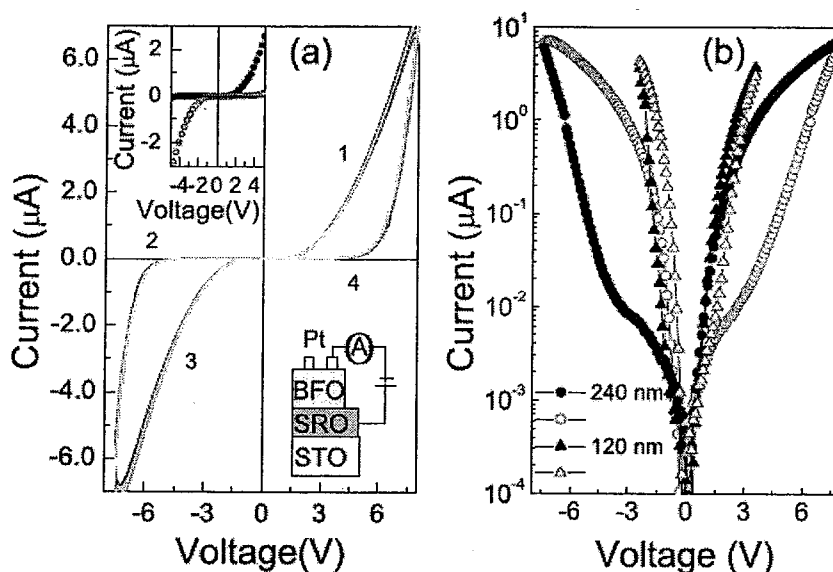


图 3.9 (a) 240 nm 厚 BFO 铁电二极管的 I - V , 图中数字标记了电压扫描的顺序, 下内插图为测量装置示意图, 上内插图为截取的 ± 5 V 范围内的 I - V (b) 240 nm 和 120 nm

厚 BFO 铁电二极管半对数坐标下的 I - V ^[42]

为了揭示可反转二极管现象和铁电极化反转的关联性，我们课题组一步步地加大测量电压范围，测试了 240 nm 厚 BFO 铁电二极管的 I - V 回线，如图 3.10(a)所示^[42]。直到扫描电压大于 ± 6 V 时铁电二极管才表现出明显的电阻开关效应，并且随着扫描电压的加大，电阻开关效应变的更加明显。在 50 kHz 频率下测试的铁电回线恰好也在扫描电压大于 ± 6 V 时才出现。因此，可反转二极管现象和铁电极化的反转是密切相关的，铁电极化方向的反转才会导致铁电二极管正向导通反向的反转，这也间接地排除了氧空位^[24]在这里占主导作用的可能。Jiang 等人和 Lee 等人也分别通过对比 I - V 曲线和铁电极化-电压 (P - V) 曲线的方法，证明了铁电二极管的可反转性是和铁电极化密切相关的^[41,43]。

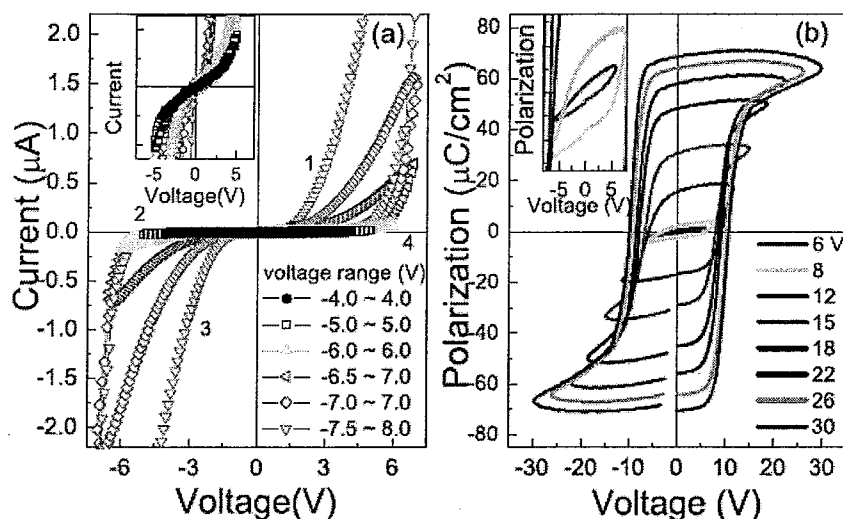


图 3.10 (a) 不同的电压扫描范围下 BFO 薄膜中的 I - V 曲线，内插图为小电压下的放大图 (b) 测量频率 50 kHz 电压 6-30 V 下 BFO 薄膜的铁电回线，内插图显示测量电压 6 V 左右才开始出现铁电回线^[42]

§3.3 理论模型和计算方法

尽管上述很多的铁电二极管实验方面的研究，但定量的理论研究尚属空白。为了更深入的理解铁电二极管的内在物理，并结合着铁电二极管重要的科学和应用方面的意义，我们开展了相应的理论研究工作^[47,48]。

2006 年, Meyer 和 Kohlstedt 发展了一套计算金属-铁电体-半导体 (MFS) 结构的电输运特性的计算方法^[49]。他们认为金属对铁电体的极化电荷是完全屏蔽的, 并且和铁电体的接触是欧姆接触, 也就是说在计算过程中实际上是只考虑了铁电体-半导体 (FS) 结构的电输运性质。很显然, 如果考虑金属电极对铁电体极化电荷的完全屏蔽作用, 铁电极化对铁电二极管的电输运性质将起不到任何调控作用, 他们的模型并不能用来处理 MFM 结构铁电二极管的输运问题。

事实上, 金属电极对铁电极化电荷的屏蔽不是完美的, 这种金属电极的有限屏蔽效应在铁电电容型器件中已经有很广泛的研究^[50-53], 被认为是铁电器件中许多现象的根源: MFM 结构中退极化场^[50]; 铁电电容器介电常数的减小^[51]; 介电死层现象^[53]等等。那么, 如何将金属-铁电体的界面处理好, 能够定量的计算在金属和铁电体的电荷输运和电场分布情况是解决铁电二极管定量输运模型的关键。

§3.3.1 假设

图 3.11 为铁电二极管的结构示意图。在我们的模型中, 为了简化物理参量, 在一个简化的系统中能直观的看到该体系的物理本质, 我们做了一些假设。我们考虑的是一个一维输运问题; 只考虑了一种载流子电子的输运, 对我们研究的系统这不会影响的物理本质问题; 考虑铁电体均是单畴结构, 多畴结构的问题会复杂一些; 只在金属-铁电体界面很薄的一层内才存在极化电荷。

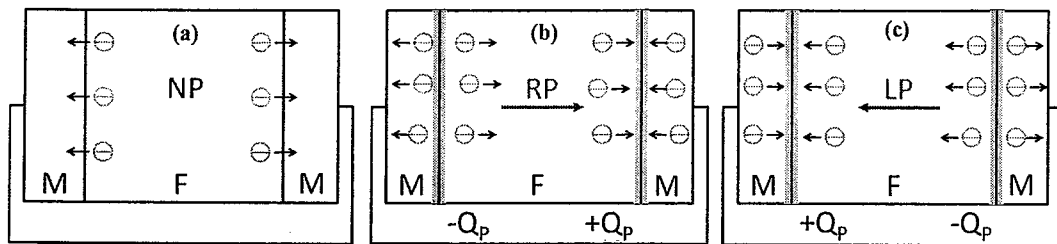


图 3.11 短路条件下铁电二极管的结构示意图 (a) 未极化 NP (b) 向右极化 RP (c) 向左极化 LP, 箭头代表极化方向, Q_p 代表铁电极化电荷^[47]

§3.3.2 金属电极

在金属中，电子的电流密度可以表示为^[54]：

$$j_m^\pm(x) = \frac{\sigma_m^\pm(x)}{e} \frac{d\kappa_m^\pm(x)}{dx} \quad (3.1)$$

其中， x 和 e 分别代表位置坐标和单位电荷； $\sigma_m^\pm(x) = e\mu_m^\pm n_m^\pm(x)$ 代表金属电极中的导电率， $\mu_m^\pm$ 和 $n_m^\pm(x)$ 分别代表电子迁移率和密度；上标 $\pm$ 分别表示在右边和左边电极中的物理量；下标 m 表示金属。

采用自由电子近似和 Thomas-Fermi 近似^[55]，金属中的电势 $\kappa_m^\pm(x)$ 可以表示为^[56,57]：

$$\kappa_m^\pm(x) = \frac{\hbar^2}{2m^\pm} \left[3\pi^2 n_m^\pm(x) \right]^{\frac{2}{3}} - e\phi(x) \quad (3.2)$$

$\hbar$ 、 $m^\pm$ 和 $\phi(x)$ 分别代表约化普朗克常数、金属电子有效质量和静电势分布。

一维稳态连续性方程为：

$$\frac{1}{e} \frac{dj_m^\pm(x)}{dx} - R(x) = 0 \quad (3.3)$$

由于我们只考虑了电子的输运，因此复合率 $R(x)$ 为零。

金属中的一维 Poisson 方程为：

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = \frac{e}{\varepsilon_m^\pm \varepsilon_0} [n_m^\pm(x) - n_{m0}^\pm] = \frac{e}{\varepsilon_m^\pm \varepsilon_0} \delta n_m^\pm(x) \quad (3.4)$$

ε_0 、 $\varepsilon_m^\pm$ 、 $n_{m0}^\pm$ 和 $\delta n_m^\pm(x)$ 分别代表真空介电常数、金属中的相对介电常数、远离金属-铁电体界面的金属电子浓度和屏蔽效应导致的电子浓度改变量。

§3.3.2 铁电体

尽管在铁电块材中许多的物理现象可以用绝缘体成功的解释^[58]，但是对于铁电薄膜而言把铁电体处理成宽禁带半导体能更好的理解铁电器件的输运特性^[59]。漂移扩

散模型是半导体器件模拟的基础^[60]，电子电流密度包含漂移分量和扩散分量，为了便于数值求解更常用电化学势形式来表达^[61]：

$$j_f(x) = e\mu_f(x)n_f(x)E_f(x) + eD_f(x)\frac{dn_f(x)}{dx} = \frac{\sigma_f(x)}{e}\frac{d\kappa_f(x)}{dx} \quad (3.5)$$

$\mu_f(x)$ 、 $n_f(x)$ 、 $D_f(x)$ 和 $E_f(x)$ 分别代表铁电体中电子迁移率、密度、扩散系数和电场分布；铁电体的电导率 $\sigma_f(x) = e\mu_f(x)n_f(x)$ 。

根据传统半导体理论^[62]，电化学势可以写成：

$$\kappa_f(x) = kT \ln \left[\frac{n_f(x)}{N_c} \right] + E_c - e\phi(x) \quad (3.6)$$

其中， k 、 T 和 E_c 分别是玻尔兹曼常数、温度和导带底；有效态密度 $N_c = 2(2\pi m_f kT / h^2)^{3/2}$ ， m_f 和 h 分别代表铁电体电子有效质量和普朗克常数。

一维稳态连续性方程为：

$$\frac{1}{e} \frac{dj_f(x)}{dx} - R(x) = 0 \quad (3.7)$$

由于我们只考虑了电子的输运，因此复合率 $R(x)$ 为零。

静电势分布可以根据 Poisson 方程计算：

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon_f \varepsilon_0} [N_d(x) - n_f(x)] \quad (3.8)$$

其中 ε_f 和 $N_d(x)$ 分别代表铁电体的相对介电常数和离化施主浓度。

§3.3.3 界面条件

为了对铁电二极管的输运特性进行定量求解，还必须要给出合适的金属-铁电体界面条件。在这个模型中，为了求解电流连续性方程，我们采用了一个简化的边界条件^[56,57]：

$$\kappa(x) = \text{continuous} \quad (3.9)$$

根据极化电荷只是局域在界面很薄的面电荷的假设，界面附近的静电势可以用铁电极化 P 表示^[63]。

$$\varepsilon_f \varepsilon_0 \frac{d\phi(x)}{dx} \Big|_{x_l^+} - \varepsilon_m \varepsilon_0 \frac{d\phi(x)}{dx} \Big|_{x_l^-} = P \quad (3.10)$$

$$\varepsilon_m \varepsilon_0 \frac{d\phi(x)}{dx} \Big|_{x_r^+} - \varepsilon_f \varepsilon_0 \frac{d\phi(x)}{dx} \Big|_{x_r^-} = -P \quad (3.11)$$

其中， x_l 和 x_r 分别代表左右两个金属-铁电体界面。

§3.3.4 数值算法

综上，铁电二极管的电输运特性可以用以下三个方程来表示：

$$\frac{dj(x)}{dx} = 0 \quad (3.12)$$

$$j(x) = \frac{\sigma(x)}{e} \frac{d\kappa(x)}{dx} \quad (3.13)$$

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon(x)} \rho(x) \quad (3.14)$$

方程组 (3.12)- (3.14) 是一个非线性系统，要想使用界面条件

$$(2.9) - \varepsilon_m \varepsilon_0 \frac{d\phi(x)}{dx} \Big|_{x_r^+} - \varepsilon_f \varepsilon_0 \frac{d\phi(x)}{dx} \Big|_{x_r^-} = -P \quad (3.11)$$

对其进行解析求解是不太容易的，我们用数值计算的方法对方程组进行了自洽求解。首先通过标准的差分方法^[64]对这组方程进行离散化，然后用牛顿法对非线性方程线性化^[64]，最后用迭代的方法对线性方程求解可以得到主要物理参量静电势分布情况 $\phi(x)$ 和电势分布情况 $\kappa(x)$ 。

程序以求解 Poisson 方程开始得到新的电势分布，然后代入电流连续性方程中求解新的电势分布，反复迭代直到达到我们设定的收敛条件。这个程序是用 C/C++ 语言编写的。

§3.4 理论结果和讨论

§3.4.1 铁电极化对电输运的调控

在如图 3.11 所示的模型系统中，我们用上述的自洽模型进行了数值计算，理论上

说明铁电极化对铁电二极管电输运性质的调控作用。我们考虑了两个模型系统 M/F1/M 和 M/F2/M，为了简便起见，左右两边的金属是相同的。计算所用的参数见表 3.2，铁电材料 F1 和 F2 的区别是 F1 的电子亲和能和功函数均比 F2 大 0.4 eV。模型系统的长度是 300 nm，每个金属电极的厚度都是 30 nm，铁电极化为 $P = \pm 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。在本章中，正偏压定义为将正电压加在左边的电极上，反偏压定义为正偏压加在右边的电极上。

 表 3.2 计算所用的参数列表^[47]

	SRO	Pt (M)	BFO	F1 (F2)
Dielectric constant(ϵ_0)	8	2	100	100
Mobility ($\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)	10	60	5	5
Effective mass (m_0)	5	1	5	5
Concentration (cm^{-3})	1.2×10^{22}	1.5×10^{22}	4×10^{16}	3×10^{17}
Work function (eV)	5.0	5.55	4.7	5.43 (5.03)

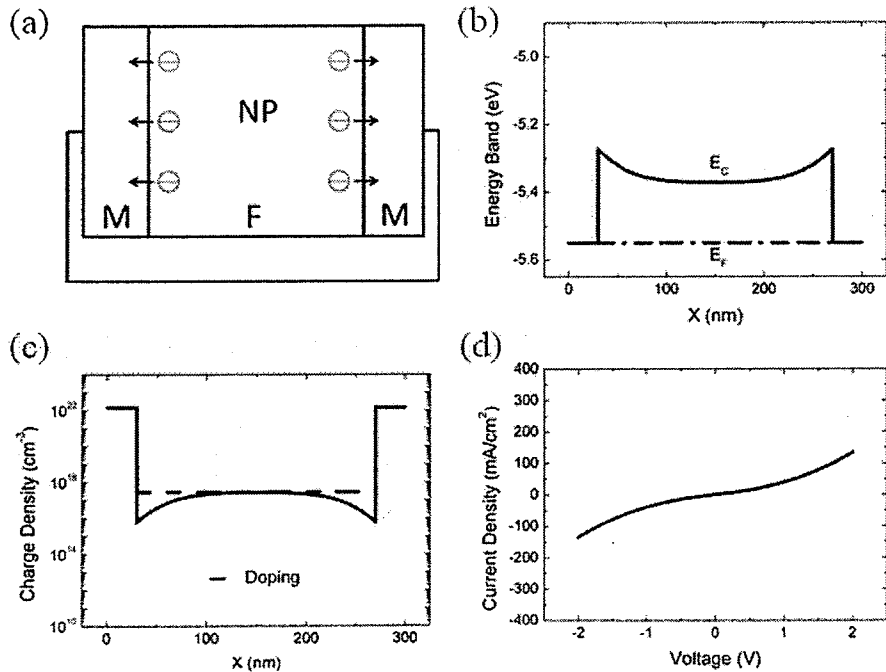


图 3.12 M/F1/M 铁电二极管未极化 NP 时 (a) 结构示意图 (b) 计算的能带结构 (c)

计算的载流子分布 (d) 计算的 $I-V$ ^[47]

从表 3.2 中, F1 和 M 的功函数差是 0.12 eV。当铁电体 F1 中不存在极化时, 根据传统半导体理论^[62], F1 和 M 接触会形成 Schottky 结。计算的结果表明在 M/F1 的左右两个界面均形成了势垒, 势垒高度大约 0.1 eV, 如图 3.12(b)所示。图 3.12(c)示出了 M/F1/M 铁电二极管的电子分布情况, 可以看到 F1 中界面附近的电子流入到金属中产生了耗尽, 虚线表示铁电体的掺杂浓度。由于这个模型系统是完全对称的, 计算得到的 $I-V$ 也是对称的, 如图 3.12(d)所示。

当铁电体存在向右极化的时候, 左边的金属-铁电体界面存在负的极化电荷, 右边的金属-铁电体界面存在正的极化电荷, 如图 3.13(a)所示。图 3.13(b)是自洽计算得到的铁电二极管向右极化时的能带结构, 可以看到由于铁电极化电荷的存在使得左边的界面势垒抬高, 右边的界面势垒降低, 铁电极化电荷能够调控界面势垒的高度。图 3.13(c)是自洽计算的铁电二极管向右极化时载流子分布图, 虚线表示铁电材料的掺杂浓度, 左边界面负的极化电荷使得铁电体中的电子更加耗尽, 电子耗尽区的宽度变大, 而右边界面正的极化电荷使得铁电体中的电子积累, 形成了一个电子积累区。图 3.13(d)是计算得到的 $I-V$ 曲线, 具有非常好的整流特性。

当铁电体存在向左极化的时候, 左边的金属-铁电体界面存在正的极化电荷, 右边的金属-铁电体界面存在负的极化电荷, 如图 3.14(a)所示。自洽计算得到的铁电二极管向右极化时的能带结构如图 3.14(b)所示, 由于铁电极化电荷的存在使得左边的界面势垒降低, 右边的界面势垒抬高。自洽计算的铁电二极管向左极化时载流子分布如图 3.14(c), 虚线表示铁电材料的掺杂浓度, 左边界面正的极化电荷使得铁电体中的电子积累, 形成了一个电子积累区, 而右边界面负的极化电荷使得铁电体中的电子更加耗尽, 电子耗尽区的宽度变大。图 3.14(d)是计算的 $I-V$ 曲线, 具有很好整流性, 并且导通的正向发生了反转。

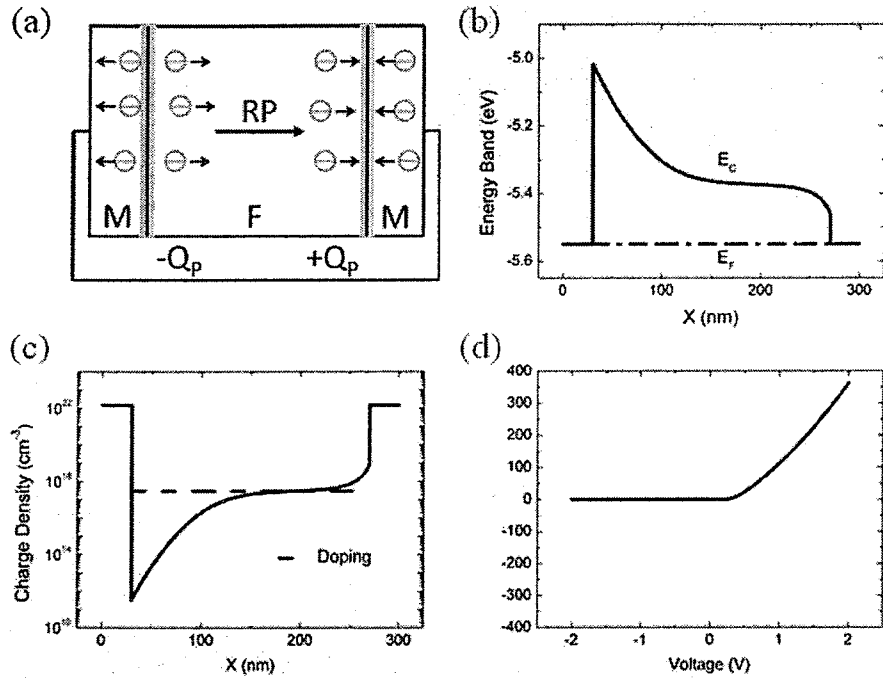


图 3.13 M/F1/M 铁电二极管向右极化 RP 时 (a) 结构示意图 (b) 计算的能带结构 (c) 计算的载流子分布 (d) 计算的 $I-V$ ^[47]

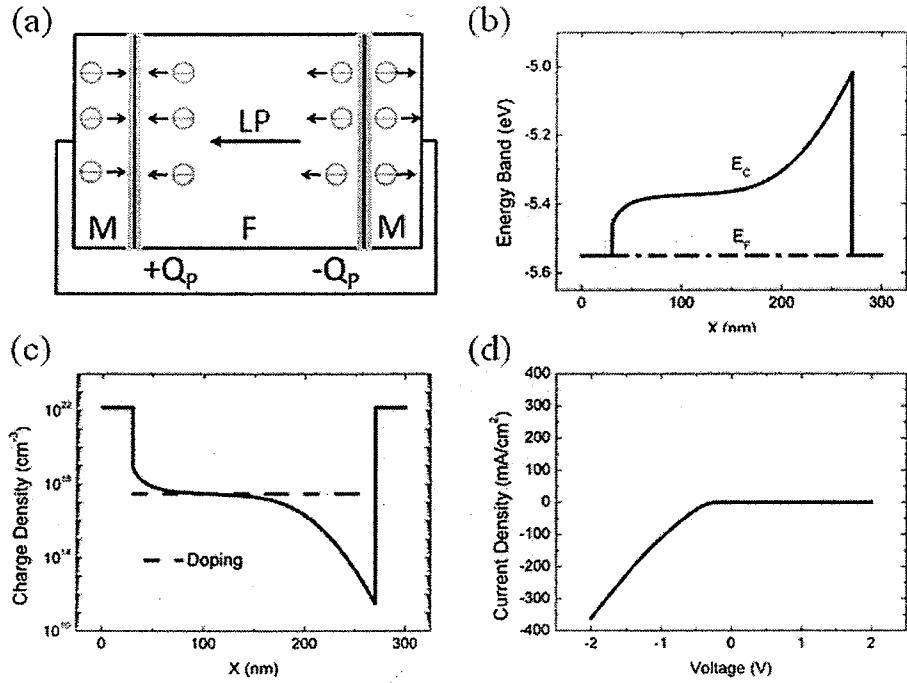


图 3.14 M/F1/M 铁电二极管向左极化 LP 时 (a) 结构示意图 (b) 计算的能带结构 (c) 计算的载流子分布 (d) 计算的 $I-V$ ^[47]

M/F1/M 铁电二极管中的 F1 是不完全耗尽的状态, 我们还计算了 Schottky 势垒高度更大导致电子完全耗尽时的 M/F2/M 铁电二极管在各个极化状态下的能带、载流子分布和 I - V , 如图 3.15 所示。不论是不完全耗尽还是完全耗尽的结果都可以看出, 铁电极化可以调控铁电二极管界面势垒的高度, 从而可以决定铁电二极管的电输运特性, 这是导致可反转二极管现象的主要机制。

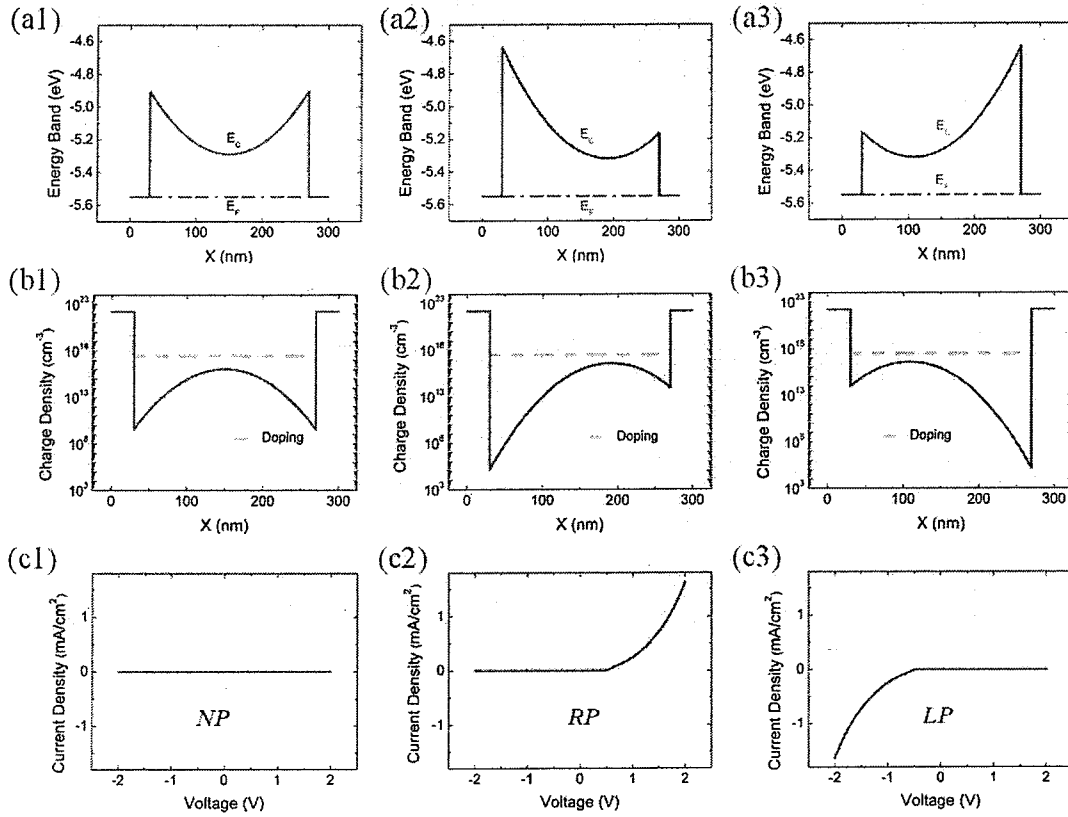


图 3.15 M/F2/M 铁电二极管 (a) 计算的能带结构 (b) 计算的载流子分布 (c) 计算的 I - V , 数字 1、2 和 3 分别代表三种极化状态未极化 NP、向右极化 RP 和向左极化 LP^[47]

§3.4.2 金属电极对铁电二极管影响

我们理论研究了金属电极的介电常数对铁电二极管的影响。在本论文中, 金属中的介电常数是指金属中的束缚电荷所贡献的介电常数, 比如元素金属内层的束缚电子、氧化物金属中的晶格离子等贡献的介电常数。元素金属的介电常数一般认为不大

于 10，贵金属的介电常数在 2~4 之间，而氧化物电极会比较大，关于金属介电常数的讨论请看参考文献^[51,65,66]。另外，有人说金属的介电常数是无穷大，那是包含了金属中的自由电子的贡献得出的结论，和本文中的定义是不同的。

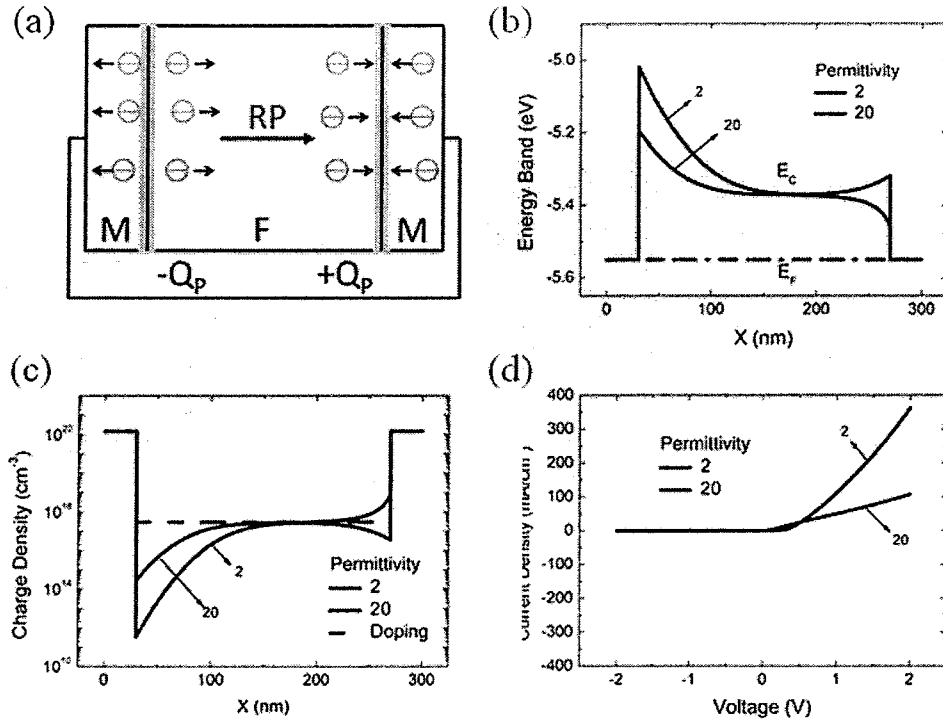


图 3.16 铁电二极管在向右极化时 (a) 结构示意图, 不同金属介电常数 2 和 20 时的 (b) 能带图 (c) 载流子分布 (d) I - V 曲线

图 3.16 表示了金属介电常数对铁电二极管能带结构、载流子分布和 I - V 的影响，计算所用的是 M/F1/M 的参数。从图 3.16 可以看出，当金属介电常数为 2 时，左边界面势垒高度变化量为 0.26 eV，铁电二极管开关比约为 36000；当金属介电常数为 20 时，左边界面势垒高度变化量为 0.08 eV，铁电二极管开关比约为 81。势垒高度变化量的定义是有极化时的势垒高度减去未极化时的势垒高度，开关比的定义是 1 V 电压下铁电二极管 OFF 态电阻比 ON 态电阻。也就是说，金属介电常数越大，铁电极化对金属-铁电体界面势垒高度的调控越困难，对铁电体中载流子浓度的调制越不显著，整流效应越不明显。这是因为金属中的介电常数越大，金属中的束缚电荷对极化电荷的屏蔽效应越显著。那么，在其他条件相同的情况下，选用的金属电极的介电常

数越小,铁电二极管的开关比越大,可反转二极管现象更显著。事实上,金属介电常数的研究对电容型的铁电器件也有很重要意义,可以参看文献[51,65]。

§3.4.3 铁电材料参数对铁电二极管的影响

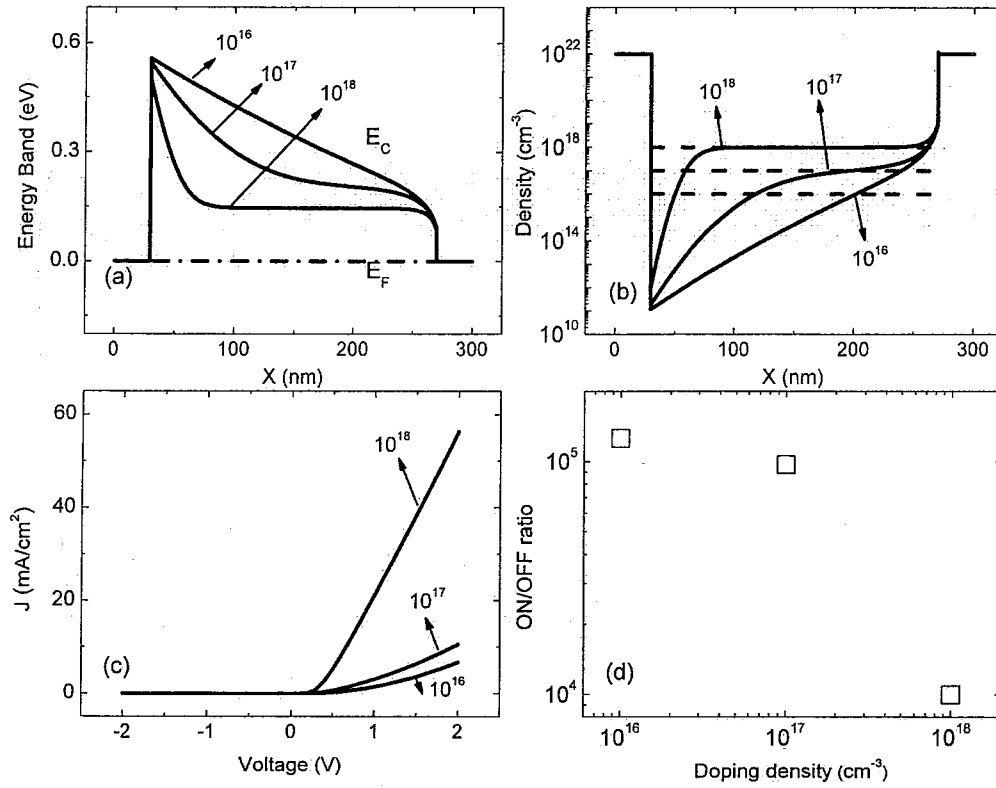


图 3.17 铁电材料不同掺杂浓度 10^{16} 、 10^{17} 和 10^{18} cm^{-3} 对铁电二极管 (a) 能带结构 (b) 载流子分布 (c) I - V 曲线 (d) 开关比的影响^[48]

我们又理论研究了铁电材料中的重要参数对铁电二极管能带结构、载流子分布、 I - V 曲线和开关比的影响。两侧金属是相同的,并取金属电化学势为能带零点,计算所用参数详见参考文献[48]。

图 3.17 展示了铁电材料的掺杂浓度对铁电二极管的影响。当掺杂浓度低的时候(如 10^{16} cm^{-3}),铁电材料中的电子耗尽区长一些,电子耗尽比较厉害,能带没有弯曲很像绝缘体的状况,铁电二极管的电流小。当掺杂浓度高的时候(如 10^{18} cm^{-3}),铁电材料中的电子耗尽区短一些,能带很像传统金属-半导体接触的情况,铁电二极

管的电流大。另外，我们计算了左边界面势垒高度的变化量，对掺杂浓度为 10^{16} 、 10^{17} 和 10^{18} cm^{-3} 界面势垒高度变化分别为 0.41、0.40 和 0.35 V。也就是说，随着掺杂浓度变高，铁电极化对界面势垒高度变化的影响会减弱，那么铁电二极管的开关比会变小。计算结果表明铁电掺杂浓度 10^{16} cm^{-3} 比 10^{18} cm^{-3} 的开关比要大一个量级。

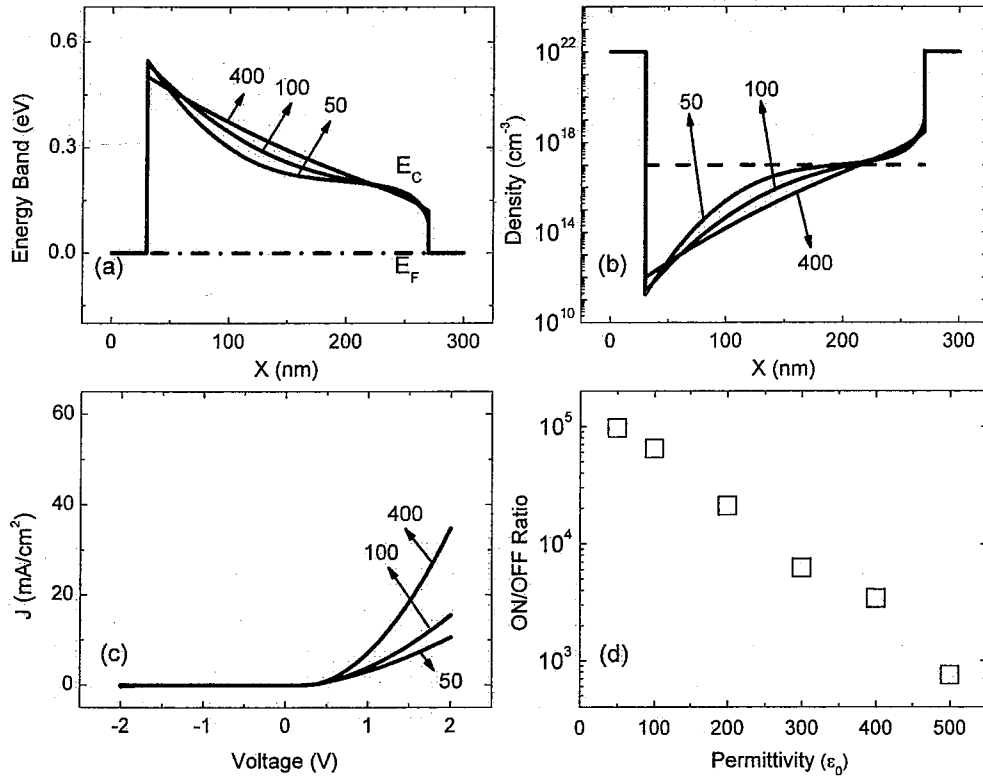


图 3.18 铁电材料不同介电常数 50、100 和 $400\epsilon_0$ 对铁电二极管 (a) 能带结构 (b) 载流子分布 (c) I - V 曲线 (d) 开关比的影响^[48]

图 3.18 展示了铁电材料的介电常数对铁电二极管的影响。随着铁电薄膜介电常数的增加，电子耗尽的会更厉害，电流会有所增加，铁电二极管的开关比会减小。图 3.19 展示了铁电材料的厚度对铁电二极管的影响。随着铁电薄膜厚度的增加，从能带和载流子分布上可以看出铁电薄膜会出现一个块材区域，铁电二极管的电流会变小，开关比会略有降低。

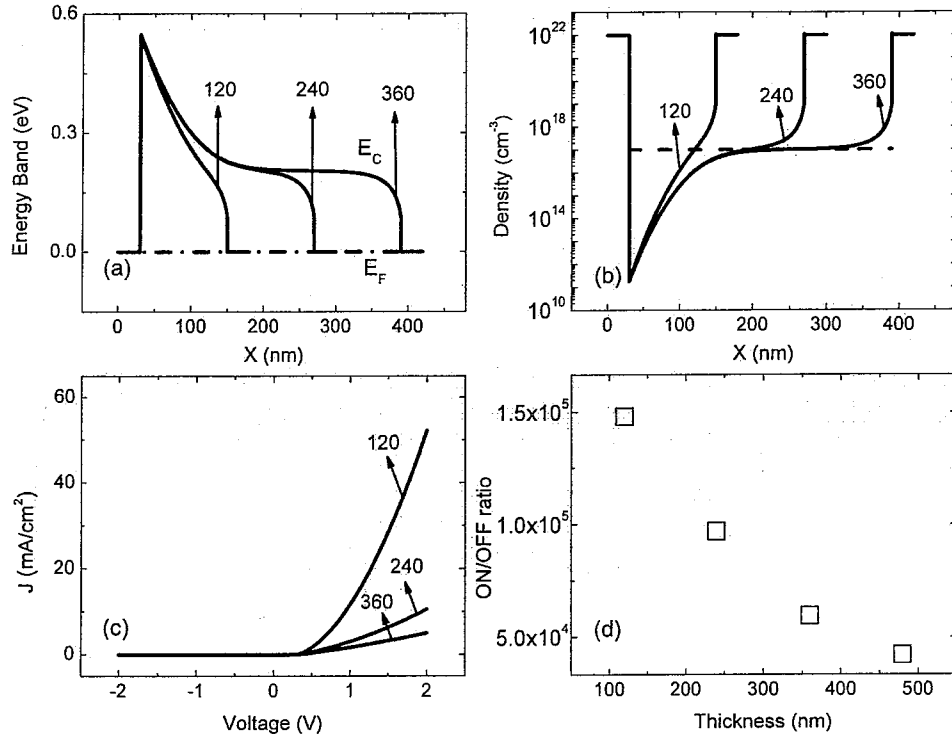


图 3.19 铁电材料不同厚度 120、240 和 360 nm 对铁电二极管 (a) 能带结构 (b) 载流子分布 (c) I - V 曲线 (d) 开关比的影响^[48]

§3.4.4 理论结果和实验数据的对比

为了进一步确认理论模型的正确性, 我们把模型自洽计算结果和最近在 SRO/BFO/Pt 铁电二极管中得到的实验数据^[42]进行了对比。有关实验的细节已经在小节 §3.2 中给出。BFO 的禁带宽度是 2.6 eV ^[67], 极化为 $65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ^[42], 由于在薄膜生长过程中会有氧空位的存在, BFO 被认为是电子型掺杂的半导体, 值得一提的是 Sawa 研究组最近实验上研究了由于 Bi 空位导致的空穴型掺杂的 BFO 铁电二极管的电阻开关现象^[68]。SRO、BFO 和 Pt 的功函数为 5.0 eV (文献报道为 4.8 - 5.2 eV)^[69-71]、 4.7 eV ^[72]、和 5.55 eV (文献报道 5.3 - 5.7 eV)^[71,73]。SRO、BFO 和 Pt 的电子有效质量分别为 $5m_0$ (文献报道 3.7 - 7)^[65]、 $5m_0$ ^[40]和 m_0 。SRO 的介电常数为 8 ^[65], Pt 的介电常数取为 2 。刚生长的 BFO 薄膜的介电常数是 50 ^[42], 然而由于金属电极的有限屏蔽效应使得纯 BFO 的介电常数比 SRO/BFO/Pt 结构测量的介电常数要大^[50,51], 在这我们取 BFO 的

介电常数为 100^[47]。表 3.2 列出了计算所需要的参数。图 3.20 为计算结果和实验数据的对比图，可以看到理论和实验符合比较好。这从一个侧面说明了我们理论模型适用于描述铁电二极管的电输运特性。

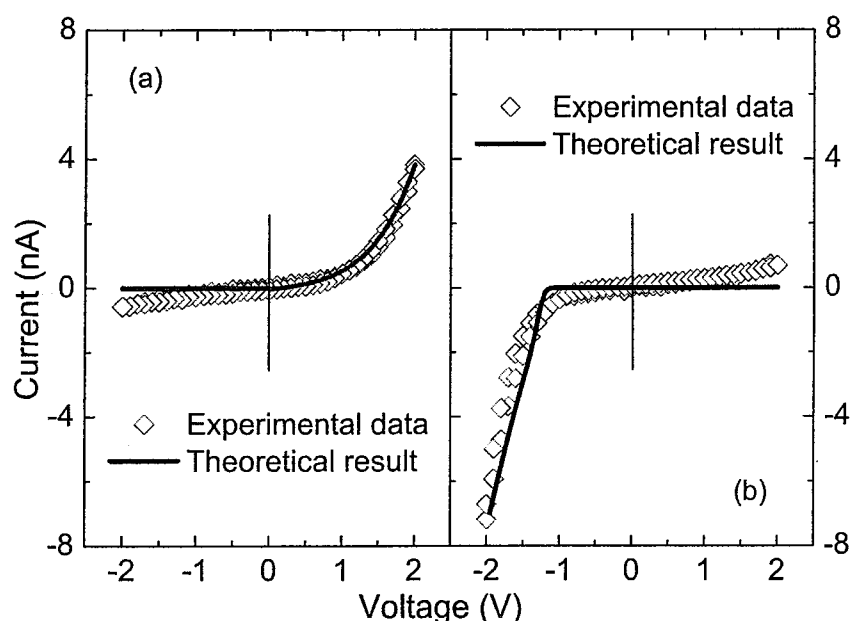


图 3.20 SRO/BFO/Pt 铁电二极管在 (a) 向右 (b) 向左极化时理论结果和实验数据对比图^[47]

§ 3.5 小结

本章主要介绍了铁电二极管中发现的可反转二极管现象的实验进展，详细说明了最近发展的一套描述铁电二极管电输运特性的理论模型和计算方法。基于这个理论模型，我们和最近的实验数据进行了对比，较好的符合性说明了这个模型适用于描述铁电二极管的输运性质。理论上说明了铁电极化可以调控金属-铁电体界面势垒高度的变化，对铁电二极管的电输运性质进行调制，是导致可反转二极管现象的主要机制。理论计算结果表明在其他条件相同的情况下，选用介电常数小一点的金属做电极材料更有利于得到更大开关比的铁电二极管。此外，我们分析了铁电材料中的掺杂浓度、介电常数和厚度对铁电二极管能带、载流子浓度、 $I-V$ 和开关比的影响。

本章参考文献

1. J. F. Scott, *Ferroelectric Memories*, Heidelberg, Germany, Springer (2000).
2. M. Dawber, K. M. Rabe, and J. F. Scott, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
3. J. F. Scott and C. A. Araujo, *Science* **246**, 1400 (1989).
4. O. Auciello, J. F. Scott, and R. Ramesh, *Phys. Today* **51**, 22 (1998).
5. P. Zubko and J.-M. Triscone, *Nature (London)* **460**, 45 (2009).
6. <http://techon.nikkeibp.co.jp/article/HONSHI/20070926/139715/>
7. L. L. Chang and L. Esaki, *IBM Tech. Discl. Bull.* **14**, 1250 (1971).
8. Weida Wu, J. R. Guest, Y. Horibe, S. Park, T. Choi, S.-W. Cheong, and M. Bode, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 217601 (2010).
9. L. Pintilie, V. Stancu, L. Trupina, and I. Pintilie, *Phys. Rev. B* **82**, 085319 (2010).
10. E. Y. Tsymbal and H. Kohlstedt, *Science* **313**, 181 (2006).
11. E. Y. Tsymbal, A. Gruverman, V. Garcia, M. Bibes, and A. Barthelemy, *MRS Bull.* **37**, 138 (2012).
12. L. Esaki, R. B. Laibowitz, and P. J. Stiles, *IBM Tech. Discl. Bull.* **13**, 2161 (1971).
13. D. G. Schlom, L. Q. Chen, X. Q. Pan, A. Schmehl, and M. A. Zurbuchen, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 2429 (2008).
14. L. W. Martin, Y. H. Chu, and R. Ramesh, *Mat. Sci. and Eng. R* **68**, 89 (2010).
15. J. Junquera and Ph. Ghosez, *Nature* **422**, 506 (2003).
16. D. D. Fong, G. B. Stephenson, S. K. Streiffer, J. A. Eastman, O. Auciello, P. H. Fuoss, and C. Thompson, *Science* **304**, 1650 (2004).
17. C. Lichtensteiger, J. M. Triscone, J. Junquera, P. Ghosez, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 047603 (2005).
18. D. A. Tenne, A. Bruchhausen, N. D. Lanzillotti-Kimura, A. Fainstein, R. S. Katiyar, A. Cantarero, A. Soukiassian, V. Vaithyanathan, J. H. Haeni, W. Tian, D. G. Schlom, K. J. Choi, D. M. Kim, C. B. Eom, H. P. Sun, X. Q. Pan, Y. L. Li, L. Q. Chen, Q. X. Jia, S.

- M. Nakhmanson, K. M. Rabe, and X. X. Xi, *Science* **313**, 1614 (2006).
19. M. Y. Zhuravlev, R. F. Sabirianov, S. S. Jaswal, E. Y. Tsybal, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 246802 (2005).
20. M. Y. Zhuravlev, R. F. Sabirianov, S. S. Jaswal, E. Y. Tsybal, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 169901 (2009).
21. J. P. Velez, C. G. Duan, K. D. Belashchenko, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsybal, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 137207 (2007).
22. H. Kohlstedt, N. A. Pertsev, J. Rodriguez Contreras, and R. Waser, *Phys. Rev. B* **72**, 125341 (2005).
23. D. Wortmann and S. Blügel, *Phys. Rev. B* **83**, 155114 (2011).
24. R. Waser and M. Aono, *Nat. Mater.* **6**, 833 (2007).
25. V. Garcia, S. Fusil, K. Bouzehouane, S. Enouz-Vedrenne, N. D. Mathur, A. Barthélémy, and M. Bibes, *Nature* **460**, 81 (2009).
26. A. Chanthbouala, A. Crassous, V. Garcia, K. Bouzehouane, S. Fusil, X. Moya, J. Alibe, B. Dlubak, J. Grollier, S. Xavier, C. Deranlot, A. Moshar, R. Proksch, N. D. Mathur, M. Bibes, and A. Barthélémy, *Nature Nanotech.* **7**, 101 (2012).
27. P. W. M. Blom, R. M. Wolf, J. F. M. Cillessen, and M. P. C. M. Krijn, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2107 (1994).
28. Y. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 28 (1995).
29. P. V. D. Sluis, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4089 (2003).
30. A. Schmehl, F. Lichtenberg, H. Bielefeldt, J. Mannhart, and D. G. Schlom, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3077 (2003).
31. R. Meyer, J. R. Contreras, A. Petraru, and H. Kohlstedt, *Int. Ferroelectrics* **64**, 77 (2004).
32. G. Z. Liu, K. J. Jin, J. Qiu, M. He, H. B. Lu, J. Xing, Y. L. Zhou, and G. Z. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 252110 (2007).
33. S. Y. Yang, L. W. Martin, S. J. Byrnes, T. E. Conry, S. R. Basu, D. Paran, L. Reichertz, J. Ihlefeld, C. Adamo, A. Melville, Y.-H. Chu, C.-H. Yang, J. L. Musfeldt,

- D. G. Schlom, J. W. Ager, and R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 062909 (2009).
34. H. Li, Y. Xia, B. Xu, H. Guo, J. Yin, and Z. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 012902 (2010).
35. Y. Shuai, S. Q. Zhou, C. G. Wu, W. L. Zhang, D. Bürger, S. Slesazeck, T. Mikolajick, M. Helm, and H. Schmidt, *Appl. Phys. Express* **4**, 041101 (2011).
36. T. Choi, S. Lee, Y. J. Choi, V. Kiryukhin, and S.-W. Cheong, *Science* **324**, 63 (2009).
37. C. J. Won, Y. A. Park, K. D. Lee, H. Y. Ryu, and N. Hur, *J. Appl. Phys.* **109**, 084108 (2011).
38. K. Asadi, D. M. D. Leeuw, B. D. Boer, and P. W. M. Blom, *Nature Mater.* **7**, 547 (2008).
39. K. Asadi, T. G. de Boer, P. W. M. Blom, and D. M. de Leeuw, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3173 (2009).
40. C. H. Yang, J. Seidel, S. Y. Kim, P. B. Rossen, P. Yu, M. Gajek, Y. H. Chu, L. W. Martin, M. B. Holcomb, Q. He, P. Maksymovych, N. Balke, S. V. Kalinin, A. P. Baddorf, S. R. Basu, M. L. Scullin, and R. Ramesh, *Nature Mater.* **8**, 485 (2009).
41. A. Q. Jiang, C. Wang, K. J. Jin, X. B. Liu, J. F. Scott, C. S. Hwang, T. A. Tang, H. B. Lu, and G. Z. Yang, *Adv. Mater.* **23**, 1277 (2011).
42. C. Wang, K. J. Jin, Z. T. Xu, L. Wang, C. Ge, H. B. Lu, H. Z. Guo, M. He, and G. Z. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 192901 (2011).
43. D. Lee, S. H. Baek, T. H. Kim, J.-G. Yoon, C. M. Folkman, C. B. Eom, and T. W. Noh, *Phys. Rev. B* **84**, 125305 (2011).
44. N. A. Spaldin, S. W. Cheong, and R. Ramesh, *Phys. Today* **63**, 38 (2010).
45. G. Catalan and J. F. Scott, *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
46. J. Ma, J. M. Hu, Z. Li, and C. W. Nan, *Adv. Mater.* **23**, 1062 (2011).
47. C. Ge, K. J. Jin, C. Wang, H. B. Lu, C. Wang, and G. Z. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 063509 (2011).
48. C. Ge, K. J. Jin, C. Wang, H. B. Lu, C. Wang, and G. Z. Yang, *J. Appl. Phys.* **111**, 054104 (2011).
49. R. Meyer and H. Kohlstedt, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **53**, 2340

- (2006).
50. B. B. Mehta, B. D. Silverman, and J. T. Jacobs, *J. Appl. Phys.* **44**, 3379 (1973).
 51. C. T. Black and J. J. Welser, *IEEE Trans. Electron Devices* **46**, 776 (1999).
 52. M. Dawber, P. Chandra, P. B. Littlewood, and J. F. Scott, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, L393 (2003).
 53. M. Stengel and N. A. Spaldin, *Nature* **443**, 679 (2006).
 54. E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii, *Physical Kinetics* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999).
 55. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Thomson Learning, Florence, 1976).
 56. F. Neumann, Y. A. Genenko, C. Melzer, and H. von Seggern, *J. Appl. Phys.* **100**, 084511 (2006).
 57. F. Neumann, Y. A. Genenko, C. Melzer, S. V. Yampolskii, and H. von Seggern, *Phys. Rev. B* **75**, 205322 (2007).
 58. L. Pintilie and M. Alexe, *J. Appl. Phys.* **98**, 124103 (2005).
 59. M. Dawber, K. M. Rabe, and J. F. Scott, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
 60. T. Grasser, T. W. Tang, H. Kosina, and S. Selberherr, *Proc. IEEE* **91**, 251 (2003).
 61. C. M. Snowden, *Rep. Prog. Phys.* **48**, 223 (1985).
 62. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1981).
 63. D. Schröder, *Modelling of Interface Carrier Transport for Device Simulation* (Springer-Verlag, Berlin, 1994).
 64. S. Selberherr, *Analysis and Simulation of Semiconductor Devices* (Springer, New York, 1984).
 65. D. J. Kim, J. Y. Kim, Y. J. Chang, J. S. Lee, J. G. Yoon, T. K. Song, and T. W. Noh, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 237602 (2005).
 66. 邝向军, 四川理工学院院报 (自然科学版) **19**, 75 (2006).
 67. S. R. Basu, L. W. Martin, Y. H. Chu, M. Gajek, R. Ramesh, R. C. Rai, X. Xu, and J. L. Musfeldt, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 091905 (2008).

68. A. Tsurumaki, H. Yamada, and A. Sawa, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 1040 (2012).
69. M. van Zalk, A. Brinkman, J. Aarts, and H. Hilgenkamp, *Phys. Rev. B* **82**, 134513 (2010).
70. M. Minohara, I. Ohkubo, H. Kumigashira, and M. Oshima, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 132123 (2007).
71. R. Plonka, R. Dittmann, N. A. Pertsev, E. Vasco, and R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 202908 (2005).
72. H. Yang, H. M. Luo, H. Wang, I. O. Usov, N. A. Suvorova, M. Jain, D. M. Feldmann, P. C. Dowden, R. F. DePaula, and Q. X. Jia, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 102113 (2008).
73. A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom and H. J. Dai, *Nature* **424**, 654 (2003).

第四章 总结与展望

§4.1 总结

本论文的工作，主要是紧密结合钙钛矿氧化物异质结横向光电效应和铁电二极管实验方面的研究，对 Poisson 方程和电流连续性方程进行自洽数值求解，得到了与实验数据符合比较好的理论结果。进而通过理论分析，我们得到以下主要结论：

1. 基于二维含时漂移扩散模型，我们发现光照强度导致的光生载流子浓度的不同是决定传统横向光电效应和反常横向光电效应的主要因素。光照强度高时，光生载流子浓度高，反常横向光电效应占主导；光照强度弱时，光生载流子浓度低，传统横向光电效应占主导。

2. 基于二维含时漂移扩散模型，我们理论研究了 p - n 异质结比块材横向光电效应增强一个量级的两个机制：由于 p 型材料会比 n 型材料产生更强的漂移电场， p 型材料中的横向光电效应会比 n 型材料中的横向光电效应要强；异质结界面处的内建电场会增强横向光电效应，也就是说异质结界面对横向光电效应增强起着重要作用。

3. 通过自洽计算，理论分析了铁电二极管中发现的可反转二极管现象，发现铁电极化能够调控界面势垒高度，是导致可反转二极管现象的主要机制。

4. 通过自洽计算，我们发现金属的介电常数对铁电极化电荷的屏蔽有贡献，从而会影响到铁电二极管的性质。介电常数小的金属电极对铁电极化电荷的屏蔽作用弱一些。

5. 通过自洽计算，我们发现随着铁电薄膜掺杂浓度、介电常数和厚度的变大，铁电二极管的开关比会变小。

§4.2 主要创新点

1. 通过数值求解二维含时漂移扩散模型，首次将传统横向光电效应和反常横向光电效应统一在一个理论框架下。

2. 通过数值求解二维含时漂移扩散模型, 首次研究了异质结比块材横向光电效应增强一个量级的两个机制。

3. 小心的处理了铁电二极管中金属-铁电体的界面, 首次发展了定量计算铁电二极管电输运性质的模型, 计算结果与实验数据符合比较好。

4. 基于我们的模型计算结果, 首次理论研究了金属电极和铁电薄膜中影响铁电二极管电输运性质的几个重要因素。

§4.3 展望

1. 本论文中的工作对钙钛矿氧化物横向光电效应和铁电二极管的研究还只是局限在室温 300 K, 低温下出现的新奇现象会是下一步工作的方向。

2. 如绪论所述, 钙钛矿氧化物是一类典型的强关联电子体系, 其中出现的丰富的物理特性大部分和电子强关联有关, 通过更微观的物理模型把电子强关联性结合到目前的模型中会有助于深层次理解钙钛矿氧化物中的物理现象。

3. 对于我们发展的描述铁电二极管的物理模型, 进一步在理论模型中考虑空穴的输运、合适的复合机制、二维情况、铁电极化电荷的空间分布、介电常数的空间依赖关系、畴结构、反向输运机制等等方面, 对构建更精准的物理模型将会非常有帮助。

4. BiFeO_3 是一种典型的多铁材料, 如何将其磁有序性考虑到我们的理论模型中, 研究磁有序性对铁电二极管的影响和铁电性对磁电阻的影响, 也就是说多铁耦合效应, 是一个非常有意义的亟待解决的问题。