

分类号 _____

密级 _____

UDC _____

编号 _____

中国科学院研究生院 博士学位论文

钙钛矿型过渡金属锰氧化物异质结输运和光电特性研究

仇 杰

指导教师 金奎娟 研究员 吕惠宾 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 凝聚态物理

论文提交日期 2008 年 4 月 论文答辩日期 2008 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 教授

摘要	I
Abstract.....	II
第一章 绪 论	1
§1.1 钙钛矿型氧化物材料的基本特性	1
§1.2 庞磁电阻材料 $\text{La}_{1-x}\text{Rm}_x\text{MnO}_3$	2
§1.2.1 LaMnO_3 理想立方相	2
§1.2.2 LaMnO_3 畸变及 Mn 离子 3d 电子结构	4
§1.2.3 $\text{La}_{1-x}\text{Rm}_x\text{MnO}_3$ 庞磁电阻效应和磁电相图	6
§1.2.4 $\text{La}_{1-x}\text{Rm}_x\text{MnO}_3$ 输运特性解释—双交换模型	7
§1.2.5 $\text{La}_{1-x}\text{Rm}_x\text{MnO}_3$ 输运特性解释—电荷有序及相分离图像	8
§1.3 钙钛矿型锰基异质结的输运及光电特性	12
§1.3.1 钙钛矿型锰基氧化物异质结的调制特性	13
§1.3.2 钙钛矿型锰基氧化物异质结的光诱导及光电效应	14
§1.3.3 钙钛矿型锰基氧化物异质结的磁电阻效应及自旋极化	15
§1.4 本论文工作的意义和主要研究内容	19
本章参考文献	20
第二章 激光分子束外延技术与氧化物异质结制备	29
§2.1 薄膜制备方法简介	29
§2.2 激光分子束外延技术	32
§2.2.1 激光分子束外延设备	33
§2.2.2 激光分子束外延制备氧化物薄膜和异质结	39
§2.3 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3/\text{SrTiO}_{3-\delta}$ 异质结样品制备及输运特性	42
§2.4 小结	46
本章参考文献	47
第三章 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_3$ 超薄膜及其异质结光电特性研究	51

§3.1 超薄膜研究意义	51
§3.2 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 超薄膜的表面形貌特征	53
§3.2.1 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 靶材制备	53
§3.2.2 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 超薄膜的制备	55
§3.2.3 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 薄膜的表面形貌特征	56
§3.3 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ p - n 结的光电特性	61
§3.3.1 引言	61
§3.3.2 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ p - n 结的光电效应	62
§3.4 小结	66
本章参考文献	67
第四章 锰氧化物异质结的输运特性研究	71
§4.1 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ 异质结输运特性	71
§4.1.1 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ 异质结的制备	72
§4.1.2 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ 异质结的输运特性	73
§4.2 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 异质结的输运特性	77
§4.2.1 BiFeO_3 特点	77
§4.2.2 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 异质结的制备	80
§4.2.3 BiFeO_3 薄膜的磁性	81
§4.2.4 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 异质结的输运特性	83
§4.3 小结	87
本章参考文献	88
第五章 总结与展望	93
攻读博士学位期间完成的论文目录	95
致 谢	97

钙钛矿型过渡金属锰氧化物异质结输运和光电特性研究

摘 要

我们采用激光分子束外延技术生长了 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 、 BiFeO_3 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$ 等薄膜材料，制备了 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ 、 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 等全氧化物异质结。重点研究了超薄 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 膜的生长特点和氧化物异质结的电输运特性与光电效应，主要取得了以下的研究成果：

1. 在 Nb-SrTiO_3 基底上外延生长了 5-50 个原胞层不同厚度的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 超薄膜。扫描隧道显微镜测量分析表明具有不同厚度的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 薄膜的厚度在大于 10 个原胞层时，其表面形貌随着其厚度的增加而变得更加平滑。
2. 研究了 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ 异质结的光电特性与锰氧化层厚度的依赖关系，发现该异质结的开路光电压随着锰氧化物层厚度的增加而增加，并从界面空间电荷区的内建电场强度及界面态等不同角度解释了这一现象。
3. 在 SrTiO_3 衬底上外延了 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 异质结，研究了该异质结的磁特性。研究表明该异质结具有完全不同于 BiFeO_3 和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的磁电阻行为。在室温和低磁场条件下，观测到 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 异质结具有大的负磁电阻效应以及增强的磁电阻行为。在 200 Oe、500 Oe、1000 Oe 和 6000 Oe 外磁场条件下，异质结的室温磁电阻变化率分别达到了 14.8%、18.6%、20.5% 和 21.7%，并且随着温度的降低而升高，在 30 K 和 6000 Oe 磁场条件下，异质结的磁电阻变化率达到了 30.2%。
4. 在 SrTiO_3 衬底上生长了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$ 薄膜，制备的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$ 薄膜具有良好的导电性，在 80-340 K 的温度范围内表现出金属特性。并且在 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结中观测到有趣的 I - V 调制和电阻转换行为，相关的研究正在进行。

关键词：激光分子束外延，钙钛矿氧化物，异质结，输运特性，光电效应

Transport and photovoltaic characteristics in perovskite transition-metal-oxide manganite-based heterostructures

Jie Qiu (Condensed Matter Physics)

Directed by Professor Kui-juan Jin

Professor Hui-bin Lu

ABSTRACT

Perovskite oxide thin films and oxide heterostructures including $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ ultrathin film, BiFeO_3 and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$ thin film, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ p - n heterojunction, $\text{BeFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterojunctions were fabricated by laser molecular beam epitaxy. The growth characteristics of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ ultrathin film were investigated. And the transport properties and the photovoltaic effect of these heterostructures were investigated. The main constants and research results in this paper are listed as follows:

1. $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ ultrathin films with the thickness range of 5-100 unit cells were grown on Nb-SrTiO_3 substrates. The surface morphology of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ ultrathin films was observed by scanning tunneling microscopy. Our results show that the surface morphology of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ ultrathin films becomes smoother with rising thickness when the thickness of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ ultrathin films was more than 20 unit cells.
2. The thickness-dependent photovoltaic effect of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ heterostructures was investigated. Our results show that the photovoltage of the junction increased with rising thickness of manganite layer. This phenomenon is explained in light of the change in the electric field in the space charge region at the interface and interfacial states.

3. BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ heterostructure was fabricated on (001) SrTiO₃ substrates by molecular beam epitaxy. And the transport property of the heterostructure was measured. In the magnetic fields of 200 Oe、500 Oe、1000 Oe and 6000 Oe, the room-temperature magnetoresistance of the heterosturcuture is up to 14.8%, 18.6%, 20.5% and 21.7%, respectively. Moreover, the heterostructure magnetoresistance rises with increasing temperature. At 30 K, the magnetoresistance reaches up to 30.2% in the magnetic field of 6000 Oe.
4. The La_{0.8}Sr_{0.2}AlO₃ thin films were grown on SrTiO₃ substrate, and exhibited a metallic transport behavior over the temperature range of 80-340 K. And the current-voltage property and the resistance switching of the La_{0.8}Sr_{0.2}AlO₃/SrTiO₃ heterostructure were observed.

Key words: Laser molecular beam epitaxy, perovskite oxide, heterostructure, transport property, photovoltaic effect

第一章 绪 论

§1.1 钙钛矿型氧化物材料的基本特性

钙钛矿氧化物由于其丰富的物理性质和应用价值一直受到研究者广泛的关注,其典型性的物理性质有高温超导电性^[1,2], 压电及热释电效应^[3,4]、介电特性^[5,6]、铁电特性^[7,8]、庞磁电阻(CMR)效应^[9,10]以及非线性光学^[11,12]。这些新奇特性的发现和及其应用在世界范围内掀起了对钙钛矿氧化物的研究热潮, 极大推动了现代科技的发展。

符合化学计量比的钙钛矿型氧化物的化学式可表示为 ABO_3 ^[13]。A 和 B 为阳离子, O 为氧离子, AB 的价态可为 $A^{2+}B^{4+}$ 、 $A^{2+}B^{4+}$ 或 $A^{1+}B^{5+}$ 。未畸变钙钛矿结构的晶胞是一个具有 $Pm3m$ 对称的立方结构。为了研究的方便, 钙钛矿型晶体基本晶体结构一般可以直观地表示为三种形式。其一, 顶角为较大的 A 离子占据, 体心为较小的 B 离子占据, 六个面心则为 O 离子占据。这些氧离子形成氧八面体, B 离子处于其体心, 因此整个晶体可看成由氧八面体共顶点连接而成, 各氧八面体之间的空隙则由 B 离子占据, A 和 B 的配位数分别为 12 和 6, 如图 1.1(a)所示的晶胞。其二, ABO_3 型结构晶胞也可以看作 A 离子占据体心位置, B 离子占据顶角的位置, 氧离子处于

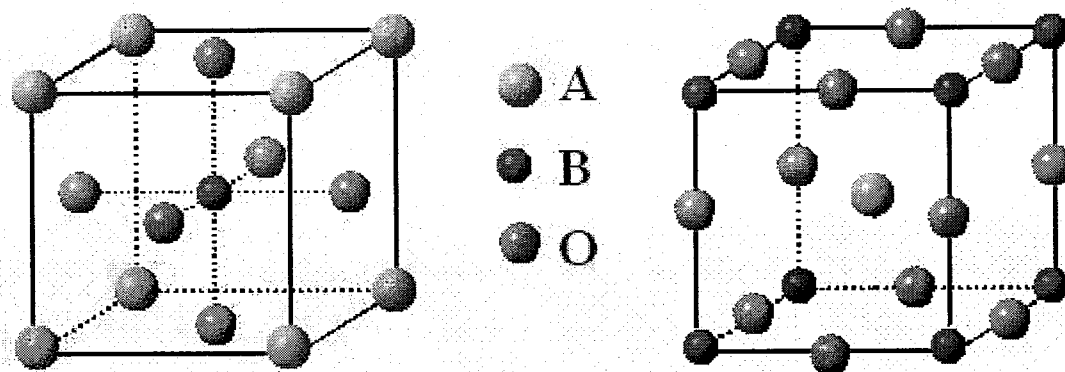


图 1.1 (a)

 ABO_3 原胞结构图

图 1.1 (b)

12 条棱边的中心, 如图 1.1 (b) 所示。再次, ABO_3 钙钛矿型结构看成由 AO 层和 BO 层交迭而成。

材料和物理研究工作者依据结构性条件和电中性条件, 采用掺杂改性的办法组

成复合钙钛矿型结构氧化物 $\overline{A_i} \overline{B_j} O_3$ ，以充分发掘钙钛矿结构材料的性能，由于离子半径的差异，钙钛矿立方结构可能发生畸变，钙钛矿结构的稳定性要求其满足的结构条件^[14,15]：

$$\begin{aligned} t &= (\overline{r_A} + r_O) / \sqrt{2} (\overline{r_B} + r_O), \\ \sum_{i=1}^k x_{Ai} &= 1, \quad 0 < x_{Bj} \leq 1, \\ \sum_{j=1}^k x_{Bj} &= 1, \quad 0 < x_{Bj} \leq 1, \\ \sum_{i=1}^k x_{Ai} n_{Ai} &= \overline{n_A}, \quad \sum_{j=1}^k x_{Bj} n_{Bj} = \overline{n_B}, \quad \overline{n_A} + \overline{n_B} = 6, \\ \overline{r_A} &= \sum_i^k r_{Ai} x_{Ai}, \quad \overline{r_B} = \sum_j^k r_{Bj} x_{Bj}, \end{aligned}$$

式中，参数 t 是容忍因子， x_{Ai} 、 x_{Bj} 为 A、B 位置各离子摩尔分数， n_{Ai} 和 n_{Bj} 为 A、B 位置各离子化合价， $\overline{r_A}$ 、 $\overline{r_B}$ 为 A、B 位各离子平均半径。大量的实验证明，当 $0.77 \leq t \leq 1.1$ 时， ABO_3 型化合物为钙钛矿型结构；在 $t \leq 0.77$ 时，一般为钛铁矿型结构；在 $t \geq 1.1$ 时，为方解石型结构。钙钛矿材料经过掺杂之后，其性能会出现根本性的改变，比如 $LaMnO_3$ 材料。鉴于本文的研究范围，以下仅就钙钛矿锰氧化物的输运特性机理展开讨论。

§1.2 庞磁电阻材料 $La_{1-x}Rm_xMnO_3$

§1.2.1 $LaMnO_3$ 理想立方相

对于 $LaMnO_3$ 的理想立方相，锰离子是三价的，具有 $3d^4$ 的电子构型，根据晶体场理论，5 个 $3d$ 轨道（如图 1.2 所示）被分裂成 3 重简并的 t_{2g} 轨道（ xy 、 yz 和 xz ）和二重简并的 e_g 轨道（ x^2-y^2 和 $3z^2-r^2$ ）^[16]。由于交换劈裂能 Δ_{ex} （3.0 eV）大于晶体场

劈裂能 Δ_{crys} （1.7 eV）， $(\Delta_{crys} = \frac{5Ze^2 \langle r^4 \rangle}{3a^5} = 10Dq)$ ，其中 Z 为配位数， e 为电子的电量，

r 为 3d 轨道的坐标, a 为 Mn 离子和氧离子间的距离^[17]), 所以 Mn 的 3d 具有高的自旋态, 图 1.3 显示了理想的立方 LaMnO_3 晶体能量示意图, 三重简并的 t_{2g} 自旋向上轨道是全满的, 二重简并的 e_g 轨道是半满的, 它们都呈局域态^[18]。

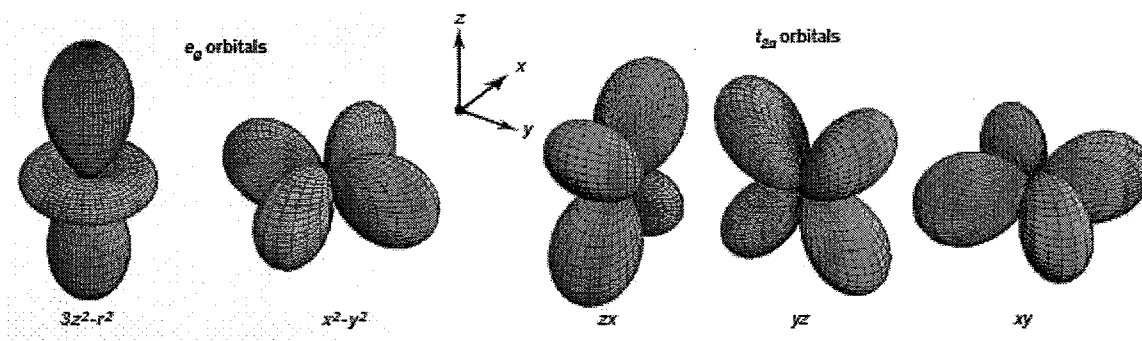


图 1.2 Mn 的 5 个 d 轨道在立方晶体场中的分裂情况

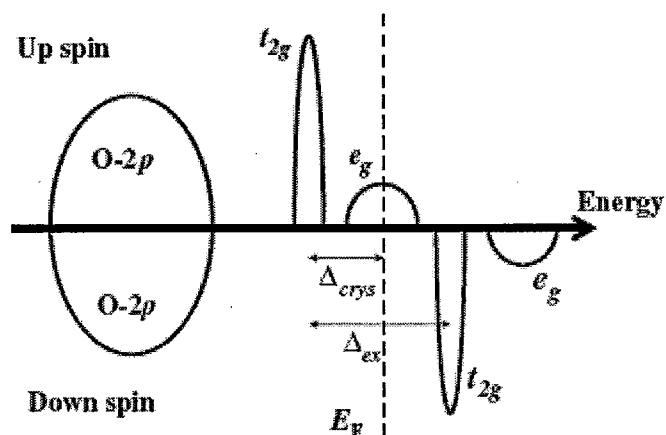


图 1.3 无晶格畸变的 LaMnO_3 能量示意图

晶体内电子云的库仑排斥作用导致 ab 面内 $3x^2-r^2/3y^2-r^2$ 轨道的交替序列, 如图 1.4 (a) 所示^[19], 从而引起了 LaMnO_3 面内的铁磁自旋耦合, 而面间的反铁磁超交换作用导致了 LaMnO_3 晶体 A 型的反铁磁序, 其奈尔温度 T_N 大约为 150 K^[20]。图 1.4 (b)、(c) 分别显示了超交换作用机制和 A 型反铁磁序图像。氧外层电子为 $2p^6$, p 电子的空间分布呈哑铃状, 氧离子的 p 电子可以激发到临近 Mn^{3+} 的 d 状态, 与 Mn^{3+} 的 3d 电子按洪德法则而相耦合, Mn^{3+} 的 3d 电子数小于 5 时, 处于 Mn^{3+} 的 d 激发态的氧 2p 电子自旋将平行于 Mn^{3+} 的 3d 电子自旋, 此时氧剩余的自旋方向相反的未成对 p 电子则与另一近邻的 Mn^{3+} 产生海森堡交换作用, 实现与氧紧邻的两个 Mn^{3+} 自旋

在空间反平行排列，即超交换作用为负值。

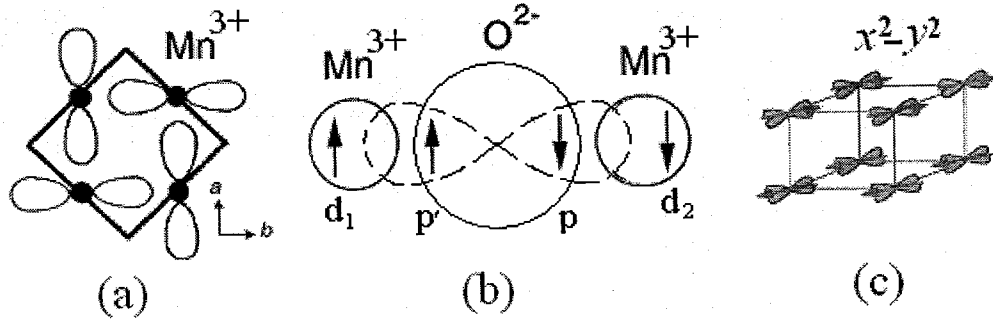


图 1.4 LaMnO_3 轨道序 (a)、超交换作用原理示意图 (b)、A 型反铁磁序 (c)

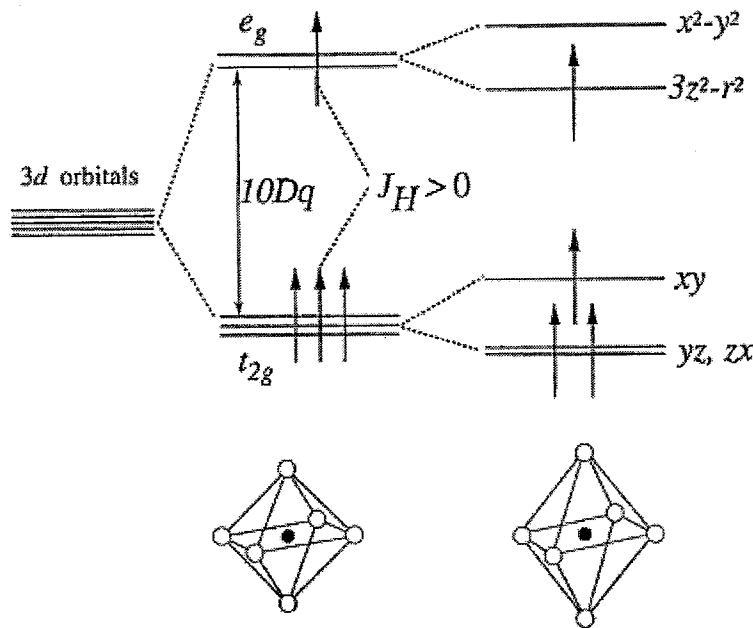


图 1.5 畸变前后 LaMnO_3 的电子能级分布

§1.2.2 LaMnO_3 畸变及 Mn 离子 3d 电子结构

实际上， LaMnO_3 在室温下是正交畸变的钙钛矿结构，其容忍因子 $t=0.89$ ，空间群是 $\text{Pbnm}^{[21,22]}$ 。 LaMnO_3 晶格畸变的原因有二点：其一，由于 A 位 La^{3+} 的离子半径 (1.06 Å) 比 B 位 Mn^{3+} 的离子半径 (0.66 Å) 大*，使 La-O 层与 Mn-O 层离子直径之和差别较大，造成相邻层的不匹配。其二是 Jahn-Teller 效应引起晶格畸变。Jahn 和 Teller 从理论上证明，如果一个分子的基态或最低能级是简并的，它就会自动畸变而解除简

*本文采用的离子半径值是指鲍林半径值。

并, 系统趋于更加稳定。按照 Jahn-Teller 理论, 由于立方的 LaMnO_3 由于存在一个三重简并态 t_{2g} 和一个二重简并态 e_g , 因此晶格将会发生畸变。电子与配体间的相互作用, 使得立方的 LaMnO_3 结构产生畸变, 体系对称性下降, 能级简并消除, e_g 态劈裂为两个单重态 (x^2-y^2 和 $3z^2-r^2$), t_{2g} 态进而劈裂为一个二重简并态 (yz 和 zx) 和一个单重态 (xy)。 Mn^{3+} 有 4 个 d 电子, 由于 Hund 耦合相互作用, 3 个 d 电子占据能量较低的 t_{2g} 轨道, 另一个电子占据能量较高的 e_g 轨道 ($3z^2-r^2$), 且所有的 d 电子的自旋方向相平行 (如图 1.5 所示) [23]。实验中测量锰氧化物的光吸收和光电导特性来测量氧化物的电子结构特征 [24]。在未掺杂的 LaMnO_3 中, 将自旋向上和自旋向下能带分开的洪德耦合能约为 2 eV, 晶场劈裂能和 Jahn-Teller 劈裂能分别约为 1.8 eV 和 1.2 eV [25]

以上讨论了一种 Jahn-Teller 畸变对体系能量的影响。研究认为 LaMnO_3 的 Jahn-Teller 畸变有三种模式 [26], 其一是呼吸模式 Q_1 , 它会造成电荷密度的改变, 但是不降低体系的对称性和体积的大小; 其二是基平面畸变模式 Q_2 , MnO_6 八面体顶角原子不动, 一对面内对角的氧原子向外位移, 另外的一对向内位移; 其三是氧八面体拉伸模式 Q_3 , 是 Mn-O 键沿 z 方向的拉伸和在 $x-y$ 平面内的压缩的一种畸变, 如图 1.6。后两种畸变为体积守恒模式, 他们决定着两个 e_g 轨道会被优先占据的情况。例

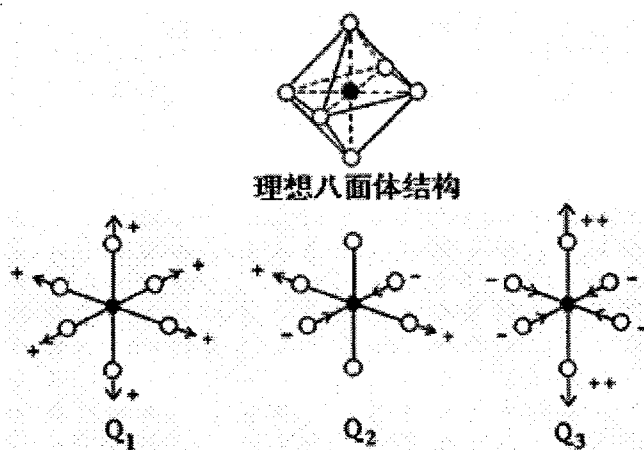


图 1.6 LaMnO_3 中三种典型 Jahn-Teller 畸变

如, 前面图 1.5 所示就是拉伸模式 Q_3 引起体系电子能级的变化: 电子优先占据“ $3z^2-r^2$ ”

的 e_g 轨道。LaMnO₃ 晶体中除了 Jahn-Teller 畸变外，还存在 MnO₆ 八面体小量的旋转畸变，文献中对此讨论较少^[27]。实验证明，Jahn-Teller 效应可以改变钙钛矿型锰氧化物的电子结构^[28,29]，因此对氧化物的物理性质有着重要影响^[30,31]。

§1.2.3 La_{1-x}Rm_xMnO₃ 庞磁电阻效应和磁电相图

1969 年，Searle 和 Wang 首次报告了 Pb 掺杂改性的 LaMnO₃ 的磁电阻效应，他们发现 La_{0.69}Pb_{0.31}MnO₃ 单晶在其居里温度 330.5 K 附近加 10 kOe 的磁场可使它的电阻率下降 20%^[32]。到了 20 世纪 90 年代，Helmolt 等人发现 La_{2/3}Ba_{1/3}MnO₃ 铁磁薄膜在 50 kOe 外场下具有 150% 的室温磁电阻效应^[33]。在 LaAlO₃ 单晶基片上外延生长的 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 薄膜的磁电阻值在 77 K 温度时达到了 $1.27 \times 10^5\%$ ^[34]。Xiong 等人在 Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-δ} 中发现 $\Delta R/R_H$ 大于 $10^6\%$ ^[35]。人们称这种磁电阻效应为庞磁电阻 (colossal magnetoresistance, CMR) 效应。

磁电阻定义为材料的电阻或电阻率在磁场的作用下发生变化的现象，电阻或电阻率的变化用 MR (Magnetoresistance) 表示。MR 一般定义为： $MR = \frac{\rho(0) - \rho(H)}{\rho(0)} \times 100\%$

或者 $MR = \frac{\rho(0) - \rho(H)}{\rho(H)} \times 100\%$ ， $\rho(0)$ 和 $\rho(H)$ 分别是对应同一温度下零磁场和非零磁场

作用下的电阻值或电阻率，本文采用前者。随后，对 La_{1-x}Rm_xMnO₃ 体系庞磁电阻效应的研究在全世界范围内开展起来，这不仅源于它在新型磁电子学器件方面的潜在应用，还在于钙钛矿型氧化物具有丰富的物理内涵，涉及到凝聚态物理的许多基础层面。

随着对过渡金属氧化物 CMR 效应研究的深入开展，人们发现碱土金属离子 Rm²⁺ 取代 A 位置的 La³⁺，会引起 LaMnO₃ 由反铁磁绝缘态向铁磁金属态的改变。图 1.7 (a) 显示了 La_{1-x}Sr_xMnO₃ 的电性能相图随着 Sr 掺杂浓度的变化，图 1.7 (b) 显示了电输运特性随 Sr 掺杂浓度的变化^[36,37]。

根据电中性原则，La_{1-x}Rm_xMnO₃ 中 Mn⁴⁺ 含量会随着碱土金属离子的增多而增加，在晶体中形成 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 混合价态。Mn⁴⁺ 离子不仅会弱化 Jahn-Teller 畸变，而且由于 Mn⁴⁺ 离子半径 (0.60 Å) 比 Mn³⁺ 离子半径 (0.66 Å) 小，还将导致容忍因子 t 的增加，因而 La_{1-x}Rm_xMnO₃ ($x \geq 0.2$) 发生从正交到菱形或三方相转变。一般只有在菱形或三方

立方结构的镧锰氧化物中才能出现金属绝缘体 (MI) 转变, 并伴随 CMR 效应^[38,39]。

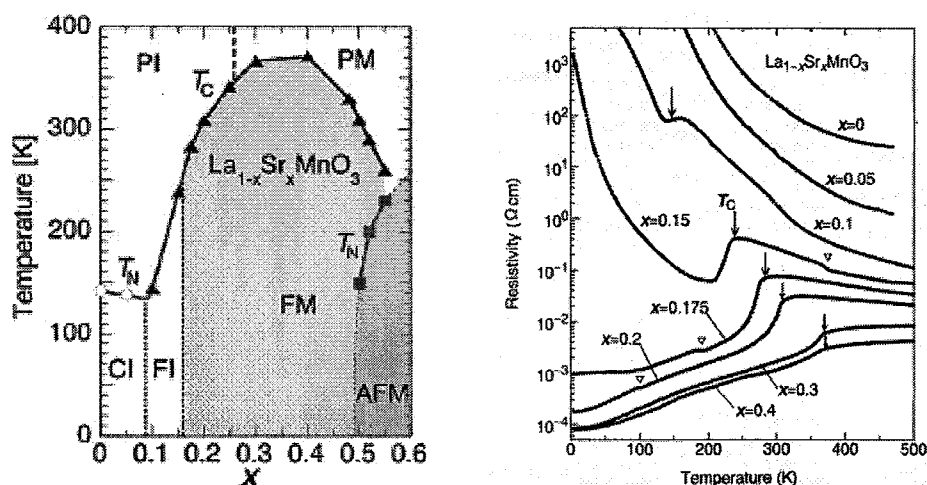


图 1.7 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的电性能相图 (a) 和输运特性 (b)

§1.2.4 $\text{La}_{1-x}\text{Rm}_x\text{MnO}_3$ 输运特性解释—双交换模型

Zener 于 1951 年提出了双交换模型(double-exchange, DE)来解释 $\text{La}_{1-x}\text{Rm}_x\text{MnO}_3$ 铁磁金属输运机制^[40]。 O^{2-} 离子的一个 $2p$ 电子可以转移到 Mn^{4+} 的 e_g 空轨道, 同时 Mn^{3+} 的 e_g 轨道电子转移到 O^{2-} 的空轨道, 这一过程等效于 e_g 电子从 Mn^{3+} 跳跃到 Mn^{4+} 而不改变系统的能量, 于是形成 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 间的电导。在该过程中, 电子的跃迁是同时进行的, 即 $\text{Mn}_{1\uparrow}^{3+} \text{O}_{2\uparrow,3\downarrow} \text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} \text{O}_{1\uparrow,3\downarrow} \text{Mn}_{2\uparrow}^{3+}$, 如图 1.8 所示。由于强烈的 Hund 相互作用, 巡游 e_g 电子的自旋与局域的 t_{2g} 自旋必须平行排列, 从而导致了系统的铁磁性, 可见双交换作用可以很好地解释锰氧化物同时出现铁磁性和金属性这一现象。

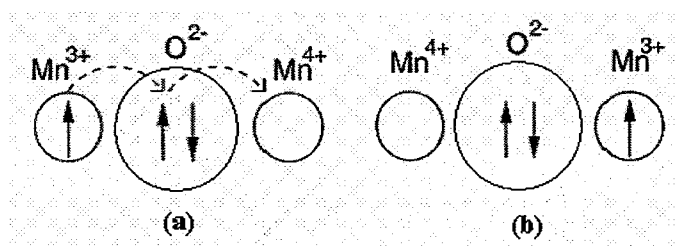


图 1.8 双交换作用示意图

Anderson 和 Hasegawa 研究认为 e_g 电子的电输运能力与 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子的自旋平

行程度有明显的依赖关系^[41]，有效跃迁 t_{ij} 正比于两相邻 i 位和 j 位锰离子局域自旋间的夹角 θ_{ij} ，可用公式表示为： $t_{ij} = b_{ij} \cos(\theta_{ij}/2)$ 。其中， b_{ij} 为耦合常数，是绝对零度时 e_g 电子的跃迁积分， b_{ij} 的数值取决于 e_g 电子的带宽，即直接受 Mn-O-Mn 键长和键角的影响。若 $\theta_{ij} = 0$ ，跃迁几率最大，对应铁磁态 (FM)；若 $\theta = \pi$ ，即锰离子自旋取向反平行，材料处于反铁磁态，电子跃迁几率最小，材料表现出绝缘特性^[42]。

但是 DE 理论也存在一些缺憾。首先，锰氧化物的铁磁居里温度 T_c 的理论值比实验值大了一个数量级。其次，在 T_c 以上，理论计算与实验测量的电阻率也相差几个数量级，实验得到的电阻率远远大于 Mott 极限，而且理论计算的磁电阻数值远远低于实验值。再次，在居里温度点以上，材料电阻随着温度升高而下降，这种电阻行为可用经典粒子在格点间非相干跃迁来描述，而 DE 模型不能解释自旋无序散射这样的输运行为^[43]。以后人们采用单轨道双交换模型^[44]和 Jahn-Teller 耦合的双轨道模型对 DE 模型^[45]进行修正，但是仍然不能解决以上问题。考虑到锰氧化物体系中的 Jahn-Teller 畸变和电子-声子耦合相互作用，人们想到 $\text{La}_{1-x}\text{Rm}_x\text{MnO}_3$ 晶体在高于 T_c 温度时存在小极化子，Millis 定义^[46]： $\lambda_{\text{eff}} = E_{JT} / t_{\text{eff}}$ ，其中 λ_{eff} 是电子有效耦合能， E_{JT} 是 MnO_6 八面体对电子的静态束缚能， t_{eff} 是在理想的 DE 过程中有效的跃迁能。当温度高于居里温度时，有效耦合能会达到一个临界值，电子开始局域化，材料表现出绝缘特性，当电子低于居里温度时，有效耦合能小于临界值，电子退局域化，晶体表现出金属特性，Millis 计算出的居里温度和电阻率随温度的变化与实验结果相吻合。但 $\text{La}_{1-x}\text{Rm}_x\text{MnO}_3$ 体系中很多现象采用双交换模型和极化子模型仍然无法解释的。

§1.2.5 $\text{La}_{1-x}\text{Rm}_x\text{MnO}_3$ 输运特性解释—电荷有序及相分离图像

图 1.9 显示的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 相图是由磁化和电阻值的测量得到的^[47]。但值得注意的是，在整个相图中铁磁 FM 相仅仅占据了整个区域的一部分，这再次说明了双交换模型并不能为整个锰氧化物提供完整的解释。在 $x=0.5-0.87$ 之间也有与 FM 态相同大小的电荷有序区域，在 $x=0.5$ 处的电荷有序是属于 Wolla 和 Koehler 于 1955 年所描述

的 CE-type^[20], 即此处的 C 型和 E 型反铁磁单元晶格是绝缘共存的。在 1996 年, Ramirez 针对声速、比热和电子散射所做的研究表明电子和声子在电荷有序部分是强烈耦合的^[48]。事实上, 在 $x=0.1$ 及 0.65 处电荷有序态是稳定的, 12 T 的磁场并不足以使绝缘态变成金属态, 如果得到 CMR 效应必须在铁磁金属相区域。在双交换模型中, 铁磁金属态的最佳浓度应该是在 $x=0.5$ 处, 而实验观察的结果说明双交换模型解释锰氧化物的 CMR 效应存在很大问题。产生差异的原因可能是双交换模型和极化子模型都假设 $\text{La}_{1-x}\text{Rm}_x\text{MnO}_3$ 是均匀的体系, 而实验研究发现 CMR 材料是一种非均匀的体系, 存在相分离*。

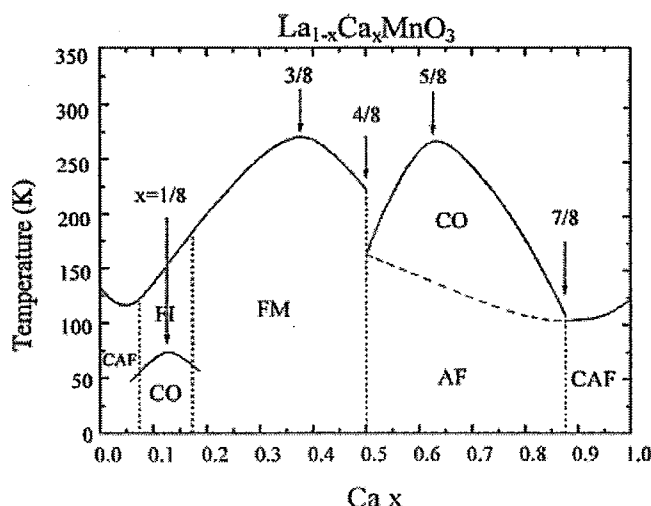


图 1.9 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 相图

Nagaev 从理论上研究反铁磁半导体时发现电子掺杂会导致反铁磁基底中出现铁磁相区, 伴随着传导电子的局域化, 铁磁区域得以稳定^[49,50]。20 世纪 90 年代后, 对相分离的研究开始兴起。研究发现磁场对 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 体系相分离有重要影响, 在居里温度以上磁场促使纳米铁磁序在体积上长大, 数量上减少^[51,52]。M. Fäth 等人采用扫描隧道显微镜从形态上对相分离进行了生动的描述, 为相分离理论提供了直接有效的证据, 如图 1.10 所示^[53]。在锰氧化物 T_C 附近, 随着磁场的增大, 亚微米尺度内铁磁相区增大, 顺磁绝缘相区减少, 即磁场可以调控锰氧化物的相分离。

*相分离是指在一种相的背景下出现另外的相, 从而出现多相共存的现象。体系内的内禀不均匀性 (intrinsic inhomogeneity) 起了很重要的作用。

Uehara 等人通过电子显微镜也发现, $(\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y)\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ (LPCMO) 中存在微米尺度共存的铁磁金属相和绝缘相, 如图 1.11 所示^[54], 说明相分离是锰化物的一个普遍特征, 属于内禀不均匀性, 被称为“无序诱导”或“结构相分离”, 它受到构成锰化物的各种元素的不同半径离子的影响^[55]。

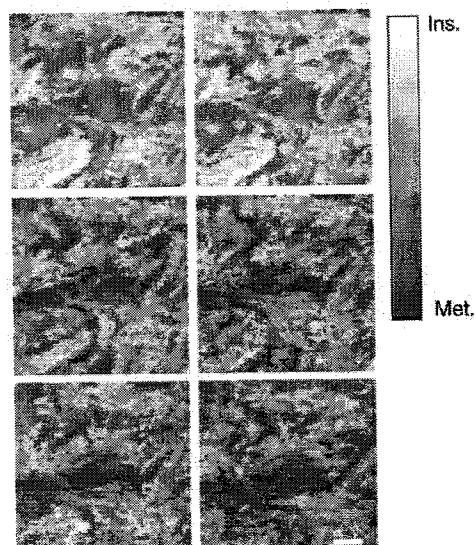


图 1.10 在接近 T_c 时, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 单晶薄膜在 $0.61\ \mu\text{m} \times 0.61\ \mu\text{m}$ 区域内电子结构图随着磁场的变化关系, 从左到右, 从上到下磁场依次为 0、0.3、1、3、5 和 9 T., 暗区表示金属相, 亮区表示绝缘相

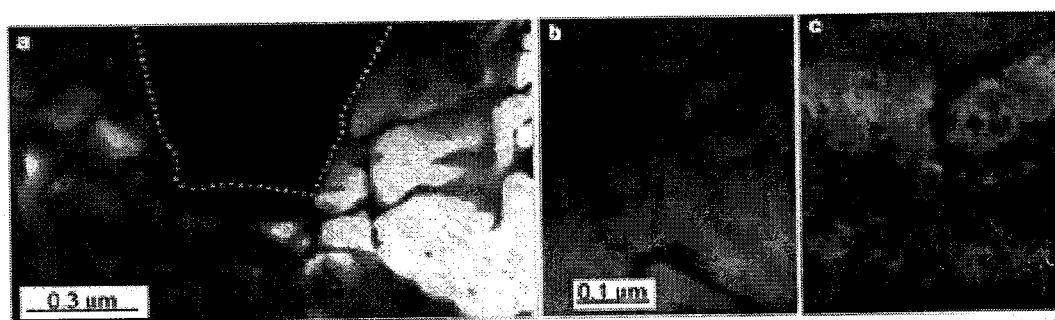


图 1.11 $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ 中电荷有序绝缘相和电荷无序铁磁金属相共存的暗场像, 暗区代表电荷无序畴

L. Zhang 等人采用低温磁力显微镜 (Magnetic Force Microscope, MFM) 直接观

察到 $\text{La}_{0.33}\text{Pr}_{0.34}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 体系的渗流图像, 如图 1.12 所示^[56]: (A)是冷却时样品的 MFM 图像 ($6\text{ }\mu\text{m}\times 6\text{ }\mu\text{m}$), (B)图是热循环时电阻变化曲线, 红线代表加热过程, 而蓝线表示冷却过程, (C)图是加热时样品的 MFM 图像 ($7.5\text{ }\mu\text{m}\times 7.5\text{ }\mu\text{m}$)。随着温度下降, $\text{La}_{0.33}\text{Pr}_{0.34}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜中孤立的铁磁区逐渐长大, 当温度达到金属-绝缘体相变温度 (T_{p1}) 时, 铁磁区融合, 同时电阻率陡然降低。当温度升高时, 铁磁区基本保持不变, 直到拐点温度 T_{k2} 时, 薄膜的平均磁化强度减弱, 电阻率才出现跳跃, 而在温度高于电阻率峰值温度 T_{p2} 时还能观察到一些铁磁区表明锰氧化物薄膜磁性的内在不均匀性。

通过 μ 介子自旋弛豫(muon spinrelaxation)和中子自旋回声(neutron spin echo)测量, Heffner 等人发现在居里温度以下, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中存在两个不同的区域, 尺度小于 $30\text{ }\text{\AA}$, 且两个区域的体积比随着温度的改变而改变^[57]。核磁共振研究表明 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的整个中间铁磁区域 ($0.2 \leq x \leq 0.5$) 在低温下铁磁相为均匀的, 而当升高到一定温度时, 均匀的铁磁相分离为铁磁金属相和铁磁绝缘相, 他们认为这与轨道有序以及 Jahn-Teller 效应有关^[58,59]。其它一些手段的研究, 如 x-射线吸收^[60]、穆斯堡尔谱^[61]、以及噪声测量^[62]都表明了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 体系的不均匀性^[63,64]。

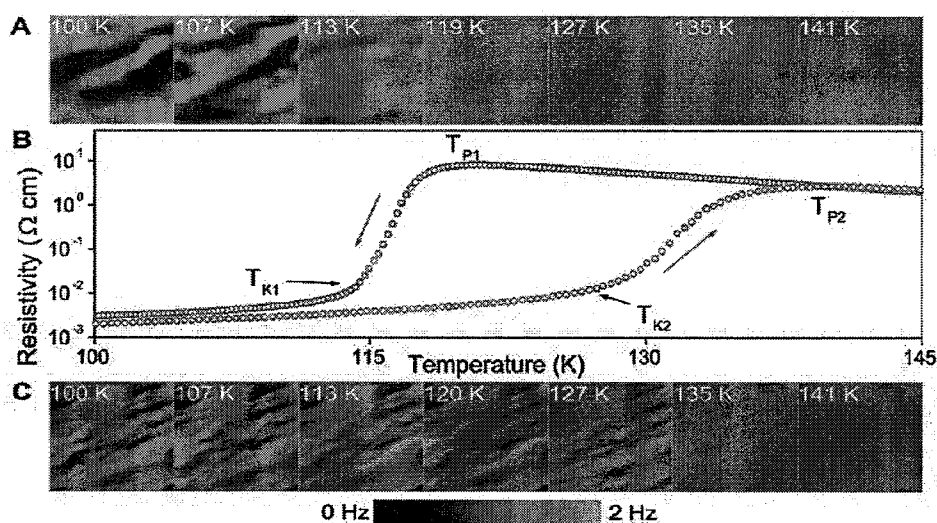


图 1.12 $\text{La}_{0.33}\text{Pr}_{0.34}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜中共存的微米量级铁磁金属

相(暗色)、顺磁绝缘相(亮色)以及薄膜电阻随温度的变化。

依据相分离发生的驱动力的不同, 可以将相分离划分为电子相分离和结构相分

离。电子相分离是指没有离子或原子的偏聚，电子之间的库仑相互作用以及其它相互作用的竞争导致载流子在空间中的不均匀分布，由于载流子之间以及不同的载流子富集区之间强烈的库仑相互作用使得分离出的两相趋于相互交替排列，载流子富集区的尺度较小，一般都在纳米量级，且具有规则的分布。如果 FM 和 AF 相具有相反的电荷，库仑相互作用力将会打破宏观的团簇，使其成为微观的、纳米尺度的团簇。当这些 FM 团簇数目少的时候，体系类似一个电荷型 Wigner 晶体的规则排列，这时体系保持绝缘性；当数目增多时，转变将会发生在团簇开始交叠处，然后形成金属态^[65]。关于电子相分离机理的研究在相关文献中已经有详细的报道^[66,67]。

当然，在解释锰氧化物 CMR 效应实验结果时，无序诱导的结构相分离比电子相分离更具有优势：由于共存相具有相同的载流子浓度，没有净电荷偏聚，在电性上系统是均匀的，所以相分离的尺度不受限制，能解释实验上观察到的微米量级的共存团簇；随机分布的团簇具有不规则形状，随着耦合或浓度的变化出现渗流转变，能解释观察到的渗流效应；能得到类似实验测得的金属—绝缘体转变的电阻率特性；能预料到渗流对外磁场、温度或其它微扰极为敏感。这都为 CMR 效应提供了很好的解释。

§1.3 钙钛矿型锰基氧化物异质结的输运及光电特性

科技的发展要求材料科学开发出具有多功能耦合的新型材料和器件，即把具有不同电学、光学、磁学的材料复合集成，制备下一代微电子器件。现代微电子科学是建立在锗、硅等传统半导体材料的基础上，但是由于传统半导体材料物理性质较为单一，难以满足这样的要求，而钙钛矿氧化物不仅物理性质丰富，而且其晶体结构具有很好的兼容性，因此把不同的钙钛矿氧化物加以组合，可能形成新型多功能器件。如果把具有不同光、磁、电等功能特性的材料外延在锗、硅基底上，还可以实现功能器件与大规模集成电路的集成化和一体化。另一方面，现代人工裁剪薄膜晶体技术的发展，为新型多功能器件的研发提供了很好的技术平台。因此，开展钙钛矿氧化物异质结的研究不仅具有重要的科学意义和深远的应用价值，而且具有很强的可操作性。

§1.3.1 钙钛矿型锰基氧化物异质结的调制特性

传统半导体 $p-n$ 结具有调制特征，在这个特性基础上，制备出二极管、晶体管以

及微处理器，从而造就了整个现代微电子学。由于碱土金属 Rm 在 A 位取代 La，不仅使锰氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Rm}_x\text{MnO}_3$ 具有庞磁电阻特性，而且引入了 p 型的电导机制。而绝大多数的氧化物体现的是 n 型的电导，因此， $\text{La}_{1-x}\text{Rm}_x\text{MnO}_3$ 基异质结是近年来的研究热点之一。

Y. Watanabe 在研究 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 铁电薄膜的漏电流特性时，发现 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ 结构具有二极管调制特性，并推断氧化物半导体异质结的可调性具有普遍性^[68]。我们研究组研制了国内第一台激光分子束外延设备，并成功制备了多种氧化物薄膜。在室温下，观测到 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{SrNb}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$ 全氧化物 p - n 结良好的调制特性^[69]，如图 1.13 (a) 所示。Tanaka 等人则在更宽的温度范围 (20-340 K) 观测到了 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ 氧化物 p - n 结良好的电调制特性^[70]。J. Zhang 等人则发现 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.01}\text{Sr}_{0.99}\text{TiO}_3$ 全氧化物 p - n 结从液氮温度到室温都呈现调制特性^[71]。随后人们对锰基氧化物异质结特性给予了更多的关注^[72,73]。利用电子全息成像技术，人们从微观角度证实了氧化物异质结界面附近确实存在着势垒，并采用传统半导体理论，唯象解释了锰基氧化物的调制特性^[74]。

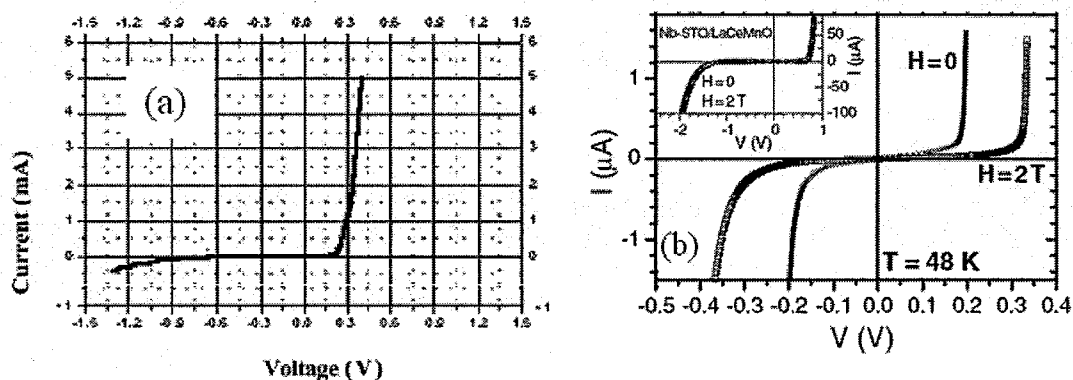


图 1.13 (a) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{SrNb}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$ p - n 结的调制特性
(b) $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 隧道结的调制特性

人们发现不仅氧化物 p - n 结表现出调制特性，氧化物隧道结也表现出调制特性^[75]，如图 1.13 (b) 所示。锰氧化物异质结的调制特性撩开了氧化物电子学的一角。为了研究氧化物异质结的输运特性，本课题组从理论角度开展掺杂 SrTiO_3 同质结的输运研究，基于漂移扩散模型成功地解释了氧化物半导体同质结的输运现象^[76]。当然，由于锰氧化物关联电子体系的复杂性，目前依然需要从实验和理论两个方面进一

步揭示锰氧化物异质结的输运特性。

§1.3.2 钙钛矿型锰基氧化物异质结的光诱导及光电效应

钙钛矿锰氧化物是多关联电子体系，光不仅可以改变体系的载流子浓度，而且还可能引起体系中载流子自旋态以及电子轨道形状发生变化，实现电子自旋态和轨道态的超快转换，从而调节电流，实现光阀开关。因此，在钙钛矿锰氧化物体系中，开展光诱导效应研究，不仅对理解电子强关联体系中的凝聚态物理基本问题具有重要意义，还有可能发现在技术上有重要应用价值的新效应。

图 1.14 显示了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结光生载流子的注入现象^[77]。能量大于 SrTiO_3 衬底能隙 (3.2 eV) 的光子激发价带的电子到导带，通过结区注入到锰氧化物层，使 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜在光照时电阻增大，并导致金属-绝缘体转变温度降低近 10 K。而光照不仅使得 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结呈现二极管调制特性，并且导致结电阻显著降低 (特别是正向偏压大于 500 mV)，实现了光致开关作用，使其在光电探测方面具有很好的应用前景。

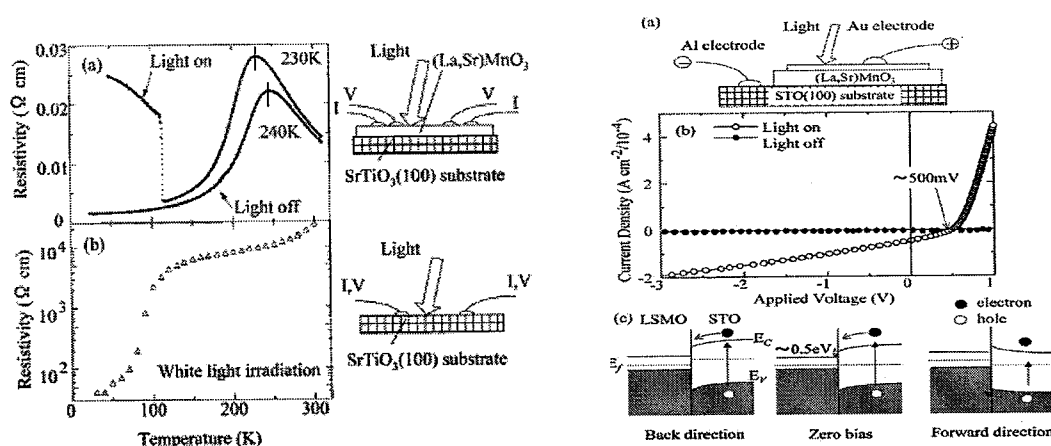


图 1.14 左图为光致 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 及 SrTiO_3 基底电阻转变；
右图是光致异质结的电调制特性、光阀特性及界面处的能带示意图

Sun等人在 $\text{La}_{0.29}\text{Pr}_{0.38}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ 异质结上观测到光生伏特效应^[78]。图 1.15则显示了磁场对 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ 异质结光伏特性的影响：在 16.5 K 时，

光生伏特的相对值变化为-10%；在300 K时，光生伏特的相对值变化为-0.4%^[79]。

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ 异质结则表现出皮秒量级超快的光电特性，如图1.16所示^[80]。之后，钙钛矿氧化物异质结的光电效应已经引起了广泛关注^[81,82,83]。总之，氧化物异质结不仅具有体材和薄膜无可比拟的一些性能和特性，而且其性能和特性也可利用电场、光辐照和磁场加以调控，显示了丰富的物理内涵和广阔的应用前景。

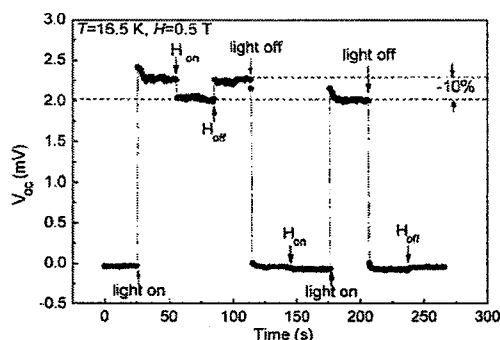


图 1.15 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ 异质结在 $T=16.5\text{ K}$ 、外场 $H=0.5\text{ T}$ 时的光伏响应

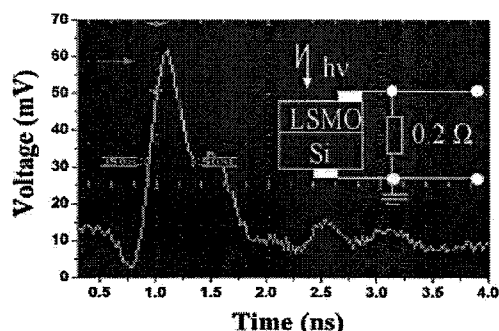


图 1.16 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ 异质结的超快光电特性

§1.3.3 钙钛矿型锰基氧化物异质结的磁电阻效应及自旋极化

1988 年，P. Griinberg 和 Albert Fert 等人在铁、铬金属相间的超晶格（多层膜）中发现巨磁电阻效应^[84,85]。在以后不到 10 年的时间里，金属多层膜的巨磁电阻特性已经成功地应用于高密度读取磁头和磁存储元件，极大提高了计算机信息读取速度和存储空间，引起了计算机技术的革命性进步^[86]，同时推进了自旋电子学发展。

经过多年的研究，人们对于异质结的磁电阻效应已经具有了一定的认识。其中对隧道结磁电阻效应的解释最具有典型性和借鉴意义。Julliere 于 1975 年推定隧道结的磁电阻 $\text{TMR} = (R_{AP} - R_P)/R_{AP} = 2P_1P_2/(1 + P_1P_2)$ ，其中， R_{AP} 与 R_P 分别是自旋反平行和自旋平行隧道结电阻， $P(P_1, P_2)$ 为隧道结两边铁磁层的自旋极化 (spin polarization)，表示为 $P = (n_{E_F}^{\uparrow} - n_{E_F}^{\downarrow})/(n_{E_F}^{\uparrow} + n_{E_F}^{\downarrow})$ ，即铁磁层费米能级附近自旋向上的电子和自旋向下的电子数量差值所占据总自旋态的百分比^[87]。图 1.17 (a) 显示了不同材料的自旋极化情况，常态金属如 Cu，费米能级附近的自旋向上的电子和自旋向下的电子数目相等，所以自旋极化为 0；Fe、Co、Ni 等铁磁性金属费米能级附近的自旋向上的电子

数目大于自旋向下的电子数目，但是它们的室温自旋极化 P 仅为 40%-50%；而氧化物半导体 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的室温自旋极化接近 100%，这类具有 100% 自旋极化的金属氧化物被称为半金属^[88]。图 1.17 (b) 表示如果中间常态绝缘层两侧的半金属费米能级附近电子自旋态相同，自旋电子可以从一侧隧穿过中间层，输运到另一侧，隧道结呈现低电阻态；如果两边的电子自旋态相反，则电子自旋输运被禁止，隧道结呈现高电阻态^[89]。

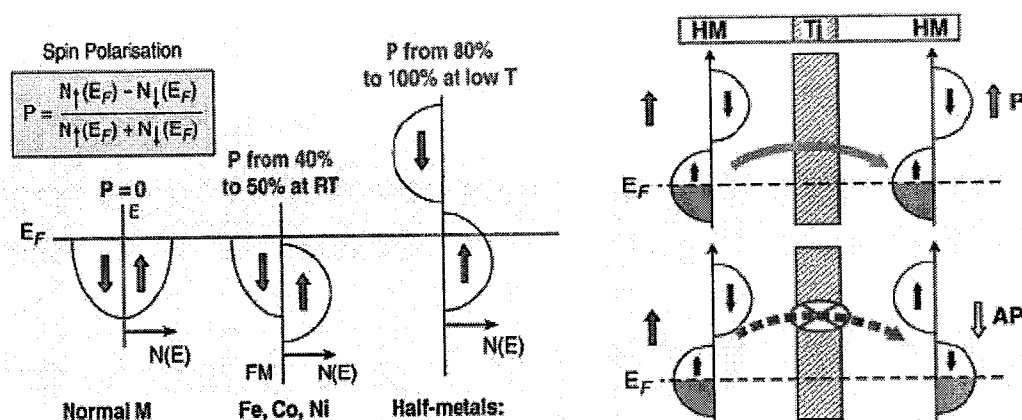


图 1.17 (a) 不同自旋态材料的电子态密度

(b) 隧道结电阻态

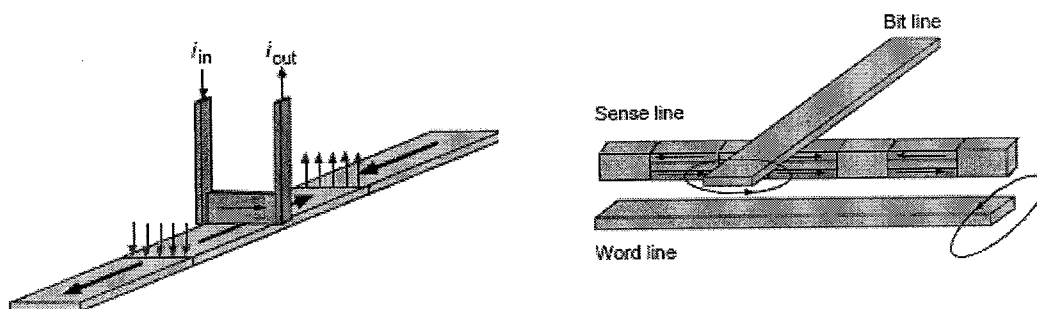


图 1.18 (a) 磁头工作原理示意图

(b) RAM 工作原理示意图

磁性半金属隧道结或者异质结的典型应用是磁性介质存储信息读取磁头以及随机存储器 (RAM)。Gary A. Prinz 指出^[90]，如果磁畴头部相接，在磁畴界面区域没有补偿的正磁柱产生离开存储介质的磁场；如果磁畴的尾部相接，在磁畴界面区域没有补偿的负磁柱产生回归介质的磁场。磁头可以感受这些磁场：磁头混合磁层的磁动量方向垂至于介质面，当磁头经过介质正磁畴的时候，介质磁场推动磁头容易翻转的磁动量向上，磁头的电阻降低；当磁头经过负性磁畴的时候，磁头中易翻转的磁动量被

向下翻转，磁头的电阻提高，这样磁头就可以读取磁性介质存储的信息，图1.18 (a)给出了磁头的工作方式示意图。图1.18 (b)是随机存储器的工作原理示意图。脉冲的电流通过word line和bit line都产生磁场，但是它们各自的磁场都无法改变数据存储单元信息，只有空间呈x-y格点状的两个word line和bit line磁场联合起来，产生的综合磁场才能足够去改变软磁层的磁化方向，当然更高的磁场也可以改变硬磁材料的磁化方向，这样可以实现信息的存储和擦除。

表 1.1 锰氧化物异质结的磁电阻

双层结构	MR (%)	T (K)	H (T)	参考文献
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	5	55	3	Ref.91
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(1\% \text{ Nb})$	-23.2	290	0.01	Ref.92
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{SrTiO}_3(0.1 \text{ wt } \% \text{ Nb})$	40	220	1	Ref.93
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{SrTiO}_3(0.5\% \text{ Nb})$	1100	120	1.7	Ref.94
$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(0.01 \text{ wt } \% \text{ Nb})$	-30	200	5	Ref.95
隧道结	MR (%)	T (K)	H (T)	参考文献
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{MnO}_3$	80	4	1	Ref.96
$\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$	1800	4	<0.01	Ref.97
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	450	4.2	0.05	Ref.98
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	20	80	2	Ref.99
$\text{Co}/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	-50	5	0.1	Ref.100
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	150	5	1	Ref.101
$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	83	4.2	0.01	Ref.102
多层膜及超晶格	MR (%)	T (K)	H (T)	参考文献
$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$	71	285	5	Ref.103
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$	20	100	5	Ref.104
$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{Pr}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	55	219	0.05	Ref.105
$[(\text{LaMnO}_3)_m/(\text{SrMnO}_3)_m]_n$	100	5	7	Ref.106
$\text{Pr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3/\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$	35	100	5	Ref.107
$(\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.85}\text{MnO}_{3-\delta})_n$	75	285	6	Ref.108

由于金属性质单一，无法满足人们对下一代多功能器件的要求，所以氧化物异质

结的磁电阻效应一直是物理和材料学界研究氧化物自旋电子学的一个热点。对于钙钛矿结构的磁电阻效应, IBM 研究组率先报道了 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 以及 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 隧道结在 4.2 K 低温下观测到超过 80% 的磁电阻效应^[109,110]。随后人们开展了一系列的研究工作, 表 1.1 列出一些典型的氧化物异质结、隧道结和多层膜(超晶格)的磁电阻结果。基于以上表格参考文献内容的归纳, 我们得出几点启示:

1. 锰氧化物异质结的强磁电阻效应主要出现在低温区, 隧道结的磁电阻随温度升高迅速下降, 在接近室温的时候磁电阻效应很弱或者消失了。比如 Ref. 101 中 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 隧道结在 5 K 温度下甚至可以观察到 150 % 的磁电阻效应, 但是在温度高于 270 K 时, 磁电阻效应便几乎消失了。因此制备高居里温度的氧化物半金属材料是一个重要的研究课题。
2. 接近室温的庞磁电阻需要几个特斯拉的磁场加以诱导, 这将极大限制磁电阻效应的实际应用。因此, 室温和低磁场下的氧化物异质结庞磁电阻效应还需要进一步研究。
3. 由于氧化物薄膜的电阻普遍比金属大, 对于低掺杂的氧化物材料尤其如此, 有些异质结电阻达到了几万欧姆, 这有可能引起器件的系统噪声, 不利于异质结的实际应用, 因此, 人们更关注具有较合适电阻值的 $\text{La}_{2/3}\text{Rm}_{1/3}\text{MnO}_3$ 基异质结体系。
4. 大部分的氧化物薄膜都在较高温度 ($>700\text{ }^\circ\text{C}$) 下制备的, 难以与现代微电子工艺兼容, 因此应探索可在较低温度制备的过渡金属氧化物, 或者改进薄膜制备工艺。常用的 SrTiO_3 等单晶衬底价格昂贵, 不利于氧化物器件市场化。其次, 成熟的半导体工艺也要求人们进一步掌握 Si 基氧化物外延薄膜的生长技术。

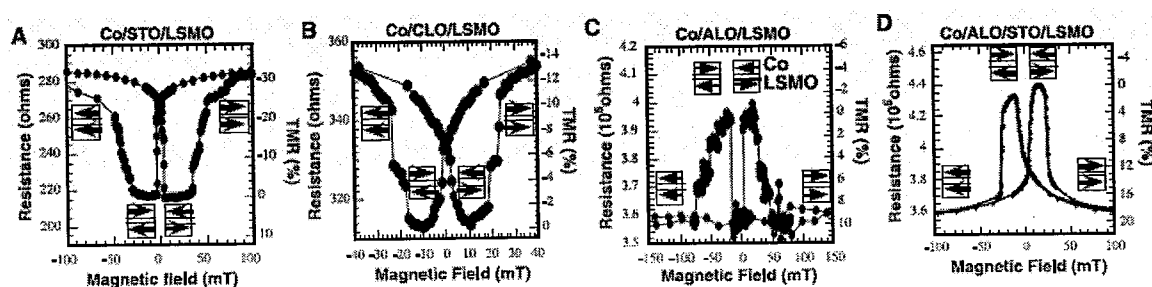


图 1.19 界面效应对隧道结自旋极化的影响

需要特别提及的是隧道结中间绝缘层种类、厚度和测量电压对磁电阻以及自旋极化类型有显著的影响^[111]。图 1.19 显示 SrTiO_3 (STO)、 $\text{Ce}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{O}_{1.845}$ (CLO)、 Al_2O_3 (ALO)以及 ALO/STO 四种不同的绝缘层对隧道结磁电阻大小以及自旋耦合符号的影响。因此,研究氧化物异质结的磁电阻效应,需要掌握高居里温度的氧化物材料生长工艺,制备突变型薄膜的界面,并优化不同的氧化物膜间的组合方式,以提高室温低磁场下的磁电阻效应。

§1.4 本论文工作的意义和主要研究内容

本论文基于锰氧化物电学、磁学和光学性质,采用激光分子束外延技术在 SrTiO_3 、Si 和 Nb- SrTiO_3 衬底上制备锰基钙钛矿氧化物异质结,研究这些异质结的光、磁、电等物理特性。通过不同材料的复合,进一步了解钙钛矿氧化物异质结的物理性质,探索具有应用价值的新型功能器件,本论文主要研究内容包括:

1. 利用激光分子束外延设备原子尺度控制 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜的外延生长,采用原子力显微镜观测薄膜的表面形貌随 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜厚度的变化规律,探究应力对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜生长特性的影响。
2. 研究了锰氧化物层厚度的变化对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ p - n 结的光电效应的影响,研究界面处空间电荷区强度、界面处光生载流子数目以及界面应力对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{Nb:SrTiO}_3$ 异质结光电特性的影响,初步探索了氧化物异质结的光电特性机制。
3. 采用激光分子束外延设备制备单相 BiFeO_3 薄膜,研究了 BiFeO_3 薄膜的生长特性和磁特性,并研究了 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 异质结的输运特性和磁电阻特性。
4. 采用激光分子束外延设备制备了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3/\text{SrTiO}_{3-\delta}$ 异质结,研究了氧空位对其输运特性的影响。

本章参考文献

- ¹C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Guo and Z. J. Huang, Superconductivity at 52.5 K in the lanthanum-barium-copper-oxide system, *Science* **235**, (1987): 567-569.
- ²赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声, 黄玉珍, 陈庚华, 唐汝明, 刘贵荣, 崔长庚, 陈列, 王连忠, 郭树权, 李山林, 毕建清, Ba-Y-Cu氧化物液氮温区的超导电性, *科学通报*, **32**, (1987): 412-414.
- ³S. B. Rastoropov, V. Z. Borodin, V. E. Yurkevich, E. I. Eknadiosiants, A.E.Panich, A. N. Pinskaya and A.V. Prikhod'kov, Effect of poling regimes on domain structure and properties of PbTiO₃-based piezoceramics, *Ferroelectrics* **160** (1994):107~114.
- ⁴D. E. Cox, B. Noheda, G. Shirane, Y. Uesu, K. Fujishiro and Y. Yamada, Universal phase diagram for high-piezoelectric perovskite systems, *Appl. Phys. Lett.* **79**, (2001): 400-402.
- ⁵S. Yamamichi, T. Sakuma, K. Takemura and Y. Miyasaka, SrTiO₃ thin film preparation by ion beam sputtering and its dielectric properties, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, (1991): 2193-2196.
- ⁶殷之文, 电介质物理学, 科学出版社, 北京, (2003).
- ⁷M. Dawber, C. Lichtensteiger, M. Cantoni, M. Veithen, P. Ghosez, K. Johnston, K. M. Rabe and J. M. Triscone, Unusual behavior of the ferroelectric polarization in PbTiO₃/SrTiO₃ superlattices, *Phys.Rev. Lett.* **95**, (2005): 177601.
- ⁸H. N. Lee, H. M. Christen, M. F. Chisholm, C. M. Rouleau and D. H. Lowndes, Strong polarization enhancement in asymmetric three-component ferroelectric superlattices, *Nature* **433**, (2005): 395-399.
- ⁹W. E. Pickett and D. J. Singh, Electronic structure and half-metallic transport in the La_{1-x}Ca_xMnO₃ system, *Phys. Rev B* **53**, (1996): 1146-1160.
- ¹⁰J. Y. T. Wei, N. C. Yeh, R. P. Vasquez and A. Gupta, Tunneling evidence of half-metallicity in epitaxial films of ferromagnetic perovskite manganites and ferrimagnetic magnetite, *J. Appl. Phys.* **83**, (1998): 7366-7368.
- ¹¹D. Y. Guan, Z. H. Chen, Y. L. Zhou, K. J. Jin and G. Z. Yang, Peaks separation of the nonlinear refraction and nonlinear absorption induced by external electric field, *Appl. Phys. Lett.* **88**, (2006): 111911.
- ¹²W. T. Wang, Z. H. Chen, G. Yang, D. Y. Guan, G. Z. Yang and H. B. Lu, Resonant absorption quenching and enhancement of optical nonlinearity in Au:BaTiO₃ composite

- films by adding Fe nanoclusters, Appl. Phys. Lett. **42**, (2003): 1983-1985.
- ¹³钟维烈, 铁电体物理学, 科学出版社, 北京, 22 (1996).
- ¹⁴A. R. West, Solid State Chemistry, John Wiley and Sons, Essex (1989).
- ¹⁵李标荣, 电子陶瓷工艺原理[M], 华中理工大学出版社, 武汉, 24 (1994).
- ¹⁶Y. Tokura and N. Nagaosa, Orbital physics in transition-metal oxides, Science **228**, (2000): 462-468.
- ¹⁷姜寿亭, 铁磁性理论, 北京: 科学出版社 (1993): 343.
- ¹⁸K. Terakura, Magnetism, orbital ordering and lattice distortion in perovskite transition-metal oxides, Prog. Mater. Sci. **52**, (2007): 388-400.
- ¹⁹J. M. D. Coey and M. Viret, Mixed-valence manganites, Adv. Phys. **48**, (1999):167-293.
- ²⁰E. O. Wollan, and W. C. Koehler, Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$, Phys. Rev. **100**, (1955): 545-563.
- ²¹J. B. Goodenough, Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[\text{La}, \text{M(II)}]\text{MnO}_3$, Phys. Rev. **100**, (1955): 564-573.
- ²²J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard and A. Ronolevschi, Phys. Rev. B **57**, (1958): R31895.
- ²³E. Dagotto, T. Hotta and A. Moreo, Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation, Physics Reports **344**, (2001): 1-153.
- ²⁴Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima and Y. Tokura, Anomalous variation of optical spectra with spin polarization in double-exchange ferromagnet: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, Phys. Rev. Lett. **75**, (1995): 109-112.
- ²⁵J. Coey, M. Viret and S. von Molnár, Mixed-valence manganites, Adv. Phys. **48**, (1999): 167-293.
- ²⁶S. Satpathy, Z. S. Popović and F. R. Vukajlović, Electronic Structure of the Perovskite Oxides: $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, Phys. Rev. Lett. **76**, (1996): 960-963.
- ²⁷S. Mori, C. H. Chen and S. -W. Cheong, Pairing of charge-ordered stripes in $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$, Nature **392**, (1998): 473-476.
- ²⁸S. G. Kaplan, M. Quijada, H. D. Drew, D. B. Tanner, G. C. Xiaong, R. Ramesh, C. Kwon and T. Venkatesan, Optical evidence for the dynamic Jahn-Teller effect in $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, Phys. Rev. Lett. **77**, (1996): 2081-2084.

- ²⁹R. P. Sharma, G. C. Xiong, C. Kwon, R. Ramesh, R. L. Greene and T. Venkatesan, Direct evidence for the effect of lattice distortions in the transport properties of perovskite-type manganite films, *Phys. Rev. B* **54**, (1996): 10014-10018.
- ³⁰G. M. Zhao, K. Conder, H. Keller and K. A. Müller, Giant oxygen isotope shift in the magnetoresistive perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+y}$, *Nature* **381**, (1996): 676-678.
- ³¹Y. Tamada, O. Hino, S. Nohdo, R. Kanao, T. Inami and S. Katano, Polaron ordering in low-doping $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996): 904-907.
- ³²C. W. Searle and S. T. Wang, Studies of the ionic ferromagnet $(\text{LaPb})\text{MnO}_3$. V. electric transport and ferromagnetic properties, *Can. J. Phys.* **48**, (1970): 2023-2031.
- ³³R. V. Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films, *Phys. Rev. Lett.* **71**, (1993): 2331-2333.
- ³⁴S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnact, R. Ramesh and L. H. Chen, Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films, *Science* **264**, (1994): 413-415.
- ³⁵G. C. Xiong, Q. Li, H. L. Ju, S. N. Mao, L. Senapati, X. X. Xi, R. L. Greene and T. Venkatesan, Giant magnetoresistance in epitaxial $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ thin films, *Appl. Phys. Lett.* **66**, (1995): 1427-1429.
- ³⁶A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura, Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- ³⁷Y. Tokura and Y. Tomioka, Colossal magnetoresistive manganites, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, (1999): 1-23.
- ³⁸S. B. Oseroff, M. Torikachvili, J. Singley, S. Ali, S. W. Cheong and S. Schultz, Evidence for collective spin dynamics above the ordering temperature in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$, *Phys. Rev. B* **53**, (1996): 6521-6525.
- ³⁹J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, C. D. Potter, G. D. Hinks, J. D. Hinks, J. D. Jorgensen and S. D. Bader, Structural phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$: relationship to magnetic and transport properties, *Phys. Rev. B* **54**, (1996): 6172—6183.
- ⁴⁰C. Zener, Interaction between the d -Shells in the transition metals. II. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Phys. Rev.* **82**, (1951): 403-405.

- ⁴¹P. W. Anderson and H. Hasegawa, Considerations on double exchange, *Phys. Rev.* **100**, (1955): 675-681.
- ⁴²K. Schulte, M. A. James, L. H. Tjeng, P. G. Steeneken, G. A. Sawatzky, R. Suryanarayanan, G. Dhalenne and A. Revcolevschi, Work function changes in the double layered manganite $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, *Phys. Rev. B* **64**, (2001): 134428-134433.
- ⁴³A. J. Millis, P. B. Littlewood and B. I. Shraiman, Double exchange alone does not explain the resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **74**, (1995): 5144-5147.
- ⁴⁴S. Yunoki, J. Hu, A. Malvezzi, A. Moreo, N. Furukawa and E. Dagotto, Phase separation in electronic models for manganites, *Phys. Rev. Lett.* **80**, (1998): 845-848.
- ⁴⁵S. Yunoki, A. Moreo and E. Dagotto, Phase separation induced by orbital degrees of freedom in models for manganites with Jahn-Teller phonons, *Phys. Rev. Lett.* **81**, (1998): 5612-5615.
- ⁴⁶A. J. Millis, Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites, *Nature* **392**, (1998): 147-151.
- ⁴⁷G. Papavassiliou, M. Fardis, M. Belesi, M. Pissas, I. Panagiotopoulos, G. Kallias, D. Niarchos, C. Dimitropoulos and J. Dolinsek, *Phys. Rev. B* **59**, (1999): 6390-6394; G. Papavassiliou, M. Fardis, M. Belesi, T. Maris, G. Kallias, M. Pissas, C. Dimitropoulos, J. Dolinsek, 1999b. Preprint.
- ⁴⁸A. P. Ramirez, P. Schiffer, S-W. Cheong, C. H. Chen, W. Bao, T. T. M. Palstra, P. L. Gammel, D. J. Bishop and B. Zegarski, Thermodynamic and electron diffraction signatures of charge and spin ordering in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B* **76**, (1996): 3188-3192.
- ⁴⁹E. L. Nagaev, *JETP Lett.* **6**, (1976):18; E. L. Nagaev, *JETP Lett.* **16**, (1972): 394.
- ⁵⁰E. L. Nagaev, Phase-separation mechanism for giant magnetoresistance of lanthanum manganites, *Phys. Lett. A* **218**, (1996): 367-372.
- ⁵¹J. M. D. Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garsia, A. del Moral and Z. Arnold, Evidence for magnetic polarons in the magnetoresistive perovskites, *Nature* **386**, (1997): 256-259.
- ⁵²J. B. Goodenough and J. S. Zhou, New forms of phase segregation, *Nature* **386**, (1997): 229-230.
- ⁵³M. Fäth, S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts and J. A. Mydosh, Spatially

- inhomogeneous metal-insulator transition in doped manganites, *Science* **285**, (1999): 1540-1542.
- ⁵⁴M. Uehara, S. Nori, C. H. Chen and S. W. Cheong, Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites, *Nature* **399**, (1999): 560- 563.
- ⁵⁵L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield, Cation disorder and size effects in magnetoresistive manganese oxide perovskites, *Phys. Rev. B* **54**, (1996): R15622-R15625.
- ⁵⁶L. Zhang, C. Israel, A. Biswas, R. L. Greene and A. de Lozanne, Direct observation of percolation in a manganite thin film, *Science* **298**, (2002): 805-807.
- ⁵⁷R. H. Heffner, J. E. Sonier, D. E. MacLaughlin, G. J. Nieuwenhuys, G. Ehlers, F. Mezei, S.-W. Cheong, J. S. Gardner and H. Röder, Observation of two time scales in the ferromagnetic manganite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $x \approx 0.3$, *Phys. Rev. Lett.* **85**, (2000): 3285-3288.
- ⁵⁸G. Papavassiliou, M. Fardis, M. Belesi, T. G. Maris, G. Kallias, M. Pissas and D. Niarchos, Mn NMR investigation of electronic phase separation in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ for $0.2 \leq x \leq 0.5$, *Phys. Rev. Lett.* **84**, (2000): 761-764.
- ⁵⁹C. Kapusta, P. C. Riedi, M. Sikora and M. R. Ibarra, NMR probe of phase segregation in electron doped mixed valence manganites, *Phys. Rev. Lett.* **84**, (2000): 4216-4219.
- ⁶⁰C. H. Booth, F. Bridges, G. H. Kwei, J. M. Lawrence, A. L. Cornelius and J. J. Neumeier, Direct relationship between magnetism and MnO_6 distortions in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **80**, (1998): 853-856.
- ⁶¹G. Kallias, M. Pissas, E. Devlin, A. Simopoulos and D. Niarchos, Mössbauer study of Fe-doped $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B* **59**, (1999): 1272-1276.
- ⁶²B. Raquet, A. Anane, S. Wirth, P. Xiong and S. V. Molnár, Noise probe of the dynamic phase separation in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **84**, (2000): 4485-4488.
- ⁶³J. J. Neumeier and J. L. Cohn, Possible signatures of magnetic phase segregation in electron-doped antiferromagnetic CaMnO_3 , *Phys. Rev. B* **61**, (2000): 14319-14322.
- ⁶⁴M. Roy, J. F. Mitchell, A. P. Ramirez and P. Schiffer, Doping-induced transition from double exchange to charge order in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ near $x = 0.50$, *Phys. Rev. B* **58**, (1998): 5185-5188.
- ⁶⁵E. L. Nagaev, Phase-separation in degenerate magnetic semiconductors and

- high-temperature superconductors, Phys. Stat. Sol. B **186**, (1994): 9-42
- ⁶⁶D. Arovas and F. Guinea, Some aspects of the phase diagram of double-exchange systems, Phys. Rev. B **58**, (1998): 9150-9155.
- ⁶⁷H. Yi and J. Yu, Double-exchange model with background superexchange interactions: Phase diagrams of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ manganites, Phys. Rev. B **58**, (1998): 11123-11126.
- ⁶⁸Y. Watanabe, Tunneling current through a possible all-perovskite oxide p - n junction, Phys. Rev. B **57**, (1998): R5563-R5566.
- ⁶⁹G. Z. Yang, H. B. Lu, F. Chen, T. Zhao and Z. H. Chen, Laser molecular beam epitaxy and characterization of perovskite oxide thin films, J. Crystal. Growth **227-228**, (2001): 929-935.
- ⁷⁰H. Tanaka, J. Zhang and T. Kawai, Giant electric field modulation of double exchange ferromagnetism at room temperature in the perovskite manganite/titanate p - n junction, Phys. Rev. Lett. **88**, (2002): 027204.
- ⁷¹J. Zhang, H. Tanaka and T. Kawai, Rectifying characteristic in all-perovskite oxide film p - n junction with room temperature ferromagnetism, Appl. Phys. Lett. **80**, (2002): 4378-4380.
- ⁷²G. L. Yuanb, J. M. Liu, K. B. Kishi, H. L. W. Chan, C. L. Choy and Z. G. Liu, Solid State Commun. **131**, (2004): 383-387.
- ⁷³J. R. Sun, B. G. Shen, H. F. Tian, J. Q. Li and Y. X. Weng, Interfacial potential and photoelectronic properties of manganite heterojunction $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$, Appl. Phys. Lett. **87**, (2005): 202502.
- ⁷⁴H. F. Tian, J. R. Sun, H. B. Lü, K. J. Jin, H. X. Yang, H. C. Yu and J. Q. Li, Electrostatic potential in manganite-based heterojunctions by electron holography, Appl. Phys. Lett. **87**, (2005): 164102.
- ⁷⁵C. Mitra, P. Raychaudhuri, G. Köbernik, K. Dörr, K. H. Müller, L. Schultz and R. Pinto, p - n diode with hole- and electron-doped lanthanum manganites, Appl. Phys. Lett. **79**, (2001): 2408-2411.
- ⁷⁶Q. L. Zhou, K. J. Jin, H. B. Lu, P. Han, Z. H. Chen, K. Zhao, Y. L. Zhou and G. Z. Yang, Transport property in SrTiO_3 p - n junction, Europhys. Lett. **71**, (2005): 283-289.
- ⁷⁷H. Katsu, H. Tanaka and T. Kawai, Photocarrier injection effect on double exchange ferromagnetism in $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructure, Appl. Phys. Lett. **76**, (2000):

3245-3247.

- ⁷⁸J. R. Sun, C. M. Xiong, B. G. Shen, P. Y. Wang and Y. X. Weng, Manganite-based heterojunction and its photovoltaic effects, *Appl. Phys. Lett.* **84**, (2004): 2611-2613.
- ⁷⁹Z. G. Sheng, B. C. Zhao, W. H. Song, Y. P. Sun, J. R. Sun and B. G. Shen, Change in photovoltage due to an external magnetic field in a manganite-based heterojunction, *Appl. Phys. Lett.* **87**, (2005): 242501.
- ⁸⁰H. B. Lu, K. J. Jin, Y. H. Huang, M. He, K. Zhao, B. L. Cheng, Z. H. Chen, Y. L. Zhou, S. Y. Dai and G. Z. Yang, Picosecond photoelectric characteristic in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ *p-n* junctions, *Appl. Phys. Lett.* **86**, (2005): 241915.
- ⁸¹K. Zhao, Y. H. Huang, Q. L. Zhou, K. J. Jin, H. B. Lu, M. He, B. L. Cheng, Y. L. Zhou, Z. H. Chen and G. Z. Yang, Ultraviolet photovoltage characteristics of $\text{SrTiO}_{3-\delta}/\text{Si}$ heterojunction, *Appl. Phys. Lett.* **86**, (2005): 221917.
- ⁸²K. Zhao, Y. H. Huang, H. B. Lu, M. He, K. J. Jin, Z. H. Chen, Y. L. Zhou, B. L. Cheng, S. Y. Dai and G. Z. Yang, Pico-second photoelectric characteristic in manganite oxide $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ films, *Chin. Phys.* **14**, (2005): 420-421.
- ⁸³T. Muramatsu, Y. Muraoka and Z. Hiroi, Photocarrier injection and the *I-V* characteristics of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ heterojunctions, *Solid State Commun.* **132** (2004): 351-354.
- ⁸⁴M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen, V. Dau and F. Petroff, Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988): 2472-2475.
- ⁸⁵G. Binasch, P. Griinberg, F. Saurenbach and W. Zinn, Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange, *Phys. Rev. B* **39**, (1989): 4828-4830.
- ⁸⁶Wall Street Journal, 10 November 1997, p. B8.
- ⁸⁷M. Julliere, Tunneling between ferromagnetic films, *Phys. Lett. A* **54**, (1975): 225-226.
- ⁸⁸J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh and T. Venkatesan, Direct evidence for a half-metallic ferromagnet, *Nature* **392**, (1998): 794-796.
- ⁸⁹A. M. Haghiri-Gosnet, T. Arnal, R. Soulimane, M. Koubaa and J. P. Renard, Spintronics: perspectives for the half-metallic oxides, *Phys. Stat. Sol. (a)* **201**, (2004): 1392-1397.
- ⁹⁰Gary A. Prinz, Magnetoelectronics, *Science* **282**, (1998): 1660.

- ⁹¹M. P. Singh, B. Carvello and L. Ranno, Giant magnetoresistance in an all-oxide spacerless junction, *Appl. Phys. Lett.* **89**, (2006): 022504.
- ⁹²H. B. Lu, S. Y. Dai, Z. H. Chen, G. Z. Yang, Y. L. Zhou, M. He, L. F. Liu, H. Z. Guo, Y. Y. Fei and W. F. Xiang, High sensitivity of positive magnetoresistance in low magnetic field in perovskite oxide p-n junction, *Appl. Phys. Lett.* **86**, (2005): 032502.
- ⁹³X. P. Zhang, B. T. Xie, Y. S. Xiao, B. Yang, P. L. Lang and Y. G. Zhao, Current-induced colossal electroresistance in *p-n* heterostructure of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ and Nb-doped SrTiO_3 , *Appl. Phys. Lett.* **87**, (2005): 072507.
- ⁹⁴J. R. Sun, C. M. Li and H. K. Wong, Strong magnetic-field effects in weak manganite-based heterojunction, *Appl. Phys. Lett.* **84**, (2004): 4804-4806.
- ⁹⁵H. Tanaka, J. Zhang and T. Kawai, Giant electric field modulation of double exchange ferromagnetism at room temperature in the perovskite manganite/titanate *p-n* junction, *Phys. Rev. Lett.* **88**, (2002): 027204.
- ⁹⁶M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy and A. Fert, Tunnel junctions with multiferroic barriers, *Nat. Mater.* **6**, (2007): 296-302.
- ⁹⁷M. Bowen, M. Bibes, A. Barthelemy, J. P. Contour, A. Anane, Y. Lemaitre and A. Fert, Nearly total spin polarization in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ from tunneling experiments, *Appl. Phys. Lett.* **82**, (2003): 233-235.
- ⁹⁸M. Viret, M. Drouet, J. Nassar, J. P. Contour, C. Fermon and A. Fert, Low-field colossal magnetoresistance in manganite tunnel spin valves, *Europhys. Lett.* **39**, (1997): 545-549.
- ⁹⁹K. Ghosh, S. B. Ogale, S. P. Pai, M. Robson, E. Li, I. Jin, Z. W. Dong, R. L. Greene, R. Ramesh, T. Venkatesan and M. Johnson, Positive giant magnetoresistance in a $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ heterostructure, *Appl. Phys. Lett.* **73**, (1998): 689-691.
- ¹⁰⁰J. M. D. Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor and A. Vaurès, Inverse tunnel magnetoresistance in $\text{Co}/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$: new ideas on spin-polarized tunneling, *Phys. Rev. Lett.* **82**, (1999): 4288-4291.
- ¹⁰¹T. Obata, T. Manako, Y. Shimakawa and Y. Kubo, Tunneling magnetoresistance at up to 270 K in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ junctions with 1.6-nm-thick barriers, *Appl. Phys. Lett.* **74**, (1999): 290-292.
- ¹⁰²X. W. Li, Y. Lu, G. Q. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Z. Sun, Y. Y. Wang and V. P. Dravid, Epitaxial $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ magnetic tunnel junctions, *J. Appl. Phys.* **81**,

- (1997): 5509-5511.
- ¹⁰³M. Jain, P. Shukla, Y. Li, M. F. Hundley, H. Y. Wang, S. R. Foltyn, A. K. Burrell, T. M. McCleskey and Q. X. Jia, Manipulating magnetoresistance near room temperature in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ films prepared by polymer assisted deposition, *Adv. Mater.* **18**, (2006): 2695–2698.
- ¹⁰⁴M. P. Singh, W. Prellier, C. Simon and B. Raveau, *App. Phys. Lett.* **87**, (2005): 022505.
- ¹⁰⁵H. Li, J. R. Sun and H. K. Wong, Enhanced low-field magnetoresistance in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{Pr}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Superlattices, *Appl. Phys. Lett.* **80**, (2002): 628-630.
- ¹⁰⁶T. Koida, M. Lippmaa, T. Fukumura, K. Itaka, Y. Matsumoto, M. Kawasaki and H. Koinuma, Effect of A-site cation ordering on the magnetoelectric properties in $[(\text{LaMnO}_3)_m/(\text{SrMnO}_3)_n]_n$ artificial superlattices, *Phys. Rev. B* **66**, (2002): 144418.
- ¹⁰⁷P. Murugavel, P. Padhan and W. Prellier, Enhanced magnetoresistance in ferromagnetic $\text{Pr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ /ferroelectric $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ superlattice films, *Appl. Phys. Lett.* **85**, (2004): 4992-4994.
- ¹⁰⁸M. Sahana, M. S. Hegde, V. Prasad and S. V. Subramanyam, Electrical resistivity and enhanced magnetoresistance in $(\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.85}\text{MnO}_{3-\delta})_n$ superlattices, *J. Appl. Phys.* **85**, (1999): 1058-1062.
- ¹⁰⁹Y. Lu, X. W. Li, G. Q. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Z. Sun, Y. Y. Wang and V. P. Dravid, Large magnetotunneling effect at low magnetic fields in micrometer-scale epitaxial $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ tunnel junctions, *Phys. Rev. B* **54**, (1996): R8357-R8360.
- ¹¹⁰J. Z. Sun, W. J. Gallagher, P. R. Duncombe, L. Krusin-Elbaum, R. A. Altman, A. Gupta, Yu Lu, G. Q. Gong and G. Xiao, Observation of large low-field magnetoresistance in trilayer perpendicular transport devices made using doped manganate perovskites, *Appl. Phys. Lett.* **69**, (1996): 3266-3268.
- ¹¹¹J. M. D. Teresa, A. Barthélemy, A. Fert, J. P. Contour, F. Montaigne and P. Seneor, Role of metal-oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions, *Science*, **286** (1999) :507-509.

第二章 激光分子束外延技术与氧化物异质结制备

§2.1 薄膜制备方法简介

随着现代技术对微电子、光电子、现代通信技术以及超大规模集成电路提出微型化的要求,薄膜的研究和开发与生产的联系变得更为紧密,它可以更快转化为生产力,更新高科技产业技术。比如,集成电路集成度的不断增强,金属一氧化物一半导体(MOS)器件中氧化物栅极的厚度达到了 1.5 nm 左右^[1],甚至更薄。纳米尺度的薄膜应具有如下特点:界面突变、原子尺度平整、致密、晶体学取向正确、满足所需化学计量比。这要求人们深刻理解薄膜生长的动力学过程,以合适的设备和科学的工艺精确控制薄膜的生长过程。薄膜科学又涉及到物理和材料科学的基本问题,是开发新结构和新器件的重要基础和途径,引起了物理和材料科学研究领域的极大兴趣。以上两个方面原因使得薄膜科学一直都是非常活跃的研究领域之一。不同的材料具有不同的物理和化学性质,其成膜的方法也有所差异,迄今为止,形成了多种成膜技术,诸如等离子体沉积、化学气相沉积、脉冲激光沉积以及真空蒸发等^[2]。

化学气相沉积: 包括常规的化学气相沉积和金属有机化学气相沉积(MOCVD)。现借助 MOCVD 简单介绍化学气相沉积技术, MOCVD 是通过金属有机化合物气相分子输运金属原子到衬底上,经过化学热分解反应生长薄膜的技术。其优点在于:能够通过准确控制薄膜组分和掺杂水平制备组分复杂且符合化学计量比的薄膜,可在复杂形状的基片上沉积薄膜,已经应用在半导体集成电子技术上。但化学反应需要的温度高,反应气体会和设备发生化学反应,而且许多有机金属化合物蒸气有毒、易燃,对于防护有较高的要求^[3]。

等离子体沉积: 包括直流(射频)磁控溅射、等离子体化学气相沉积和阴极电弧沉积等方法。其中磁控溅射是现在使用最为普遍的一种制备薄膜材料的真空等离子体技术。其原理是在被溅射的靶极(阴极)与阳极之间加一个正交的磁场和电场,在高真空室中充入所需要的惰性气体(通常为 Ar 气),永久磁铁在靶材料表面形成 250~350 高斯的磁场,同高压电场组成正交电磁场。在电场的作用下,Ar 气电离成正离子和

电子,靶上加有一定的负高压,从靶极发出的电子受磁场的作用与工作气体的电离几率增大,在阴极附近形成高密度的等离子体,Ar⁺离子在洛伦兹力的作用下加速飞向靶面,以很高的速度轰击靶面,使靶上被溅射出来的原子遵循动量转换原理以较高的动能脱离靶面飞向基片淀积成膜。作为一项已经发展的较为成熟的技术,磁控溅射已经被应用于许多领域^[4,5]。

真空蒸发:把待镀膜的基片置于真空室内,通过加热使待生长的材料气化或升华而沉积到基片表面,从而形成一层薄膜。按照加热的方式可以分为电阻式加热,电子束加热,电弧加热,激光加热等。电阻加热是利用高熔点金属做成一定的结构存放原料,利用大电流通过时产生的焦耳热来直接加热原料使其蒸发。电子束加热利用电子束集中轰击原料的一部分进行加热。真空蒸镀的优点是:结构简单、使用方便、造价低廉。缺点是难以精确控制薄膜生长。主要应用在蒸镀金属薄膜电极,例如铝、金、银等。半导体薄膜要求具有高纯度、晶体完整性和控制杂质含量等特点,一般的真空蒸发技术达不到这样的要求,抑制了它在半导体工业方面的应用。真空蒸发制备薄膜的最先进方法是分子束外延技术(molecular beam epitaxy, MBE)^[6]。

分子束外延技术^[7]:该技术在超高真空、源控制技术和基片表面净化技术等方面得到极大的改进,基本克服了真空蒸镀的缺点,在半导体工业中得到了广泛的应用。其设备如图 2.1 所示。分子束通常是在克努森(Knudsen)箱(也称为束源炉)中加热,束源炉中保持准平衡态以产生成分均匀的分子束,控制生长薄膜的成分,所以出射的分子束成分均匀、强度稳定。薄膜的生长由挡板(快门)来控制,分子束以直线路径射到衬底表面成膜。有的分子束外延设备还配备了许多辅助设备,包括四极质谱仪(QMS)、俄歇电子能谱仪(AES)、二次离子质谱(SIMS)、X 射线光电子能谱(XPS)、各种电子显微镜以及低能电子衍射仪(LEED)、反射式高能电子衍射仪(RHEED)、薄膜厚度测试仪等。这些辅助设备用于衬底表面处理和分析,同时可以原位实时监测薄膜生长的情况,并实时反馈控制生长条件以达到外延生长的要求。这个特点使分子束外延可以在原位条件下得到最佳的外延生长条件,直接控制薄膜的生长质量。利用 MBE 方法,人们成功制备了 III-V 以及 II-VI 族半导体化合物、单晶薄膜、超薄膜及各种超晶格,开辟了半导体物理学和材料科学的一个崭新领域。

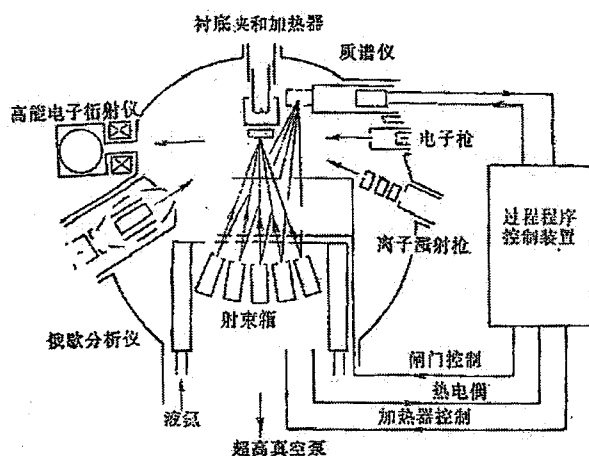


图 2.1 MBE 设备示意图

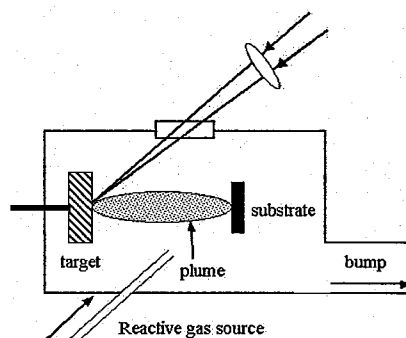


图 2.2 PLD 设备示意图

MBE 的突出优点可归纳如下：

1. 在超高真空环境下生长薄膜，束流纯度高可以制备高纯单晶薄膜。
2. 薄膜生长温度低，能有效避免界面处元素互扩散，得到清晰突变的界面结构。
3. 在理想的层状外延生长模式下可以得到原子级光滑的界面和表面。
4. 能够精确控制束流，生长速率较低可精确控制膜厚，制备超薄膜。
5. 能够有效控制薄膜组分，并能方便进行必要的掺杂。
6. 可局部外延，在指定的区域产生内在应力，进行能带结构设计。

MBE 缺点在于：每一种元素必须使用单独束源炉，设备较复杂；制备的材料受坩锅的限制，难以制备高熔点、成分复杂的材料（如过渡金属氧化物）、含有气体元素的复杂化合物。而脉冲激光沉积（Pulsed Laser Deposition, PLD）技术则可以制备高熔点和组分复杂的材料。

脉冲激光沉积：PLD 设备的原理图如图 2.2 所示。PLD 设备主要由真空腔、靶、基片台和真空系统组成。将一束脉冲激光通过光学窗口进入高真空外延生长室，以一定能量密度入射到被溅射靶材表面，从而使靶材局部瞬时被加热蒸发，产生含有处于基态和激发态的原子、分子、团簇和高能电子的等离子体羽辉，羽辉在真空腔内膨胀运动，到达放置在靶对面并被加热到一定温度的基片表面而沉积成膜^[8]。激光束从真空腔的光学窗口射入，生长过程中需要的反应气体可以从管道注入。

目前普遍用于激光制膜的激光器是波长在紫外波段的准分子激光器，激光能量

约为 100-500 mJ，激光与靶表面作用的时间是很短，其脉冲宽度约为 10-40 ns。靶材表面与激光作用处的瞬态温度高达 10^3 - 10^4 °C，靶表面被加热深度仅为几百微米，因而靶材即使含有多种熔点不同的元素，也会被瞬态同时蒸发，制备的薄膜成分与靶材容易一致，而且沉积速率快。除此以外，无论激光以何种角度入射到靶面上，形成的等离子体羽辉总是垂直于靶面方向。PLD 方法是 1965 年出现的^[9]，1987 年，应用 PLD 方法成功制备高温超导氧化物薄膜才真正让 PLD 研究和应用走向历史舞台^[10]。PLD 技术在研究和制备具有多元素和复杂层状结构的各种氧化物薄膜等方面，具有其独特的优势。但是利用 PLD 制膜难以精确控制膜厚，适于制备较厚的薄膜。另外 PLD 方法制备的薄膜表面存在颗粒问题，难以原子尺度控制薄膜的外延生长。近年来，随着过渡金属氧化物薄膜科学发展的需要，激光分子束外延(Laser-MBE)技术应运而生，它充分结合了普通脉冲激光沉积和传统分子束外延技术的优点，在高真空和超高真空条件下，实现原位实时监控薄膜原子尺度外延生长。

§2.2 激光分子束外延技术

Laser-MBE 概念是 Cheung 等人在 1983 年首先提出的^[11,12]，他们只是将传统 MBE 系统中的一个束源炉改用激光靶代替。Kanai 等人于 1991 年研制出无传统束源炉的全新的 Laser-MBE 技术，这是薄膜研究领域的一个重大进展^[13,14]。本研究组与沈阳科技仪器研制中心合作，成功自行设计研制出我国第一台 Laser-MBE 设备，设备的整体性能和指标达到国际先进水平，使我国成为世界上继日、美之后拥有这种高精密制膜设备与技术的国家之一。图 2.3 和 2.4 分别是我国 I 和 II 型激光分子束外延设备图。

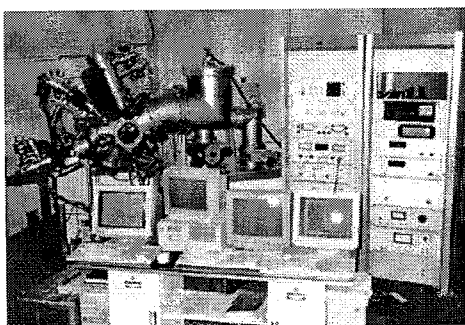


图 2.3 I 型激光分子束外延设备

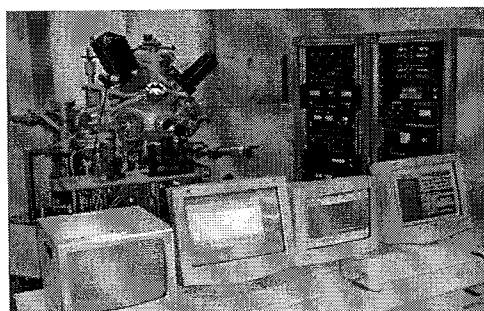


图 2.4 II 型激光分子束外延设备

§2.2.1 激光分子束外延设备^[15,16]

激光分子束外延设备主要分为四个部分，即真空系统、生长设备、监测设备和准分子激光器，系统的总体示意图如图 2.5 所示^[17]。

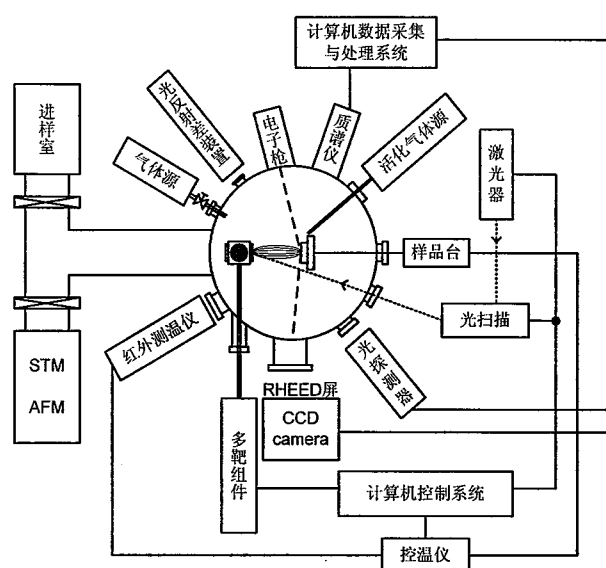


图 2.5 激光分子束外延总体结构示意图

激光分子束外延技术要求所溅射出来的材料在无碰撞或几乎无碰撞的条件下，到达外延基片表面，因此激光分子束外延设备必须工作在高真空或者超高真空条件下。为了能够在超高真空下运转 Laser-MBE 和实现原子尺度控制薄膜外延生长的实时监控，并对薄膜的表面形貌和成膜动力学过程进行实时观测与分析，设备由进样和外延两个真空室组成，并在外延室上装配反射式高能电子衍射仪(RHEED)和四极质谱仪。II型激光分子束外延设备增配了扫描隧道显微镜和原子力显微镜(STM/AFM)。光扫描、靶扫描、换靶、靶与基片间距、基片温度和激光脉冲等均由计算机控制。RHEED强度振荡、光反射差原位实时探测和四极质谱仪分别由计算机采集数据，进行数据和图象处理，输出结果。计算机系统方框图如图 2.6 所示。

真空系统

设备的真空系统方框图如图 2.7 所示。进样室主要功能是传送基片和样品，防止

外延室被污染, 保证其常处高真空状态, 进样室配有分子泵 II 和机械泵 II, 极限真空度为 5×10^{-5} Pa。外延室即制备薄膜的腔体, 配置了机械泵 I、分子泵 I、离子泵和升华泵, 极限真空度可达高达 2×10^{-8} Pa; 其中机械泵 I 和分子泵 I 可以保证系统的常态真空度达到 3×10^{-4} Pa, 而离子泵 II 可以保证 RHEED 系统所需要的真空度 5×10^{-4} Pa。放置 STM/AFM 腔体极限真空度为 1.2×10^{-8} Pa。该系统可以用包括氧气在内的多种不同气体或混合气体制膜, 工作气压范围从 10 Pa 到 10^{-7} Pa。

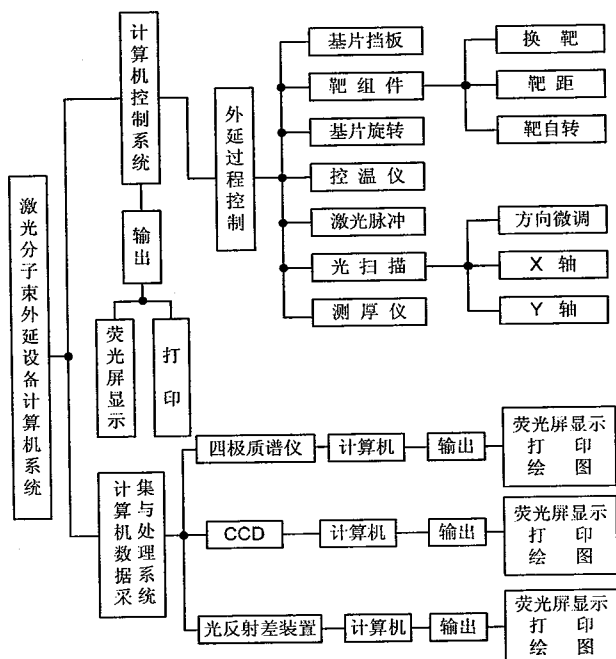


图 2.6 Laser-MBE 设备计算机系统方框图

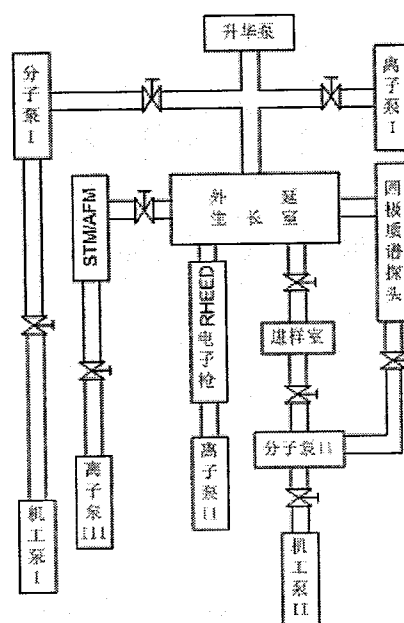


图 2.7 Laser-MBE 设备真空系统

反射式高能电子衍射仪(RHEED)

RHEED 是原子尺度控制外延生长的原位实时监控工具, 也是 Laser-MBE 系统区别于普通 PLD 系统的核心部件, 其基本原理如图 2.8 所示^[18]。

当高能电子枪发射的直径为 0.5~1 mm 的高能电子束(10~50 keV) 从 1~3°掠射到外延基片的表面后, 通过基片表面晶格的衍射, 在电子枪对面的荧光屏上产生衍射条纹。一幅 RHEED 衍射图能够给出倒易空间的某个二维截面, 从衍射点之间的距离可确定相应的晶面间距, 通过旋转样品, 便可以在荧光屏上得到不同方位角的二维倒易截面, 从而可获得表面结构的全部对称信息。

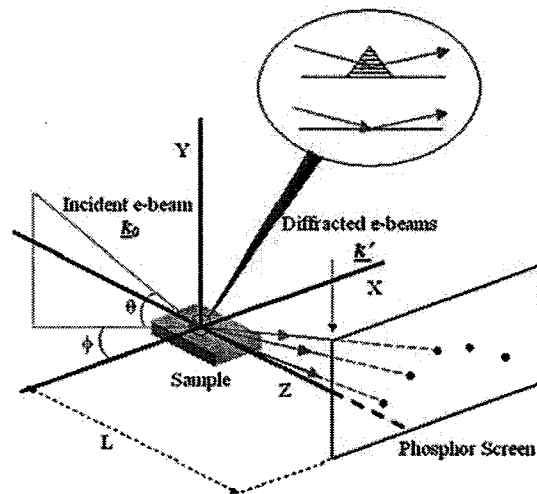


图 2.8 RHEED 基本工作原理示意图

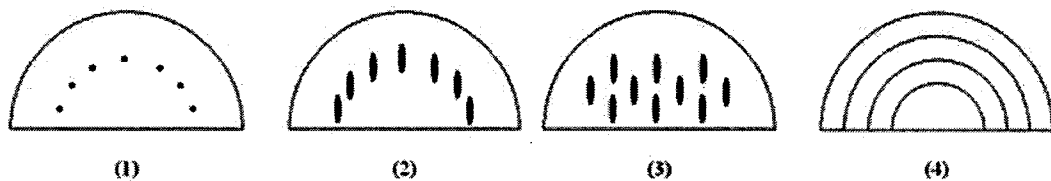


图 2.9 不同薄膜生长模式对应的 RHEED 衍射示意图：(1) 理想的光滑表面，(2) 台阶生长，(3) 三维凸起物的透射衍射图，(4) 多晶表面的衍射示意图

根据 RHEED 的几何理论^[19]，理想的衍射图案是斑点（如图 2.9(1)），但实验中常常观察到的是条纹（如图 2.9(2)），这是由于入射电子束有一定的发散角；能量分散使反射球展宽；以及声子散射和表面无序态使倒易晶格杆展宽等原因产生的^[20]。实际上，无论在样品的化学腐蚀或者薄膜的沉积过程中，几乎所有的表面都具有三维生长的趋势，形成不同的凸起。因此 RHEED 可能透过这些凸起发生透射衍射。一般而言，反射衍射（相对平滑的表面）与透射衍射（粗糙的表面）可以根据衍射斑的形状区分开来，反射衍射中的衍射斑或条纹分布在劳尔环上，如图 2.9(1)、(2)；而透射衍射斑是沿着直线上分布的，如图 2.9(3)所示。如果样品表面有多个晶域，RHEED 图案是各个晶区的衍射之和，表现为一些同心圆，如图 2.9(4)所示，又把这种环状图案称做“Debye-Sherrer”图案。因此，RHEED 的衍射图案直接反映了薄膜的结晶性和表面形貌。

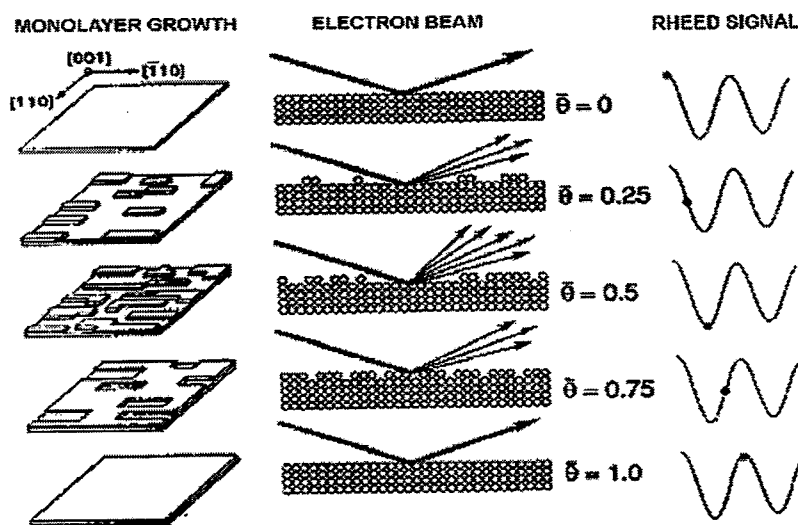


图 2.10 表面形貌和 RHEED 强度振荡示意图
 θ 为表面覆盖率

在薄膜生长过程中, RHEED 衍射斑的强度会发生周期性的变化, 也就是 RHEED 强度振荡。通常 RHEED 强度振荡指的是镜面束(Specular Beam), 即 00 级衍射斑中镜面点的强度振荡^[21,22]。RHEED 强度振荡的周期对应于生长一个原胞层需要的时间。图 2.10 是二维层状外延生长模式下的表面形貌变化和对应的 RHEED 强度振荡示意图^[23]。当薄膜表面是原子尺度的光滑表面时, 衍射强度最大; 当薄膜开始生长后, 基片表面沉积物凝聚成核, 电子束被核散射减弱, 表面覆盖 1/4 原胞层时, 衍射强度减小到 1/2; 随着生长过程的进行, 有更多的二维核形成, 衍射强度继续减小, 当表面外延 1/2 原胞层时, 衍射强度减到最小。之后这些二维核开始联接, 形成连续层, 表面平滑度得到恢复。当表面外延 3/4 原胞层时, 衍射强度又增大到 1/2; 当表面的一个原胞层外延生长结束时, 所有的核都聚结在一起形成完整的一层, 这时衍射强度恢复到初值时的最大。因此, RHEED 的强度振荡不仅反映了薄膜的层状外延生长, 而且能精确给出外延生长的原胞层数, 根据薄膜晶格常数从 RHEED 强度的振荡周期可精确给出外延生长薄膜的厚度。

激光器和光路

激光器为德国 Lambda 公司生产的 COMPEX 205 型 XeCl 准分子激光器, 脉宽 20 ns, 波长 308 nm。为了生长高质量的薄膜, 需要均匀稳定的激光光束以一定的能量

密度入射到靶材上,因此激光脉冲首先通过光阑滤去光束边缘不均匀的部分,再经过一个石英透镜聚焦,最后通过一个二维扫描的反射镜入射到外延室的靶材表面,激光和靶的复合扫描装置,克服了激光制膜方向性强和羽辉成分分布不均匀的缺点^[15]。

加热装置和基片台

基片台是安装放置基片的部件,采用密封结构波纹管伸缩控制基片台位置,为交换样品以及调节高能电子衍射仪提供方便;样品托是盛放样品的部件,通过磁力密封传送杆从进样室传递到外延室中,放置在基片台上;并用步进马达控制基片的旋转,以制备均匀的高质量薄膜。基片加热器用高绝缘陶瓷材料做炉盘,Pt 丝做加热丝,基片最高工作温度可达 850 °C。

控制靶功能

控制靶功能包括具有换靶功能的靶公转,调整激光入射范围的靶自转以及靶与基片间距调节等,此设备采用垂直结构四靶组件,可装最大尺寸为 $\Phi 70$ mm 的靶材。靶的定位与靶距调节均采用光电开关定位。靶自传、靶公转、靶位调节均采用步进马达驱动,计算机自动控制。

活性气体装置

本设备配有等离子体活性气体装置,采用约 3 KV 负高压放电的方法电离 O_2 、 N_2 等气体,产生 10%~20% 的原子 O 或原子 N,从而降低工作气压,提高薄膜单晶性和质量。

四极质谱仪

四极质谱仪主要用于对外延室中的残余气体进行测量分析,必要时可对真空系统进行检漏。

综上所述,复杂多组元氧化物功能材料的研究极大地促进了 Laser-MBE 技术的发展,Laser-MBE 技术集 PLD 和 MBE 技术的优点于一体,表 2.1 将 Laser-MBE、PLD 与 MBE 的三种方法特点集中比较,从表中可以看出不断改进和完善的 Laser-MBE 技术为物理学和材料科学的研究提供了一个强有力的工具。

表 2.1 Laser-MBE 与 PLD、MBE 三种制膜方法的比较

特征参数	MBE	PLD	Laser-MBE
腔体真空度极限	高真空—超高真空	低真空—高真空	高真空—超高真空
原位实时监控	RHEED	—	RHEED
薄膜生长方式	外延生长	准外延生长	外延生长
生长速率	慢	快	慢
高熔点或 组份复杂材料	难	容易	容易
半导体和金属	外延生长	难	外延生长
氧化物的制备	难	容易	容易
表面和界面质量	原子级光滑	有颗粒	原子级光滑

在实际的工作中, 我们通过选择适当的激光波长、激光脉宽、脉冲频率、能量密度、工作气压、基片温度以及基片和靶的距离等, 以合适的沉积速率和成膜条件, 并借助 RHEED 的衍射花样和强度振荡, 实现原位实时监控的原子尺度二维层状外延生长, 制备出高质量的外延薄膜。激光分子束外延技术是研究开发薄膜材料、器件和相关基础研究的一个平台。Laser-MBE 设备的优点和长处在于^[24]:

(1) 对于有多种元素的复杂材料, 可以外延生长与靶材成分相同化学计量比的高质量薄膜。

(2) 实时原位在原子层或原胞层尺度上精确地控制薄膜生长, 适于生长人工晶体结构材料, 有利于设计和开发新型多功能异质结。

(3) 可在同一台设备上制备多种材料的薄膜, 如超导膜、光学膜、铁电膜、铁磁膜、金属膜、半导体膜, 甚至有机高分子膜等。在制备高熔点和复杂结构的各种氧化物薄膜方面具有独特优势。

(4) 系统配备有 HREED 和质谱仪、光谱仪等实时监测分析仪器, 便于深入研究激光与靶相互作用动力学过程和成膜机理等基本物理问题。

(5) 能以原子层尺度控制薄膜生长, 可以从微观上研究薄膜及相关材料的基本物理性能, 例如膜层间的扩散、层间耦合效应、邻近效应, 以便改进薄膜质量、探索物性起源、促进器件发展以及推动新型膜系研发。

§2.2.2 激光分子束外延制备氧化物薄膜和异质结

A. 靶材的制备

一般靶材可以是单晶或者是多晶陶瓷。本文采用传统的固相反应方法制备氧化物陶瓷靶材。为了得到成分均匀、符合化学计量比的陶瓷靶材, 必须严格控制工艺过程及工艺参数。图 2.11 显示了我们制备陶瓷靶材的工艺流程图。

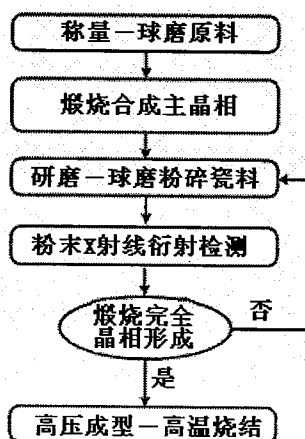


图 2.11 制备陶瓷靶材工艺流程图

原料选择及配料：实验所用原料试剂的纯度都高达 99.99%，用合适的溶液（水、酒精）清洗好球磨罐后，采用德国 A210P 电子天平（精度为 0.1mg）按照既定配方称量。为了防止微量原料在球磨时沾到罐壁或磨球上会造成球磨后成分分布不均匀，用量多的原料分别在最先和最后称，中间称量用量少的原料。

原料混合：在称量好的原料中加入适量的辅助球磨溶液后，以 200 转/分钟的转速球磨 2 小时。将混合后的粉料在适当的温度下快速干燥，防止原料因比重不同而分层。行星球磨机工作效率高，可使原料混合均匀且易达到煅烧合成所要求的亚微米粒度，有利于煅烧时各原料间充分反应。

原料煅烧：球磨好的浆料烘干后倒入研钵中研磨，一方面可以使烘干过程中由于比重不同而分层的原料再度混合均匀，其次保证煅烧的原料间松散有利于压缩成型。

将混研过的原料倒入坩埚中压紧，然后置于高温炉中煅烧，然后随炉冷却。煅烧的过程是制备陶瓷靶材的一个关键环节，对于有原料分解反应的温度应该持续保温一段时间，让其分解完全，为下一步材料合成做准备，在合成温度下也要保温适当时间，使其合成完全，结晶成相。合成瓷料晶相质量可以借助 X 射线衍射仪进行检测。

瓷料细磨：将煅烧合成的瓷料研磨后加入球磨罐中，在行星球磨机上以 200 转/分钟的转速进行第二次湿式细磨 4 小时，使瓷料的粒度达到亚 μm 量级，一方面为靶材压缩成型创造条件，另一方面使之具有较高活性而利于烧结致密的陶瓷靶材。

试样成型：在适当温度下，快速烘干球磨粉料，并加入粘合剂，混研后高压成型，得到适当厚度和直径的圆柱形陶瓷坯片。

样品烧结：烧结是整个陶瓷制备工艺中的关键环节，烧结温度相对保温时间更为重要。烧结的工艺控制得当可以得到致密的陶瓷靶材，过度烧结会使陶瓷的晶粒尺寸过大，脆性增大。靶材的晶体质量和致密性可以分别采用 X 射线衍射仪和陶瓷断面扫描电子显微镜来观测。

B. 基片的处理

在薄膜生长中常用的基片为 SrTiO_3 、 MgO 、 LaAlO_3 和 Si 等。为了能在原子尺度下控制薄膜生长，基片表面的处理是关键的一步。

SrTiO_3 (LaAlO_3) 基片清洗：商业化的基片表面存在大量缺陷和污染物，为了生长高质量的薄膜，需要进行清洗和退火处理^[25,26]。首先把 SrTiO_3 基片放入去离子水中超声清洗干净，然后用丙酮、酒精超声清洗 2 次，每次 2 分钟以除去表面的有机物。清洁的基片粘附在样品托上后，再放入 Laser-MBE 系统的进样室，用磁力传送杆安放在外延室基片台，然后在 680°C 退火 20-60 分钟，改善基片的表面质量，同时除去基片表面的水合物与碳等杂质^[27,28]。

Si 基片表面的处理：Si 基片经过标准的清洗程序后，还必须放进浓度为 10%HF 溶液中浸泡约 20 秒除去 Si 表面可能存在的 SiO_2 氧化层，同时可以在 Si 片表面形成 H 键保护层，阻碍 Si 再次被氧化；然后迅速放入 Laser-MBE 系统真空外延室中生长外延薄膜^[29]。

MgO 基片清洗：由于 MgO 容易和水中氢键反应，所以不能使用去离子水或者酸

性溶液清洗。其清洗过程是把 MgO 基片放入酒精、丙酮中超声清洗二次，除去表面的有机物。然后粘附在样品托上，从进样室经过磁力传送杆送至基片台，然后采用处理 SrTiO₃ 基片相同的热处理方法处理 MgO 基片。

C. 激光分子束外延技术制备氧化物薄膜及异质结的步骤

前面我们已经详细叙述了激光分子束外延设备的工作原理，但是制备薄膜工作条件会因为真空系统的维修、加热设备的调整、工作气体的流量和放电状态、激光能量、基片温度的保持、基片与靶材的距离等不同而产生较大的差异，制备条件的差异会引起薄膜性能的改变，因此以稳定可控的工艺来制备薄膜对于薄膜性能的研究显得尤为重要。另一方面，不同的薄膜材料由于组分的差异，研究性能的不同，其制备工艺也会有较大的差异，因此很难就不同的材料归纳出统一的制备工艺。本文给出了采用激光分子束外延技术制备过渡金属氧化物薄膜的一般性步骤。

1. 调整基片的位置，并加热基片至所需温度，热处理基片 20—60 分钟，并稳定基片温度，同时开启电源预热激光器。
2. 调整基片和靶材的间距，检查调整激光光路。
3. 在真空度高于 3×10^{-4} Pa 时，开启 RHEED 差分离子泵以及保护装置，观测基片的 RHEED 条纹，调整 RHEED 的工作状态至最佳，并记录数据。
4. 激光轰击清洁的靶材表面，产生的羽辉到达基片表面生长薄膜。以 RHEED 振荡和条纹变化观测薄膜的生长过程，适当的时候采取间歇式生长制备外延薄膜。在沉积的时候保持气压和温度的稳定。
5. 薄膜生长完毕后，关闭激光器，采用 RHEED 原位探测薄膜的结晶质量和表面形貌后关闭 RHEED 系统及差分离子泵，控制薄膜的冷却过程至 100 °C，并关闭计算机加热系统。
6. 取出样品，维持外延室的真空度达到 1.0×10^{-4} Pa 以上，关闭系统的真空阀、保证系统断气、断水、断电。

沉积薄膜的时候，可根据需要通入所需要气体，并进行活化处理，需要注意气体放电装置的安全性操作。薄膜生长完毕，可以根据需要进行原位退火处理改善薄膜的质量。

§2.3 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结样品制备及输运特性

钙钛矿氧化物 LaAlO_3 (LAO) 在科学工程应用方面具有重要价值^[30,31]。首先 LAO 是替代金属氧化物半导体场效应管 SiO_2 栅极绝缘层的高 K 材料之一^[32,33]，同时 LAO 也是超导微波器件合适的衬底材料^[34,35]。除此之外， $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$ (LSAO) 材料在高温下 ($>800^\circ\text{C}$) 显示了 p 型离子电导，因此被认为是适合感应器和固体氧化物燃料电池的一种电化学材料^[36,37]。但是，据我们所知，Sr 掺杂的 LAO 材料在室温附近的电导却未见报道。最近，人们对 LAO 体系进行了深入的研究，在 LAO/ SrTiO_3 (LAO/STO) 异质结界面处观察到极化不连续^[38]和高电导率现象^[39,40]。人们长期对 STO 单晶的研究已经发现退火氧压会显著影响 STO 的输运行为^[41]和光谱特征^[42,43]。本工作中，我们在 STO 衬底上制备了 LSAO 薄膜，研究了 LSAO 薄膜和 LSAO/STO 异质结的输运特性。

采用激光分子束外延技术，我们在 2×10^{-3} 氧压下，在 (001) 取向的 STO 衬底上生长 220 nm 厚的 LSAO 薄膜，具体的制备工艺参数见表 2.2。

表 2.2 LSAO 薄膜生长工艺参数

基片温度	610 $^\circ\text{C}$
背底气压	3×10^{-5} Pa
沉积氧压	2×10^{-3} Pa
激光参数	XeCl ₂ , 波长: 308 nm
	脉宽: 20 ns
	能量密度: $\sim 1.5 \text{ J/cm}^2$
	频率: 2 Hz
生长速率	~ 24 脉冲/原胞层
原位退火时间	30 min

我们采用 X 射线衍射仪 (Cu K α 射线源) 检测了薄膜的结晶质量。图 2.12 是生长在 (001) 取向的 STO 衬底上 LSAO 薄膜的 XRD θ - 2θ 扫描曲线，它表明 LSAO 薄膜是单相结构，具有和衬底相同的晶体学取向。图 2.12 的插图是 LSAO 薄膜的 RHEED 衍射图。明亮锐利的 RHEED 条纹显示了 LSAO 薄膜具有光滑的表面和良好的结晶性。我们采用四点法测量了 LSAO 薄膜的电阻温度特性。图 2.13 显示了 LSAO 薄膜的电阻随温度的变化关系。LSAO 薄膜在 80-340 K 的温度范围内，其电阻随温度的升高而升高表明了，在 STO 衬底上生长的 LSAO 薄膜具有金属输运行为。

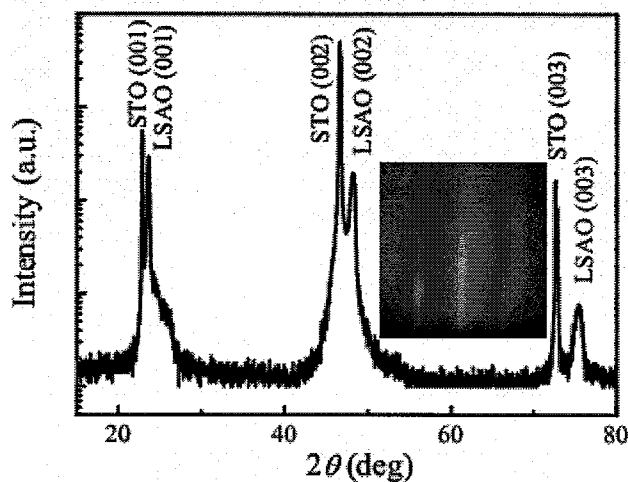


图 2.12 LSAO/STO 样品的 XRD θ - 2θ 扫描曲线
插图是 LSAO 薄膜的 RHEED 花样

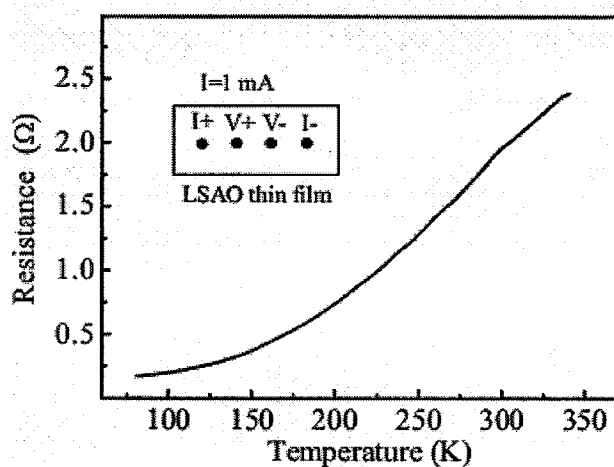


图 2.13 生长在 STO 上 LSAO 薄膜的电阻-温度曲线

STO 衬底上 LSAO 薄膜样品的霍尔测量表明室温下 LSAO 薄膜的载流子浓度、电阻率和霍尔系数分别是 $1.97 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、 $6.65 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $-3.12 \text{ cm}^3/\text{C}$ 。霍尔系数表明 LSAO 薄膜在室温下呈现 n 型的电导机制，这完全不同于 LSAO 块材在 800°C 以上呈现得 p 型离子电导现象^[44]。

在低氧压 ($<5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$) 退火和生长 LSAO 薄膜的时候 STO 衬底可能脱氧，产生氧空位。根据电中性原理，部分 Ti^{4+} 离子被还原成 Ti^{3+} 离子， Ti^{3+} 离子的一个多余 d 电子会导致 STO 呈现导电行为。考虑到 STO 衬底可能产生电导，我们进一步研究了 LSAO/STO 异质结的电流-电压(I - V)特性。

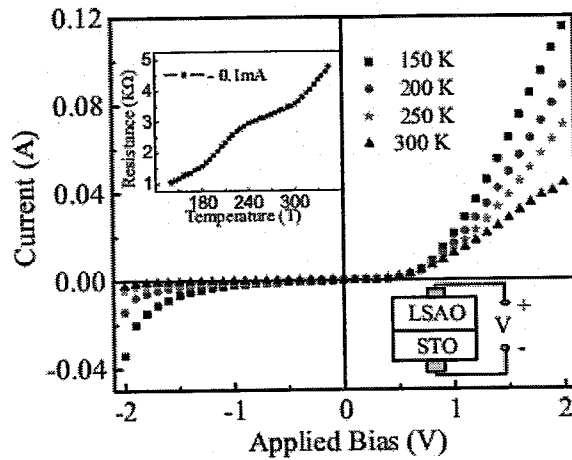
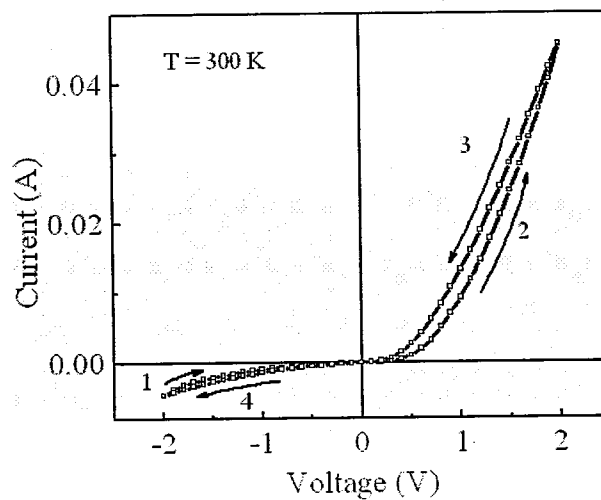


图 2.14 LSAO/STO 异质结在 150-300 K 输运特性

当具有不同费米能级的两种氧化物半导体接触时，电子将从费米能级高的材料进入费米能级低材料，空穴的运动情况恰好相反。为了维持系统的电荷输运平衡，异质结的界面处将出现空间电荷区，这使得氧化物异质结表现出有趣的物理现象^[45,46]。LSAO/STO 异质结在 150-300 K 显示出非线性的输运行为，如图 2.14 所示，插图是测量电路图。有趣的是 LSAO/STO 异质结的电流随着温度的提高而降低，该变化趋势同以前研究其他体系的特性相反^[47]。在 0.1 mA 反向电流下 LSAO/STO 异质结电阻的电阻-温度曲线（图 2.14 插图）表明 LSAO/STO 异质结在 140-340 K 的温度范围内具有金属输运特性。


 图 2.15 LSAO/STO 异质结的回线型 I - V 曲线

我们也在室温下采用环形扫描电压 $-2\text{ V} \rightarrow 0\text{ V} \rightarrow +2\text{ V} \rightarrow 0\text{ V} \rightarrow -2\text{ V}$ 测量了LSAO/STO异质结的输运行为。有趣的是，如图2.15所示，LSAO/STO异质结表现出回线型 I - V 特性，表明该结具有电阻转换行为。当电压从 $-2\text{ V} \rightarrow +2\text{ V}$ 扫描时，LSAO/STO异质结具有高阻态，当电压从 $+2\text{ V} \rightarrow 0\text{ V} \rightarrow -2\text{ V}$ 扫描时，LSAO/STO异质结具有低阻态。

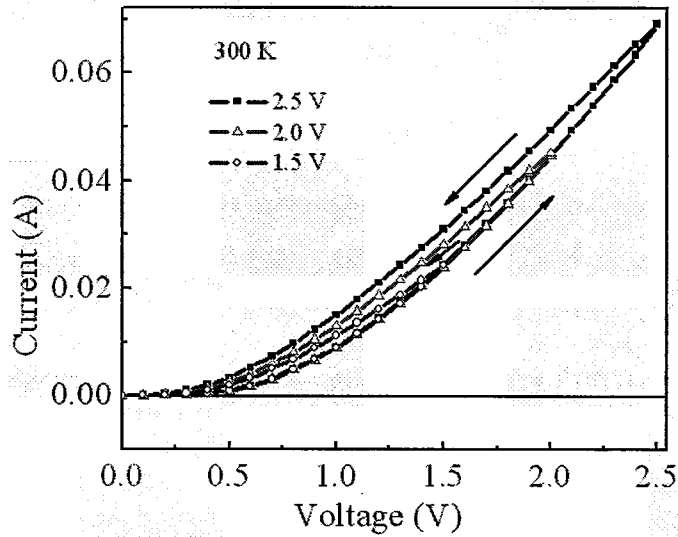


图 2.16 不同偏压下 LSAO/STO 异质结的回线型 I - V 曲线

另外，LSAO/STO 异质结具有多级的电阻转化特性，如图 2.16 所示。在相同的电压扫描方式下，LSAO/STO 异质结的电阻转换特性随最大电压的增大而增强。

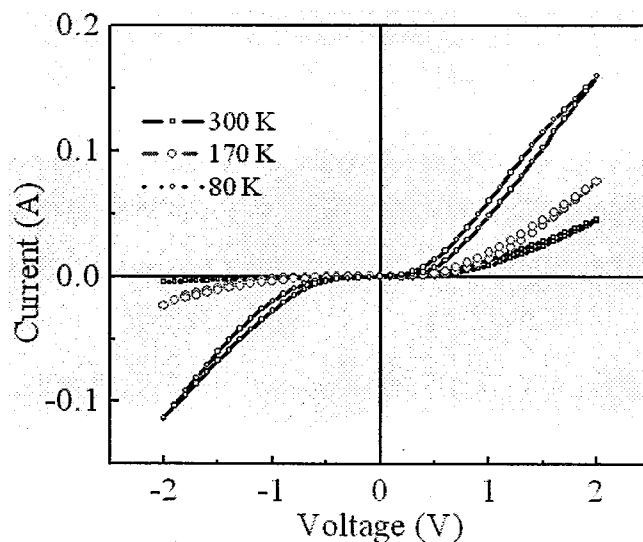


图 2.17 不同温度下 LSAO/STO 异质结的回线型 I - V 曲线

我们也测量了 LSAO/STO 异质结在不同温度下的回线型 $I-V$ 曲线 (图 2.17), 发现随着温度的降低异质结回线变得更加明显。关于 LSAO/STO 异质结表现出 $I-V$ 调制和电阻转换特性的输运机理问题, 我们正在作进一步研究。

§2.4 小 结

掌握激光分子束外延技术是研究氧化物异质结性能、界面特征以及揭示其内在物理内涵的重要前提条件之一。本章内容围绕激光分子束外延技术展开讨论, 主要包括以下几个方面的内容:

1. 介绍薄膜生长的一般方法, 引入激光分子束外延设备的发展必然性, 阐明了激光分子束外延在制备高熔点、多组分氧化物薄膜方面的优势。
2. 简单介绍了我国激光分子束外延设备的组成及其工作原理, 对于其关键部件 RHEED 的工作原理和常见条纹成因给予一般性的描述。
3. 总结了制备氧化物异质结的一般性工艺流程。
4. 在 SrTiO_3 衬底上生长了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$ 薄膜, 该 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$ 薄膜具有良好的导电性, 在 80-340 K 的温度范围内表现出金属输运行为。并且在 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结中观测到有趣的 $I-V$ 调制和电阻转换行为, 相关的研究正在进行。

本章参考文献

- ¹相文峰, 硅基高 K 氧化物薄膜材料的制备与性质研究, 中国科学院物理研究所博士学位论文, (2005).
- ²吴自勤, 王兵, 薄膜生长, 北京, 科学出版社, (2005).
- ³郑伟涛 等编著, 薄膜材料与薄膜技术, 北京, 化学工业出版社, (2005).
- ⁴孔令英, 影响磁拉溅射膜质量的工艺因素, 半导体技术, **5**, (1997): 21~23.
- ⁵S. Kim, S. Hishita, Y. M. Kang and S. Baik, Structural characterization of epitaxial BaTiO₃ thin films grown by sputter deposition on MgO (100), J. Appl. Phys. **78**, (1995): 5604-5408.
- ⁶M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen and S. -W. Cheong, Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites, Nature **399**, (1999) 560-563.
- ⁷黄延红, 钙钛矿氧化物 *p-n* 异质结的制备和特性研究, 中国科学院物理研究所博士学位论文, (2006).
- ⁸D. B. Chrisey and G. K. Hubler, Pulsed laser deposition of thin films (John Wiley & Sons, New York, NY, 1994).
- ⁹H. M. Smith and A. F. Turner, Appl. Opt. **4**, (1965):147-148.
- ¹⁰D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean and M. Croft, Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material, Appl. Phys. Lett. **51**, (1987): 619-621.
- ¹¹J. T. Cheung, In proceedings of infrared information symposia (Detector Special Group, Boulder, CO, 1983).
- ¹²J. T. Cheung, G. Niizawa, J. Moyle, N. P. Ong, B. M. Paine and T. Vreeland, HgTe and CdTe epitaxial layers and HgTe-CdTe superlattices grown by laser molecular beam epitaxy, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, (1986): 2086-2090.
- ¹³J. T. Cheung and J. Madden, Growth of HgCdTe epilayers with any predesigned compositional profile by laser molecular beam epitaxy, J. Vac. Sci. Technol. B **5**, (1987): 705-708.
- ¹⁴M. Kanai, T. Kawai and S. Kawai, Atomic layer and unit cell layer growth of

- (Ca,Sr)CuO₂ thin film by laser molecular beam epitaxy, Appl. Phys. Lett. **58**, (1991): 771-772.
- ¹⁵杨国桢, 吕惠宾, 我国第一台激光分子束外延设备研制成功, 中国科学基金, **2**, (1997):137-140.
- ¹⁶G. Z. Yang, H. B. Lu, F. Chen, T. Zhao, and Z. H. Chen, Laser molecular beam epitaxy and characterization of perovskite oxide thin films, J. Crystal Growth **227-228**, (2001):929-935.
- ¹⁷杨国桢, 吕惠宾, 陈正豪, 崔大复, 王会生, 杨海清, 缪风英, 周岳亮, 李林, 激光分子束外延和关键技术研究, 中国科学(A 辑) **28**, (1998): 260-265..
- ¹⁸J. E. Mahan, K. M. Geib, G. Y. Robinson and R. G. Long, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, (1990): 3692-3700.
- ¹⁹E. Bauer, "Reflection electron diffraction (RED)" in "Techniques for the direct observation of structure and imperfections", Techniques of Metals Research, Interscience, New York, Vol. II, Part 2, 501 (1969).
- ²⁰M. G. Lagally, D. E. Savage and M. C. Tringides, In reflection high-energy electron diffraction and reflection electron image of surface, edited by P. K. Larson and P. J. Dobson, Plenum, New York, 139 (1988).
- ²¹J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson and N. Norton, Dynamics of film growth of GaAs by MBE from RHEED observations, Appl. Phys. A **31**, (1983): 1-8.
- ²²J. Zhang, J. H. Neave, P. J. Dobson and B. A. Joyce, Effects of diffraction conditions and processes on RHEED intensity oscillations during the MBE growth of GaAs, Appl. Phys. A **42**, (1987): 4.
- ²³M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press, 488 (1992).
- ²⁴陈正豪, 薄膜物理及其应用讲座第八讲 激光分子束外延——一种研制薄膜的先进方法, **24**, (1995): 719—723.
- ²⁵S. F. Cui, Z. H. Mai, H. Zhou, C. G. Cui, D. Y. Dai, C. Y. Wang, L. S. Wu, S. F. Zhang, Y. Z. Zhang, Y. Y. Zhao, L. Li, B. C. Yang and X. P. Wang, Study of the correlations between the critical current density and the structures of YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films, Supercond. Sci. Technol. **4**, (1991): 279-282.
- ²⁶X. Wang, Y. Y. Fei, H. B. Lu, K. J. Jin, X. D. Zhu, Z. H. Chen, Y. L. Zhou and G. Z.

- Yang, Atomic force microscopy studies of SrTiO_3 (001) substrates treated by chemical etching and annealing in oxygen, *Sci. China Ser. G-Phys. Mech. Astron.* **35**, (2005):158-166
- ²⁷G. Koster, B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank and H. Rogalla, Influence of the surface treatment on the homoepitaxial growth of SrTiO_3 , *Mat. Sci. Eng. B* **56**, (1998): 209-212.
- ²⁸M. Kawasaki, A. Ohtomo, T. Arakane, K. Takahashi, M. Yoshimoto and H. Koinuma, Atomic control of SrTiO_3 surface for perfect epitaxy of perovskite oxides, *Appl. Surf. Sci.* **107**, (1996): 102-106.
- ²⁹M. He, G. Z. Liu, W. F. Xiang, H. B. Lu, K. J. Jin, Y. L. Zhou and G. Z. Yang, Structure stability of LaAlO_3 thin films on Si substrates, *Chin. Phys. Lett.* **24**, (2007): 2671-2674.
- ³⁰J. H. Richard, A. T. R. Simon and K. H. S. Ekhard, Dynamical excitation and anelastic relaxation of ferroelastic domain walls in LaAlO_3 , *Phys. Rev. B* **69**, (2004): 144101-144109.
- ³¹T. Shimada, K. I. Kakimoto and H. Ohsato, Microwave dielectric properties of lanthanum aluminate ceramics and single crystal, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, (2005): 2901-2905.
- ³²W. F. Xiang, Y. Z. Liu, H. B. Lu, L. Yan, M. He and Z. H. Chen, Interfacial control of LaAlO_3 films deposited on Si (100) using a thin La-Al-Si-O silicate film as the barrier layer, *Thin Solid Films* **515**, (2006): 2722-2725.
- ³³B. E. Park and H. Ishiwara, Formation of LaAlO_3 films on Si(100) substrates using molecular beam deposition, *Appl. Phys. Lett.* **82**, (2003): 1197-1199.
- ³⁴R. W. Simon, C. E. Platt, A. E. Lee, G. S. Lee, K. P. Dally, M. S. Wire and J. A. Luine, Low-loss substrate for epitaxial growth of high-temperature superconductor thin film, *Appl. Phys. Lett.* **53**, (1988): 2677-2679.
- ³⁵M. E. Kazzi, C. Merckling, G. Delhaye, L. Arzel, G. Grene, E. Bergignat and G. Hollinger, Photoemission (XPS and XPD) study of epitaxial LaAlO_3 film grown on SrTiO_3 (001), *Mater. Sci. Semicond. Process.* **9**, (2006): 954-958.
- ³⁶J. Zylberberg and Z. G. Ye, Improved dielectric properties of bismuth-doped LaAlO_3 , *J. Appl. Phys.* **100**, (2006): 086102-086104.
- ³⁷Q. X. Fu, F. Tietz and D. Stöver, Synthesis and electrical conductivity of Sr- and

- Mn-substituted LaAlO_3 as a possible SOFC anode material, *Solid State Ionics* **177**, (2006): 1819-1822.
- ³⁸N. Nakagawa, H. Y. Hwang and D. A. Muller, Why some interfaces cannot be sharp, *Nat. Mater.* **5**, (2006): 204-209.
- ³⁹M. Huijben, G. Rijnders, D. H. A. Blank, S. Bals, S. V. Aert, J. Verbeeck, G. V. Tendeloo, A. Brinkman and H. Hilgenkamp, Electronically coupled complementary interfaces between perovskite band insulators, *Nat. Mater.* **5**, (2006): 556-560.
- ⁴⁰S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider and J. Mannhart, Tunable quasi-two-dimensional electron gases in oxide heterostructures, *Science* **313**, (2006): 1942-1945.
- ⁴¹H. P. R. Frederikse, W. R. Thurber and W. R. Hosler, Electronic transport in strontium titanate, *Phys. Rev.* **134**, (1964): A442-A445.
- ⁴²A. Kalabukhov, R. Gunnarsson, J. Börjesson, E. Olsson, T. Claeson and D. Winkler, Effect of oxygen vacancies in the SrTiO_3 substrate on the electrical properties of the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface, *Phys. Rev. B* **75**, (2007): 121404(R).
- ⁴³H. W. Gandy, Optical transmission of heat-treated strontium titanate, *Phys. Rev.* **113**, (1959): 795-800.
- ⁴⁴Q. X. Fu, F. Tietz, P. Lersch and D. Stöver, Evaluation of Sr- and Mn-substituted LaAlO_3 as potential SOFC anode materials, *Solid State Ionics* **177**, (2006): 1059-1069.
- ⁴⁵H. B. Lu, S. Y. Dai, Z. H. Chen, G. Z. Yang, Y. L. Zhou, M. He, L. F. Liu, H. Z. Guo, Y. Y. Fei and W. F. Xiang, High sensitivity of positive magnetoresistance in low magnetic field in perovskite oxide p - n junction, *Appl. Phys. Lett.* **86**, (2005): 032502.
- ⁴⁶H. B. Lu, K. J. Jin, Y. H. Huang, M. He, K. Zhao, B. L. Cheng, Z. H. Chen, Y. L. Zhou, S. Y. Dai and G. Z. Yang, Picosecond photoelectric characteristic in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ p - n junctions, *Appl. Phys. Lett.* **86**, (2005): 241915.
- ⁴⁷J. Qiu, K. J. Jin, P. Han, H. B. Lu, C. L. Hu, B. P. Wang and G. Z. Yang, A theoretical study on the transport property of the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ p - n heterojunction, *Europhys. Lett.* **79**, (2007): 57004.

第三章 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{MnO}_3$ 超薄膜及其异质结光电特性研究

§3.1 超薄膜研究的意义

现代电子器件的微型化和高度集成化的发展提出两点要求^[1,2]：(1) 减小器件尺寸。它包括两个核心内容。(a) 降低芯片逻辑器和存储器在垂直和水平方向的几何尺寸，以提高其密度、性能和使用的可靠性。(b) 减小连接处三维器件结构尺寸，以提高芯片的电学性能。(2) 功能多样化。它要求功能器件以不同的方式给终端用户提供附加的服务，例如射频交流、功率控制等。图 3.1 显示了 2007 年度国际半导体技术发展蓝图中关于摩尔定律和多摩尔化的新定义。

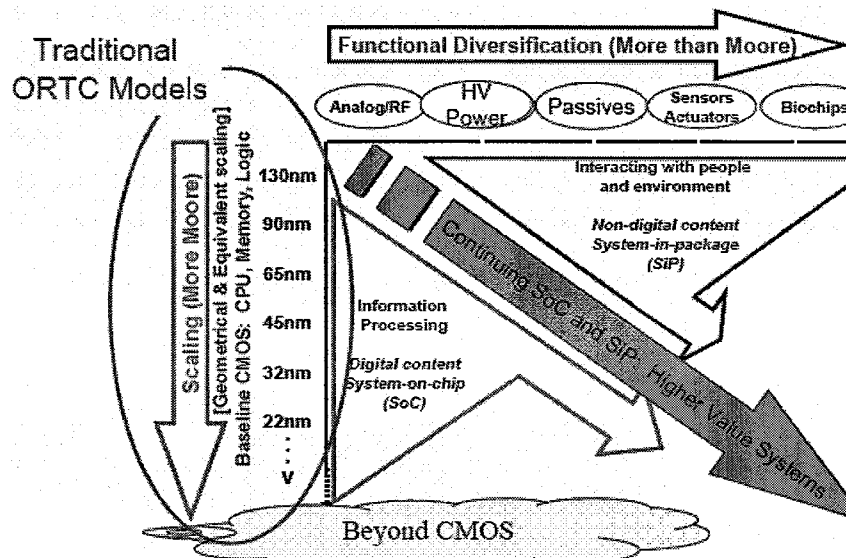


图 3.1 2007 年 Moore's Law and More

微电子器件的微型化和高度集成化的发展要求不仅给传统半导体工业，同时也给新型氧化物多功能器件的基础研究提出了更高的要求。因此，异质结的界面效应和微观物理机制一直是研究的热点。越来越多的证据表明氧化物薄膜的界面效应对氧化物及其异质结特性产生了重要影响。通过共振 X 射线吸收谱（图 3.2），J. Chakhalian 等人在高温超导体 $(\text{Y,Ca})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 和金属氧化物 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的界面处发现了轨道重构现象和从 Mn 到 Cu 的电荷转移效应，揭示了氧化物异质结界面输运特性的新

机制^[3]。因此,界面处的电荷转移和轨道重构等界面效应是设计新型氧化物异质结需要考虑的一个重要因素。在绝缘材料 LaAlO_3 和 SrTiO_3 界面处,人们发现厚度小于 10 nm 的 SrTiO_3 薄膜呈现超导现象^[4]。这个现象很难单独用 SrTiO_3 中的氧空位机制来解释,因此界面效应起着非常重要的作用。在极化的 $\text{ZnO}/\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 异质结中, A. Tsukazaki 等人发现了具有高迁移率二维电子气的量子霍尔效应^[5],把量子霍尔效应应用到多功能的电子器件是一个新的发展方向。由此可见,开展氧化物超薄膜和异质结的界面效应研究,不仅具有基础物理研究价值,还具有实际应用前景。

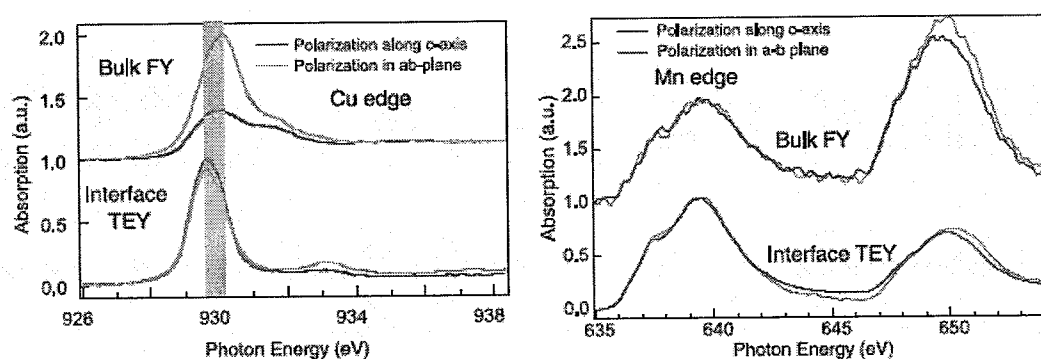


图 3.2 归一化 X 射线吸收谱: (a) Cu L_3 吸收边, (b) Mn L_2 、 L_3 吸收边

自从在钙钛矿型过渡金属氧化物中发现高温超导和庞磁电阻 (colossal magnetoresistance, CMR) 效应以来,过渡金属氧化物一直是研究的热点^[6,7]。而锰氧化物由于在磁头、磁存储器、氧化物半导体晶体管等方面的潜在应用价值,获得了更多的关注^[8,9]。由于界面效应,由负磁电阻材料和非磁性材料构成的锰氧化物异质结在室温下呈现了反常的正磁电阻效应^[10,11]。异质结中两种材料由于晶格常数不同,在界面处引入应力和晶格畸变,从而导致界面处的微结构、表面形貌及电特性发生变化^[12,13],而这些特性差异同薄膜厚度紧密相关^[14,15]。C. Kwon 等人采用磁力显微镜研究 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜时,发现应力的不同导致了薄膜磁形貌的差异^[16]。薄膜与衬底间的晶格失配也导致了锰氧化物薄膜的磁性产生各向异性^[17,18]。R. Desfeux 等人采用原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 研究了 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜表面形貌随着薄膜厚度和衬底类型的变化,如图 3.3 所示^[19]。过去的研究仅仅局限在比较厚的锰氧化物薄膜体系中,而锰氧化物超薄膜的表面形貌和性能随薄膜厚度的变化未见报道。

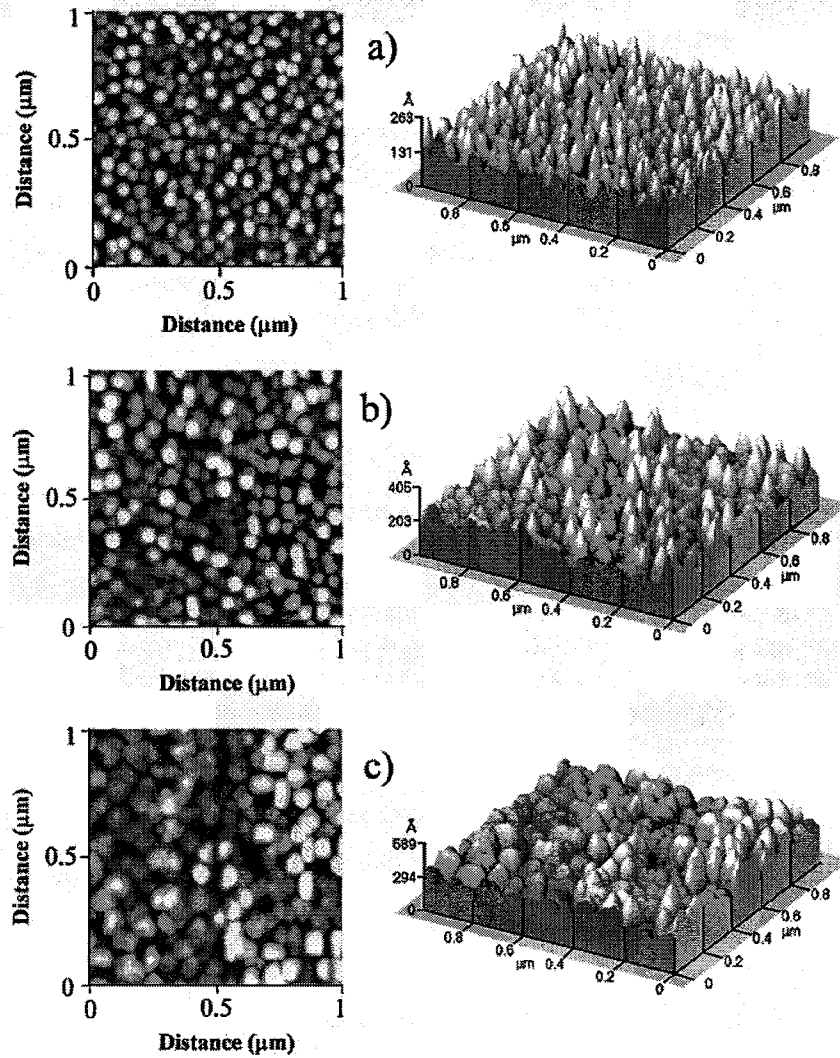


图 3.3 生长在 SrTiO_3 衬底上不同厚度 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}$ 薄膜的表面形貌
(a) 500 Å, (b) 1000 Å, (c) 1500 Å

我们采用激光分子束外延的方法在 (001) 取向的 $\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ (SNT0) 衬底上制备了 5、10、20、50 个原胞层厚度的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LSMO) 超薄膜, 并且用反射式高能电子衍射仪(RHEED)实时监控薄膜的生长过程。我们采用扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscopy, STM) 研究了锰氧化物薄膜的表面形貌与薄膜厚度的关系, 并研究了 LSMO/SNT0 体系的光电特性。

§3.2 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 超薄膜的表面形貌特征

§3.2.1 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 靶材制备

将高纯度(4N)的 La_2O_3 、 SrCO_3 、 MnO_2 粉料干燥处理后,按照所需化学计量比称量,以第二章阐述的靶材制备基本工艺路线制备 LSMO 陶瓷靶,煅烧工艺曲线见图 3.4。因为 SrCO_3 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上开始分解^[20],因此在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 小时让 SrCO_3 完全分解,以进一步在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 合成 LSMO 晶相,煅烧后的 LSMO 瓷料用行星式球磨机湿法球磨后,再经过高压成型制作靶材瓷坯。一般瓷坯经过高温烧结后会有所收缩,因此,瓷坯尺寸特别是径向尺寸是选取模具时候需要考虑的因素之一。把瓷坯放置在高温烧结炉中,以 $200\text{ }^\circ\text{C/h}$ 的速率升温,在 $1280\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2h,然后随炉冷却。图 3.5 是 X 射线衍射仪检测到 LSMO 靶材的 XRD 图谱,该图显示出我们制备的 LSMO 靶材是单相结构,而且具有良好的结晶性。

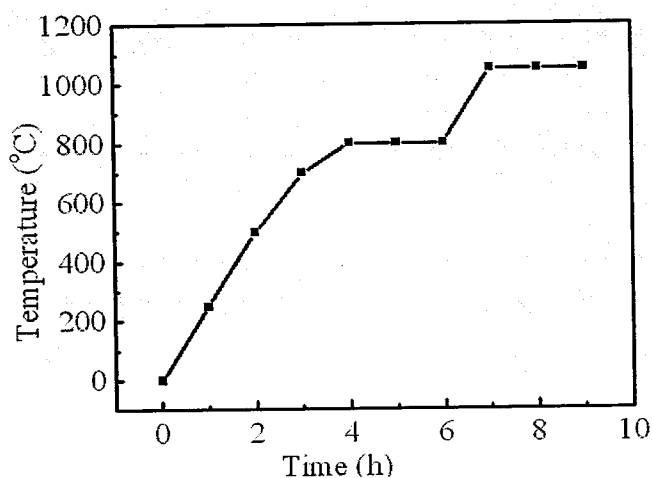


图 3.4 LSMO 靶材煅烧工艺

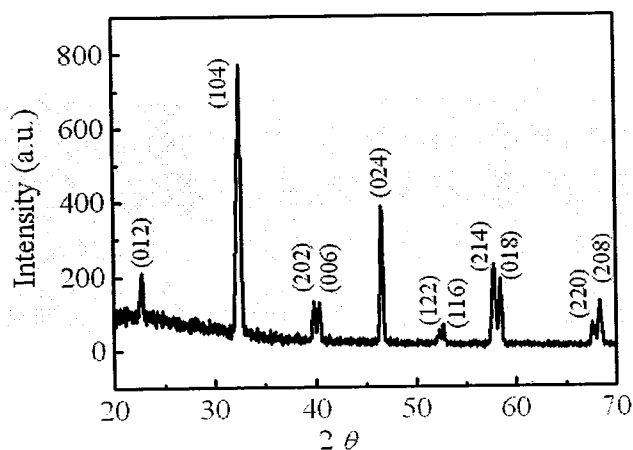


图 3.5 LSMO 靶材的 XRD θ - 2θ 扫描曲线

§3.2.2 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 超薄膜的制备

我们采用激光分子束外延技术制备 LSMO 薄膜，具体的生长工艺参数见表 3.1。为了补偿低氧压下生长 LSMO 薄膜中的氧缺位，抑止 Mn 还原，我们将生长的薄膜在氧气氛中退火 30 分钟，并采用负高压放电的方法离化氧气，增加氧的反应活性。

表 3.1 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 薄膜的生长工艺参数

Nb-SrTiO ₃ 基片温度	600 °C
背底气压	1×10^{-5} Pa
沉积气压	3×10^{-2} Pa
激光参数	XeCl, 波长: 308 nm
	脉宽: 20 ns
	能量密度: $\sim 1.5 \text{ J/cm}^2$
	频率: 2 Hz
退火活性氧压	5×10^{-1} Pa
活性氧退火时间	20 min

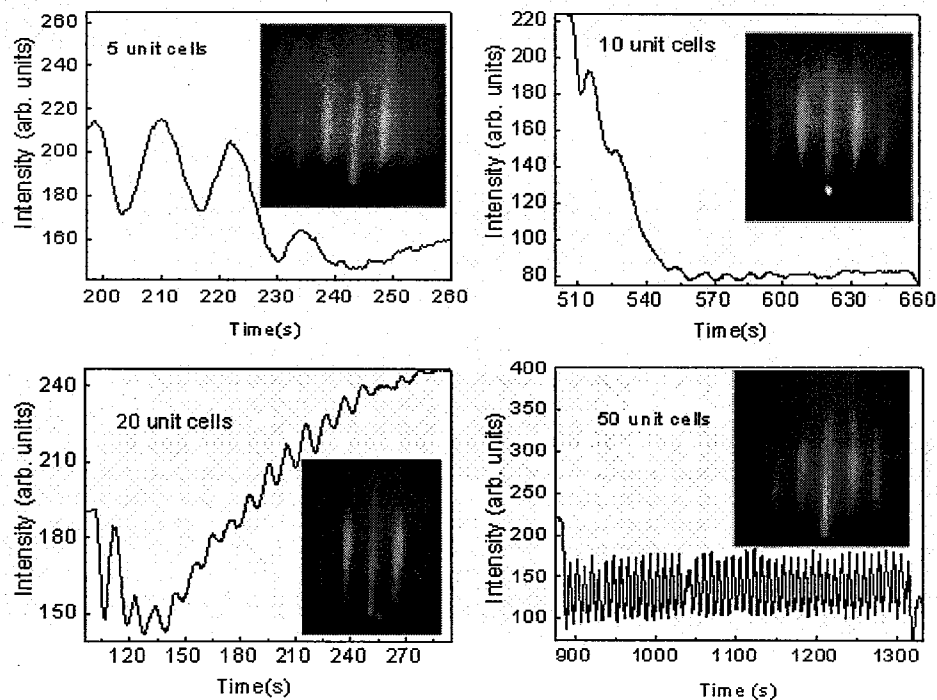


图 3.6 5、10、20、50 原胞层厚度 LSMO 超薄膜生长过程的 RHEED 强度振荡曲线以及薄膜表面的 RHEED 条纹

我们采用 RHEED 原位实时监控 5、10、20 和 50 个原胞层厚度 LSMO 薄膜的生长情况，如图 3.6 所示。RHEED 强度一个振荡周期对应一个原胞层 LSMO 薄膜生长完成，于是 LSMO 层的厚度可以通过 RHEED 的强度振荡来精确控制，由于激光的频率是 2 Hz，所以从图 3.6 可知 LSMO 薄膜的沉积速率大约是每个原胞层 26 个脉冲。不同厚度的 LSMO 薄膜生长完成后，其 RHEED 图像也相应地显示在图 3.6 插图中。LSMO 薄膜的 RHEED 图像表明 LSMO 薄膜具有良好的结晶性和光滑的表面。

§3.2.3 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 薄膜的表面形貌特征

国产 II 型激光分子束外延设备装配了 Omicron 公司商用 STM 系统，STM 的基本原理是量子理论中的隧道效应，它可分析薄膜样品表面形貌，它要求被测量样品表面具有导电性。图 3.7 显示了 STM 工作原理示意图。

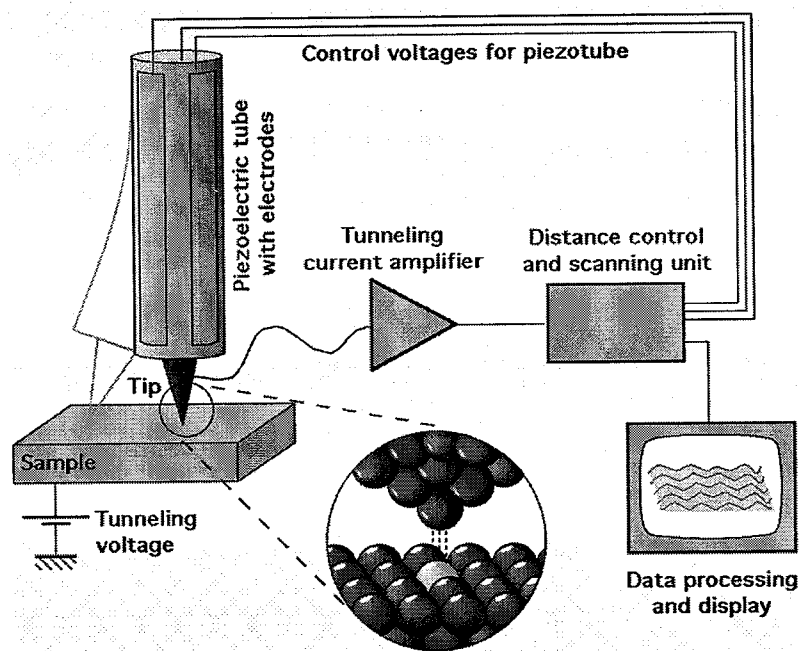


图 3.7 STM 工作原理示意图

该图由 Michael Schmid, TU Wien 设计

将原子线度的极细探针和被研究物质的表面作为两个电极，当样品与探针的距离非常接近时（通常小于 1 nm），在外加电场的作用下，电子隧穿两个电极之间的势垒流向另一电极。STM 系统工作方式可以分为恒流模式和恒高模式，由于恒高模式要求样品必须具有原子尺度平整的表面。为了避免钨探针和样品表面碰撞而损坏针

尖, 本实验中, STM 工作在恒流模式下。利用电子反馈线路形成恒定的隧道电流, 并用压电陶瓷管控制探针在样品表面做 XY 扫描及 Z 方向进动, 而探针在垂直于样品方向上的高低变化就反映出了样品表面的起伏, 将扫描时的运动轨迹记录下来, 就得到了样品表面的原子排列图像。STM 具有原子尺度的分辨率, 纵向扫描精度小于 0.1 Å, 横向扫描精度也达到 1 Å 左右。

在量子力学中, 能量为 E 的电子在势场 $U(z)$ 中的运动可用波函数 $\psi(z)$ 来描述, 它

$$\text{满足薛定谔方程: } -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + U_0\psi(z) = E\psi(z), \quad (3.1)$$

通过解一维定态薛定谔方程, 得到穿过势垒的波函数为:

$$\psi(z) = \psi(0)\exp(-kz), \quad (3.2)$$

$\psi(0)$ 是样品表面电子态在表面 $z=0$ 处的电子波函数, 衰减系数 $k = \sqrt{2m(U_0 - E)/\hbar^2}$, 它描述了电子在 Z 方向的衰减状况, 在真空条件下常数 k 约等于 1。则电子隧穿到针尖 z 处的几率:

$$W(z) = |\psi(z)|^2 = |\psi(0)|^2 \exp(-2kz), \quad (3.3)$$

隧道电流 I 是针尖和样品表面电子波函数重叠的量度, 与针尖和样品之间距离 z 以及平均功函数 Φ 有关, 即:

$$I \propto V_b \exp(-k\Phi^{1/2}z). \quad (3.4)$$

$$\Phi = (\Phi_1 + \Phi_2)/2, \quad (3.5)$$

V_b 是加在针尖和样品之间的偏置电压, Φ_1 和 Φ_2 分别为针尖和样品的功函数。当针尖与样品间距离 z 减小 1 Å, 隧道电流增加 e^2 倍。应该说明的是 STM 图可以显示样品的表面形貌, 但是同时也受到样品表面电子态密度以及针尖和样品相互作用的影响。

图 3.8-3.11 分别显示了 5、10、20 和 50 个原胞层厚度 LSMO 薄膜的表面形貌。从图 3.8 (a) (1000 nm×1000 nm) 可以看出厚度为 5 个原胞层的 LSMO 薄膜主要是由一系列明暗相间的团簇构成, 团簇的高度大约是 1.4 nm。为了更进一步分析 5 个原胞层 LSMO 薄膜的表面形貌, 我们在图 3.8 (a) 选取了 80 nm×80 nm 的面积进行细节分析, 如图 3.8 (b) 所示。考虑 LSMO 的晶格常数是 0.3889 nm, 1.4 nm 高的起伏说明 5 个原胞层 LSMO 薄膜的表面存在约 3 个原胞层的岛状起伏。

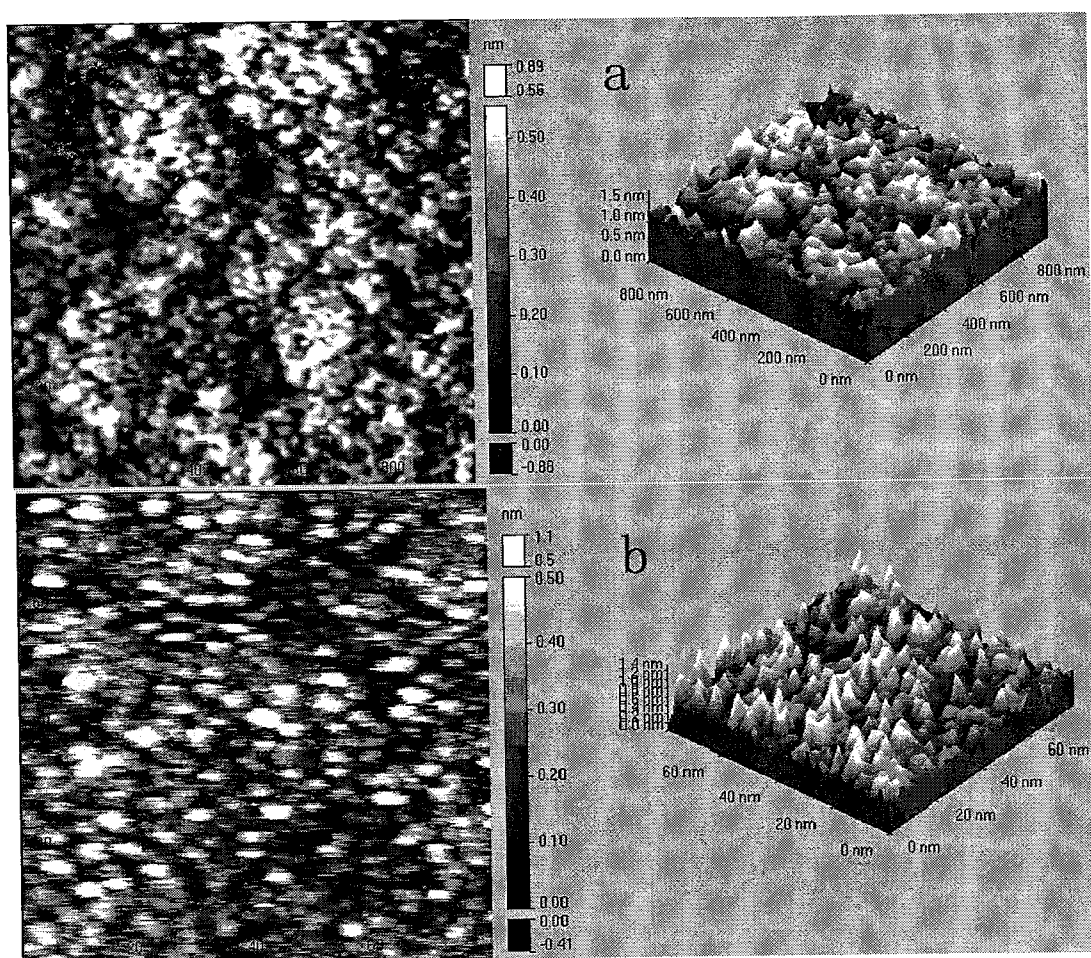


图 3.8 5 个原胞层厚度 LSMO 薄膜表面的 STM 图
(a) 1000 nm×1000 nm, (b) 80 nm×80 nm

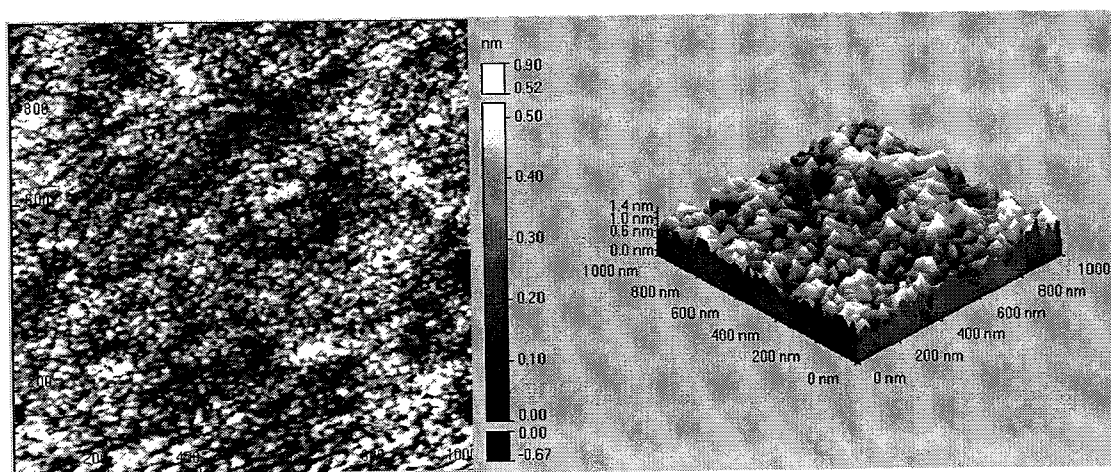


图 3.9 10 个原胞层厚的 LSMO 薄膜表面的 STM 图(1000 nm×1000 nm)

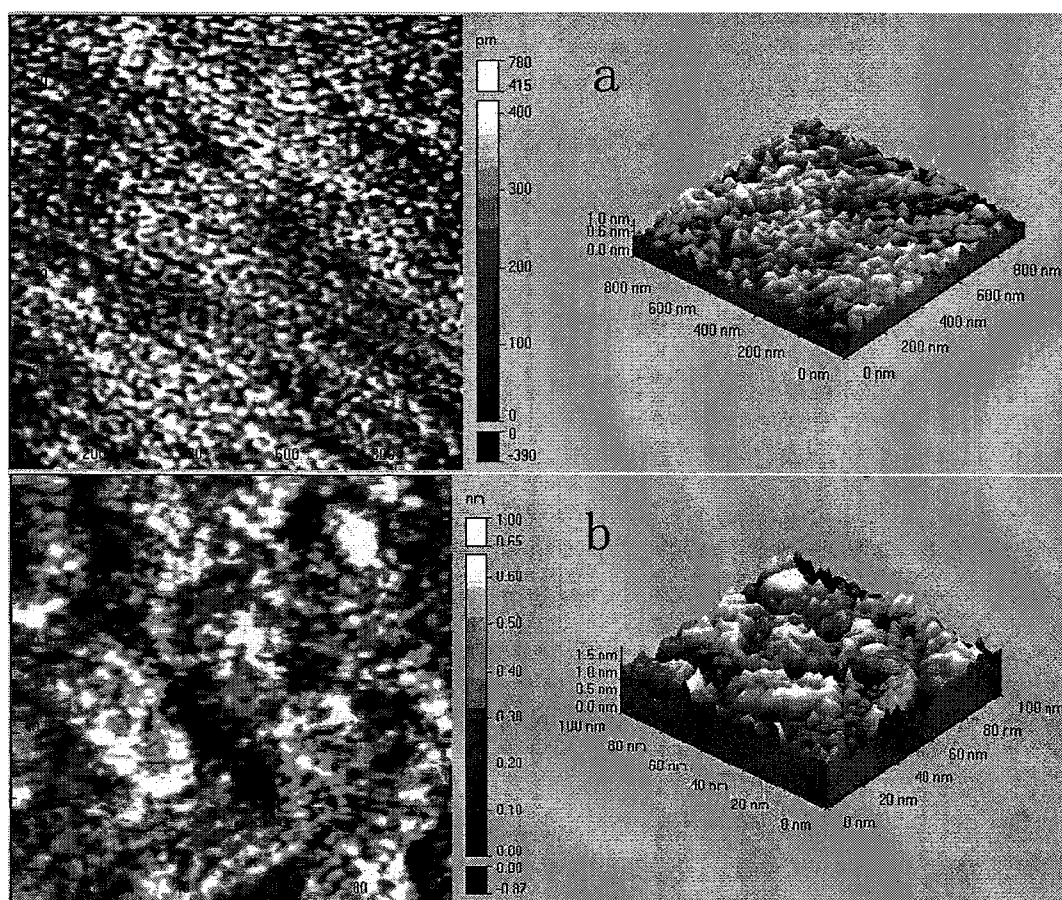


图 3.10 20 个原胞层厚的 LSMO 薄膜表面的 STM 图
(a) 1000 nm×1000 nm, (b) 100 nm×100 nm

图 3.9 显示了 10 个原胞层厚度的 LSMO 薄膜 1000 nm×1000 nm 范围内的表面形貌。同图 3.8 (a)相比, 可以发现 10 个周期的 LSMO 薄膜的表面形貌同 5 个周期的相似, 其不同点在于: 5 个原胞层 LSMO 膜表面晶粒呈现团簇形, 而 10 个原胞层 LSMO 膜表面晶粒呈条带状的分布。

图 3.10 (a)显示了厚度为 20 个原胞层的 LSMO 薄膜表面 1000 nm×1000 nm 尺度内的 STM 图像。该图主要是由一系列明亮的条带所构成, 条带高度为 1.0 nm, 其仍类似于 5 个和 10 个原胞层薄膜的表面形貌, 如图 3.10 (b)所示。图 3.11(a)和(b)显示了 50 原胞层厚的 LSMO 薄膜的表面形貌。5 nm×5 nm 和 10 nm×10 nm 范围内的 LSMO 薄膜表面高度起伏分别是 0.2 和 0.3 nm, 这说明 50 个原胞层厚的 LSMO 薄膜是原子尺度的平整。实验测得 5、10、20、50 个原胞层厚的 LSMO 薄膜的均方根粗

糙度分别是 0.183 nm、0.137 nm、0.121 nm 和 0.018 nm, 这个变化趋势和我们从 LSMO 薄膜表面最大起伏的角度分析是一致的。考虑到掺铌钛酸锶的晶格常数是 0.3905 nm, 而 LSMO 的晶格常数是 0.3889 nm, 则超薄的 LSMO 薄膜面内具有张应力, 而不同厚度的 LSMO 薄膜弛豫应力的差异造成了 LSMO 薄膜表面形貌的差异, 我们的研究表明超薄 LSMO 薄膜的表面主要由一系列团簇组成, 反映了超薄的 LSMO 表面比较粗糙, LSMO 薄膜随着厚度的增加面内应力弛豫, 薄膜的表面形貌变得原子尺度的平整。可能是由于所研究薄膜的厚度以及薄膜的生长条件差异, 我们制备的 LSMO 薄膜表面形貌和 R. Desfeux^[19]、Okawa^[21]等人的研究结果不同。R. Desfeux 等人发现均方根粗糙度达到几百纳米的锰氧化物薄膜表面形貌随着薄膜厚度的增加变得更加粗糙。

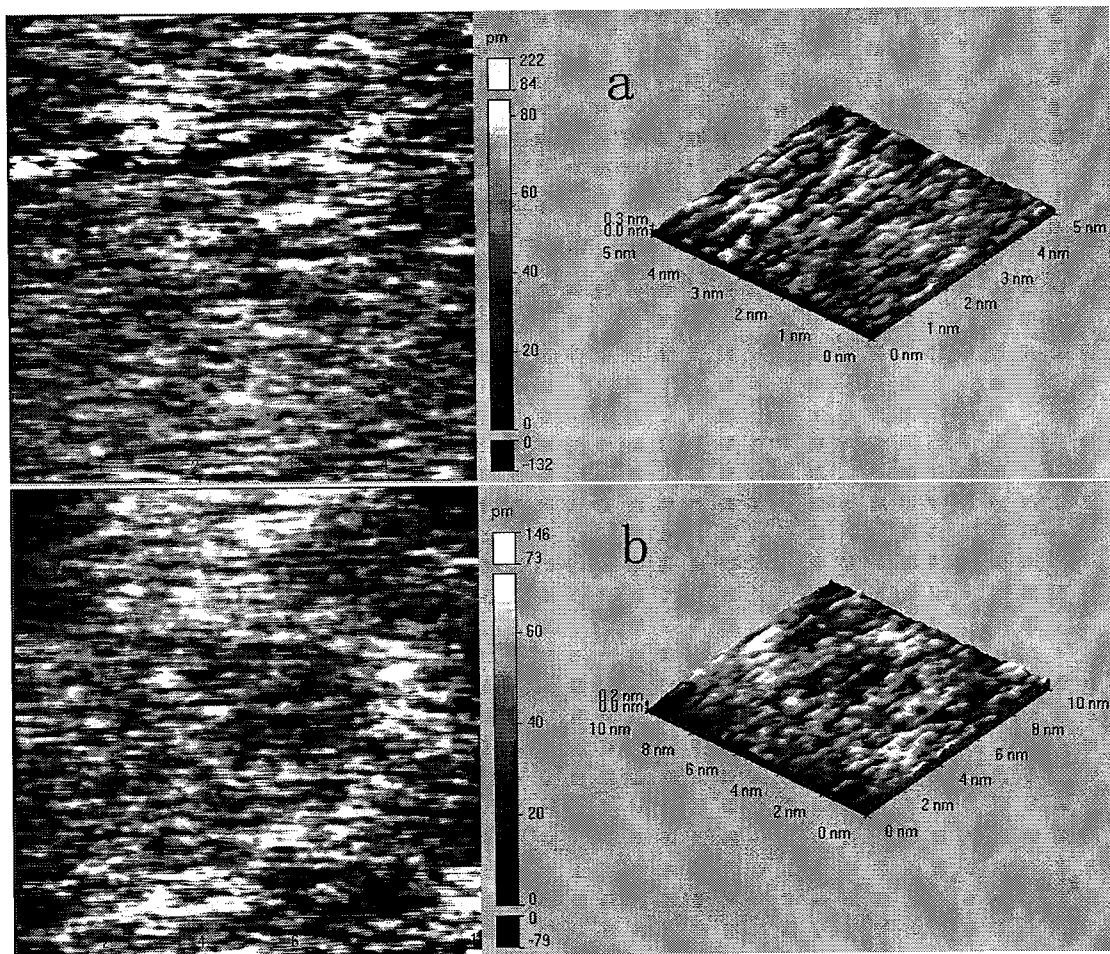


图 3.11 50 个原胞层厚度 LSMO 薄膜表面的 STM 图
 (a) 5 nm×5 nm, (b) 10 nm×10 nm

§3.3 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ p - n 结的光电特性

§3.3.1 引言

p - n 结光电效应的应用非常广泛，很多光电探测器都是利用 p - n 结的光电效应来工作的。光电探测器是通过对各种光辐射进行接收探测的器件，它具有频段选择性。其中光敏电阻和光敏管(包括各种光敏二极管、光敏三极管和一些光敏晶体管)是此类光电器件的重要组成部分。光电探测器在生产、生活和国防建设中都有着重要的应用。例如数码摄像机、天文显微镜、GPS 全球定位系统、气象观测、巡航导弹目标定位等等。光电效应的另一个重要的应用是制作太阳能电池，把自然光能转化成电能。太阳能电池广泛应用于高科技领域：空间站、宇宙飞船、航空运输、气象观测、人造卫星、无线电通讯设备等，并且深入人们的日常生活中。传统制造太阳能电池和光电探测器的材料主要有硅(Si)、硫化镉(CdS)和砷化镓(GaAs)等。这些材料由于禁带宽度小，环境适应能力差已经难以满足特定的需求。而氧化物材料禁带宽度大、且可调性强；熔点高、温度稳定性强，物理性质丰富，引起了研究者的广泛兴趣。

J. R. Sun 等人在锰基全氧化物异质结中观测到毫秒级响应的光生伏特信号^[22]。我们课题组在 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ 异质结中发现了具有皮秒响应的光电效应^[23]，在 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ (LSMO/SNTO) 异质结观察到了纳秒响应的光电效应^[24]。Z. Luo 和 J. Gao 进而研究了光辐照功率对 LSMO/SNTO 异质结光电压的影响^[25]。为了进一步研究界面对氧化物异质结的光电效应的影响，理解氧化物复杂体系的物理机制，有必要去研究具有超薄层氧化物异质结的光电效应。本工作就是在这样的背景下展开的，利用前面制备的不同厚度的 LSMO 超薄膜与掺铌的钛酸锶衬底所形成的 p - n 结，我们研究了 LSMO/SNTO p - n 结的光电特性。

实验中测量光生伏特信号的装置如图 3.12 (a)所示。其中脉冲激光器作为辐射光源，所发射的脉冲激光经过衰减玻片后，入射到探头的样品上，探测到的信号通过同轴电缆线传输到液晶显示的数字存储示波器 (Tektronix TDS3052B, 500MHz)。为了防止能量较大的激光束对薄膜表面的损坏，在激光和样品之间放置了衰减玻片。探头的结构如图 3.12 (b)所示，空腔内壁已经过氧化处理，附上了一层光吸收材料，避免

光经过内壁多次反射后照到样品上影响测量结果的真实性和使用同轴电缆 (BNC) 线传送光生伏特脉冲信号以减少环境的电磁信号及热噪声的干扰。

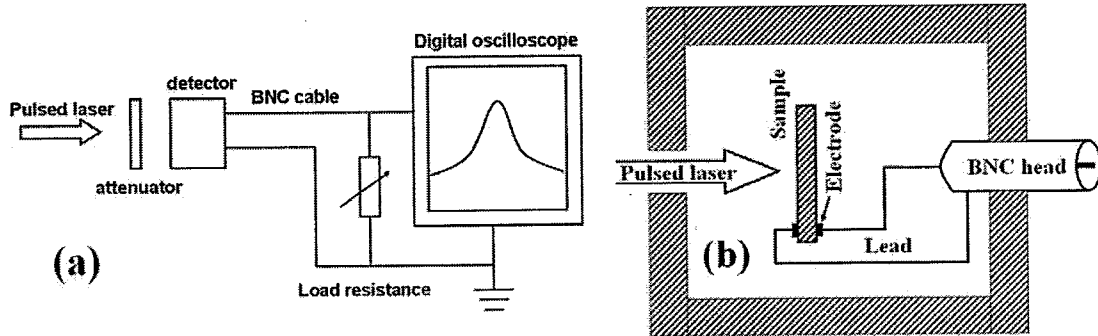


图 3.12 (a) 光生伏特信号探测系统示意图, (b) 探头示意图

§3.3.2 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ p - n 结的光电效应

图 3.13 显示了 LSMO/SNTO p - n 结在室温下的电流-电压特性, 该异质结中 LSMO 层的厚度是 10 个原胞层。插图是测量电路示意图。LSMO/SNTO p - n 结在室温呈现了非线性的输运行为。

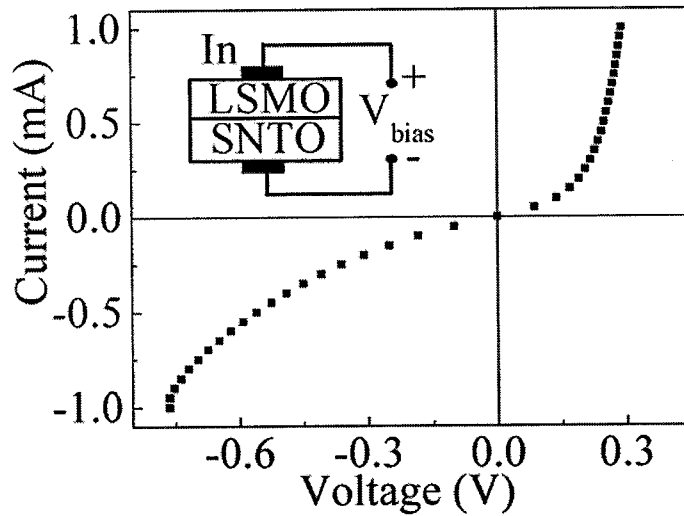


图 3.13 由 10 个原胞层 LSMO 和 SNTO 衬底构成的 LSMO/SNTO p - n 结在室温调制特性, 插图是测量电路示意图。

LSMO 和 SNTO 的功函数分别约为 $4.2 \text{ eV}^{[26]}$ 和 $2.6 \text{ eV}^{[27]}$, 因此, 当 LSMO 和 SNTO 形成异质结时, SNTO 衬底的电子将向 LSMO 层扩散, LSMO 层的空穴向 SNTO 层扩散, 为了维持电荷平衡, 在异质结的界面处形成了空间电荷区, 由空间电荷产生的

内建电场使得界面处 LSMO 层的少数电子向 SNT0 层漂移, SNT0 层的少数空穴向 LSMO 层漂移, 当外加正向电压时内建电场减小, 电子和空穴的扩散占据优势, 体系电流增大; 外加负向偏压时, 内建电场增加, 抑止了载流子扩散, 导致异质结具有调制特性。

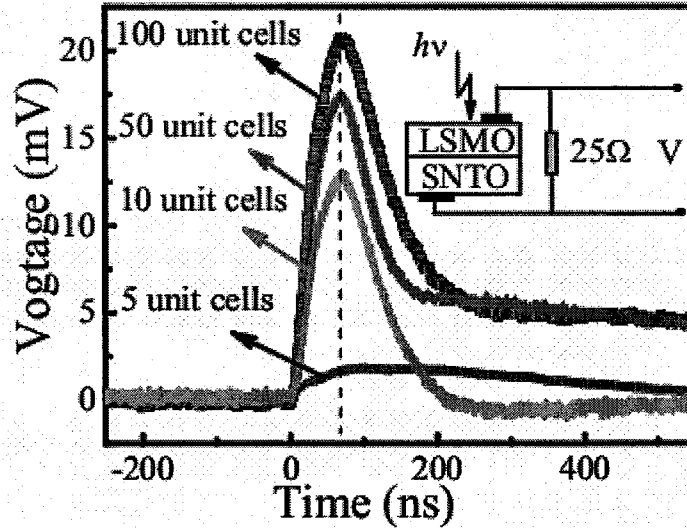


图 3.14 LSMO/SNT0 p - n 结在室温下光生伏特与 LSMO 层厚度的关系, 插图是测量电路示意图

图 3.14 显示了 LSMO/SNT0 p - n 结在室温下光生伏特随 LSMO 层厚度的变化。当 LSMO 层的厚度为 5、10、50、100 个原胞层时, LSMO/SNT0 异质结开路光生伏特的峰值分别是 2、13、17 和 21 mV, 光生电压随着薄膜厚度的增加而增大。测量所使用激光的波长是 308 nm, 光子能量是 4.0 eV, 而 LSMO 的禁带宽度大约是 1.0-1.7 eV^[28,29], SNT0 的禁带宽度小于 3.2 eV^[30], 所以入射光子的能量大于 LSMO 和 SNT0 层的禁带宽度, 将被 LSMO 和 SNT0 层吸收, 吸收系数可以表示为^[31]:

$$\alpha = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{1}{\rho^2 \epsilon_r \epsilon_0^2}} \quad (3.1)$$

其中 ρ 为材料的电阻率, LSMO 和 SNT0 的电阻率分别取 $2.866 \Omega \cdot \text{cm}$, $1.84 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 参数 ϵ_r 表示材料的相对介电常数, LSMO 和 SNT0 的相对介电常数分别取 10 ^[32]和 150 ^[33]。参数 c 和 ϵ_0 分别是光速和自由空间介电常数。则 LSMO 和 SNT0 材料对光

子的吸收系数分别是 $0.416 \mu\text{m}^{-1}$ 和 $0.167 \times 10^4 \mu\text{m}^{-1}$ 。从以上估算出的 LSMO 和 SNT0 材料的光吸收系数可以看出当光辐照到 LSMO 层表面的时候,我们制备的超薄 LSMO 层不会吸收全部的入射光,一部分入射光会透过 LSMO 层而被 SNT0 衬底吸收。

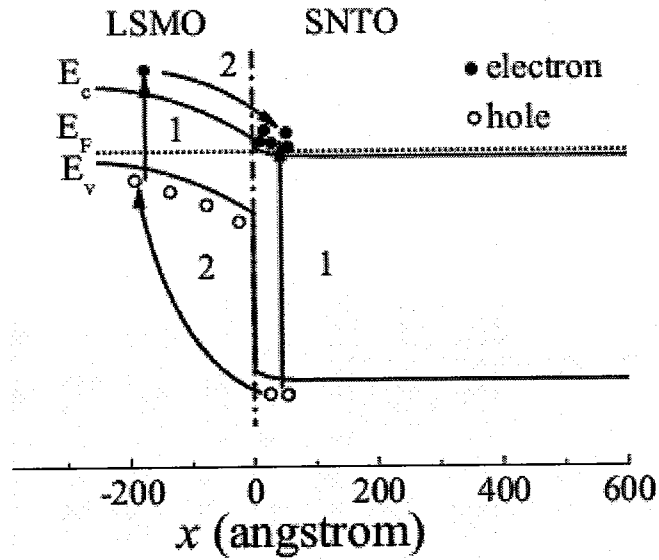


图 3.15 LSMO/SNT0 $p-n$ 结界面处光生载流子运动和能带示意图

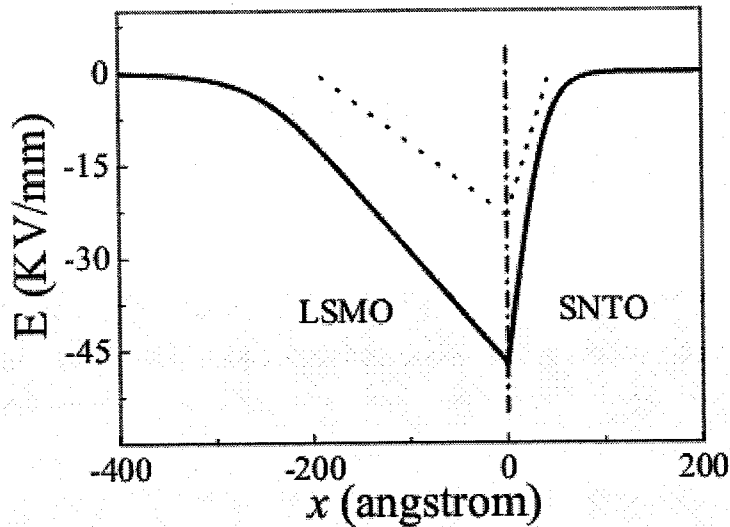


图 3.16 LSMO/SNT0 $p-n$ 结界面处空间电场分布.实线和点线分别对应 LSMO 的厚度是 100 和 50 原胞层

我们画出了光生载流子的运动示意图和 LSMO/SNT0 异质结的能带示意图,如

图 3.15 所示。过程 1 显示了 LSMO 和 SNT0 层吸收大于其禁带宽度的入射光子，使得电子从价带跃迁到导带，产生电子和空穴对。能够扩散到界面处空间电荷区的光生载流子，在异质结界面处空间电场的作用下， p 区导带的电子漂移到 n 区， n 区的价带的空穴漂移到 p 区，即图中过程 2 所示。于是在异质结两端产生了光生电压。

我们基于漂移扩散理论，通过解电流连续性方程和泊松方程，计算异质结界面处电场分布^[31]。图 3.16 显示了计算的 LSMO/SNT0 异质结在 LSMO 层厚度是 100 个原胞时候结区的空间电场分布，内电场在界面处的绝对值大约是 47.1 KV/mm。图 3.16 显示了 50 个原胞层 LSMO 超薄膜和 SNT0 衬底构成异质结在界面处的空间电场分布示意图。界面处空间电荷区电场强度会随着 LSMO 层厚度的增加而增强，因此光生电压会随着薄膜厚度的增加而提高，图 3.17 清晰地显示了这种趋势。

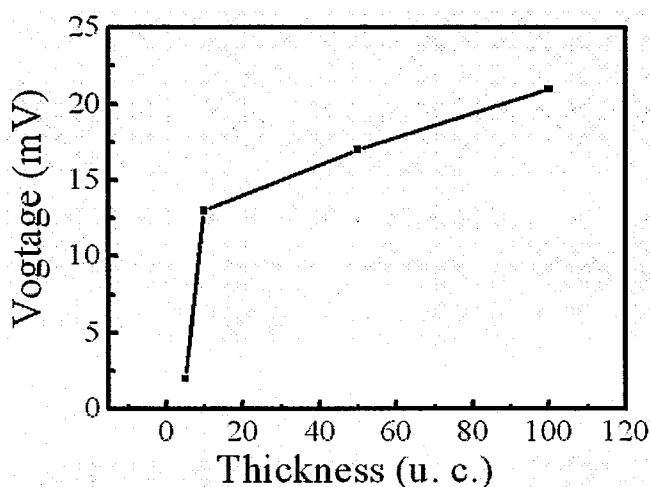


图 3.17 LSMO/SNT0 开路光生电压随厚度的变化关系

除了 LSMO 层厚度为 5 个原胞层的样品，其他样品最大开路光电压随厚度的增加呈线性递增关系。具有 5 个 LSMO 原胞层的样品其光电压偏离了线性关系的主要原因可能是界面效应。一方面，由于薄膜和衬底之间晶格失配，LSMO/SNT0 异质结的界面态和应力或许导致了 5 周期 LSMO/SNT0 的开路光电压偏离了图 3.17 所示的线性关系，而迅速减小。另一方面，LSMO 层过薄限制了界面处势垒的宽度，致使内建电场较弱，因而其光生伏特迅速减小。此外，值得注意的是具有不同厚度 LSMO 层的 LSMO/SNT0 异质结都具有约 70 ns 的上升时间，这说明 LSMO 层的厚度对于 LSMO/SNT0 异质结的光电响应时间几乎没有影响。

§3.4 小 结:

我们采用 STM 研究了超薄 LSMO 薄膜表面形貌随厚度的变化。LSMO 薄膜的 STM 图像显示超薄的 LSMO 薄膜主要是由一系列的团簇状的晶粒构成的, 随着薄膜厚度的增加, 薄膜的表面变得平整。该结果说明衬底和薄膜之间晶格失配对超薄 LSMO 薄膜的表面形貌产生了较大的影响。利用光电探测系统, 我们研究了 LSMO 层厚度对 LSMO/SNTO 异质结光电效应的影响, 异质结最大开路光电压随着 LSMO 层厚度的增加而增大, 其主要原因在于异质结的界面处空间电荷区内建电场会随着 LSMO 层厚度的增加而增强, 此结果对于设计氧化物半导体光电探测器具有一定的参考价值。

本章参考文献

- ¹ G. E. Moore, Progress in digital integrated electronics, IEEE IEDM Tech. Dig. 1975:11-13.
- ² International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS Winter Conference 2007, Makuhari, Japan.
- ³ J. Chakhalian, J. W. Freeland, H.-U. Habermeier, G. Cristiani, G. Khaliullin, M. V. Veenendaal and B. Keimer, Orbital reconstruction and covalent bonding at an oxide interface, *Science* **318**, (2007): 1114-1117.
- ⁴ C. W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Rüetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Muller, J.-M. Triscone and J. Mannhart, Superconducting interfaces between insulating oxides, *Science* **317**, (2007): 3196-3199.
- ⁵ A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Kita, Y. Ohno, H. Ohno and M. Kawasaki, Quantum hall effect in polar oxide heterostructures, *Science* **315**, (2007): 1388-1391.
- ⁶ D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean and M. Croft, Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material, *Appl. Phys. Lett.* **51**, (1987): 619-621.
- ⁷ R. V. Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz and K. Samwer, Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993): 2331-2333.
- ⁸ S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnact, R. Ramesh and L. H. Chen, Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films, *Science* **264**, (1994): 413-415.
- ⁹ G.-L. Liu, J.-S. Zhou and J. B. Goodenough, Competing magnetic phases in mixed-valent manganese oxide perovskites, *Phys. Rev. B.* **70**, (2004): 224421.
- ¹⁰ H. B. Lu, S.Y. Dai, Z. H. Chen, G. Z. Yang, Y. L. Zhou, M. He, L. F. Liu, H. Z. Guo, Y. Y. Fei and W. F. Xiang, High sensitivity of positive magnetoresistance in low magnetic field in

perovskite oxide *p-n* junction, Appl. Phys. Lett. **86**, (2005): 032502.

¹¹C. M. Xiong, Y. G. Zhao, B. T. Xie, P. L. Lang and K.J. Jin, Unusual colossal positive magnetoresistance of the *n-n* heterojunction composed of $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ and Nb-doped SrTiO_3 , Appl. Phys. Lett. **88**, (2006): 193507.

¹²A. M. Haghiri-Gosnet, J. Wolfman, B. Mercey, C. Simon, P. Lecoeur, M. Korzenski and M. Hervieu, Microstructure and magnetic properties of strained $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films, J. Appl. Phys. **88**, (2000): 4257-4264.

¹³J. Z. Sun, D. W. Abraham, R. A. Rao and C. B. Eom, Thickness-dependent magnetotransport in ultrathin manganite films, Appl. Phys. Lett. **74**, (1999): 3017.

¹⁴H. L. Ju, K. M. Krishnan and D. Ledeman, Attenuation length measurements in lead arachidate Langmuir Blodgett films, J. Appl. Phys. **83**, (1998): 7073-7076.

¹⁵C. Kwon, M. C. Robson, K. C. Kim, J. Y. Gu, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, Z. Trajanovic, M. Rajeswari, T. Venkatesan, A. R. Kratz, R. D. Gomez and R. Ramesh, Stress-induced effects in epitaxial $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3$ films, J. Magn. Magn. Mater. **172**, (1997): 229-236.

¹⁶C. Kwon, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, M. Rajeswari, T. Venkatesan, R. Ramesh, A. R. Kratz and R. D. Gomez, Stress-induced surface magnetization of $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3$ thin films, IEEE Trans. Magn. **33**, (1997): 3964-3966.

¹⁷M. Mathews, F. M. Postma, J. C. Lodder, R. Jansen, G. Rijnders and D. H. A. Blank, Step-induced uniaxial magnetic anisotropy of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films, Appl. Phys. Lett. **87**, (2005): 242507.

¹⁸Y. Suzuki, H. Y. Hwang, S-W. Cheong, T. Siegrist and R. B. V. Dover, The role of strain in magnetic anisotropy of manganite thin films, Appl. Phys. Lett. **71**, (1997): 140-142.

¹⁹R. Desfeux, A. D. Costa and W. Prellier, Thickness dependence on the surface morphology and the magnetic microstructure of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films under different strains, Surf. Sci. **497**, (2002): 81-92.

²⁰刘国珍, 掺杂对 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 铁电材料性能影响的研究, 湖北大学硕士毕业论文,

(2002): 10-11.

²¹N. Okawa, H. Tanaka, R. Akiyama, T. Matsumoto and T. Kawai, Solid State Commun. **114**, (2000): 601.

²²J. R. Sun, C. M. Xiong, B. G. Shen, P. Y. Wang and Y. X. Weng, Manganite-based heterojunction and its photovoltaic effects, Appl. Phys. Lett. **84**, (2004): 2611-2613.

²³H. B. Lu, K. J. Jin, Y. H. Huang, M. He, K. Zhao, B. L. Cheng, Z. H. Chen, Y. L. Zhou, S. Y. Dai and G. Z. Yang, Picosecond photoelectric characteristic in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ *p-n* junctions, Appl. Phys. Lett. **86**, (2005): 241915.

²⁴黄延红, 吕惠宾, 何 萌, 赵 昆, 陈正豪, 程波林, 周岳亮, 金奎娟, 戴守愚, 杨国桢, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{SrNb}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$ 全氧化物 *p-n* 结的纳秒光电效应, 中国科学 G 辑, **35**, (2005): 109~112.

²⁵Z. Luo and J. Gao, Rectifying characteristics and photovoltaic effect in heterojunctions of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{Nb-doped SrTiO}_3$, J. Appl. Phys. **100**, (2006): 056104-056106.

²⁶M. P. D. Jong, V. A. Dediu, C. Taliani and W. R. Salaneck, Electronic structure of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films for hybrid organic/inorganic spintronics applications, J. Appl. Phys. **94**, (2003): 7292-7296.

²⁷W. Maus-Friedrichs, M. Frerichs, A. Gunhold, S. Krischok, V. Kempter and G. Bihlmayer, The characterization of SrTiO_3 (001) with MIES, UPS (HeI) and first-principles calculations, **515**, (2002): 499-506.

²⁸T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda and M. Takano, Electronic structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ studied by photoemission and x-ray-absorption spectroscopy, Phys. Rev. B **51**, (1995): 13942-13951.

²⁹J. Choi, H. Dulli, S.-H. Liou, P. A. Dowben and M. A. Langell, The influence of surface terminal layer and surface defects on the electronic structure of CMR perovskites: $\text{La}_{0.65}\text{A}_{0.35}\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), Phys. Status Solid (b) **214**, (1999): 45-57.

³⁰K. Eisenbeiser, J. M. Finder, Z. Yu, J. Ramdani, J. A. Curless, J. A. Hallmark, R. Droopad,

W. J. Ooms, L. Salem, S. Bradshaw and C. D. Overgaard, Field effect transistors with SrTiO_3 gate dielectric on Si, *Appl. Phys. Lett.* **76**, (2000): 1324-1326.

³¹S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices* (Wiley, New York) 1981.

³²L. M. Wang, Chen-Chung Liu, H. C. Yang and H. E. Horng, Room-temperature tunneling magnetoresistance in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ step-edge junctions, *J. Appl. Phys.* **95**, (2004): 4928-4933.

³³E. Bellingeri, L. Pellegrino, D. Marré, I. Pallecchi and A. S. Siri, All- SrTiO_3 field effect devices made by anodic oxidation of epitaxial semiconducting thin films, *J. Appl. Phys.* **94**, (2003): 5976-5981.

第四章 锰氧化物异质结的输运特性研究

§4.1 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ 异质结输运特性

钙钛矿锰氧化物由于庞磁电阻效应已经引起了广泛的关注^[1,2]，该体系展示了电荷、自旋和轨道之间的耦合^[3]。人们建立各种模型去解释锰氧化物中的输运特性，比如双交换模型^[4]，相分离机制^[5]、电子声子耦合效应^[6,7]。最近，氧化物异质结可以被电场、磁场和光场所调控引起了人们广泛的兴趣。在这些用具有负磁电阻特性材料制备的异质结中，人们发现了奇异的正磁电阻效应^[8,9]和超快光电效应^[10,11]。而这些效应和异质结的输运特性密切相关。把氧化物材料外延在 Si 基片上，则意味着传统的半导体工艺和多功能的电子器件结合的可能。硅和氧化物异质结的输运特性已经有实验方面的报道^[12,13]，但是相应的理论工作开展的很少。由于氧化物异质结的复杂性，人们通常认为传统能带理论并不适合解释该体系的输运特性^[14,15]。

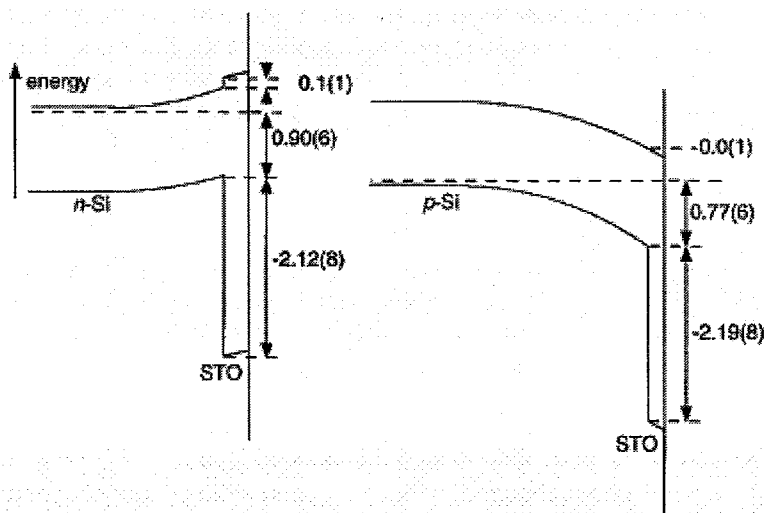


图 4.1 n 型和 p 型 Si 与 SrTiO_3 异质结界面处的能带图

Chambers 等人采用 x 射线光电子谱 (x-ray photoemission spectroscopy, XPS) 研究了外延结构 SrTiO_3/Si 异质结在界面处的价带偏移和导带连续性，并直观地给出了其能带结构^[16]，如图 4.1 所示，该结果和理论预测相符^[17]。我们研究小组以前的理论工作基于漂移扩散理论解释了钛酸锶同质结的输运特性^[18]。为了进一步理解锰氧化物异质结的输运特性，我们在 n 型 Si 基片上外延生长了 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜，制备了

LSMO/Si 异质结，并测量了其在不同温度下的输运特性，基于漂移扩散理论，通过解电流连续性方程和泊松方程，自洽计算和分析了 LSMO/Si 异质结的输运特性。

§4.1.1 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ 异质结的制备

我们采用固相反应法制备了 LSMO 靶材，具体的制备工艺和实验参数和 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 靶材的制备条件相同，（请参阅§3.2.1 章节）。LSMO 靶材的 X 射线衍射谱（图 4.2）表明我们采用固相反应法制备的 LSMO 靶材具有单相结构和良好的结晶性。

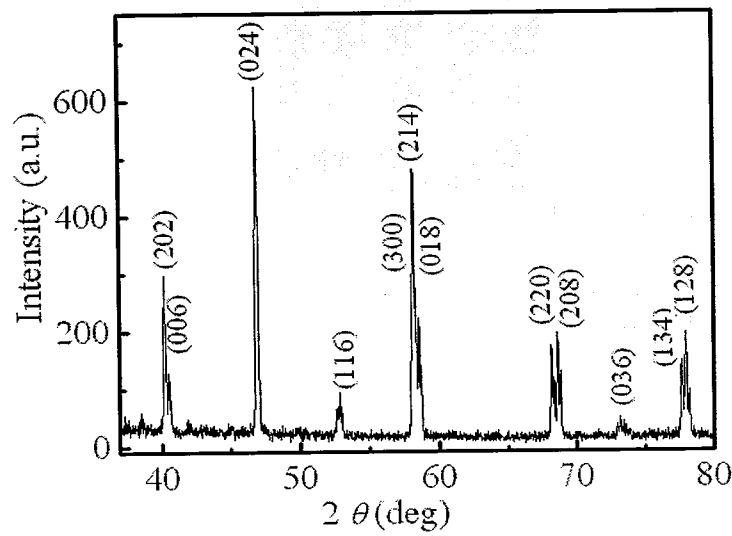


图 4.2 LSMO 靶材的 XRD θ - 2θ 扫描曲线

表 4.1 LSMO/Si 异质结生长工艺参数

Si 基片温度	620 °C
背底气压	1×10^{-5} Pa
沉积活性氧压	3×10^{-2} Pa
激光参数	XeCl, 波长: 308 nm
	脉宽: 20 ns
	能量密度: ~1.5 J/cm ²
	频率: 2 Hz

采用激光分子束外延技术，我们制备了 LSMO/Si 异质结，*n* 型 Si 基片经去离子

水、丙酮和酒精中仔细清洗过后，用浓度约为 5% 的 HF 溶液浸泡 20-30 s 以除去 Si 表面的 SiO_2 层，并形成氢中止的表面。然后把 Si 衬底传送到外延腔中。在室温下，先沉积 3~4 个原胞层厚的 LSMO 薄膜，阻止 Si 表面被再次氧化。然后迅速升温到 620 $^{\circ}\text{C}$ ，继续生长 LSMO 薄膜，制备 LSMO/Si 异质结。其后详细的制备工艺如表 4.1 所示^[13]。

§4.1.2 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ 异质结的输运特性

图 4.3 显示了在(001)取向的 n 型硅衬底上直接生长 500 nm 厚的 LSMO 薄膜的 XRD 图谱。除了 LSMO 薄膜和 Si 衬底的(001)衍射峰，没有测量到其它方向的衍射峰，表明 LSMO 薄膜具有高度的择优取向和良好的结晶性。

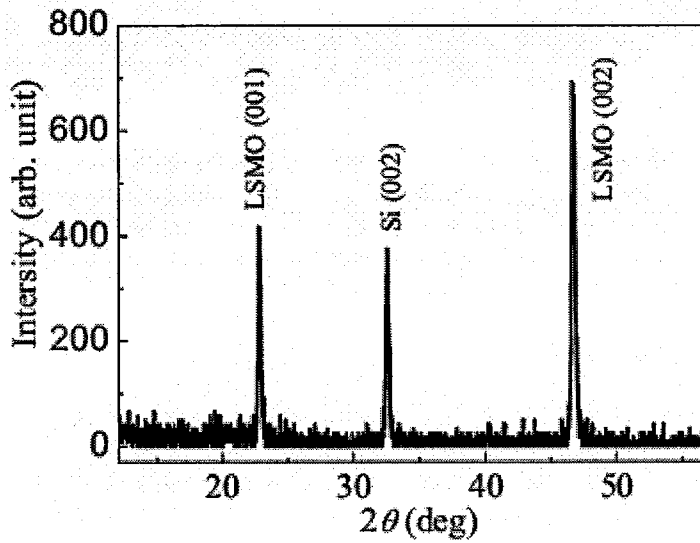


图 4.3 LSMO/Si p - n 结的 XRD 的 θ - 2θ 扫描曲线

为了探究 LSMO/Si 异质结的输运机理，在理论上，我们基于漂移扩散理论，通过解电流连续性方程和泊松方程，计算异质结界面处的能带结构和电场分布随外加电压的变化^[19]。一维条件下，泊松方程可以写成：

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -(q/\varepsilon)(p(x) - n(x) + N), \quad (4.1)$$

其中 $\psi(x)$ 是电势， q 是电子电荷， ε 是半导体的介电常数， $p(x)$ 是载流子空穴的浓

度, $n(x)$ 是载流子电子的浓度, 参数 N 是半导体的掺杂浓度。在一维稳态的情况下, 电流连续性方程可以写成:

$$\begin{aligned} q(G_n(x) - U_n(x)) + \frac{dJ_n}{dx} &= 0, \\ q(G_p(x) - U_p(x)) - \frac{dJ_p}{dx} &= 0, \end{aligned} \quad (4.2)$$

其中 $G_n(x)$ 和 $G_p(x)$ 分别是电子和空穴的产生率, $U_n(x)$ 是 p 型半导体的电子复合率, $U_p(x)$ 是 n 型半导体的空穴复合率。 J_n 和 J_p 分别是电子和空穴的电流密度, 可以分别写成如下形式:

$$\begin{aligned} J_n &= -q\mu_n \left(n(x) \frac{d\psi(x)}{dx} - (kT/q) \frac{dn(x)}{dx} \right), \\ J_p &= -q\mu_p \left(p(x) \frac{d\psi(x)}{dx} + (kT/q) \frac{dp(x)}{dx} \right), \end{aligned} \quad (4.3)$$

其中 μ_p 是空穴迁移率, μ_n 是电子迁移率, 参数 k 和 T 分别是玻耳兹曼常数和环境温度, 利用各种偏压下的边界条件, 通过使用牛顿迭代法和非耦合法自洽计算解电流连续性方程和泊松方程, 我们得到了 LSMO/Si 异质结在不同偏压下的电流-电压(I - V)特性、界面处能带图以及空间电场分布。计算中所使用的各种参数已列于表 4.2 中。

表 4.2 本计算所使用的材料参数 Ref. 20、21

参数	LSMO	Si
电子有效质量 (m_e)	4	1.06
空穴有效质量 (m_e)	4	0.59
功函数 (eV)	4.96	4.25
禁带宽度 (eV)	1.0	1.12
电子迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	10	1350
空穴迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	1.8	500
载流子浓度 (cm^{-3})	10^{20}	10^{16}
介电常数 (ϵ_0)	10	11.9

为了测量 LSMO/Si 异质结的输运特性,我们将 In 电极对称地焊接在 LSMO 薄膜和 Si 衬底上,如图 4.4 插图所示,并采用脉冲电压源测量了 LSMO/Si 异质结的 I - V 特性。图 4.4 显示了在 250-300 K 温度范围内,LSMO/Si 异质结在不同温度下实验和理论的结果。连续线、虚线和点线分别代表了理论计算 LSMO/Si 异质结在 300 K、275 K 和 250 K 下的 I - V 曲线,实心方框、星号和三角符合分别代表 LSMO/Si 异质结在 300 K, 275 K 和 250 K 下实验测量的结果。实验测量结果清楚地表明了 LSMO/Si 异质结具有良好的调制特性。考虑到衬底电阻、电极和薄膜以及衬底间接触电阻的影响,我们采用串联电阻模型计算 LSMO/Si 异质结的 I - V 特性。在 300 K、275 K 和 250 K,硅衬底电阻分别取 2 k Ω 、2.5 k Ω 和 3.8 k Ω 。在正向偏压情况下,理论和实验结果吻合表明漂移扩散理论来计算窄禁带宽度氧化物在界面处的能带结构和电场分布是合理的。理论计算忽略 LSMO 和 Si 衬底之间可能存在 SiO₂ 非晶层对 LSMO/Si 异质结界面处电流漂移扩散的影响,实验和理论结果之间的偏差可能来自漏导电流和隧道电流的影响。

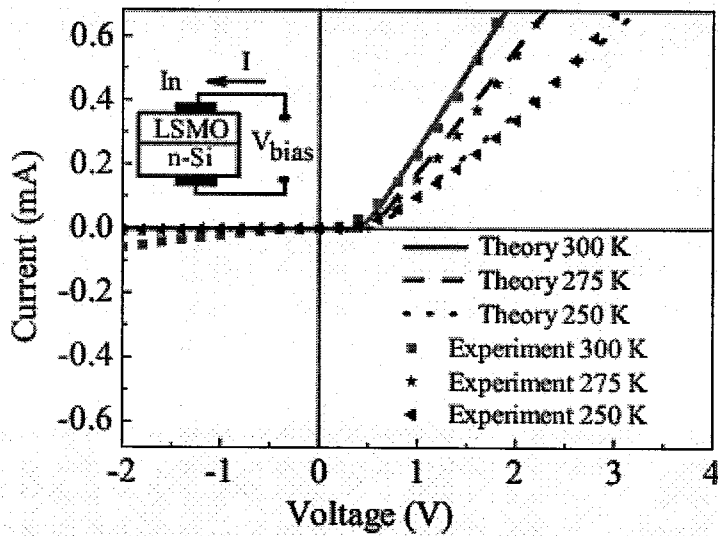


图 4.4 LSMO/Si 异质结在 250-300 K 输运特性

图 4.5 和图 4.6 显示了在不同偏压下 LSMO/Si 异质结界面处能带结构图和空间电场分布的数值计算结果。实线、点线和虚线分别表示 LSMO/Si 异质结在 0 V、0.4 V 和 -0.4 V 偏压下的能带示意图,图中垂直的点线代表 LSMO/Si 异质结界面的位置。图 4.5 显示了 LSMO/Si 异质结势垒高度随着外加正向偏压而降低,由于 LSMO 载流

子浓度比 Si 载流子浓度大, 所以结的空间电荷区主要在 Si 的一侧, -0.4 V 的偏压增加了空间电荷区的电场值, 0.4 V 的偏压减小了空间电荷区的电场值, 并且空间电场最大值位于 LSMO/Si 异质结界面处。

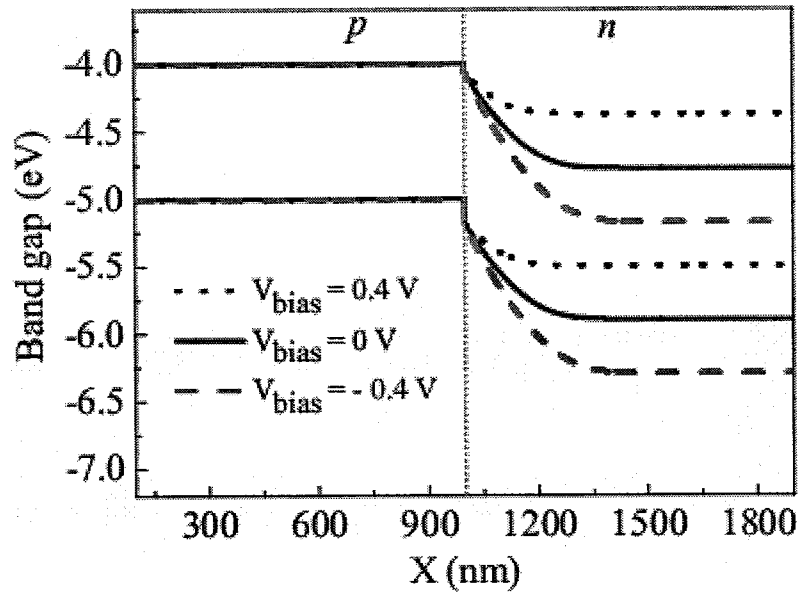


图 4.5 在不同偏压下, LSMO/Si 异质结界面处的能带结构图

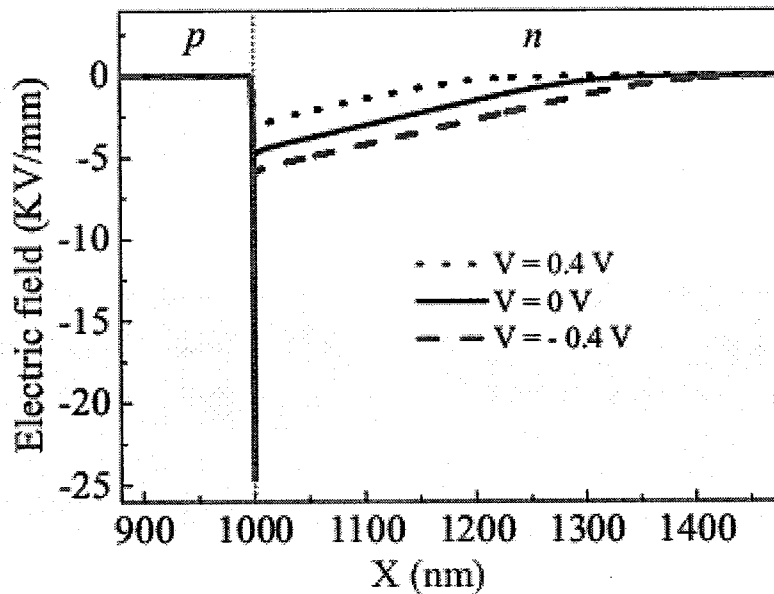


图 4.6 在不同偏压下, LSMO/Si 异质结界面处的电场分布

§4.2 BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 异质结的输运特性

铁酸铋 BiFeO₃ (BFO) 是为数不多的一种多铁性材料, 表现出长程的磁序和电序, 由于多铁体的磁电效应在基础物理研究和实际应用中的重大意义^[22,23], 所以, BFO 受到了物理和材料研究者的广泛关注^[24]。

§4.2.1 BiFeO₃ 材料的特点

BFO 晶体结构、磁性能及铁电性:

BFO 是具有钙钛矿结构的晶体, 隶属三斜晶系, 空间点群为 R3C, 单晶的晶胞参数为^[25]: $a = 3.96 \text{ \AA}$, $\alpha = 89^\circ 28'$, 如图 4.7 所示^[26]。

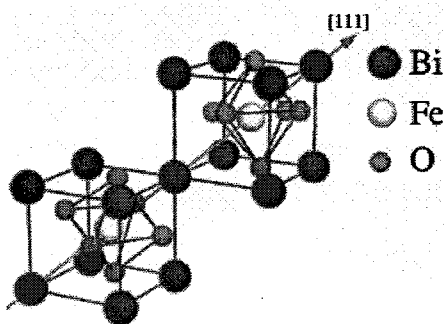


图 4.7 BFO 晶体结构

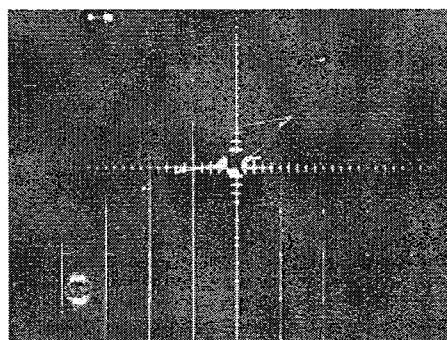


图 4.8 在 BFO 单晶上观测到的第一条电滞回线

中子衍射实验表明 BFO 具有 G 型反铁磁性, 其奈尔温度 T_N 是 650 K^[27,28]。Fe³⁺ 离子具有半满和局域化的电子构型: $t_{2g}^3 e_g^2$, 每个 Fe³⁺ 离子磁动量被六个最近邻具有反平行磁动量的 Fe³⁺ 离子包围。由于自旋倾斜的原因 BFO 反铁磁体也表现出弱的铁磁性信号。

自 1957 年人们研究 BFO 以来, Teagur 等人于 1970 年首次在液氮温度测量到 BFO 单晶较小的铁电性^[29], 如图 4.8 所示, 最大剩余极化强度是在 [111] 方向, P_r 约为 $6.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 该现象被认为是和 BFO 体材中氧空位等引起的漏导电流有关。BFO 的居里温度 T_C 约为 1100 K^[30]。BFO 体材弱的铁电性和铁磁性限制了其应用前景, 同

时在其它材料中也没有在室温下观察到强的铁电和铁磁性。在这种情况下, J. Wang 等人在 2003 年的报道引起了材料和物理学界的密切关注^[31]。

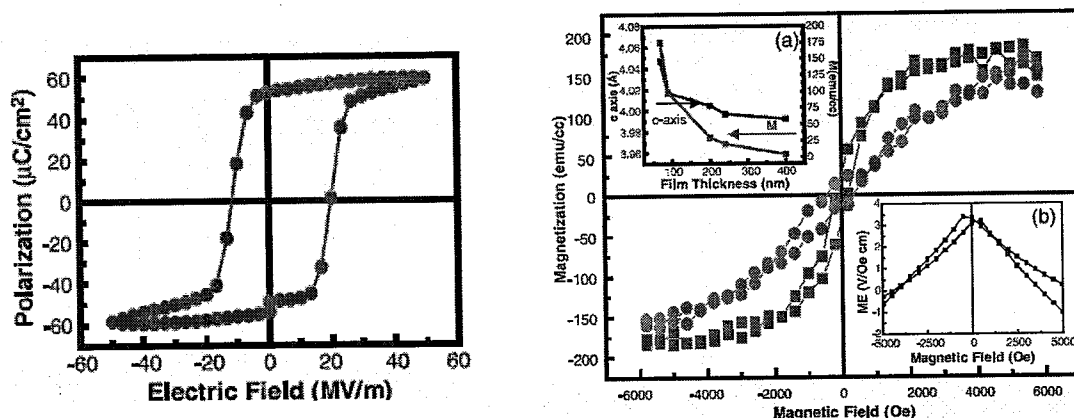


图 4.9 (100) 取向 BFO 的极化和磁化曲线

J. Wang等人在美国《Science》杂志上报道了在单晶(100)取向的 $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 衬底上生长50-500 nm厚的BFO薄膜的多铁特性(图4.9): 70 nm厚的BFO薄膜的饱和磁化强度约是 $150 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$, 即约为 $1.0 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$, 200 nm厚BFO薄膜的铁电剩余极化强度 P_r 为 $50\text{-}60 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这个结果使得BFO获得了广泛的关注, 人们从实验和理论两个方面进行了进一步的研究。

实验上被证实的铁电性:

2004年, K. Y. Yun等人在 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上生长BFO薄膜, 其铁电性和J. Wang报道的结果相似^[32]。J. F. Li等人在(101)、(001)、(111)取向 $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 衬底上生长200 nm厚的BFO薄膜, 也得到高的铁电剩余极化强度 P_r 约为 $100 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[33]。关于BFO强铁电性的相似结果也逐步被报道^[34]。2007年, D. Lebeugle等人在BFO单晶中也观察到了强的铁电性^[35]。

需要进一步研究的铁磁性:

W. Eerenstein等人认为BFO薄膜中出现强的饱和磁化强度不是BFO薄膜本征的, 而是和 Fe^{2+} 离子相关的, BFO本征饱和磁化强度大约是 $0.05 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ ^[36]。H. Béa等人研究了不同生长工艺条件对沉积在(001) STO衬底上BFO薄膜的影响, 发现BFO薄膜对生长工艺非常敏感: 低温或者高压会引入 Bi_2O_3 相, 造成BFO薄膜低电阻点($\sim 10^7 \Omega$); 而高温或者低气压会引入 Fe_2O_3 相, 导致大的饱和磁化强度^[37]。

理论上的研究进展:

2005年, J. B. Neaton, C. Ederer和N. A. Spaldin等人采用第一性原理研究了隶属R3c点群的BFO自发极化, 他们在局域自旋密度近似(local spin-density approximation, LSDA)和LSDA+U方法中使用密度泛函理论, 研究了BFO的基态电性质, 得到的铁电饱和极化强度为 $100 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-3}$ [38]。C. Ederer和N. A. Spaldin进而采用了LSDA和LSDA+U的方法研究氧空位对BFO磁电行为的影响, 认为BFO的铁电性和铁磁性和应力无关, 而氧空位不影响BFO的铁电性, 只是微弱增加BFO的铁磁性[39]。然而, LSDA方法会导致绝缘体拥有半导体的禁带宽度。尽管LSDA+U方法可以在一定程度上弥补了LSDA的缺陷, 但是仍然存在计算禁带宽度较小的问题($<2.0 \text{ eV}$)。

2006年, P. Ravindran等人采用密度泛函理论, 考虑Bi的孤对电子对铁电性质的影响[40]: 在位移型铁电体BFO中, Bi的6s和6p原子轨道的杂化形成孤对电子, 同时 $6s^2$ 电子填满了一个Bi杂化轨道, 孤对电子在铁电行为上的作用是: $6s^2$ 孤对电子和氧的2s和2p形成了空间填充区域态, 这反过来推开其它原子, 导致了结构畸变, 使得Bi和O在不同方向上的杂化相互作用不同, 而且在不同方向上Bi离子的有效半径不同, Bi在[111]方向上产生位移, 引起了 Fe^{3+} 的协同相互作用, 导致BFO的铁电性提高。并且, 该研究认为BFO中存在两种畸变: 其一是极化畸变, 即阳离子和阴离子相对位移, 导致了自发的电极化; 其二是 FeO_6 八面体沿着[111]方向反铁磁旋转畸变。氧八面体旋转造成了3个Bi-O键距离增大, 3个Bi-O键距离减小, FeO_6 八面体高度扭曲, 也造成Fe-O之间的键长不对称, 三个长三个短, 键能不一致。他们从理论上详细讨论了BFO的电子结构: (1) BFO的费米能级位于Fe的3d电子和O的2p电子的杂化能带上, 设为零。(2) -10 eV 处局域化的电子态密度主要来自Bi-6s孤对电子和少量O-2s和2p电子, -6 eV 和费米能级间的电子态主要来自于Fe-4s态和Fe-3d和O-2p电子间杂化态。这说明了Fe和O之间的键有共价键成分, 而Bi-6s和6p态分离说明Bi和O之间本质上是离子键。(3) 最高的价带是Fe-3d态, 同时具有O-2p态特点, 最低的导带态具有Bi-6p以及O-2p电子态; Bi-6p电子和O-2p电子是杂化的。(4) Bi、Fe和O之间的杂化是铁电畸变的主要推动力。

从以上文献归纳中, 我们认为BFO具有以下几个特点和潜在的应用价值: (a) 钙

钛矿型结构，晶格常数适中，与其它材料兼容性好；(b) 强的铁电性可以在异质结的界面处引入附加电荷，增加铁磁材料的自旋电荷数目，从而有可能获得大的增强磁电阻效应；另外，强的铁电性使其在铁电存储器和铁电场效应管等方面具有潜在应用价值，而且高的居里温度使其温度稳定性好；(c) 奈尔温度高，如果其强的铁磁特性具有重复性，则在自旋电子器件方面具有潜在的应用价值；(d) BFO薄膜的制备温度远低于其它钙钛矿结构氧化物薄膜的制备温度，这非常有利于BFO的相关器件和半导体工艺的兼容。因此，基于对BFO的几点认识，我们希望在BFO基的异质结中发现有趣的物理现象。

§4.2.2 BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃异质结的制备

BFO薄膜的制备

我们采用传统固相反应法制备Bi_{1.15}FeO₃靶材，添加15 mol%过量的Bi元素以补偿BFO在烧结陶瓷和制备薄膜过程中Bi挥发。制备靶材的具体工艺参数见表4.3。采用激光分子束外延技术在(001)取向的STO衬底上制备300 nm 厚的BFO薄膜，在制备BFO的过程中采用了负高压放电的方法离化氧气，产生活性高的氧原子抑制LSMO和BFO薄膜中的氧空位，实验中我们发现BFO薄膜对温度很敏感：高的制备温度会导致BFO薄膜中出现Fe₂O₃相，而低的制备温度会导致BFO薄膜中出现Bi₂O₃相，制备单相BFO薄膜的具体工艺参见表4.4。

表 4.3 BFO 靶材生长工艺参数

煅烧温度	730 °C
煅烧时间	2 h
煅烧次数	2
球磨时间	2 h
烧结温度	850 °C
烧结时间	40 min

表 4.4 BFO 薄膜生长工艺参数

基片温度	500 °C
背底气压	5×10^{-5} Pa
沉积活性氧压	2×10^{-1} Pa
激光参数	XeCl ₂ , 波长: 308 nm
	脉宽: 20 ns
	能量密度: ~ 1.5 J/cm ²
	频率: 2 Hz
生长速率	~ 24 脉冲/原胞层
原位退火时间	30 min

§4.2.3 BiFeO₃薄膜的磁性

图4.10显示了生长在(001) STO衬底上BFO薄膜的X射线(Cu K α)衍射谱。除了STO衬底和BFO薄膜的(00 l)衍射峰, 没有其它杂相的衍射峰, 这说明我们制备的BFO薄膜具有单相结构, 与衬底具有相同的晶体学取向。

在290 K温度下, 我们采用超导量子干涉仪(Superconducting Quantum Interference Device, SQUID, Quantum Design MPMS 5.5 T) 测量了300 nm厚BFO薄膜的磁特性(M - H 曲线), 结果如图4.11所示。

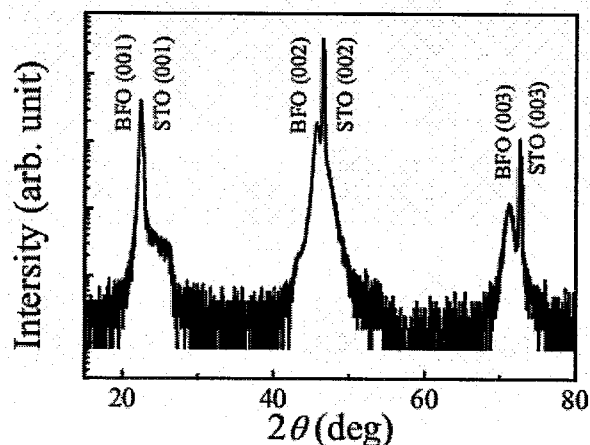


图 4.10 (001) STO 衬底上 BFO 薄膜的 XRD θ - 2θ 扫描曲线

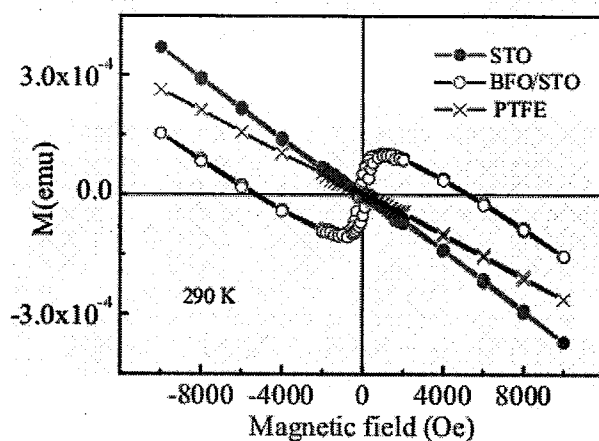


图 4.11 在 290 K, STO 衬底、PTFET 支架和 BFO 薄膜的 M - H 曲线

BFO薄膜在1 T的磁场以下看似表现出两种磁特性：(1) 低于2000 Oe时具有铁磁性，(2) 高于2000 Oe呈现抗磁特性。为了澄清这个现象，我们分别测量了相同尺寸的STO衬底以及聚四氟乙烯（PTFE）样品支架的 M - H 曲线，如图4.11所示。和BFO弱的铁磁性相比，FTFE支架和STO衬底的抗磁性在磁场大于2000 Oe时表现得更为显著。因此，BFO/STO样品表现出的抗磁特性是来自于STO和FTFE支架的共同抗磁特性，而不是BFO样品的磁特性。根据我们以上的比较分析，我们得出BFO薄膜的饱和磁化强度(M_s)和矫顽场强($2H_c$)分别是 $0.08 \mu_B/\text{Fe}$ 和370.7 Oe，该值和相关的报道一致^[32,37]。

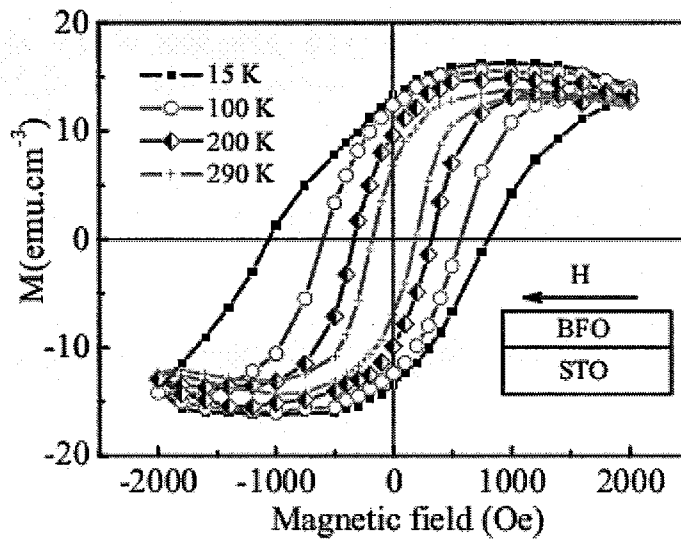


图 4.12 在不同温度下 BFO 薄膜的磁滞回线

为了进一步理解 BFO 薄膜的磁特性，我们测量了 BFO 薄膜在 15-290 K 温度范围内的磁滞回线，当温度从 15 K 上升到 290 K 时， $2M_s$ 从 32.4 emu/cm^3 降到了 27.9 emu/cm^3 。该变化趋势和以前中子衍射实验结果是一致的^[28]。BFO 薄膜的弱铁磁特性是来自于磁性子晶格的自旋倾斜^[40,41]。因此，BFO 的饱和磁化强度随温度的升高而降低是源于自旋倾斜随温度的升高而降低。两个物理机制可能解释与温度相关的自旋倾斜的变化。以前研究发现随着温度的升高，氧八面体的倾斜角度降低^[28]。而氧八面体的倾斜角度和 FeO_6 八面体的反铁磁旋转畸变相关， FeO_6 八面体倾斜角度的变化可以引起自旋结构的改变^[40]。第二个原因可以归为电子和声子耦合随温度升高而增强，从而引起自旋结构的无序化。

§4.2.3 BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃异质结的输运特性

BFO/LSMO异质结的制备

我们采用激光分子束外延技术在(001)取向的STO衬底上制备了BFO/LSMO异质结，其中BFO厚度为300 nm，LSMO层的厚度是150 nm，在制备BFO/LSMO异质结的过程中采用了负高压放电的方法离化氧气，产生的高活性氧原子可以抑制LSMO和BFO薄膜中的氧空位，制备BFO和LSMO薄膜的具体工艺分别见表4.4和表4.5所示。

表 4.5 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 薄膜生长工艺参数

SrTiO ₃ 基片温度	600 °C
背底气压	5×10 ⁻⁵ Pa
沉积气压	2×10 ⁻¹ Pa
	XeCl, 波长: 308 nm
	脉宽: 20 ns
激光参数	能量密度: ~1.5 J/cm ²
	频率: 2 Hz
生长速率	~26 脉冲/原胞层
原位退火时间	20 min

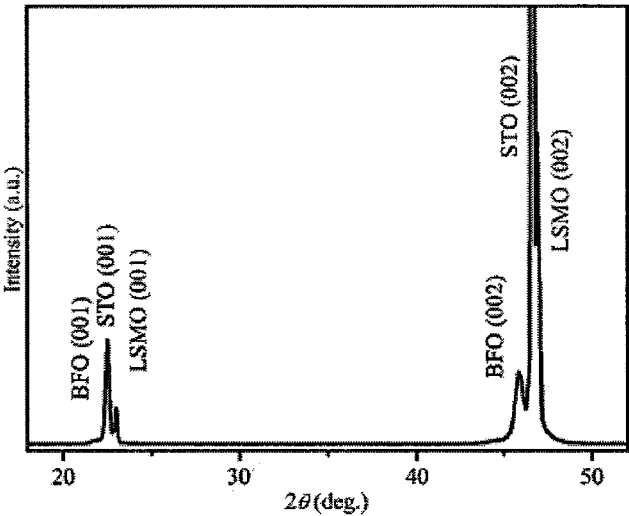


图 4.13 STO 衬底上 BFO/LSMO 异质结的 XRD θ - 2θ 扫描曲线

图4.13图是BFO/LSMO生长在(001)取向的STO衬底上的XRD图谱，它表明BFO/LSMO异质结是单相结构，具有和STO衬底相同的晶体学取向。

BFO/LSMO异质结的输运特性

LSMO/BFO异质结的输运特性是采用脉冲电流源测量的。由超导量子干涉仪(SQUID, Quantum Design MPMS 5.5 T)控制磁场和温度，磁场的方向平行于膜面。面积大约为1 mm²的铟电极被焊接在LSMO薄膜和BFO的表面上用来测量BFO/LSMO异质结的电性能。

图4.14显示了BFO/LSMO异质结在200-300 K温度范围内的电流—电压(I - V)特性，BFO/LSMO异质结表现出非线性的输运行为。我们采用四点法测量了生长在STO衬底上LSMO薄膜的电阻随温度的变化，如图4.14左上插图所示，图4.14右下插图显示了测量电路示意图。我们制备的LSMO样品的居里温度大约是350 K，低于LSMO单晶的居里温度(370 K)^[42]，这表明我们制备的BFO/LSMO异质结中存在氧空位，因此BFO的电导行为同氧空位有一定的关系^[43,44]。

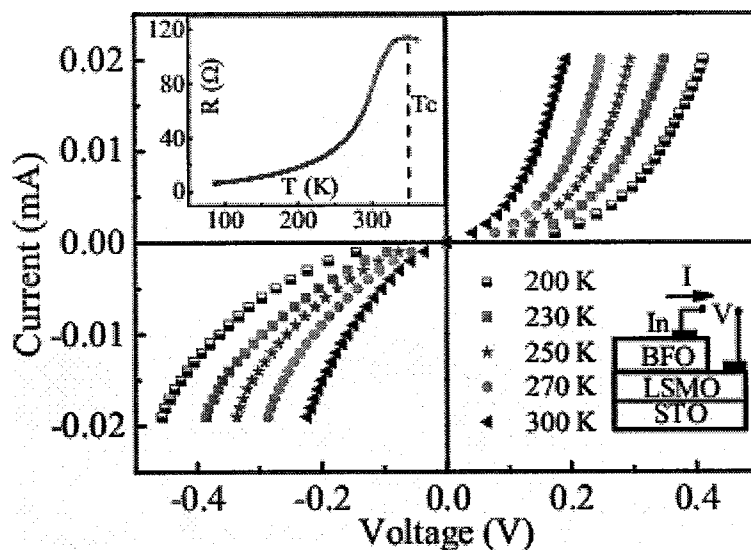


图 4.14 BFO/LSMO 异质结的输运特性

我们在15 μA电流下测量了不同磁场下BFO/LSMO异质结的磁输运行为，

BFO/LSMO异质结在30-300 K温度范围显示出大的负磁电阻特性，如图4.15所示。其中，定义磁电阻为 $MR=(R_0-R_H)/R_0$ 。BFO/LSMO异质结的磁电阻随着磁场的提高而单调上升，随着温度的升高而降低。在200 Oe、500 Oe、1000 Oe和6000 Oe的磁场下，异质结的室温磁电阻分别达到了14.8%、18.6%、20.5%和21.7%。在6000 Oe磁场下，BFO/LSMO异质结的磁电阻在30 K、175 K和300 K的温度下分别达到了大约30.1%、27.6%和21.7%。

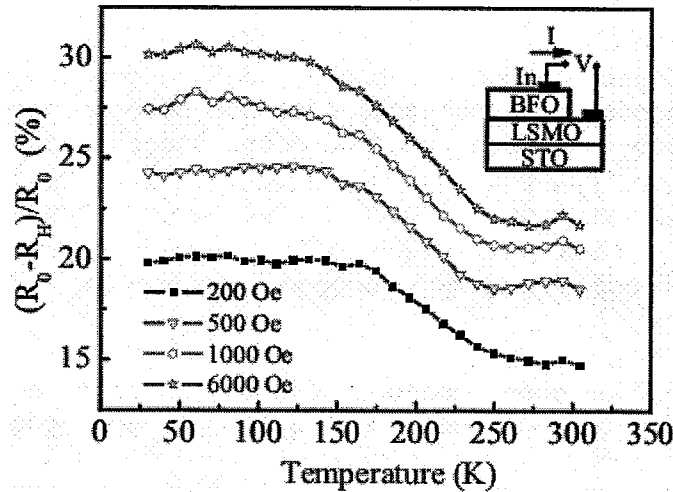


图 4.15 BFO/LSMO 异质结的磁电阻与温度的关系

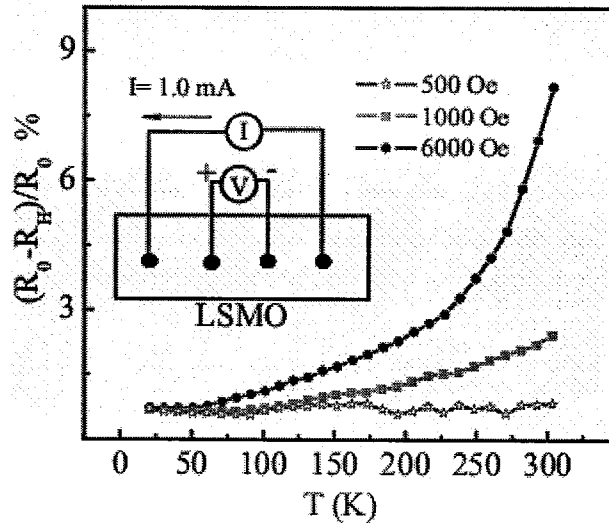


图 4.16 LSMO 薄膜的磁电阻与温度的关系

为了理解BFO/LSMO异质结负磁电阻效应，我们测量了BFO/LSMO异质结中LSMO层的磁电阻效应，结果如图4.16所示。LSMO薄膜的磁电阻在居里温度以下随着温度的增加而增加，即LSMO的磁电阻行为完全不同于BFO/LSMO层的磁电阻行为，而且在相同的磁场下，BFO/LSMO异质结的磁电阻比LSMO薄膜的磁电阻大了至少一个数量级。当然应该说明的是由于BFO薄膜面内电阻率较大，我们没有测量到生长在STO衬底上BFO薄膜的磁电阻。因此BFO/LSMO异质结在30-300 K温度范围内的磁电阻行为可能与BFO和LSMO层之间的界面效应有关。

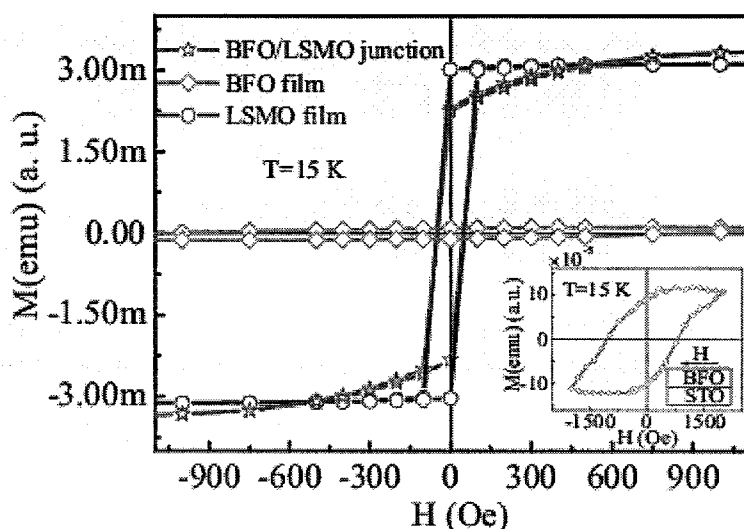


图 4.17 STO 衬底、LSMO 薄膜和 BFO/LSMO 异质结在 15 K 的磁滞回线

我们使用SQUID进一步测量了BFO/STO、LSMO/STO和BFO/LSMO异质结在15 K温度下的磁滞回线，结果如图4.17所示。LSMO薄膜显示出单畴的铁磁回线，这是因为LSMO薄膜在居里温度下具有单自旋电子态^[45]。而G型反铁磁体BFO薄膜由于其在奈尔温度($T_N \sim 643$ K)以下的自旋倾斜表现出弱的铁磁回线^[36,40,46]。而且，在15 K，LSMO薄膜的磁矩至少比BFO薄膜的饱和磁矩大一个数量级。因此BFO/LSMO异质结的磁特性，特别是在低磁场下 (< 500 Oe) 的磁特性，不是来自于BFO和LSMO层磁性的简单叠加，而是反映了它们之间的关联信息。

基于以上的观察，我们借助BFO/LSMO层之间的界面效应来定性解释BFO/LSMO异质结的磁电阻行为。BFO和LSMO晶体的晶格常数分别是0.3960 nm和0.3889 nm^[25]。

BFO和LSMO层之间由于存在晶格失配,将会导致LSMO层界面处晶格畸变,这种晶格畸变将作为额外的自旋散射中心,它可能会导致BFO/LSMO异质结磁电阻效应的增强^[47]。从以上分析可以看出,BFO/LSMO异质结铁磁自旋排列是非平行的,并在界面区表现更为显著,BFO/LSMO异质结的 $M-H$ 曲线形状佐证这样假设。非平行的铁磁序导致了强烈的自旋散射,从而使得BFO/LSMO异质结体现出高的电阻态^[48,49]。施加一个外磁场将导致BFO/LSMO异质结的铁磁排列由非平行态转向平行态,这使得BFO/LSMO异质结的电阻减小,表现出低电阻态。BFO/LSMO异质结的负磁电阻增强机制不同于以前在其它锰氧化物异质结中界面效应导致的正磁电阻效应^[50,51],相关的机理正在进一步研究中。

§4.3 小 结

从理论和实验两个方面,研究了LSMO/Si异质结在250—300 K温度范围内的输运特性。理论上,基于漂移扩散理论,通过解一维稳态电流连续性方程和泊松方程研究了LSMO/Si异质结的输运特性,计算异质结界面处的能带结构和电场分布随施加电压的变化,该结果为进一步理解氧化物异质结的输运特性提供了帮助。

我们采用分子束外延技术在(001)取向的STO衬底上外延生长了BFO薄膜和BFO/LSMO异质结。SQUID测量结果表明反铁磁性的BFO薄膜由于内在的自旋倾斜表现出弱的铁磁回线,且铁磁回线随着温度的升高而减弱,对应着矫顽场强度和饱和磁化强度降低。

采用SQUID和电学测量系统测量了BFO/LSMO异质结的 $I-V$ 特性及其磁电阻效应。BFO/LSMO异质结表现出增强的磁电阻特性,并且该磁电阻随温度的升高而降低,这不同于LSMO薄膜的磁电阻与温度的关系。BFO/LSMO异质结负磁电阻增强效应可能是来自于结界面处晶格畸变导致的自旋散射增强效应。外加磁场使得BFO/LSMO异质结氧化物层之间自旋的不平行排列转向平行排列,从而导致了BFO/LSMO异质结的负磁电阻行为。

参考文献:

- ¹G. C. Xiong, Q. Li, H. L. Ju, S. N. Mao, L. Senapati, X. X. Xi, R. L. Greene and T. Venkatesan, Giant magnetoresistance in epitaxial $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ thin films, *Appl. Phys. Lett.* **66**, (1995): 1427-1429.
- ²A. J. Millis, Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites, *Nature* **392**, (1998): 147-151.
- ³A. P. Ramirez, P. Schiffer, S-W. Cheong, C. H. Chen, W. Bao, T. T. M. Palstra, P. L. Gammel, D. J. Bishop and B. Zegarski, Thermodynamic and electron diffraction signatures of charge and spin ordering in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, **76**, (1996): 3188-3192.
- ⁴C. Zener, Interaction between the *d*-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure, *Phys. Rev.* **82**, (1951): 403-405
- ⁵M. Uehara, S. Nori, C. H. Chen, and S. W. Cheong, Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites, *Nature* **399**, (1999): 560- 563.
- ⁶A. J. Millis, Cooperative Jahn-Teller effect and electron-phonon coupling in $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B* **53**, (1996): 8434-8441.
- ⁷J. D. Zhang, P. C. Dai, J. A. Fernandez-Baca, E.W. Plummer, Y. Tomioka and Y. Tokura, Jahn-Teller phonon anomaly and dynamic phase fluctuations in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* **86**, (2001): 3823-3826.
- ⁸H. B. Lu, S.Y. Dai, Z. H. Chen, G. Z. Yang, Y. L. Zhou, M. He, L. F. Liu, H. Z. Guo, Y. Y. Fei, W. F. Xiang, High sensitivity of positive magnetoresistance in low magnetic field in perovskite oxide *p-n* junction, *Appl. Phys. Lett.* **86**, (2005): 032502.
- ⁹C. M. Xiong, Y. G. Zhao, B. T. Xie, P. L. Lang and K. J. Jin, Unusual colossal positive magnetoresistance of the *n-n* heterojunction composed of $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ and Nb-doped SrTiO_3 , *Appl. Phys. Lett.* **88**, (2006): 193507.
- ¹⁰H. Katsu, H. Tanaka and T. Kawai, Photocarrier injection effect on double exchange ferromagnetism in $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructure, *Appl. Phys. Lett.* **76**, (2000): 3245-3247.
- ¹¹J. R. Sun, C. M. Xiong, B. G. Shen, P. Y. Wang and Y. X. Weng, Manganite-based heterojunction and its photovoltaic effects, *Appl. Phys. Lett.* **84**, (2004): 2611-2613.
- ¹²K. Lord, D. Hunter, T. M. Williams and A. K. Pradhan, Photocarrier injection effect and *p-n* junction characteristics of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{ZnO}$ and Si heterostructures, *Appl. Phys. Lett.*

89, (2006): 052116.

¹³H. B. Lu, K. J. Jin, Y. H. Huang, M. He, K. Zhao, B. L. Cheng, Z. H. Chen, Y. L. Zhou, S. Y. Dai and G. Z. Yang, Picosecond photoelectric characteristic in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ p - n junctions, *Appl. Phys. Lett.* **86**, (2005): 241915.

¹⁴P. W. Anderson and H. Hasegawa, Considerations on double exchange, *Phys. Rev.* **100**, (1955): 675-681.

¹⁵H. Tanaka, J. Zhang and T. Kawai, Giant electric field modulation of double exchange ferromagnetism at room temperature in the perovskite manganite/titanate p - n junction, *Phys. Rev. Lett.* **88**, (2002): 027204.

¹⁶S. A. Chambers, Y. Liang, Z. Yu, R. Droopad, J. Ramdani and K. Eisenbeiser, Band discontinuities at epitaxial SrTiO_3/Si (001) heterojunctions, *Appl. Phys. Lett.* **77**, (2000): 1162-1164.

¹⁷J. Robertson and C. W. Chen, Schottky barrier heights of tantalum oxide, barium strontium titanate, lead titanate, and strontium bismuth tantalate, *Appl. Phys. Lett.* **74**, (1999): 1168-1170.

¹⁸Q. L. Zhou, K. J. Jin, H. B. Lu, P. Han, Z. H. Chen, K. Zhao, Y. L. Zhou and G. Z. Yang, Transport property in SrTiO_3 p - n junction, *Europhys. Lett.* **71**, (2005): 283-289.

¹⁹S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices* (Wiley, New York) 1981.

²⁰T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda and M. Takano, Electronic structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ studied by photoemission and x-ray-absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B* **51**, (1995): 13942-13951.

²¹K. Eisenbeiser, J. M. Funder, Z. Yu, J. Ramdani, J. A. Curless, J. A. Hallmark, R. Droopad, W. J. Ooms, L. Salem, S. Bradshaw and C. D. Overgaard, Field effect transistors with SrTiO_3 gate dielectric on Si, *Appl. Phys. Lett.* **76**, (2000): 1324-1326; E. Bellingeri, L. Pellegrino, D. Marré, I. Pallecchi and A. S. Siri, All- SrTiO_3 field effect devices made by anodic oxidation of epitaxial semiconducting thin films, *J. Appl. Phys.* **94**, (2003): 5976-5981.

²²N. A. Spaldin and M. Fiebig, The renaissance of magnetoelectric multiferroics, *Science*, **309**, (2005): 391-392..

²³N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha and S-W. Cheong, Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields, *Nature*, **429**,

392-395.

²⁴N. A. Hill, Why Are There so few magnetic ferroelectrics? J. Phys. Chem. B **104**, (2000): 6694-6709,

²⁵C. Blaauw and F. V. D. Woude, Magnetic and structural properties of BiFeO₃, J. Phys. C: Solid State Phys. **6**, (1973):1422-1431.

²⁶C. Ederer and N. A. Spaldin, Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite, Phys. Rev. B **71**, (2005): 060401(R).

²⁷S. V. Kiselev, R. P. Ozerov and G. S. Zhdanov, Detection of magnetic order in ferroelectric BiFeO₃ by neutron diffraction, Sov. Phys.-Doklady **7**, (1963): 742-744.

²⁸P Fischer, M Polomska, I Sosnowska and M Szymanski, Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃, J. Phys. C: Solid St. Phys. **13**, (1980): 1931-1940.

²⁹J. R. Teague, R. Gerson and W. J. James, Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃, Solid State Commun. **8**, (1970): 1073-1074.

³⁰W. Kaczmarek, Z. Pajak and M. Polomska, Differential thermal analysis of phase transitions in (Bi_{1-x}La_x)FeO₃ solid solution, Solid State Commun. **17**, (1975): 807-810.

³¹J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig and R. Ramech, Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures, Science **299**, (2003): 1719-1722.

³²K. Y. Yun, M. Noda, M. Okuyama, H. Saeki, H. Tabata and K. Saito, Structural and multiferroic properties of BiFeO₃ thin films at room temperature, J. Appl. Phys. **96**, (2004): 3399-3403.

³³J. F. Li, J. L. Wang, M. Wuttig, R. Ramesh, N. G. Wang, B. Ruetter, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin and D. Viehland, Dramatically enhanced polarization in (001), (101), and(111) BiFeO₃ thin films due to epitaxial-induced transitions, Appl. Phys. Lett. **84**, (2004): 5261-5263.

³⁴J. Dho, X. Qi, H. Kim, J. L. MacManus-Driscoll and M. G. Blamire, Large electric polarization and exchange bias in multiferroic BiFeO₃, Adv. Mater. **18**, (2006): 1445-1448.

- ³⁵D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, and M. Viret, Very large spontaneous electric polarization in BiFeO₃ single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields, *Appl Phys. Lett.* **91**, (2007): 022907.
- ³⁶W. Eerenstein, F. D. Morrison, J. Dho, M. G. Blamire, J. F. Scott and N. D. Mathur, Comment on “epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures”, *Science* **307**, (2005): 1203a.
- ³⁷H. Béa, M. Bibes, A. Barthélémy, K. Bouzehouane, E. Jacquet, A. Khodan, J.-P. Contour, S. Fusil, F. Wyczisk, A. Forget, D. Lebeugle, D. Colson and M. Viret, Influence of parasitic phases on the properties of BiFeO₃ epitaxial thin films, *Appl. Phys. Lett.* **87**, (2005): 072508.
- ³⁸J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin and K. M. Rabe, First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃, *Phys. Rev. B* **71**, (2005): 014113.
- ³⁹C. Ederer and N. A. Spaldin, Influence of strain and oxygen vacancies on the magnetoelectric properties of multiferroic bismuth ferrite, *Phys. Rev. B* **71**, (2005): 224103.
- ⁴⁰P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus and H. Fjellvåg, *Phys. Rev. B* **74**, (2006): 224412.
- ⁴¹T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M.P. Cruz, Y.H. Chu, C. Ederer, N.A. Spaldin, R.R. Das, D.M. Kim, S.H. Baek, C.B. Eom and R. Ramesh, Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature, *Nat. Mater.* **5**, (2006): 823—829.
- ⁴²Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, T. Arima and Y. Tokura, Variation of electronic structure in La_{1-x}Sr_xMnO₃ (0<x<0.3) as investigated by optical conductivity spectra, *Phys. Rev. B* **55**, (1997): 4206-4214.
- ⁴³V. R. Palkar, J. John and R. Pinto, Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric BiFeO₃ thin films, *Appl. Phys. Lett.* **80**, (2002): 1628-1630.
- ⁴⁴X. D. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire and J. L. Macmanus-driscoll, Epitaxially grown La-modified BiFeO₃ magnetoelectric thin films, *Appl. Phys. Lett.* **86**, (2005): 062903.
- ⁴⁵J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh and T. Venkatesan, Direct evidence for a half-metallic ferromagnet, *Nature* **392**, (1998): 794-796.
- ⁴⁶G. A. Smolenskii and V. M. Yudin, *Sov. Phys. Solid State* **6**, (1965): 2936.
- ⁴⁷G. Q. Gong, A. Gupta, G. Xiao, P. Lecoeur and T. R. McGuire, Perovskite oxide

superlattices: Magnetotransport and magnetic properties, Phys. Rev. B **54**, (1996): R3742-R3745.

⁴⁸A. M. Haghiri-Gosnet, T. Arnal, R. Soulimane, M. Koubaa and J. P. Renard, Phys. Stat. Sol. (a) **201**, (2004): 1392–1397.

⁴⁹M. Julliere, Tunneling between ferromagnetic films, Phys. Lett. A **54**, (1975): 225-226.

⁵⁰H. B. Lu, S.Y. Dai, Z. H. Chen, G. Z. Yang, Y. L. Zhou, M. He, L. F. Liu, H. Z. Guo, Y. Y. Fei and W. F. Xiang, High sensitivity of positive magnetoresistance in low magnetic field in perovskite oxide *p-n* junction, Appl. Phys. Lett. **86**, (2005): 032502; K. J. Jin, H. B. Lu, Q. L. Zhou, K. Zhao, B. L. Cheng, Z. H. Chen, Y. L. Zhou and G. Z. Yang, Positive colossal magnetoresistance from interface effect in *p-n* junction of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ and $\text{SrNb}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$, Phys. Rev. B **71**, (2005): 184428; C. M. Xiong, Y. G. Zhao, B. T. Xie, P. L. Lang and K. J. Jin, Unusual colossal positive magnetoresistance of the *n-n* heterojunction composed of $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ and Nb-doped SrTiO_3 , Appl. Phys. Lett. **88**, (2006): 193507.

⁵¹C. Mitra, P. Raychaudhuri, K. Dörr, K.-H. Müller, L. Schultz, P. M. Oppeneer and S. Wirth, Observation of minority spin character of the new electron doped manganite $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ from tunneling magnetoresistance, Phys. Rev. Lett. **90**, (2003): 017202.

第五章 总结与展望

在本论文中, 我们采用激光分子束外延技术在 SrTiO_3 、掺铌 SrTiO_3 和 Si 衬底上制备了多种氧化物薄膜和氧化物异质结, 利用 RHEED、X 射线衍射仪和 STM 等手段测量和分析了薄膜的晶体质量和表面形貌, 使用电学测试系统测量了薄膜和异质结的输运特性, 并采用数字存储示波器为主体的光电探测系统测量了氧化物异质结的光电特性。现将本论文工作的主要内容与结论、创新之处以及对未来工作的展望总结如下。

一、本论文工作的主要内容和结论

1. 利用 Laser-MBE 技术, 我们在 Nb- SrTiO_3 基底上生长了 5-100 个原胞层不同厚度的超薄 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 膜。样品的 RHEED 花样和 XRD 测量结果表明不同厚度的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 薄膜都具有良好结晶性, 通过 STM 测量了不同厚度的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 薄膜表面形貌, 观测到锰氧化物超薄膜的表面随着其厚度的增加而变得更加平滑。初步探索了锰氧化物薄膜的生长特点。
2. 研究了 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ 异质结的光电特性与锰氧化层厚度的依赖关系, 发现异质结的开路光电压随着锰氧化物层厚度的增加而增加, 并从界面空间电荷区内建电场强弱和界面态等角度解释了这一现象。该结果对于研究和制备氧化物异质结具有一定的参考价值。
3. 在(001)取向的 SrTiO_3 衬底上外延了 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 异质结, 并测量了该异质结的输运特性。研究结果表明 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 异质结具有完全不同于 BiFeO_3 和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 层的磁电阻行为。在室温和低磁场条件下 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 异质结具有大的负磁电阻效应以及增强的磁电阻行为。在 200 Oe、500 Oe、1000 Oe 和 6000 Oe 的磁场条件下, 异质结的室温磁电阻分别达到了 14.8%、18.6%、20.5% 和 21.7%; 并且随着温度的降低而升高, 在 30 K, 6000 Oe 磁场下的异质结的磁电阻达到了 30.2%。
4. BiFeO_3 薄膜的磁滞回线测量结果表明反铁磁体 BiFeO_3 具有弱的铁磁回线, 且该回线随着温度的提高而减弱, 对应着矫顽场强和饱和磁化强度的降低。

5. 在 SrTiO_3 衬底上生长了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$ 薄膜, 制备的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$ 薄膜具有良好的导电性, 在 80-340 K 的温度范围内表现出金属特性。并且在 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结中观测到有趣的 $I-V$ 电调制特性和电阻转换行为, 相关的物理机制正在进一步研究中。

二、本论文工作的主要创新之处

1. 采用扫描隧道显微镜系统研究了具有不同厚度的超薄 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 薄膜表面形貌随薄膜厚度的变化关系, 初步揭示了超薄锰氧化物薄膜的生长特点。
2. 研究了锰氧化层厚度对 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ 异质结的光电效应的影响, 揭示了界面处空间电荷区电场强弱、光生载流子数目和界面态对光电效应的影响。该结果对于制备氧化物异质结具有一定的参考价值。
3. 制备了 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 异质结, 并在室温和低磁场条件下, 观测到异质结大的负磁电阻效应以及增强的磁电阻行为。
4. 观察到 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3$ 薄膜的金属性输运特征和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{AlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结电阻转换行为。

三、未来工作的展望

根据已开展的工作和取得的实验结果, 我们认为今后的工作可以从以下几个方面展开:

1. 进一步探索工艺, 研究工艺条件和氧化物薄膜与异质结特性的关系。
2. 进一步从制备工艺、氧化物层厚度等方面研究 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 多层膜、超晶格以及隧道结在室温低场下的磁电阻行为, 以进一步理解氧化物异质结界面机理, 探索相关器件。
3. 开发透明氧化物紫外探测器件和传感器件。

致谢: 本工作得到国家自然科学基金重点项目(批准号: 60621063、10674164)和国家重点基础研究发展规划(批准号: 2007CB307005、2004CB619004)资助。