

密级:_____



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

多铁性 BiFeO_3 外延薄膜的光电特性研究

作者姓名: _____ 王乐 _____

指导教师: _____ 金奎娟 研究员 _____

_____ 中国科学院物理研究所 _____

学位类别: _____ 理学博士 _____

学科专业: _____ 凝聚态物理 _____

研究所: _____ 中国科学院物理研究所 _____

2013 年 11 月

Study on the photoelectric properties of the Multiferroic
BiFeO₃ epitaxial thin films

By
Le Wang

A Dissertation Submitted to
The University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Science

Institute of Physics Chinese Academy of Science
11, 2013

多铁性 BiFeO_3 外延薄膜的光电特性研究

摘 要

对多铁性 BiFeO_3 外延薄膜的光电特性的研究不仅可以帮助我们理解其中的物理现象,而且具有很大的应用前景。本论文主要集中在以 BiFeO_3 薄膜为研究对象,以实现室温下电、光双场对 BiFeO_3 薄膜电阻阻变特性的调控为研究目的,围绕 BiFeO_3 薄膜的光电、磁学、电学以及电光耦合的课题展开的系统研究。取得了以下主要研究结果:

1. 利用 Laser-MBE 技术在 Nb-doped SrTiO_3 衬底上制备了三个不同厚度的 BiFeO_3 薄膜。观测到 BiFeO_3 薄膜的光致电阻和光生电压均随着激光能量密度的增大而增大,而随着 BiFeO_3 薄膜厚度的增大而减小。通过实验研究表明,光生电压的增大主要是来自于 BiFeO_3 薄膜的贡献,而不是来自衬底的贡献。通过能带示意图的分析, $\text{BiFeO}_3/\text{Nb-doped-SrTiO}_3$ 界面势垒和 Au/BiFeO_3 界面势垒对异质结的整流特性以及光电特性均起到一定的作用。

2. 利用 Laser-MBE 技术制备了具有不同厚度 BiFeO_3 层的 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结,系统地研究了 BiFeO_3 层厚度的变化对体系晶格常数、磁性以及电学特性的影响。研究发现此异质结的磁矫顽场以及居里温度转变点均大于生长在 SrTiO_3 衬底上 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的对应值,而且随着 BiFeO_3 层厚度的增加而逐渐减小; $\text{Au/BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结的介电、铁电以及电致电阻特性均随着 BiFeO_3 层厚度的增大而逐渐得到提高并在 BiFeO_3 层厚度大于 450 nm 时逐渐趋于饱和。认为随着 BiFeO_3 层厚度的增加,外延应力逐步减小,进而有助于形成 180° 畴,引起介电常数和剩余极化的增大,剩余极化的增大有助于器件开关比的增大;介电损耗逐步减小,意味着畴壁的移动更加容易,即需要较小的电场即可将电畴反转。那么,可以通过调节 BiFeO_3 薄膜的厚度,来实现 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结构某些方面性能的提高。

3. 首次发现电、光双场对 $\text{Au/BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结构阻变特性存在较大影响。发现通过调整外加脉冲电压的方向,可以引起极化方向的反转,

观测出了两种不同的电阻态；将 375 nm 紫外光源照射在测试样品上，由于光子能量大于 BiFeO₃ 材料的带隙，将会进一步地影响结构电阻值的变化，进而引入另两个稳定的电阻态，因此观测到了四种稳定的电阻态，并实现了四种电阻态之间的转换。此外，还观测到此异质结构具有可反转的光电效应，发现在向下极化时，开路电压可达到 0.75 V，能量转换效率为 $5.7 \times 10^{-2}\%$ 。与铁电极化相关的肖特基势垒的变化是引起上述特性的原因。

关键词：多铁性材料，异质结，可反转光电效应，肖特基势垒

致 谢：本工作得到国家重点基础研究发展规划和国家自然科学基金的资助

**Study on the photoelectric properties of the Multiferroic BiFeO₃
epitaxial thin films**

ABSTRACT

Researches on the photoelectric properties of the multiferroic BiFeO₃ epitaxial thin films not only can help us understand the physical phenomena, but also have great application prospect. This thesis mainly focuses on the research about the electro-photo double modulation on the resistive switching behavior on BiFeO₃ film at room temperature. The main results are listed as follows:

1. The photo-resistance and photo-voltage of the heterostructures of BiFeO₃ films grown on Nb-doped SrTiO₃ substrates by laser molecular beam epitaxy irradiated by UV light are systematically studied. The photo-resistance and photo-voltage increase with increasing the intensity of laser, while decrease with increasing the thickness of BiFeO₃ films, respectively. The enhancement of the photo-voltage in the heterostructures with a thinner BiFeO₃ film mainly comes from the BiFeO₃ layer, not comes from the substrate. We conclude that the potential barrier at the BiFeO₃/Nb-doped-SrTiO₃ interface and that at the Au/BiFeO₃ interface are both responsible for the rectification and photoelectric characteristics.

2. BiFeO₃ layers with various thicknesses were fabricated on La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ covered SrTiO₃ substrates by a laser molecular-beam epitaxy system. The ferromagnetic transition temperature and magnetic coercive field of BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ heterostructures are larger than those of the La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ film. The dielectric, ferroelectric, and resistive switching characteristics of Au/BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrTiO₃ heterostructures are gradually improved with increasing the thickness of the BiFeO₃ layer and tend to be saturated when the thickness of the BiFeO₃ layer is larger than 450 nm. The reduction of the strain in

thicker films decreases the substrate clamping, which may favor forming the 180° domains and further increasing relative dielectric permittivity and remanent polarization. The increase of the value of remanent polarization in thicker films contributes to the increase of the ON/OFF-state resistance ratio. Moreover, the dielectric loss decreases with increasing the BiFeO₃ layer, which means that the domain wall motion becomes easier. Therefore, smaller electric fields are needed to accomplish the domain wall motion, and the smaller ferroelectric coercive fields in thicker films are observed. So the improvement of the structure performance can be realized by selecting an appropriate thickness of thin film.

3. We have investigated an electro-photo double modulation on the resistive switching behavior in an Au/BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrTiO₃ heterostructure. The pulse voltages can lead to nonvolatile resistance variations, and the laser illumination can also modulate the high and low resistance states. Consequently, four stable resistance states are achieved. Furthermore, a switchable photoelectric effect-the direction of the photocurrent can be switched by polarization reversal, is also observed in this heterostructure. Under the illumination of the 375 nm laser, the open-circuit photovoltage and the photovoltaic efficiency after downward polarization is about -0.75 V and about 5.5×10^{-2} %, respectively. The present results should have potential applications to develop multi-state memory devices based on perovskite oxides.

Keywords: Multiferroics, Heterostructure, Switchable photoelectric effect, Schottky barriers.

Acknowledgement: This work was supported by the National Basic Research Program of China and the National Natural Science Foundation of China.

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
目 录	V
第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 多铁性材料的历史以及分类.....	2
1.3 多铁性材料的几个重要研究方向以及研究进展.....	7
1.3.1 特殊的多铁性材料 BiFeO_3	7
1.3.2 磁电耦合效应.....	16
1.3.3 铁电隧道结.....	18
1.3.4 铁电二极管.....	22
1.3.5 铁电光伏效应.....	24
1.4 本论文的选题思路和研究内容.....	26
第二章 样品的制备和表征.....	29
2.1 靶材的制备和基片的选择.....	29
2.1.1 BiFeO_3 靶材的制备.....	29
2.2 样品的制备.....	30
2.2.1 激光分子束外延技术制备 BiFeO_3 铁电薄膜.....	30
2.2.2 电极制备.....	34
2.3 样品的表征和测量方法.....	35
2.3.1 X 射线衍射技术.....	35
2.3.2 透射电子显微镜.....	36
2.3.3 压电原子力显微镜.....	37
2.3.4 综合物性测量系统.....	38
2.3.5 铁电电滞回线测量.....	39
第三章 BiFeO_3 薄膜的光致电阻以及光生电压特性研究	41
3.1 引言.....	41

3.2 样品的制备与基本性质表征.....	43
3.3 BiFeO_3 薄膜光电特性的测量.....	45
3.4 本章小结.....	49
第四章 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结的物理特性研究.....	50
4.1 引言.....	50
4.2 样品的制备与基本性质表征.....	52
4.3 BiFeO_3 层厚度变化对 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结磁性以及电学特性的影响.....	54
4.3.1 BiFeO_3 层厚度变化对 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结晶格常数的影响.....	55
4.3.2 BiFeO_3 层厚度变化对 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结磁性的影响.....	55
4.3.3 BiFeO_3 层厚度变化对 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结电学特性的影响.....	57
4.4 电光双调制对 BiFeO_3 薄膜阻变特性的影响.....	61
4.4.1 BiFeO_3 薄膜的铁电性和漏电流.....	62
4.4.2 电、光双场对 BiFeO_3 薄膜电阻特性的影响.....	64
4.4.3 BiFeO_3 薄膜的可反转光电效应.....	66
4.4.4 能带示意图.....	67
4.5 小结.....	69
第五章 总结和展望.....	70
5.1 研究总结.....	70
5.2 创新点.....	71
5.3 对未来工作的展望.....	71
参考文献.....	73
攻读博士学位期间完成论文目录.....	84
致 谢.....	87

第一章 绪论

1.1 引言

电和磁的联系最早可追溯到 1820 年,奥斯特偶然发现电流会影响周围磁针的指向。紧随其后,安培和法拉第等人发展了电磁学理论。19 世纪 60 年代,麦克斯韦集电磁学大成,总结出经典电动力学统一理论。在现代的科学技术中,电子材料和磁性材料经常被用于大多数的工程和多功能性设备中。例如,铁磁材料,具有明显的自发磁化,且其磁化方向可以随着外加磁场变化而翻转,实现两种磁化状态,以磁矩的方向为依据,不同磁矩方向的数据分别标记为“0”和“1”,可实现数据的存储^[1-3]。相似地,铁电材料具有自发电极化,且电极化可以通过外加电场来实现反转,实现两种极化状态,若以电极化的方向为依据,不同极化方向的数据分别标记为“0”和“1”,也可实现数据的存储,这类材料还被用于许多传感器以及制动器设备中^[4-7]。此外,铁弹材料,在电场作用下将会产生应力的变化,也可在应力作用时产生电压,经常被用于许多探测设备中。

1970 年, Aizu 根据铁电、铁磁、铁弹三种性质的相似点将其归结为一类,提出了铁性 (ferroics) 材料的概念。所谓铁性是指驱动场 (如磁场、电场或者应力) 与对应的序参量 (如自发磁化、自发极化或自发应变) 之间呈现回滞曲线的性质,如磁滞回线、电滞回线等等,如图 1.1 所示。1994 年瑞士科学家 Schmid 提出多铁性材料 (multiferroics) 的概念^[8],即同时具有两种或两种以上基本铁性的材料。我们将磁性和铁电性共存的多铁性材料称为磁电多铁材料,这类材料不仅可以通过外加磁场来控制电学特性,而且可以通过外加电场来调节其磁学特性,如图 1.2 所示^[9]。因此,这类材料非常适用于新型的多功能性材料。

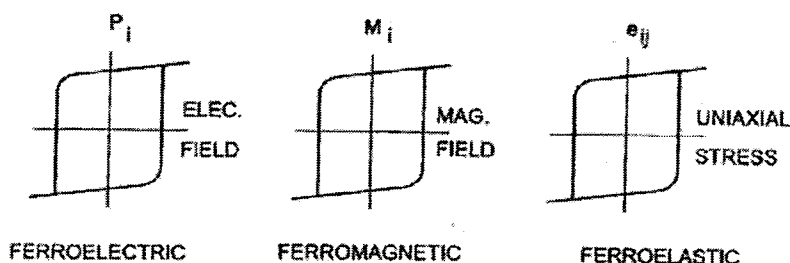


图 1.1 三种常见的铁性—铁电、铁磁、铁弹

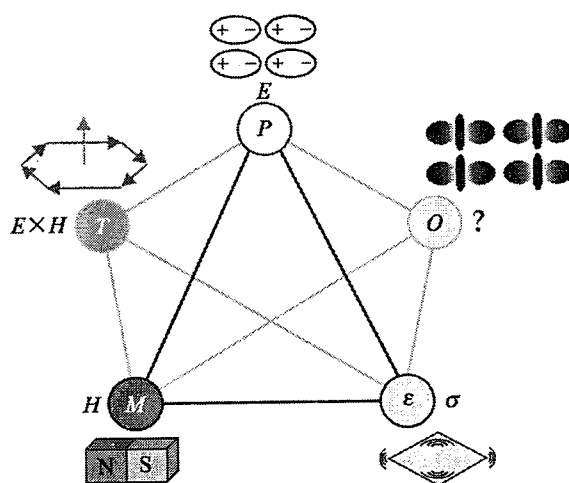


图 1.2 多铁性材料中的相互作用。基本铁序：铁电 P，铁磁 M，铁弹 E，可以通过对应外场（分别为电场 E，磁场 H，压力 R）使相应的极化矢量实现反转。它们相互间的交叉调控意味着多铁性耦合，例如磁场调控电极化状态和电场调控磁化状态。除此，物理学家正在探索铁环 T 作为一种基本铁序的可能性。此处 O 代表其他可能的铁序，例如轨道序、涡旋序、手性序等^[9]

多铁性材料具有丰富的物理内涵，应用前景也非常广阔。美国自然科学杂志在“Areas to Watch”文中预言了 2008 年的世界七大研究热点领域^[10]，其中有五项集中在生物领域，而多铁性材料是整个材料领域的唯一入选者，足以彰显其重要性。但是多铁性材料的研究还面临很多的困难，例如室温下多铁性材料的种类非常少、室温耦合系数低等。

下面内容将会先从多铁性材料的历史说起，并简单介绍多铁性材料的几种常见类型，随后讨论一下基于多铁性材料的几个重要研究方向以及研究进展，最后说明本论文的选题思路和研究内容。

1.2 多铁性材料的历史以及分类

1894 年，居里（Pierre, Curie）提出一个关于对称性的基本原理：当一定原因产生一定结果时，在结果中必定具有原因的对称因素；当一定的结果中出现一定的不对称现象时，在产生结果的原因中必定也具有此不对称因素。通过对称性分析，居里预测出自然界存在磁电效应：由电场作用产生磁化效应或由磁场作用产生电极化效应。1959 年，Dzyaloshinskii 预言 Cr₂O₃ 存在磁电效应。1960 年，

苏联科学家 Astrov 等在单晶 Cr_2O_3 中发现在 80 K 到 330 K 的温度范围内存在微弱磁电效应。随后, 科学家们相继在混合钙钛矿型磁电铁电材料, 反铁磁材料和亚铁磁材料中发现了弱的磁电效应。但是这些体系中的铁磁性、铁电性和磁电耦合效应都很弱, 无法达到实际应用的要求, 另一方面, 当时对多铁性材料及其耦合效应的机理理解十分有限。因此直到近年来, 由于薄膜制备技术的进步和更加精细的探测手段的出现, 人们对多铁性材料的认识才逐渐加深, 并取得了重大的发现, 使得多铁性材料才真正地成为研究热点。

早期人们为了寻找合适的多铁性材料, 将主要尝试集中于在同一种材料中既有铁电性又有磁性。随后, 人们发现在同一种材料中, 这两种特性在原子尺度上具有天生的互斥性。2000 年, N. A. Hill 阐述了这种天生的互斥性^[11], 他认为这种互斥性应该理解为形成共价键和库仑排斥之间的竞争: 共价键的形成导致离子位置偏移中心, 表现铁电性; 库仑排斥作用强时, 离子位置保持在中心, 不表现铁电性, 而表现铁磁性。通常来说, 铁电体是这样的一类过渡金属氧化物, 它们具有一个空的 d 壳层, 带正电的离子往往会与一个或多个带负电的氧离子结合形成分子, 这种集体的阳离子和阴离子的转移将会诱导产生极化, 在这样的分子中, 共价键的形成或电子配对的机理是电子从填满的氧壳层向一个过渡金属离子的空 d 壳层的跳跃。然而, 对于磁性材料来说, 要求过渡金属的 d 壳层应该为部分填充, 因此过渡金属离子中未补偿的自旋可以产生一个长程的磁有序, 引起磁性。所以在同一种材料内部, 铁磁性和铁电性是很难共存的。在一些化合物中, 例如带有 Mn^{3+} 磁性离子或 Fe^{3+} 磁性离子的 BiMnO_3 或者 BiFeO_3 显示出了铁电性。然而, 它们的铁电性是由于 Bi 离子中 6s 轨道的两个电子在氧八面体中偏离了中心对称的位置引起的。因此, 除少数材料外, 多铁性常见于反铁磁性和铁电性共存。

迄今为止, 从大的范围来讲, 多铁材料可以简单的分为两类: 一类为单晶多铁性材料, 另一类为复合多铁性体系。其中单晶多铁性材料主要分以下几种情况:

(1) 孤对电子导致多铁性: 这种多铁性材料主要为 Bi 系钙钛矿型 ABO_3 结构化合物 (如 BiMnO_3 ^[12-14] 和 BiFeO_3 ^[15-20]), 如图 1.3 所示^[21], 这类材料具有较大的自发极化强度, 其铁电性来源于 A 位 Bi^{3+} 离子的 $6s^2$ 孤对电子与 O^{2-} 的 2p 电子之间的轨道杂化; 而磁特性则是由 B 位的 Mn^{3+} 和 Fe^{3+} 离子引起的。

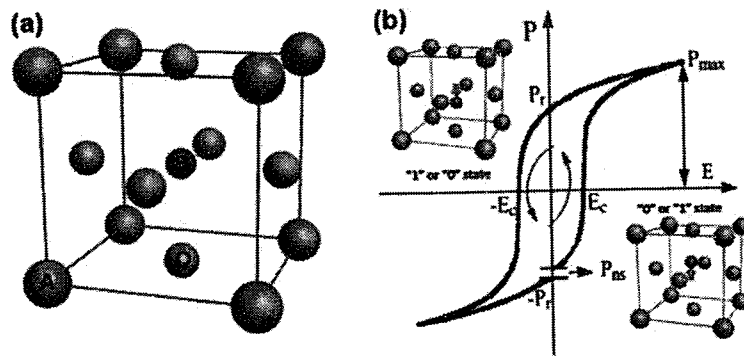


图 1.3 (a) ABO₃ 结构的示意图，其中绿色球代表 A³⁺ 离子，蓝色球代表 O²⁻ 离子，紫色球代表 B³⁺ 离子，它们分别位于立方体结构的顶角、面心和体心位置；(b) 插图代表 B³⁺ 离子在晶胞中的位置，它反映出这种双稳态与其他需要额外能量来维持状态的动态存储器相比的不同之处^[21]

(2) 几何阻挫导致的多铁性：这种多铁性材料主要为六角晶系结构的稀土锰氧化物 (RMnO₃，其中 R=Ho、Er、Lu 或 Y)^[22-30]。其中铁电性起源于静电效应造成的 MnO₅ 三角双菱锥的倾斜，具有较大的饱和极化强度。而磁性则由处于 B 位的 Mn³⁺ 离子产生。这类材料由于提供磁性的 Mn³⁺ 离子具有二维的自旋阻挫结构，所以在低温下显示磁有序；而在室温下，具有较强的铁电性，可以通过压电原子力显微镜进行观测，图 1.4 和图 1.5 分别给出了 YMnO₃ 的结构图以及在室温下的铁电畴分布图。

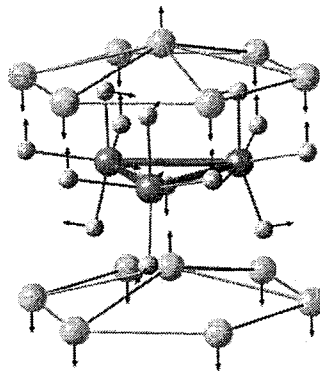
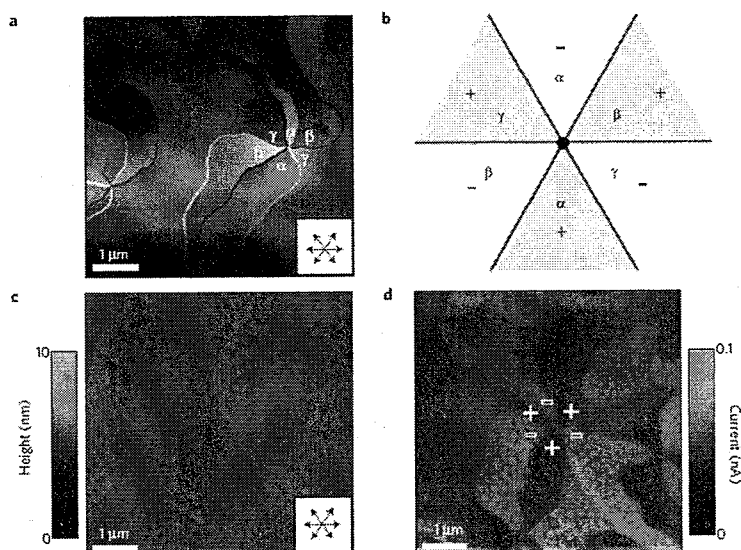


图 1.4 YMnO₃ 的三维结构示意图，其中黄色、棕色和亮蓝色分别代表 Y³⁺、Mn³⁺ 以及 O²⁻ 离子，箭头代表原子位移的方向，绿色的三角形代表 Mn³⁺ 离子的三聚合物，2/3 的 Y³⁺ 离子向下扭曲，而 1/3 的 Y³⁺ 离子向上扭曲，导致产生了沿 c 轴方向的电极化，Y³⁺ 离子的扭曲以及每一层的 Mn³⁺ 离子的三聚合导致了 MnO₅ 三角双菱锥的倾斜^[30]

图 1.5 YMnO_3 的苜蓿叶型铁电畴^[30]

(3) 电荷有序导致的多铁性：这种多铁性常见于强关联体系中，如 LuFe_2O_4 ^[31-34] 和 $\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($\text{R}=\text{La}$ 或 Pr)^[35]。由于这类材料中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 会形成长程序而导致电荷有序态，而电荷有序和磁有序之间可以通过耦合相互作用最终形成铁电、磁有序共存的状态^[36]，如图 1.6 所示。

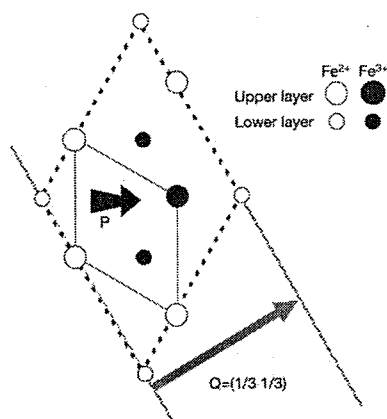


图 1.6 实线代表 chemical unit cell，虚线代表 charge superlattice cell，空心圆和实心圆分别代表 Fe^{2+} 离子和 Fe^{3+} 离子，大圆和小圆分别代表上一层和下一层的离子，小的黑色箭头代表极化矢量 $\mathbf{P}$ ， $\mathbf{Q}$ 为波矢^[36]

(4) 方硼石结构 $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 化合物，属于铁电反铁磁多铁性材料。瑞士科学家发现了第一个方硼石结构的多铁性材料 $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}$ ，这类材料在高温区域为立方对称结构，随着温度的降低，转变为正交相，并伴随着出现铁电相^[37]。

而复合多铁性材料是指单相本身不具有多铁性,但可以通过不同组成相之间的复合具有两种或两种以上基本铁性的材料^[38-39]。常见的是将铁电材料和磁性材料复合在一起形成多铁复合材料。这样既可克服单相体系的许多缺点,同时也可实现室温下大的磁电耦合,在实际应用方面表现出巨大的潜力。根据常见的类型,可以将多铁性复合材料分为三类:

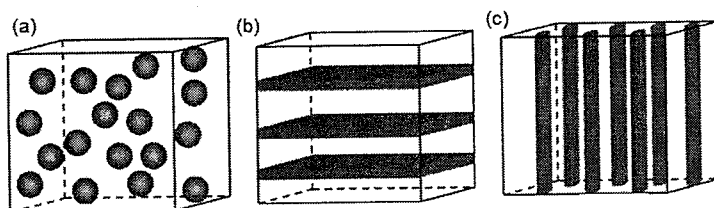


图 1.7 (a) 0-3 颗粒复合; (b) 2-2 层状复合; (c) 1-3 柱状复合^[39]

(1) 0-3 型多铁性复合材料是指将一种颗粒复合在多晶中,从而显示多铁性能的材料,如图 1.7 (a) 所示,例如一些工作采用溶胶凝胶方法将 CoFe_2O_4 以颗粒状分散在 $\text{Pb}(\text{Zr,Tb})\text{O}_3$ 基体中,形成这种多铁性复合材料^[40]。

(2) 2-2 型层状多铁复合材料是指将铁电和铁磁材料一层一层地沉积在基片上或直接在铁电衬底上生长薄膜^[41],如图 1.7 (b) 所示。

(3) 1-3 型纳米柱状多铁复合材料,如图 1.7 (c) 所示^[42-46]。代表性文章是在 2004 年, H. Zheng 等人以复合陶瓷 (0.65 BaTiO_3 - $0.35 \text{ CoFe}_2\text{O}_4$) 为靶材,利用脉冲激光沉积技术在 SrTiO_3 衬底上高温沉积,制备出 CoFe_2O_4 形成纳米柱镶嵌在 BaTiO_3 基体中呈现阵列式分布,如图 1.8 所示^[42]。这种柱状纳米结构复合薄膜表现出较强的磁电耦合,引起了广泛关注。

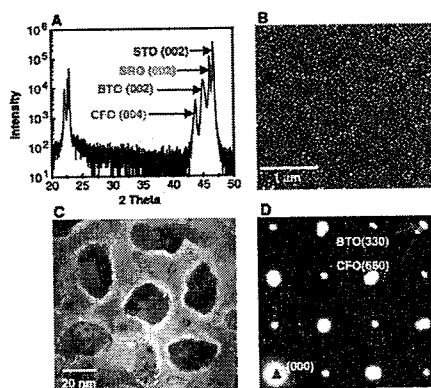


图 1.8 (a) X 射线衍射仪扫描结果; (b) AFM 结果显示 CoFe_2O_4 纳米线呈准六边形排列; (c) TEM 结果显示 CoFe_2O_4 纳米结构镶嵌在 BaTiO_3 基片中; (d) 电子衍射图像, 显示出在 CFO 和 BTO 之间存在较好的面内外延特性^[42]

1.3 多铁性材料的几个重要研究方向以及研究进展

1.3.1 特殊的多铁性材料 BiFeO₃

在上述多铁性材料中，其中 BiFeO₃ (BFO) 近些年来受到很多科研工作者的关注。BFO 具有高的居里温度点 ($T_C \sim 1100$ K)^[47]、高的聂耳温度点 ($T_N \sim 650$ K)^[48]、无铅的压电特性以及低的禁带宽度。BFO 属于 Bi 系钙钛矿型 ABO₃ 结构化合物，其铁电性来源于 A 位 Bi³⁺ 离子的 6s² 孤对电子与 O²⁻ 的 2p 电子之间的轨道杂化，如图 1.9 所示。

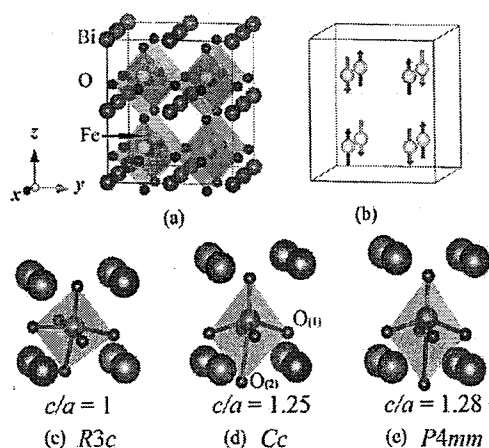


图 1.9 (a) BFO 的正方超晶胞 ($2 \times 2 \times 2$) 示意图; (b) G-型反铁磁性的 Fe 离子自旋分布图;

(c), (d), (e) 分别为三斜、单斜以及四方相 BFO 的示意图^[49]

由于室温下 BFO 具有大的剩余极化强度，BFO 可以和传统的铁电材料 Pr(Zr,Ti)O₃ (PZT) 相媲美。理论研究表明，自发极化的大小与晶体的对称性相关联，其中结构上具有三斜晶系的 BFO 和四方晶系的 BFO 被预测分别在 [111] 晶向和在 [100] 晶向具有 $\sim 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $\sim 150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 大小的自发极化大小^[50]，与实验上观测到的值基本一致^[51, 52]，如图 1.10 所示，说明 BFO 在铁电随机存储器应用方面具有很大的潜力。高的居里温度意味着 BFO 在较高的温度下依然具有多铁性，但是 BFO 的电流漏导率较高，而且具有大的矫顽场，所以限制了它的实际应用。漏电流的大小是衡量器件的一个重要参数，从而希望漏电流越小越好。为了满足实际器件的应用要求，必须减小 BFO 薄膜的漏电流，已有实验表明在 BFO 基体中通过 Bi 位或 Fe 位部分掺杂的方法可以降低漏电流的影响

[53-56]。对于铁电存储器件来说，由于其较高的矫顽电场，必须将铁电薄膜厚度减小到较小量级，然而随着薄膜厚度的减小，漏电流将成为一个主要的问题。

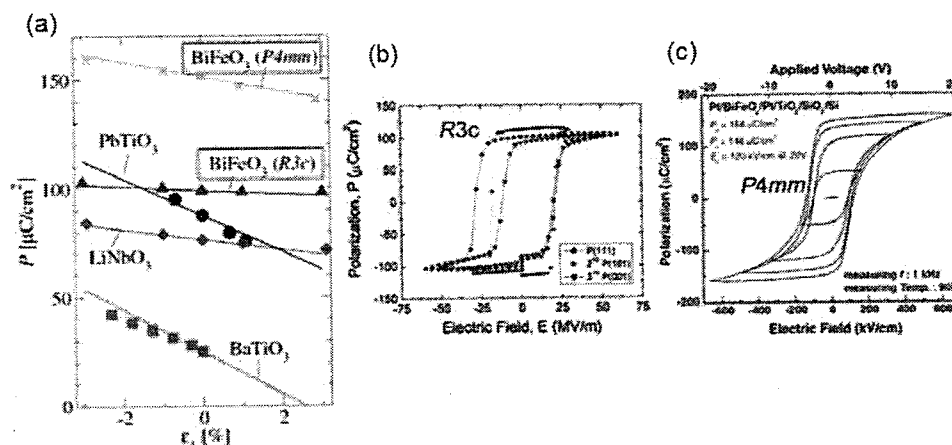


图 1.10 (a) 第一性原理计算的 BFO 两种结构（四方相 P4mm 以及三斜相 R3c）的自发极化值；(b) R3c 结构的 BFO 实验上测得的极化值；(c) P4mm 结构的 BFO 实验上测得的极化值^[57]

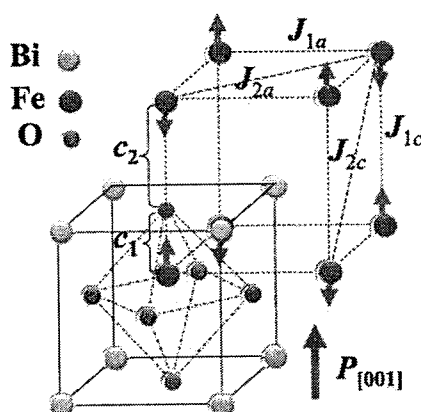


图 1.11 四方相 BFO 的 G-型反铁磁性示意图，其中箭头表示 Fe 原子的自旋方向，极化方向沿[001]晶向， J_{1a} ， J_{2a} ， J_{1c} ， J_{2c} 代表四个不同的交换常数， c_1 ， c_2 则代表 O 离子与邻近的 2 个 Fe 离子的距离^[58]

另一方面，在磁性方面，BFO 属于 G 型的反铁磁性（以四方相 BFO 为例，如图 1.11 所示）即最近邻的 Fe 离子的自旋均为反平行排列^[58]，导致产生一个易磁化面。以三斜相 BFO 为例，这个易磁化(111)晶面与铁电极化方向[111]晶向为正交关系，如图 1.12 (a) 所示。由于晶体的对称性，这种反铁磁的子晶格磁化方向是与铁弹应力耦合在一起的，所以这个磁化方向一直与铁电极化方向为垂直关系。因此，具有 71°或 109°畴壁的铁电极化反转将会导致这个反铁磁面方向的

改变, 如图 1.12 (c) 和 (d) 所示。这种改变不会发生在 180° 畴壁的铁电极化反转情况, 如图 1.12 (b) 所示。BFO 薄膜在宏观上表现出弱的铁磁性。

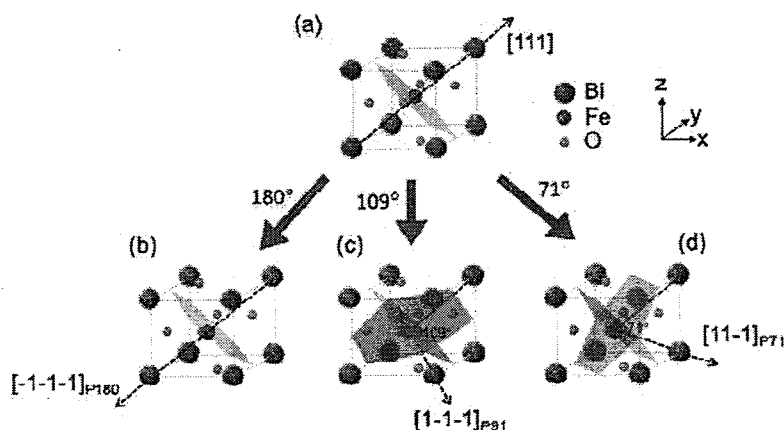


图 1.12 铁电极化和反铁磁性相互关系的示意图^[57]

除了铁电特性以及磁学特性, BFO 材料的另一方面特性——光学特性如何呢? BFO 材料的带隙多少? 而薄膜禁带宽度的确定, 对于未来 BFO 薄膜在太阳能及相应光学器件上的应用是十分必要的。文献中报道的 BFO 材料室温下的光学带隙为 $2.2 \sim 2.8 \text{ eV}$ ^[59-62]。图 1.13 是利用椭圆偏振测试分析测得的生长在 STO 衬底上 30 nm 厚的 BFO 薄膜的介电函数谱, 插图是根据上述结果拟合所得能隙结果。BFO 材料属于直接带隙材料^[63, 64], 然而也有一部分人表明 BFO 材料存在一个约 $0.4 \sim 1.0 \text{ eV}$ 的间接带隙^[60, 61]。图 1.14 为 BFO 材料的带隙对温度和压力的变化关系^[65]。铁电材料的能隙与太阳光谱相匹配会有利于其获得较高的光电转化效率。在世界能源危机的推动下, 研究人员已经开始致力于调查将薄膜光电池作为一种可再生新能源的可行性。由于氧化物材料价格便宜、原料丰富、性能稳定, 而且可通过化学掺杂而适当调节其性能, 使其成为薄膜光电池研究中所看好的材料。由于铁电材料能将光生载流子分离开, 产生更大的开路光电压, 使得越来越多的研究人员开始致力于铁电薄膜光电性质的研究。受电流密度较小和带隙较大的限制, 铁电材料的光电转换效率仍然很低。随着低带隙铁电材料的出现, 人们对铁电薄膜材料的光电性质研究热情也逐渐高涨起来。能隙较小的 BFO 材料能够吸收更多的光子, 并转化为自由载流子, 提升材料的光伏性能, 因此在近些年来受到很多科研工作者的热捧。

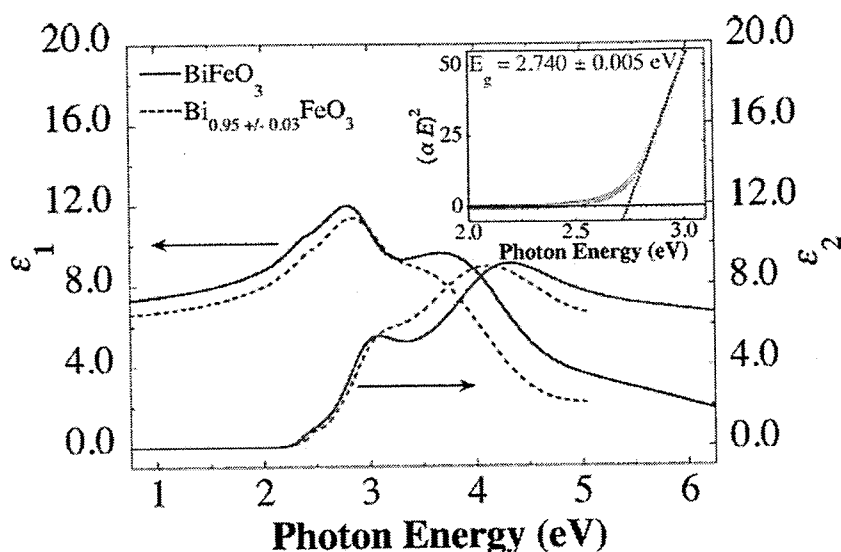


图 1.13 利用椭圆偏振测试分析测得的生长在 STO 衬底上 30 nm 厚的 BFO 薄膜的介电函数谱，插图为拟合所得的能隙值^[63]

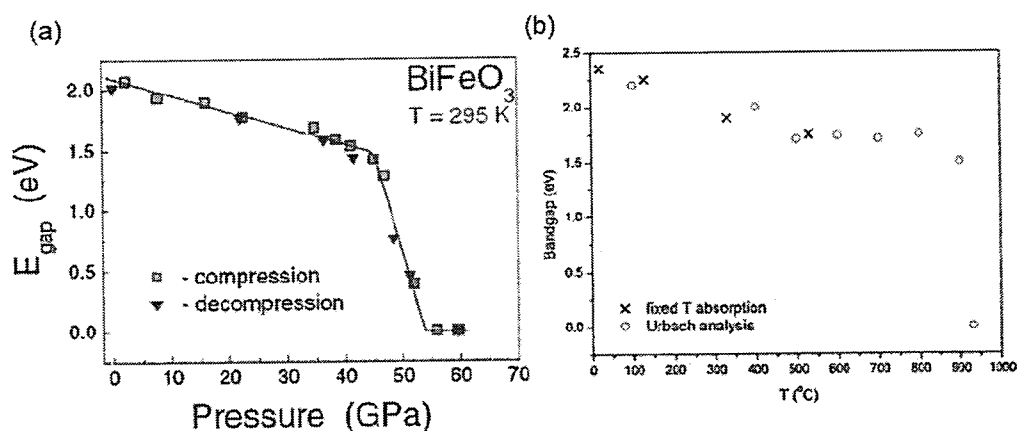


图 1.14 BFO 材料的带隙随 (a) 压力，(b) 温度的变化关系^[65]

与铁磁体相似，当铁电晶体出现自发极化时，也会伴随产生退极化场和弹性能，从而使体系的能量增加。为了降低能量，晶体便自发地行成若干个小的区域，即铁电畴区，在每一个畴内部，电偶极子沿每一个固定方向排列，而不同电畴之间电极化方向不同，总体上使得退极化能和弹性能降低。不同电畴的边界称为畴壁。畴结构取决于以下几个因素：相对于居里点的温度、缺陷结构的存在和聚集、施加的应力和电场、边界条件以及晶体制备的工艺等等^[66-69]，如图 1.15、图 1.16 以及图 1.17 所示。铁电材料的极化强度随外加电场的变化发生翻转，本质上也是铁电畴重新取向或形核翻转的结果^[70]，如图 1.18 所示。铁电畴可以通过压电

原子力显微镜 (PFM) 扫描得到。

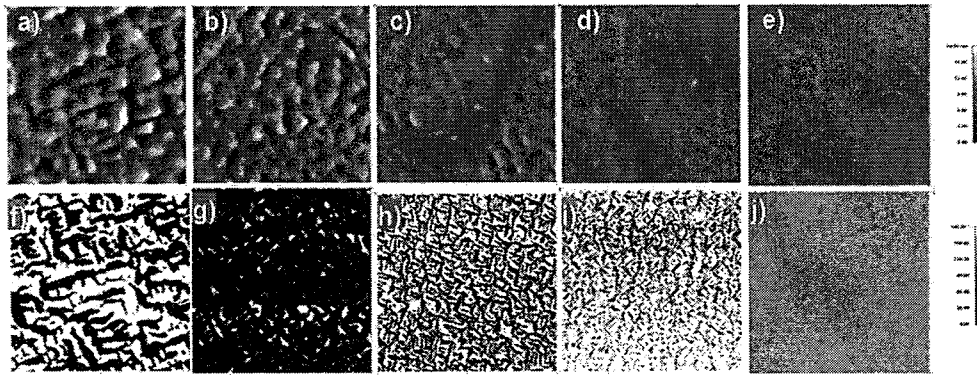


图 1.15 不同厚度的 BFO 薄膜的形貌图 (上) 和畴结构 (下), 从左到右薄膜厚度分别为 100, 50, 20, 10, 5nm^[66]

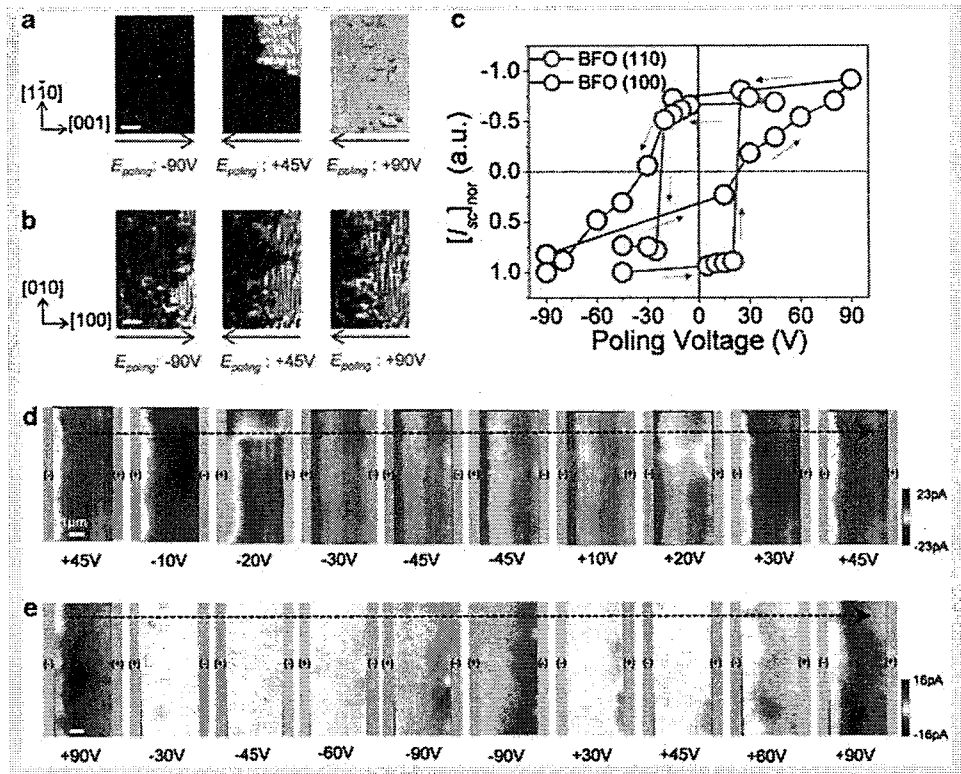


图 1.16 不同电压作用下单畴和多畴 BFO 的畴演变^[67]

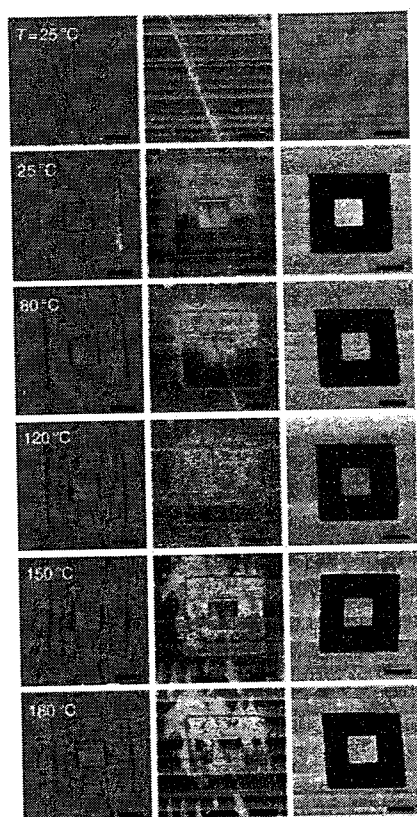


图 1.17 四方相 BFO 在不同温度条件下的畴变化，左侧一栏代表表面形貌图，中间一栏代表面内 in-plane 方向相位图，右边一栏代表面外 out-of-plane 方向相位图^[68]

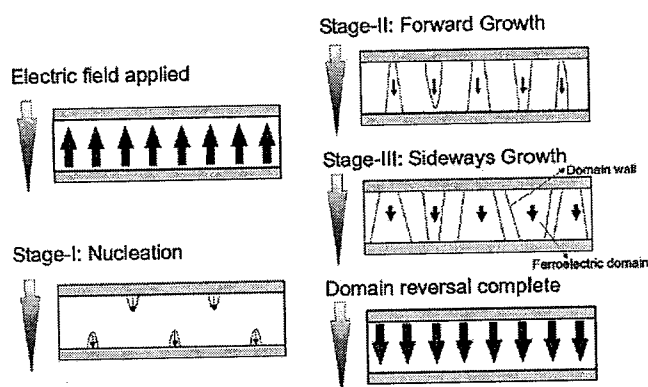


图 1.18 畴翻转过程的三种状态：I，成核；II，向前生长；III，斜生长^[70]

对于三斜晶系的 BFO 来说，铁电极化方向可以沿钙钛矿晶胞的四个体对角线的任意一个方向，在每个方向上具有两种反平行的极性，因此 BFO 具有八个不同极化的畴。对于 BFO 来说，可以有三种可能的铁电畴壁来分割邻近的畴，这三种畴壁（ 71° 畴壁， 109° 畴壁和 180° 畴壁）是根据临近的两个铁电畴的极化矢量之间的夹角来标记的，如图 1.19 所示。例如，当一个畴具有 $[111]$ 取向，而

临近的畴具有 $[11-1]$ 取向，则这两个畴的极化矢量形成一个近似 71° ，我们将这个分割上述两个不同极化畴的畴壁称为 71° 畴壁。畴的尺寸、形状与样品很相关，薄膜可以有非常小的畴，因此具有许多的畴壁。1935 年, L. D. Landau 等人^[71]提出了针对铁磁薄膜材料的畴尺寸与薄膜厚度相关的观点，随后，这个观点又被扩展到铁电材料以及多铁材料中^[72-74]，其基本原则是：畴尺寸是由表面能（退磁化、退极化以及应力）和畴壁能（与畴壁的个数相关）两者的竞争决定的，其中表面能与畴宽度呈线性比例关系，而畴壁能则与畴宽度成反比。图 1.20 给出了两种不同畴结构（条状畴以及不规则畴）的结果。

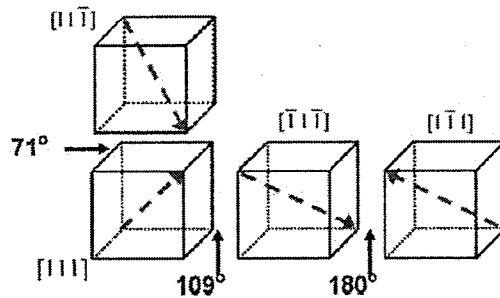


图 1.19 三种不同类型的铁电畴壁，在这些简易的图形中可以看出， 71° 畴壁和 180° 畴壁不是最稳定的结构，因为 head-to-head 极化垂直于畴壁将会在界面处导致产生大的电场^[65]

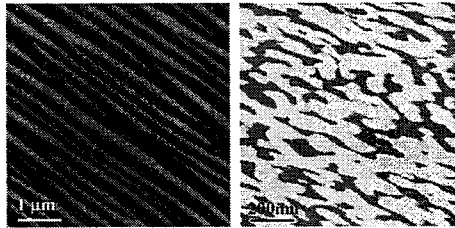


图 1.20 外延生长的 BFO 薄膜的铁电条状畴（左）以及不规则铁电畴（右），后者只存在于超薄的 BFO 薄膜中^[65]

畴壁具有其独特的对称性，因此也具有其独特的性质。R. Ramesh 研究组^[75,76]最近报道了在 BFO 材料的一些畴壁处观测出了明显的导电性（相对于畴内部），如图 1.21 和图 1.22 所示。畴壁的导电性与畴壁的类型相关联。其中， 180° 畴壁是最导电的，其次是 109° 畴壁，导电性最差的是 71° 畴壁（目前实验上还没观测到）。他们认为有两个原因决定了畴壁的导电。第一个原因是，在畴壁垂直方向上的铁电极化不是常数，因此它将产生一个能够影响载流子分布的静电退极化场；第二个原因则是在 180° 畴壁和 109° 畴壁处电子能隙的减小，R. Ramesh 研究

组利用高分辨的透射电子显微镜给出了畴壁处的结构，并观测到了上述的现象^[75]。不同畴壁类型的电子结构如表 1.1 所示，可以看出， 180° 畴壁处的能隙变化最大($\sim 0.2 \text{ eV}$)。一个貌似可信的解释认为，畴壁处电子能隙的减小是与 Fe-O-Fe 键角（控制轨道的杂化）处的局部畸变有关。在畴区的中心位置，氧八面体是弯曲的，因此能隙很大。如果晶胞膨胀，键角可以变直，因此增加了轨道的杂化导致能隙的减小。畴壁处极化的局部受限将会导致体积的膨胀，因此畴壁处键角的局部拉直引起了能隙的减小^[65]。

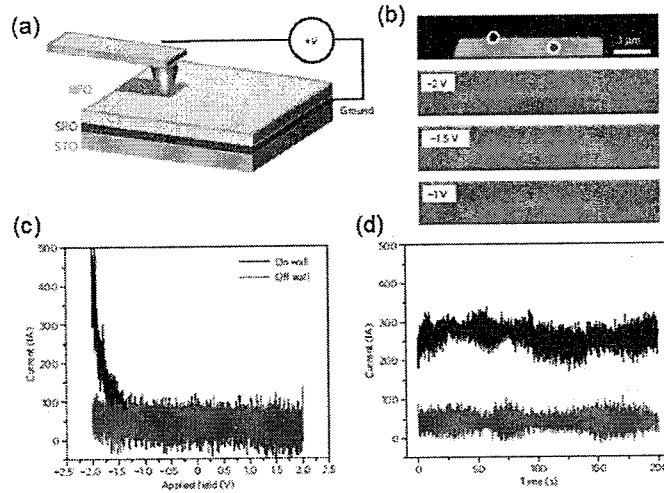


图 1.21 BFO 薄膜 180° 畴壁的导电性 (a) 导电原子力显微镜 (c-AFM) 测试示意图; (b) (110) 晶向 BFO 单畴样品所刻写的 180° 畴 out-of-plane 方向的 PFM 图, 以及使用 Pt 导电针尖在样品表面分别施加 -1, -1.5, -2 V 电压时的 c-AFM 电流图; (c) 畴壁以及远离畴壁处的电流-电压 $I-V$ 曲线特性; (d) -2 V 电压下, 时间依赖的畴壁处以及远离畴壁处的电流变化关系^[75]

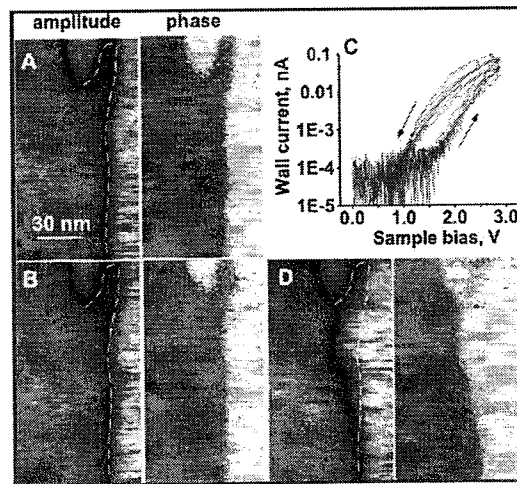


图 1.22 当样品经过导电性测试前后, 畴壁轮廓的演变^[76]

表 1.1 铁电畴壁的电子结构^[75]

Domain wall type (°)	Electrostatic potential step (eV)	Change in bandgap (eV)
71	0.02	0.05
109	0.15	0.10
180	0.18	0.20

Calculated values of the potential step and reduction in bandgap at all three domain-wall types.

为了能够直观地观测铁电畴随外加电场作用下的动态演变,美国密歇根大学的 X. Q. Pan 教授将高分辨的透射原子力显微镜和压电力扫描显微镜相结合,原位实时地探测了单畴 BFO 薄膜在铁电翻转情况下铁电畴的动态演变^[77],如图 1.23 所示。当外加电压大小大于矫顽场时,铁电畴发生了明显的翻转,出现了 71° 畴壁。通过观测,他们发现铁电畴的翻转要比想象中的复杂很多。特别是这种铁电翻转在界面处是被阻碍的,而且这种阻碍效果与异质结的铁电界面状态很有关。

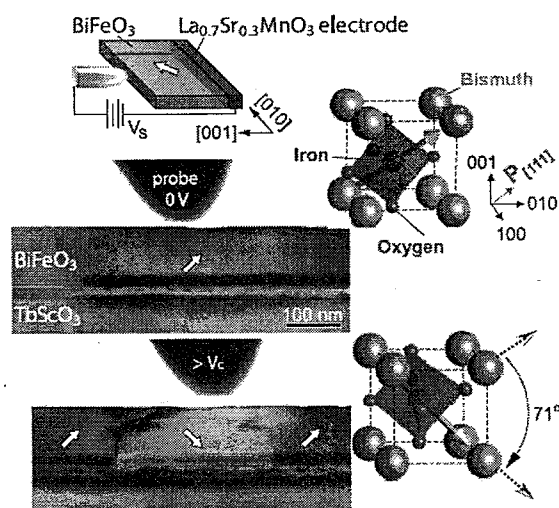


图 1.23 100 nm 厚的 BFO 薄膜在极化翻转前后的透射原子力显微镜的截面图,翻转导致极化方向发生了 71° 偏移^[77]

本节后面部分则针对目前基于 BFO 材料的几个比较热的研究领域(磁电耦合效应、铁电隧道结、铁电二极管以及铁电光伏效应等)进行简单地介绍。首先,介绍一下基于 BFO 材料的磁电耦合效应。

1.3.2 磁电耦合效应

利用多铁性材料的磁电耦合效应，可以实现电场控制磁性以及磁场控制电性，从而为设计发展新型功能器件提供了额外的自由度，将对许多应用技术领域产生重大影响。同时，多铁性与磁电耦合效应的微观物理机制非常复杂，涉及到电荷、自旋、晶格、轨道等多种自由度之间的相互耦合，为凝聚态基础物理的研究提供了广阔的舞台。

2006 年，T. Zhao 等人^[78]利用脉冲激光沉积技术在 STO (001) 晶向的单晶衬底上制备了 600 nm 厚的 BFO 薄膜，其中使用 SrRuO_3 (SRO) 作为底电极。他们观测了 BFO 薄膜的反铁磁畴，并记录了反铁磁畴在铁电极化翻转时发生的变化，如图 1.24 所示。由于 BFO 的铁电性和磁性来源于不同的离子，其磁性和铁电性的耦合比较弱。但是由于体系的特殊性，要求极化矢量和未补偿的磁矢量满足一定的关系（图 1.12），所以在电场作用下，铁电极化翻转的同时，磁矢量所在的平面也要发生相应的变化，从而可以实现反铁磁畴和铁电畴之间的耦合（图 1.24）。

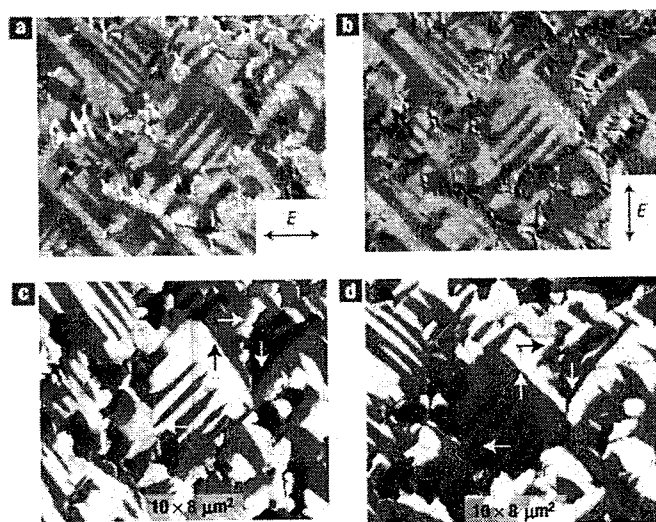


图 1.24 BFO 的反铁磁畴（上）和铁电畴（下）之间的关联^[78]

此外，许多科研工作者在复合多铁体系中也实现了通过电场调控磁性的目的。其中，一个较常见的复合多铁体系是在单相的多铁性材料 BFO 上生长铁磁薄膜 CoFe 、 Co 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 等^[79-81]，则界面处多铁材料中反铁磁性与铁磁薄膜之间存在交换偏置作用，而且 BFO 材料的反铁磁与铁电之间也存在耦合^[78]，

电场的作用使 BFO 的铁电极化反转, 通过铁电和反铁磁之间的耦合作用影响反铁磁, 再通过界面交换耦合作用影响铁磁薄膜, 从而实现电场对磁性的调控, 如图 1.25 所示。图 1.26 形象地描述了在临近的两种不同铁电畴区, 由于不同畴区的极化方向不一样, 对应的反铁磁易磁化面产生差异, 进而影响了铁磁层的磁化方向^[82]。

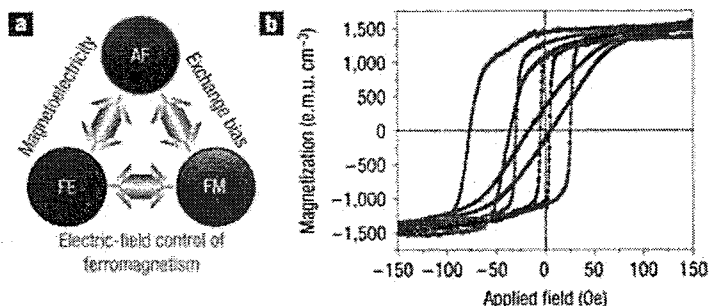


图 1.25 (a) 通过电场调控磁性的原理示意图; (b) 交换耦合作用导致的磁性矫顽力的增强 (红色和蓝色数据分别代表磁场方向平行和垂直于膜面), 绿色数据表示磁场方向平行薄面时 CoFe 层的交换偏置磁滞回线, 黑色数据表示生长在 STO 衬底上的 CoFe 薄膜 (无 BFO 层) 的磁滞回线^[82]

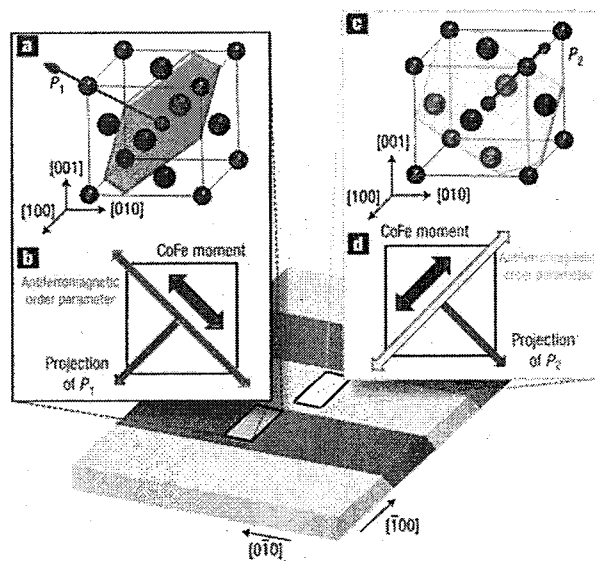


图 1.26 在两个临近的不同铁电畴区内, 多铁材料 BFO 的极化方向以及易磁化面方向的不同对铁磁材料 CoFe 的磁化方向的影响示意图^[82]

尽管磁电耦合效应被研究的比较多, 但也存在一些问题: (1) BFO 材料的铁电性和磁性的起源不同, 本身磁电耦合的强度较弱; (2) 铁磁和反铁磁界面处的耦合作用比较弱, 给实验观测上带来了很大的困难; (3) 多铁性 BFO 材料的绝缘性能不是非常好, 很容易漏电, 造成电场加不上去, 限制了材料的应用。很

多研究组将 Co、Ni 等磁性元素掺杂到 BFO 材料中，期望能够弥补铁磁性较弱的缺陷，但又带来了漏电流增大等问题。所以围绕这方面的下阶段工作重点可以定在“寻找大的界面耦合作用”以及“如何尽可能低减小多铁材料的漏电性”等方向。

1.3.3 铁电隧道结

随着制备氧化物薄膜技术的迅速发展，超薄铁电薄膜的可控生长能够得以实现。而且人们发现在超薄 ($\sim 2 \text{ nm}$) 的铁电薄膜中仍然具有铁电特性^[83]，这些技术上的进展促进了铁电材料在器件发展的应用。对于我们经常提及的金属/铁电薄膜/金属 (MFM) 结构中，如果铁电薄膜的厚度很薄 (仅有几个 nm 量级) 时，电子的隧穿效应是该体系中的主要导电机理，这样的结构称为铁电隧道结 (Ferroelectric tunnel junction, FTJ)^[84]。对于 MFM 结构中的铁电材料来说，随着铁电极化方向的反转，隧道结的势垒高度发生变化，导致隧穿电流 (与势垒高度的均方根成对数关系) 发生很大改变，FTJ 的结电阻发生明显变化，即所谓的隧穿电致电阻效应 (Tunneling electroresistance, TER)^[85]。

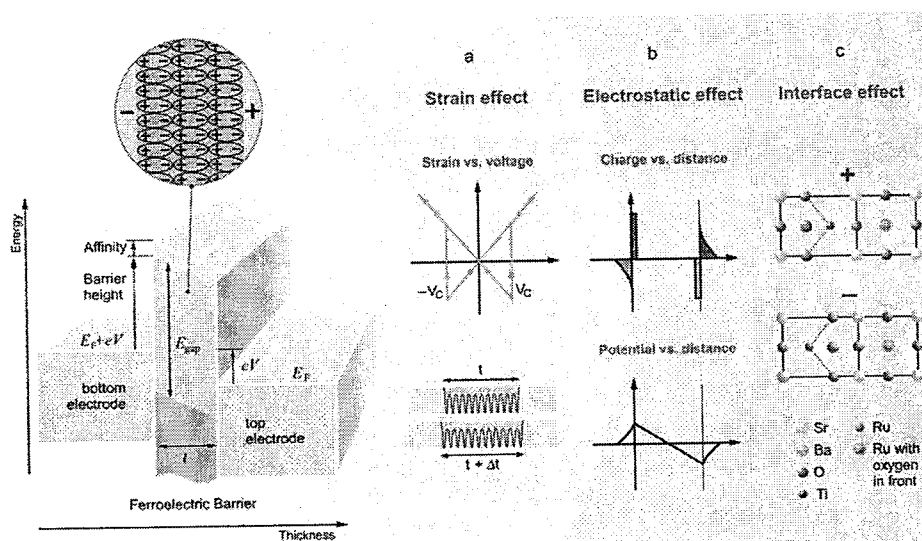


图 1.27 铁电隧穿结示意图以及影响隧穿电流的三种机制^[84]

E. Y. Tsymbal 等人讨论了影响隧穿电流的机制^[84]，如图 1.27 所示，他们认为静电势效应、界面成键效应以及应力效应均可导致产生 TER。其中，静电势效应来源于 FTJ 界面处铁电极化电荷的不完全屏蔽，在界面处会形成有限的电荷

耗尽区，因此若 FTJ 两端的电极不对称则会产生不对称的电势分布，导致产生 TER；而界面成键效应是由于在界面处铁电材料的原子要和电极中的原子成键，导致产生铁电位移，进而产生 TER；对于应力效应则是由于铁电体的压电效应引起的^[86]。Pershin 等人概述了在很多复杂的体系中均存在电致电阻效应^[87]，在存储器的应用所选材料上增大了可选择性。对于铁电隧道结 FTJ 来说，如何在这么薄的铁电材料中既要观测到铁电性，又要观测到隧穿效应呢？实验探测技术的发展进步，特别是导电原子力显微镜和压电力显微镜技术的结合使用，使得这样的测试显得不那么困难了。

前期有关 FTJ 这方面的工作主要集中在研究 BaTiO_3 以及 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{MnO}_3$ 等材料^[88-96]，近期，围绕 BFO 材料的 FTJ 工作也逐渐多起来。其中，有代表性的一篇工作是围绕四方相（T-phase）的 BFO 展开的，其中 T-phase 的 BFO 材料具有更大的铁电极化值^[52,57]。为了得到 T-phase 的 BFO 薄膜（面内晶格常数约为 0.377 nm，c 轴晶格常数约为 0.465 nm^[97]），H. Yamada 等人利用脉冲激光沉积技术在（001）晶向的 YAlO_3 （YAO，面内晶格常数约为 0.371 nm）衬底上制备了超薄的 BFO 薄膜，与 YAO 晶格常数相近的 $\text{Ca}_{0.96}\text{Ce}_{0.04}\text{MnO}_3$ （CCMO）材料作为底电极^[98]。他们利用单步电子束曝光和剥离技术刻蚀了具有 180 nm 到 600 nm 大小的圆形电极，利用溅射方法镀上了 Pt/Co 顶电极，Pt 层和 Co 层厚度均为 10 nm。而后利用导电原子力显微镜技术和压电原子力显微镜技术研究了 Pt/Co/BFO/CCMO 隧道结的特性。

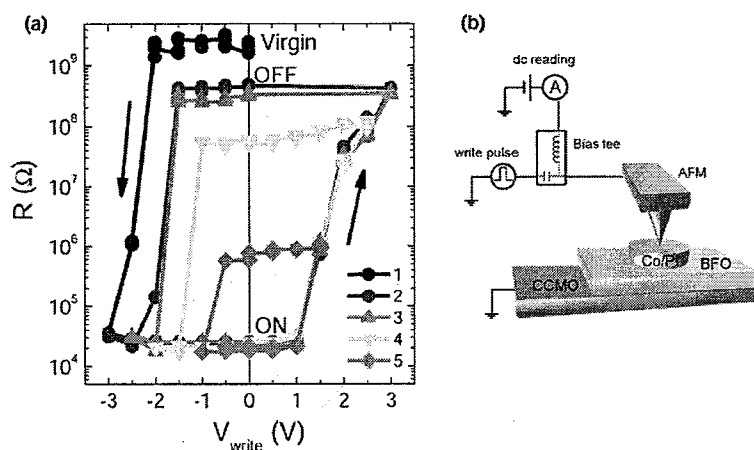


图 1.28 (a) 顶电极尺寸为 180 nm 的 Pt/Co/BFO/CCMO 隧道结的电阻随写入脉冲电压的变化关系；(b) Pt/Co/BFO/CCMO 隧道结的测试原理示意图^[98]

他们发现在隧道结上施加不同大小的脉冲电压，将会得到一个大的电阻变化，其中电阻的开关比（OFF/ON 比率）大于 10000，如图 1.28 所示。他们还研究了铁电畴的生长对隧道结电阻特性的影响，如图 1.29 所示。经过 2000 多次的极化反转，以及在写入脉冲电压 68 小时后，FTJ 的电阻值几乎没有明显变化，表明该隧道结具有很好的稳定性。大的电阻开关比和良好的稳定性能为研究其在非挥发的电阻存储器的应用上提供了基础。

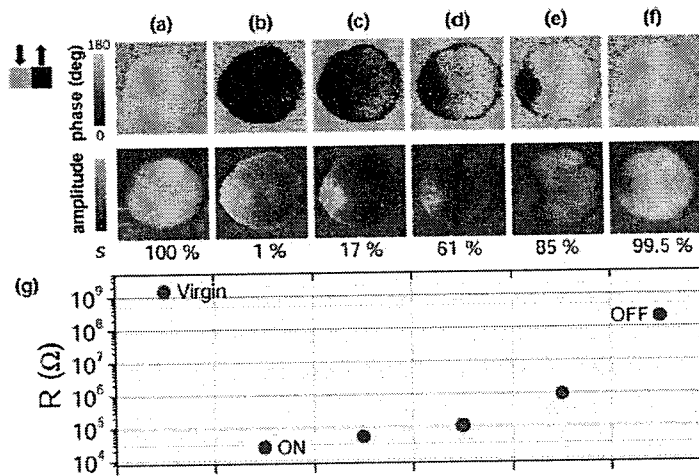


图 1.29 铁电畴的形成和生长对隧道结电阻特性的影响^[98]

另一方面，如果将 MFM 结构中的金属层均换做铁磁材料，形成铁磁/铁电/铁磁（ferromagnetic/ferroelectric/ferromagnetic, FM/FE/FM）结构^[99]，则自旋依赖的屏蔽效应以及由铁电极化反转造成的铁电电致电阻效应均可存在与此结构中，从而可在不同的电场和磁场共同作用下呈现四种隧穿电阻状态，增大了体系的多功能特性。由于 BFO 材料具有反铁磁性，因此 FM/FE/FM（BFO 作为铁电层）结构的体系可以看成为 FM/AFM/FM 结构的磁隧道结（Magnetic tunnel junction, MTJ）。在 MTJ 结构中，磁电耦合效应可通过外加电场来调节交换偏置场的有效方向得以实现。换句话说，在 MTJ 结构中，外加电场可以使得 MTJ 的磁结构从平行排列变为反平行排列，相应地 MTJ 的电阻值也从低阻态变化为高阻态，即出现所谓的隧穿磁电阻（Tunnel magnetoresistance, TMR）效应。2006 年，H. Béa 等人^[100]在 CoO/Co/BFO/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ 结构的 MTJ 中观测到了正的 TMR 效应，温度为 3 K 时，TMR 的大小约为 30%，如图 1.30（a）所示。当温度增大到 200 K 左右时，TMR 值减小到 0，如图 1.30（b）所示。这个温度点（200 K）明显低于文献中经常报道的 LSMO 电极材料的居里温度点（~330 K），作者认为是由

于制备 BFO 层时较低的氧压导致 LSMO 表面局部的脱氧引起的。

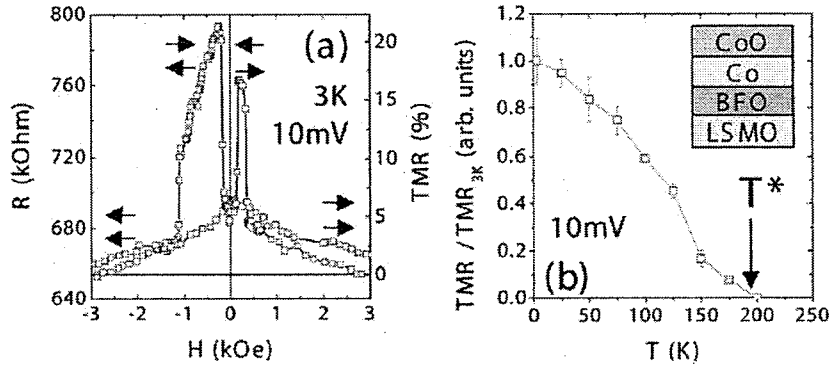


图 1.30 (a) 温度为 3 K 时, CoO/Co/BFO/LSMO 结构中观测到的正的 TMR 效应; (b) TMR 值在 200 K 温度附近降低到 0^[100]

2010 年, M. Hambe 等人^[99]则在 LSMO/BFO/LSMO 体系的 FM/FE/FM 结构中观测到了更大的 TMR 效应 (110 K 温度时, TMR 值约为 80%), 如图 1.31 所示。他们在此结构上还观测到了四种稳定的电阻态 ($R_{\uparrow\uparrow}^{\rightarrow}, R_{\uparrow\downarrow}^{\rightarrow}, R_{\uparrow\uparrow}^{\leftarrow}, R_{\uparrow\downarrow}^{\leftarrow}$, 其中下标上下箭头分别表示铁磁材料的磁化方向, 而上标则代表铁电极化的方向), 证实了电场控制的铁电极化可以作为调控铁磁材料自旋极化的一个操作手段, 为将来新型多功能性存储设备的研究提供了坚实的基础。

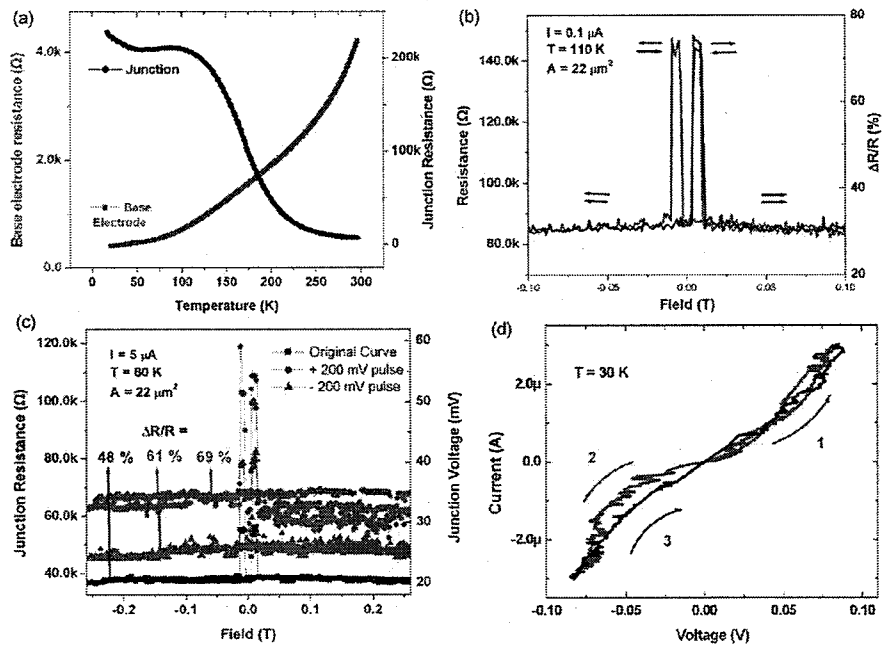


图 1.31 LSMO/BFO/LSMO 体系的 FM/FE/FM 结构中观测到的大的 TMR 效应以及四种稳定的电阻态^[99]

但遗憾的是，在 FM/FE/FM 结构中，这种由电场、磁场共同作用所产生的四阻态的行为都是在低温下实现的，远低于室温，很难实际应用。那么如何提高出现四阻态行为的温度点则变得至关重要。

1.3.4 铁电二极管

当 MFM 结构中铁电薄膜的厚度大于隧穿导电机制的临界厚度时，漂移扩散机制或者热发射机制成为体系主导的导电机制，这样的结构称为铁电二极管 (Ferroelectric diode)。

2009 年，T. Choi 等人^[101]详细研究了 BFO 单晶的输运和光电性质，他们发现 Ag/BFO/Ag 结构的 I - V 曲线表现出二极管的特性，而且导通方向与 BFO 的极化方向有关。2011 年我们研究组王灿老师利用激光分子束外延设备成功地制备了具有优越铁电性的 BFO 外延薄膜，并首次在 BFO 外延薄膜中观察到了可反转二极管特性和相应的电致电阻效应^[102]，如图 1.32 所示。

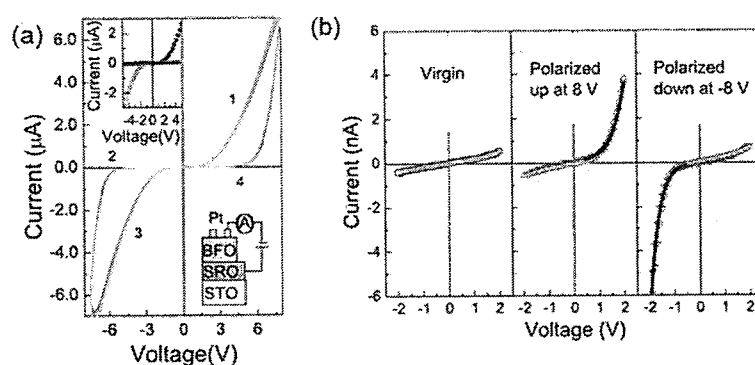


图 1.32 (a) BFO 外延薄膜的 I - V 曲线，显著的回线特征表示 BFO 薄膜具有电致电阻特性，图中数字表示 I - V 测量顺序；(b) 从左到右分别表示 BFO 外延薄膜初始态、向上极化、向下极化三个状态的导电特性。外加脉冲电压极化后，薄膜的 I - V 特性呈现二极管整流效应，二极管导电极性方向可随脉冲电压极性即铁电极化方向变化而发生改变^[102]

研究表明，BFO 外延薄膜的可反转二极管特性与铁电极化相关，二极管的正向导电方向受铁电极化的方向控制，因此二极管的极性随着铁电极化的反转而发生反转。通过分析 BFO 外延薄膜与氧空位相关的半导体特性，画出了结构的能带示意图，如图 1.33 所示，提出了受铁电极化调制的肖特基势垒模型，阐述了相关物理现象的产生和机制。

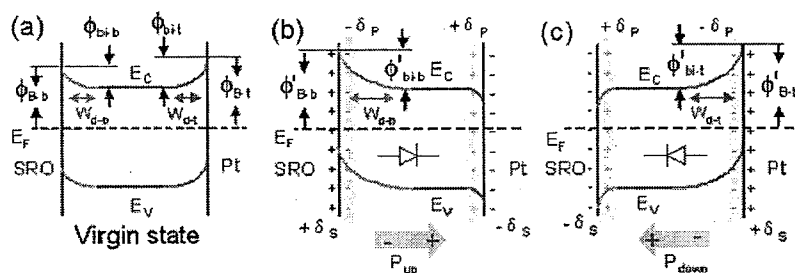


图 1.33 (a), (b), (c) 分别对应 BFO 薄膜不同极化状态下的能带示意图, 表示受铁电极化

调制的 Shottky 势是导致可反转二极管特性的主要机制^[102]

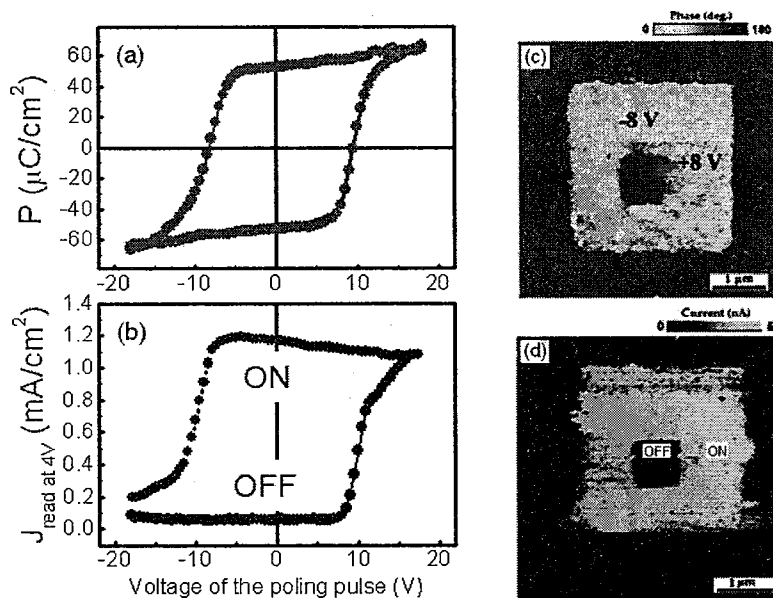


图 1.34 (a) 不同脉冲电压下测量的剩余极化强度(脉冲电压幅度从-20 V 到 20 V,再到-20 V);

(b) 施加不同幅度脉冲电压后, 在 4 V 测量时的电流密度, 表示 BFO 的电阻改变对应着铁电极化强度的变化; (c) BFO 外延薄膜局部微区的不同极化状态; (d) BFO 薄膜微区的电阻随

极化状态的不同而改变^[103]

同时, 与复旦大学等单位合作, 系统地研究了 BFO 外延薄膜的阻变特性与铁电极化的关系, 如图 1.34 所示, 获得了电阻转变受铁电极化控制的实验证据^[103], 为设计和开发新型高密度铁电电阻存储器提供了材料和物理基础。由铁电极化控制的电阻转变现象被称为铁电电致电阻, 与普通电致电阻的产生机制不同。普通电致电阻行为多数被认为是由于与缺陷相关的导电通道的形成和断开引起, 是缺陷控制的非稳态行为; 而铁电电致电阻是受铁电极化的两个稳态控制的, 具有更好的稳定性, 所以铁电电阻存储可以克服普通电阻存储面临的稳定性问

题。此外，传统的铁电存储器是利用铁电极化的两个方向表示二进制数据的，极化反转的速度很快，但是读取极化电荷的电压必须要高于矫顽电压，是破坏性读出，需要相应的恢复电路；而利用铁电电致电阻效应，可以通过电阻大小实现极化方向的读出，是小电压非破坏性读出，不需要恢复电路，可以降低能耗并获得更高的存储密度。

新型铁电电阻存储不但可以克服电阻存储器的稳定性问题，并且保留了电阻存储的高密度特性、以及铁电存储的高速读写特性。相关研究为高速大容量铁电存储器的设计开辟了新的途径，这意味着在数字信息存储领域，有望诞生读写速度更快、体积更小、能耗更低、可靠性更强的新型非挥发存储器，可以替代市场上的多种存储器，具有极大的应用潜力和商业前景。

1.3.5 铁电光伏效应

铁电光伏效应（Ferroelectric photovoltaic, FPV）是指当一定波长的光源照射到铁电材料上时，将产生光生电流，光生电流的方向依赖于铁电极化的方向。

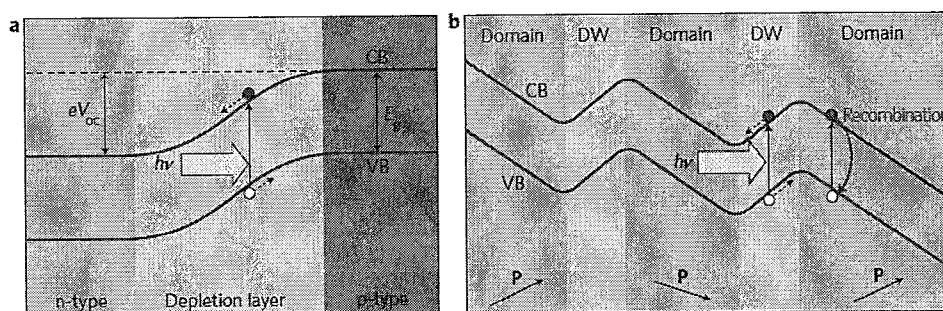


图 1.35 (a) 传统的半导体 p-n 结太阳能电池的能带示意图；(b) 铁电畴壁处的能带示意图，能带弯曲发生在畴壁处^[104]

伴随着全球对清洁能源以及可持续发展能源需求的研究热潮，有关 FPV 的研究最近也开始复苏。FPV 与常规的半导体结基界面光电效应不同，它们的最大区别在于分离光生载流子的电场大小不同^[104]。对于半导体结基光电效应，内建电场只存在于结界面处很薄的耗尽层中，如图 1.35 (a) 所示，而在体材料区域没有内建电场，这样开路光电压不能超过结的能量势垒高度，通常要低于 1 V。而对于铁电材料来说，畴壁处的极化发生突变，则极化矢量的散度不为 0，导致

畴壁处出现非平衡的电荷。根据第一性原理计算, 这些非平衡的电荷将会在畴壁处产生一个静电势的下降 (不同类型的畴壁下降的幅度不一样, 如表 1.1 所示), 如图 1.35 (b) 所示, 静电势的下降导致畴壁处能带的弯曲。与 p-n 结的耗尽层相比, 畴壁很薄 (~ 2 nm), 因此导致产生一个较大的电场, 能够有效地分离载流子, 导致产生更大的光电压。这是所谓的畴壁导电性引起的 FPV。

2010 年, S. Y. Yang 等人^[105]观测到了一个非常大的光伏电压, 并发现这个光伏电压起源于铁电畴壁, 而不是铁电体内部, 如图 1.36 所示。从图中可以看出, 只有当电极方向与畴壁平行时, 才能观测到比较大的开路光电压 (~ 16 V), 而当电极方向与畴壁垂直时, 只观测到明显的光电导行为, 而没有任何的开路光电压。此外, 他们通过调节电极的距离以及条状畴的宽度, 可以得到不同的畴壁数目, 发现随着畴壁数目的增多, 开路光电压逐渐变大, 如图 1.37 所示。而在单畴的样品上, 没有观测到开路光电压。因此, 可以通过控制 BFO 的畴结构来控制材料的光电特性。

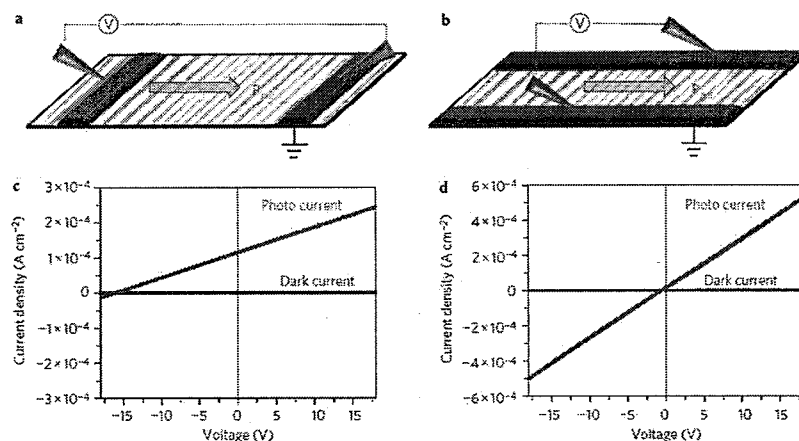


图 1.36 (a), (b) 分别为电极平行于 71° 畴壁和垂直于 71° 畴壁的结构示意图; (c), (d) 上述两种情况的 I - V 曲线^[105]

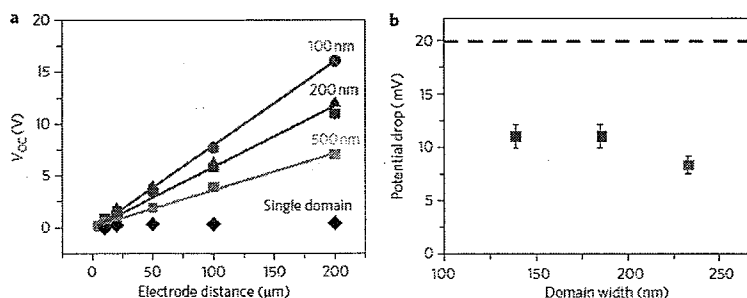


图 1.37 畴壁对光伏信号的影响^[105]

另一方面, W. Ji 等人^[106]发现当使用波长为 435 nm 的可见光照射在 ITO/BFO/SRO/STO 结构上时, 产生了一个稳态的光电流, 光电流的方向随铁电极化方向的变化而变化, 如图 1.38 所示, 他们还观测到生长的 BFO 薄膜本身具有一定的自发极化, 不经过任何极化处理, 仍可以用于光伏太阳能电池上, 具有一个大的开路光电压值 (~ 0.3 V)。

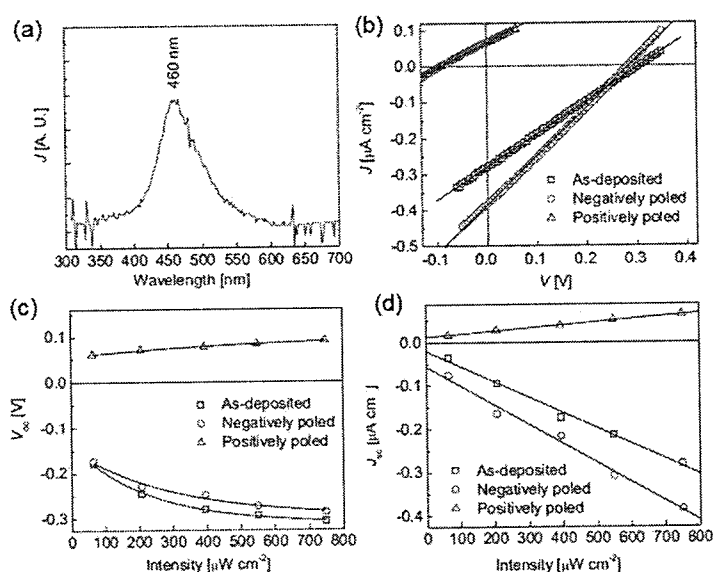


图 1.38 (a) BFO 薄膜的光谱响应; (b) 极化前后, 薄膜在光功率密度为波长为 435 nm 的光源照射下的 J - V 曲线; (c) 极化前后, 薄膜的开路电压值随光功率密度的变化关系; (d)

极化前后, 短路电流密度随光功率密度的变化关系^[106]

虽然近期 FPV 的研究很热, 但 FPV 仍然存在一个大的问题, 即光电转换效率不高。不过和传统的太阳能电池材料相比, 由于铁电材料的畴结构可有外部电场控制, 因此 FPV 最大的优势在与铁电光电输出电压为可调的。S. Y. Yang 等人已经在这个领域做了一些前期工作^[105]。此外, 还有一部分科研工作者在研究将铁电材料应用于传统的 p-n 结中, 使传统的 p-n 结变为 p-i-n 结或者叫 p-f-n 结, 结合铁电材料的特点, 希望以此来达到增大 p-n 光电输出的目的^[107]。

1.4 本论文的选题思路和研究内容

综上所述, 对于多铁性材料的研究不仅在理解物理原理上具有深刻的意义,

而且在实际应用上也具有非常大的应用前景。在过去的十几年间，人们在理论和实验上对多铁性材料都已经做了比较细致的研究。随着低带隙多铁材料 BFO 的出现，许多人开始重点关注这个材料，去研究 BFO 在磁电、铁电、光电等领域的应用潜力。其中，许多研究组则在铁磁/铁电 (BFO) /铁磁结构中观测到了电场和磁场共同作用下的四种隧穿电阻状态，增大了体系的多功能特性。

光照是一种很有吸引力的物理手段，它不需要刻意地改变材料的化学成分和晶体结构，就可以达到改变材料中载流子浓度的目的，是一种非常有效的“光掺杂”^[108]。如果将光参量也作为多铁材料 BFO 的一个自由度，那么 BFO 将具有四个自由度，如图 1.39 所示，增大了器件的可调控特性。其中，B. Kundys 等人就研究了光参量和铁弹性之间的耦合作用，他们发现当外加光照射在铁电材料上，由于受到逆压电效应的影响，铁电材料会发生相应的拉伸形变^[109]。那么，如果将 BFO 中的光参量和铁电特性耦合起来，或者将光参量和反铁磁特性耦合起来，会是什么样的结果呢？为此，结合我们实验室的特点，我选择了 Au/BiFeO₃/Nb-doped-SrTiO₃ (Au/BFO/SNTO) 异质结以及 Au/BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrTiO₃ (Au/BFO/LSMO/STO) 异质结为研究对象，将 BFO 的光参量和铁电特性耦合作为博士阶段的主要研究课题。

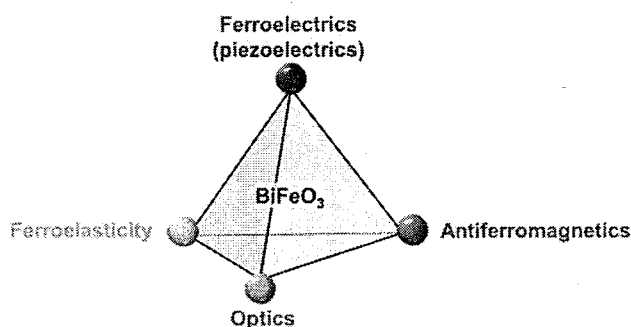


图 1.39 四个自由度的 BFO

本论文分为以下几个部分：

第一章综述了多铁性材料的分类以及历史，并对目前的研究热点进行了简单介绍，并提出本论文的研究思路。

第二章介绍了本论文中有关的实验方法，包括样品的制备和各种表征手段。

第三章研究了 BFO 薄膜的光致电阻以及光生电压特性，发现 BFO 薄膜的厚度对上述特性影响很大。

第四章详细研究了 BFO/LSMO/STO 异质结构的磁学、电学以及光电特性，发现可以通过调节 BFO 薄膜的厚度，来实现 BFO/LSMO/STO 结构某些方面性能的提高；电、光双场对 Au/BFO/LSMO/STO 异质结构阻变特性产生影响，能够观测到四种稳定的电阻态。

第五章是对全文的总结和展望。

第二章 样品的制备和表征

本章主要介绍本论文工作涉及的相关实验方法及其原理。首先介绍 BiFeO₃ 靶材的制备以及薄膜的制备方法—激光分子束外延技术 (Laser Molecular beam epitaxy, Laser-MBE), 然后简单介绍样品的表征及物性测量方法, 具体包括: X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD), 透射电子显微镜 (Transmission electron microscopy, TEM), 压电原子力显微镜 (Piezoresponse force microscopy, PFM), 综合物性测量系统 (Physical properties measurement system, PPMS) 以及铁电电滞回线测量等。

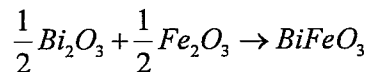
2.1 靶材的制备和基片的选择

2.1.1 BiFeO₃ 靶材的制备

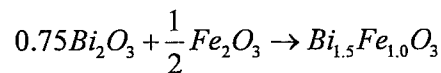
利用高温固相反应法合成多晶材料为靶材, 制备 BiFeO₃ (BFO) 多晶靶材基本步骤为: 取料、烘料、称量、研磨、预烧、二次研磨、第二次预烧、造粒、压片、高温烧结。

固相反应法制备 BFO 靶材, 所用的原料为 Bi₂O₃ 和 Fe₂O₃, 纯度均高于 99.99%, 其原理反应方程式为:

(1) 对于制备摩尔比 Bi₂O₃: Fe₂O₃=1: 1 靶材



(2) 对于制备摩尔比 Bi₂O₃: Fe₂O₃=1.5: 1 靶材



反复研磨、烧结有利于获得高致密度的靶材。但在制备含有易挥发成分如 Bi 的靶材时, 尽量减少烧结次数, 避免 Bi 挥发, 每次烧结前都要压片, 使得反应充分进行。我们总结出来的制作 BFO 靶材合适的工艺条件为: 烘料温度 95℃, 烘料时间 9 小时, 预烧温度 600℃, 预烧时间 5 小时, 第二次预烧温度 720℃,

预烧时间 2 小时，最后烧结温度 840°C ，烧结时间 40 分钟。

图 2.1 为上述工艺流程下制备出来的 BFO 靶材的 XRD 曲线，可以看出我们制备出的靶材基本上为单相结构，结晶性比较好。

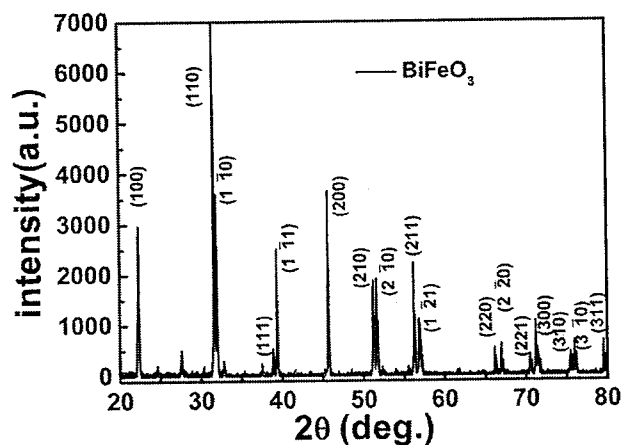


图 2.1 BFO 靶材的 XRD 扫描图

2.1.2 基片的选择

实验中选用的基片有：(001) 晶向的 SrTiO_3 (STO) 晶体，以及 (001) 晶向的 Nb-doped SrTiO_3 (0.8 wt%) (SNT0) 晶体 (n 型半导体)，其电阻率约为 $5.365 \times 10^{-3} \text{ ohm.cm}$ ，对应的掺杂浓度为 $2.08 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ，迁移率为 $5.872 \text{ cm}^2/\text{V.S.}$ 。所用基片的尺寸有 $5 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 、 $3 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 和 $5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 等几种。实验前一般先将基片用去离子水冲洗，酒精超声清洗 5 分钟 (min)，然后用丙酮超声清洗 10 min，再用无水乙醇超声清洗 5 min，以去除表面的油污以及其他有机杂质。

2.2 样品的制备

2.2.1 激光分子束外延技术制备 BiFeO_3 铁电薄膜

制备铁电薄膜的方法主要有：溅射法 (Sputtering) ^[110,111]、脉冲激光沉积 (Pulsed laser deposition, PLD) ^[112-114]、激光分子束外延 (Laser-MBE) ^[115-117]、

化学气相沉积 (Chemical Vapor) [118-120] 和溶胶-凝胶 (Sol-Gel) [121-123], 等等。每一种成膜方法均有各自的优点和局限。

选用 Laser-MBE 技术来制备铁电薄膜。其主要优点是: 充分地利用了 PLD 易于控制化学组分、适合生长高熔点材料等优点, 并结合了传统 MBE 技术的超高真空、RHEED (Reflection high-energy electron diffraction) 实时监控等特点, 成膜均匀, 膜厚易于控制, 微结构也比较好。

Laser-MBE 制备薄膜的基本过程是: 强激光脉冲通过光学窗口进入高真空生长室入射到靶材上, 使靶材局部瞬间加热, 从而使靶材表面熔化蒸发出含有靶材成分的原子、分子或原子团簇。这些原子、分子团簇进一步吸收能量而形成等离子体羽辉, 之后羽辉中的靶材物质以极快的速度射向被加热到一定温度的基片表面并沉积薄膜, 实现薄膜的生长。通过控制激光能量、氧压、基片加热温度以及基片与靶材间的距离等参数便可控制铁电薄膜的生长。

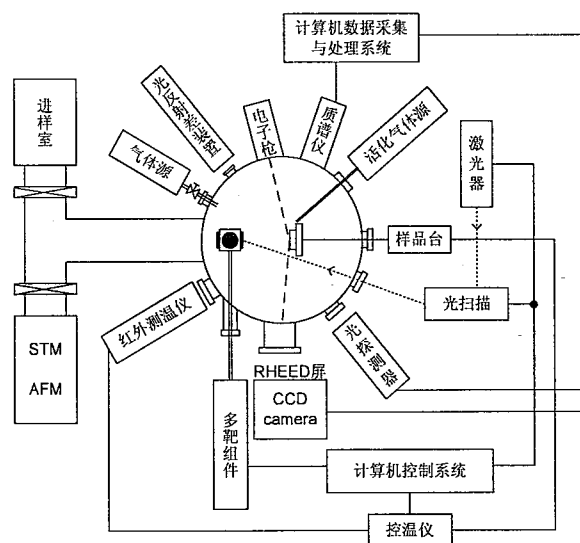


图 2.2 Laser-MBE 系统结构示意图

图 2.2 是 Laser-MBE 系统的总体示意图, 主要分为四个部分, 即激光器和光路、薄膜生长系统、真空系统以及原位实时监测系统。

实验中使用的激光器为美国 Coherent 公司的 COMPEX 205 XeCl 准分子激光器, 激光波长为 308 nm, 重复频率为 1~20 Hz, 单脉冲能量为 100~400 mJ, 其脉冲宽度为 20 ns, 激光光斑经过光阑滤去光束边缘不均匀的部分, 再经过凸透镜聚焦, 经反射镜反射, 透过真空腔上的石英窗口, 形成能量密度为 1~2 J/cm² 的光斑打在靶材上。为了使沉积薄膜厚度均匀以及提高靶材的使用寿命, 使用了

激光光束扫描器，可以将聚焦后的激光光点在靶材上进行 XY 二维扫描。为了制备外延薄膜，增加吸附原子对基片的附着力，需要对衬底进行加热。使用的温控程序是 818 温控程序，加热丝使用的是 Pt 丝（最高温度可达 900°C ，抗氧化），可以在较高的氧压下工作。为了保持外延生长的超高真空度，外延室配备了机械泵、分子泵、离子泵和升华泵，进样室也配备了机械泵和分子泵。这样进样室和外延室均能达到比较高的真空度。

Laser-MBE 系统还配备了反射式高能电子衍射（RHEED）系统，可原位监控薄膜生长过程。其原理如图 2.3 所示。

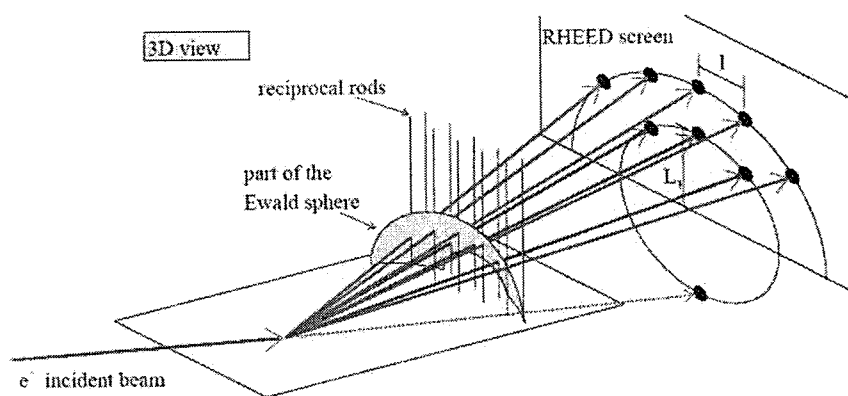
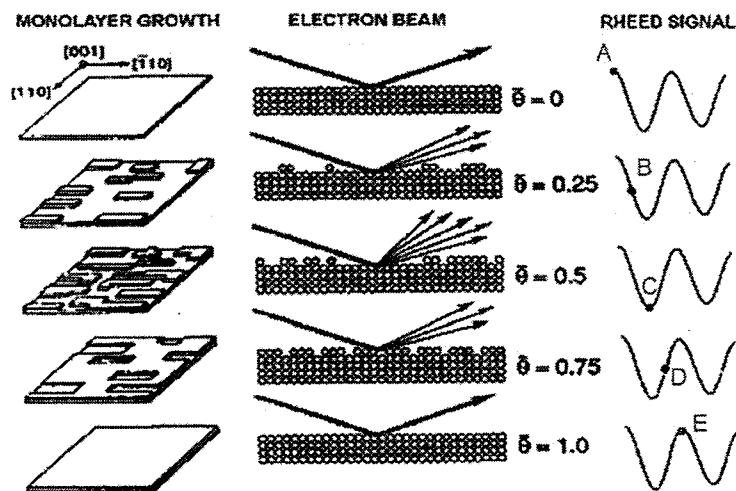


图 2.3 RHEED 原理示意图^[124]

与 X 射线衍射相似，RHEED 通过高能电子枪发射直径为 $0.5\sim 1\text{ mm}$ 的高能（ $10\sim 50\text{ keV}$ ）电子束，以极小角度（ $1\sim 3^\circ$ ）掠入射到样品表面，通过样品表面周期性晶格的衍射，再被反射到一个荧光屏上产生衍射条纹。由于电子波长只有几个埃，因而其在材料表面的穿透深度仅有几个原子层。RHEED 衍射图能够给出倒易空间中的二维截面，而从衍射点之间的距离和实验设备的参数可以确定晶面间距。理想的衍射图案是斑点，但是实际中观察到的是条纹^[125]，这是因为入射电子束有一定的发散角和能量分布范围，能量的分散使得反射球展宽，加上声子散射和表面一些无序等因素使衍射斑点变成条纹状。

图 2.4 RHEED 监控薄膜生长示意图^[126]

薄膜外延生长过程中，RHEED 衍射斑点强度会发生周期性的变化，振动周期对应于生长一个原胞层所需要的时间。图 2.4 是二维层状外延生长模式下表面的形貌变化和对应的 RHEED 振荡示意图。当衬底表面是一层完整且光滑的原胞层时，衍射强度最大（A 点）；当薄膜开始生长后，沉积在衬底表面的材料逐渐凝聚成核，电子束的衍射强度被无序散射所减弱，表面覆盖约 1/4 面积时，衍射强度减小到 1/2（B 点）；当表面外延 1/2 原胞层时，衍射强度减到最小（C 点）。之后，这些二维的核开始连接形成连续层，表面光滑度逐渐得到恢复，当表面一个原胞层外延结束时，所有的核都聚集在一起形成完整的一层，这时候衍射强度又恢复到接近初始值（E 点）。因此，RHEED 衍射强度振荡不仅反映了薄膜的层状外延生长过程，而且能够精确地计算出所生长的外延薄膜的原胞层数。这一点对于研究体系的死层，以及生长超薄膜或超晶格有着非常重要的意义。

经过一段时间的摸索，得到了比较合适的生长 BFO 铁电薄膜的工艺条件：激光能量为 310 mJ，脉冲频率为 2 Hz，扣除光路中的损耗，在外延室内利用激光能量计测得的激光能量密度为 2 J/cm^2 ，基片到靶材的距离为 50 mm。在 $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 背底真空下，通过 818 温控将温度升到 550°C 时，开始充入高纯氧，并使用微调阀使其具有一定的流量，调节充氧速度以保证稳定的沉积氧压，当温度升到 770°C （红外温度约为 580°C ）时，开始沉积薄膜，选择 10 Pa 作为最佳的沉积氧压，此外，当生长温度（红外温度）为 560°C 时，比较好的沉积氧压为 1 Pa。生长过程结束后，保持温度不变，往外延室内充入大量的高纯氧，观察气压表的实数，当氧压约为 3 kPa 时停止充入高纯氧，在 3 kPa 的气氛下退火，退火时间为

20 分钟, 然后通过 818 温控程序进行降温。沉积的 BFO 薄膜的速率为 1.5 nm/min , 本论文中所生长的 BFO 薄膜厚度处于 100 nm 到 600 nm 之间。

2.2.2 电极制备

将一个金属掩模版 (mask) 放在 BFO 薄膜的表面, 利用脉冲激光沉积的方法在 BFO 薄膜表面制备圆形的 Au 顶电极, 顶电极的尺寸为 $100 \mu\text{m}$ 或 $200 \mu\text{m}$, 厚度约为 50 nm 。制备 Au 顶电极的条件为: 真空度约为 $4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 温度为 300 K , 激光能量为 310 mJ , 脉冲频率为 6 Hz 。底电极为 SNT0 (Au/BFO/SNT0 结构) 或 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Au/BFO/LSMO/STO 结构)。图 2.5 为两种结构的电极结构示意图。图 2.6 为利用奥林帕斯 (Olympus) 相机照相所得的 Au 圆形点电极实物图。

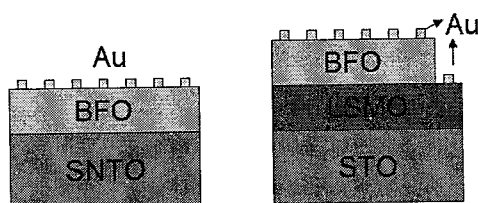


图 2.5 两种电极结构示意图

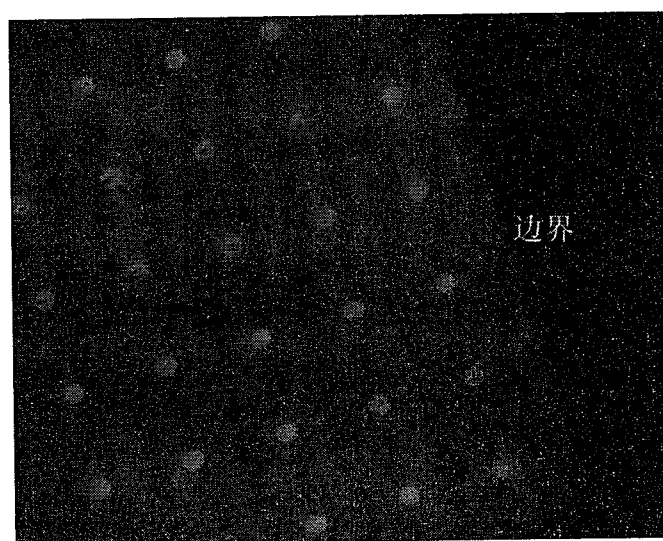


图 2.6 Au 圆形点电极实物图

对于制备的 Au 顶电极, 采用后退火的方法使其与薄膜表面接触更好。具体操作如下: 将制备好电极的样品放入快速退火炉 (型号 RTP-500) 中, 设定快速

升温至 450℃，升温速率约为 200℃/min，并在 450℃温度下保持 5 分钟，之后以 200℃/min 速率降温，当温度降到 100℃以下时取出样品。

对样品进行电学以及光学测试时，可以使用探针台进行测试。此外，如果要将样品放入 PPMS 或者其他设备中进行测试，采取的方法是在样品的上下电极处利用银胶（杜邦公司，型号 5028）粘上 Pt 或者 Au 导线，对银胶进行烘烤或退火（快速退火炉，退火温度 150℃，退火时间 5 min），再将导线与设备相连即可进行相应的测试。

2.3 样品的表征和测量方法

2.3.1 X 射线衍射技术

X 射线衍射（XRD）是指当 X 射线照射到物质表面时，受到物质内部原子核外电子的散射作用而发生的衍射现象。如果物质具有晶体结构时，由于晶体内部原子规则的周期性排列，产生规则的衍射图像，可推算出晶体中原子间距以及空间排布情况，是固体物理最为常用的表征手段之一。其基本原理为：当一束 X 射线以角度 θ 入射到某一点阵晶格间距为 d 的晶面上时，就会在反射方向上得到因相互叠加所形成的衍射光斑。满足 X 射线衍射所需的条件，可简单地用布拉格公式来描述： $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$ ，其中 d_{hkl} 为 (hkl) 晶面族的面间距， θ 为入射光线与样品表面所成的角度， n 为衍射级数， λ 为入射 X 射线的波长，如图 2.7 所示。

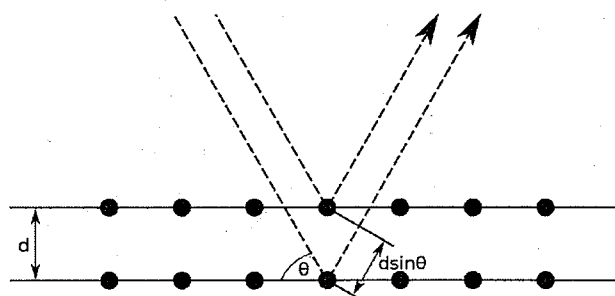


图 2.7 X 射线的布拉格衍射

在不旋转样品的情况下，常见的 XRD 扫描方式有三种： $\theta-2\theta$ 联动扫描、 ω

扫描（俗称摇摆曲线）和 $\omega-2\omega$ 联动扫描（又称倒易空间的二维 Mapping 扫描，Reciprocal space mapping）。

（1） $\theta-2\theta$ 联动扫描是最常用的方法，扫描过程中，光源固定，通过转动样品与探测器来满足布拉格衍射条件。当样品转过角度 θ 时，探测器必须转过 2θ 才能满足布拉格衍射条件，可以探测到样品在垂直于样品表面方向的晶格信息，如晶胞参数 c 等；

（2） ω 扫描或摇摆曲线是指在晶体的一个衍射峰附近，固定入射光线和反射光线的位置，让样品在 ω 方向作小幅摆动，以满足布拉格衍射条件。测量这个衍射峰的半高宽（FWHM），从而可以得到晶体的取向度。一般而言，FWHM 越窄，晶体的均匀性和结晶性越好；

（3） $\omega-2\omega$ 联动扫描是指在进行 $\theta-2\theta$ 联动扫描的同时，还要进行 ω 扫描，即固定某个 ω 值，再进行一次 $\theta-2\theta$ 联动扫描，不断循环的扫描方式。通过这种扫描方式可以同时精确地测定晶体的面外和面内晶胞参数，对于分析薄膜质量和晶体内部畸变具有重要的意义。

本论文所使用的 X 射线衍射仪的辐射源是 $\text{Cu } K_\alpha$ 射线，其波长约为 1.5406 Å，还有一部分工作使用的是合作单位上海光源的衍射仪（波长为 1.24 Å）。

2.3.2 透射电子显微镜

透射电子显微镜（TEM）的工作原理与光学显微镜成像基本一致，只不过 TEM 使用电子束作光源，用电磁场作透镜来成像的一种电子显微镜。它是把经加速和聚集的电子束投射到非常薄的样品上，电子与样品中的原子碰撞而改变方向，从而产生立体角散射。散射角的大小与样品的密度、厚度相关，因此可以形成明暗不同的影像，影像将在放大、聚焦后在成像器件（如荧光屏、胶片、以及感光耦合组件）上显示出来。

由于电子的德布罗意波长非常短，透射电子显微镜的分辨率比光学显微镜高的很多，可以达到 0.1~0.2 nm，放大倍数为几万~百万倍。因此，使用透射电子显微镜可以用于观察样品的精细结构，甚至可以用于观察仅仅一列原子的结构，比光学显微镜所能够观察到的最小的结构小数万倍。TEM 在物理学和生物

学相关的许多科学领域都是重要的分析方法，如癌症研究、病毒学、材料科学、以及纳米技术、半导体研究等等。

除了直接对样品进行原子级的成像之外，TEM 还可以用来做电子衍射谱。与 XRD 技术相似，电子衍射发生的条件也需要满足布拉格方程，只不过这里的 λ 是电子的波长。利用 TEM 技术，可以方便地把样品的微区形貌和结构对照地进行研究，从而确定样品的晶态结构。

2.3.3 压电原子力显微镜

压电原子力显微镜 (PFM) 是建立在标准的扫描力显微镜 (Scanning force microscope, SFM) 基础上，将额外的交流电通过接触模式施加在导电探针上的一项技术，它基于铁电或压电材料的逆压电效应（压电晶体受电场作用时，在晶体内部产生应力，通过应力作用，产生形变）来观察铁电畴或压电系数。

PFM 的具体工作原理为：当交流电通过探针施加到压电样品表面时，由于逆压电效应，会引起样品表面的起伏振荡，由于针尖与样品表面相接触，产生接触振荡，从而带动悬臂梁的振动，引起反射光束位置的偏移，利用相敏探测器检测反射光束的位移，即可检测悬臂梁振动的变化，再利用锁相放大器分解出该振荡信号的振幅 (amplitude) 和相位角 (phase)；其中振幅的变化反映了样品压电系数的大小，而相位的变化则反映了电畴的极化方向，如图 2.8 所示。

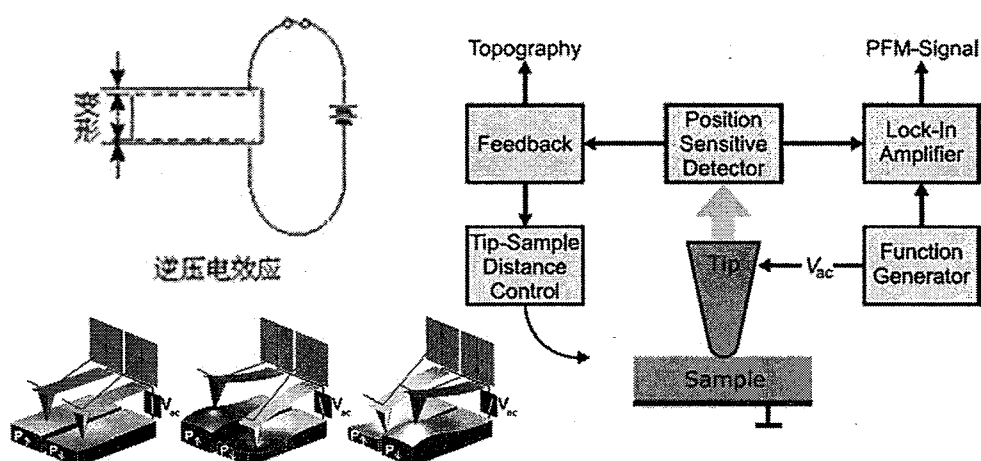


图 2.8 逆压电效应和 PFM 的基本工作原理示意图^[127]

扫描时，对样品逐行扫描所得到的振幅、相角等信息通过二维图像的形式展

现出来, 便可以得到局域内的电畴结构, 进而从微观角度去理解铁电特性及其演变行为。

本论文中所用的 PFM 系统是 Asylum Research 公司的 MFP-3D 型原子力显微镜。该仪器具备原子力显微镜 (Atomic force microscope, AFM)、磁力显微镜 (Magnetic force microscope, MFM)、压电力显微镜 (PFM) 以及导电原子力显微镜 (C-AFM) 等多种功能。本文中使用的导电探针是 Olympus Electrilever 公司生产的 Ti/Ir-coated Si 探针, 其弹簧系数为 ~ 2 N/m, 自由状态下振动频率 f_{free} 为 70 kHz。

2.3.4 综合物性测量系统

综合物性测量系统 PPMS 是美国 Quantum Design 公司专注打造的产品。PPMS 可以方便快捷的测量材料 (薄膜、块材或者粉末均可) 的各种物理量, 如电阻率、磁电阻、霍尔系数、变温 IV 曲线、临界电流、磁滞回线、热磁曲线、塞贝克系数、热导率等等。目前 PPMS 已经成为实验数据可靠的标志, 被广泛应用于物理、化学及材料科学等众多研究领域。

PPMS 按功能可以分为以下几个部分: 温度控制、磁场控制、直流电学测量和 PPMS 控制软件系统。基本系统的硬件包括测量样品腔、普通液氮杜瓦、超导磁体及电源组件、真空泵、计算机和电子控制系统等。基本系统提供了低温和强磁场的测量环境以及用于对整个 PPMS 系统控制和对系统状态的诊断的中心控制系统。用户可以根据自己的要求方便的设计实验。

本文中使用的是 PPMS-9 T 设备, 系统的温度范围为 1.9-400 K, 当温度低于 10 K 时, 温度稳定性为 $\pm 0.2\%$, 当温度高于 10 K 时, 其温度稳定性为 $\pm 0.02\%$ 。磁场范围为 ± 9 T, 磁场分辨率为 0.1 Oe, 磁场稳定性为 1 PPM/hour, 变场速率最大可达 187 Oe/s, 剩磁 (振荡模式) > 5 Oe (9 T 满场时)。PPMS 上的振动样品磁强计 (VSM) 组件的测量精度可达 2×10^{-6} emu。PPMS 系统最大测量电阻为 4 M Ω , 其测量精度为 0.01%。经过改进后 (利用外接表的方法), 测量的最大电阻可扩展到 G Ω 量级。

2.3.5 铁电电滞回线测量

铁电电滞回线是表征多铁性材料铁电性能的重要手段，通过铁电电滞回线，我们可以知道材料的矫顽场以及剩余极化的大小。本论文所使用的铁电测试仪是 Radiant 公司的 RT6000HVS 型铁电测试仪，其测试频率范围为 0.03 Hz~100 kHz，此测试仪测量铁电电滞回线的实验原理为：采用虚地模式，样品的一端被维持在零电压（虚地点），通过测量维持这种状态所需的电流，然后通过积分器来测量铁电样品上存储的电荷。

铁电电滞回线的测试有两种不同模式，Sowyer-Tower 模式以及虚地模式（Virtual Ground）。图 2.9（a）为 Sowyer-Tower 模式的测量原理，这种模式是将样品电量的测试转换为对一个标准电容（Sense Capacitor）的测试，它将一个标准的感应电容接到测试仪的面板上，与电压串联构成电容分压器，那么样品上的存储电量等于感应电容上的存储电量，通过测量感应电容上的分压，即可计算出样品上的存储电量。图 2.9（b）为虚地模式（Virtual Ground）的测量示意图。这种测量模式是将 Sowyer-Tower 模式中的 Sense Capacitor 替换为图 2.9（b）所示的测试电路，由于这种测量方式测量的是样品的电流而不是测量探测电容的电压，因此避免了传统测量过程中充放电产生的反向电压。此外，通过虚地技术，测试电路中寄生电容两端的电压为 0，使得寄生电容对电滞回线的测量不产生影响。虚地模式在测量精度方面比 Sowyer-Tower 模式有所提高，但如果待测样品的漏电流较大时，这种测量模式会带来一定的误差。

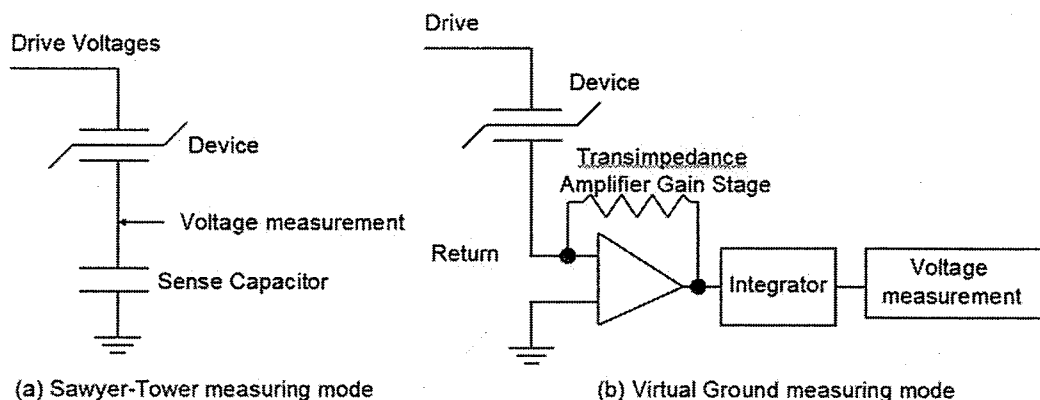


图 2.9 两种不同模式的测量原理示意图^[128,129]

疲劳测试是 RT6000 提供的另一项功能，它能测试重复的电压脉冲对铁电材

料的影响。有关 BFO 薄膜铁电电滞回线以及其疲劳特性的测量结果，将在后面的章节再做介绍。

第三章 BiFeO₃ 薄膜的光致电阻以及光生电压特性研究

3.1 引言

多铁性材料是指材料的同一个相中包含两种及两种以上铁的基本性能, 由于其丰富的物理特性以及多功能器件发展应用上具有巨大的潜在价值, 近些年来引起了人们的极大关注。作为多铁性材料家族中的一员, 由于铁酸铋 (BiFeO₃, BFO) 具有高的居里温度、高的聂耳温度和大的剩余极化值^[15], 它成为目前最受关注的多铁性材料之一。如图 3.1 所示, BFO 是典型的钙钛矿结构, 因为结构畸变使得 Bi 原子沿 (111) 晶向偏离氧八面体中心, 出现了电极化, 引起铁电性^[130]。此外, BFO 具有 G 型的反铁磁性, G 型反铁磁结构是由立方结构沿着(111)方向拉伸而成, 沿此方向 Bi³⁺相对于铁氧八面体产生位移使晶体结构不均匀, 自旋沿着 (110) 面排列成螺旋结构, 这种 G 型反铁磁有序结构中每个 Fe³⁺离子被 6 个自旋取向与之方向平行的 Fe³⁺离子包围, 而相邻的两个铁原子磁矩相对[111]轴转一定角度造成 (111) 面内具有净磁矩, 宏观上表现为弱的铁磁性, 如图 3.2 所示^[2]。若将 BFO 的铁电性和反铁磁性相互耦合, 则可研究其磁电耦合特性。

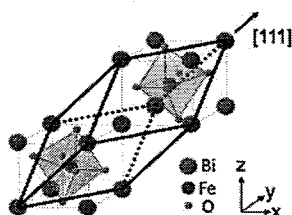


图 3.1 钙钛矿型材料 BFO 晶格结构示意图^[57]

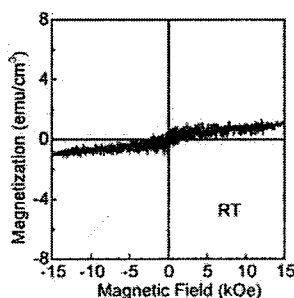


图 3.2 在 650°C 条件下退火后, 室温下 BFO 薄膜所测得的磁滞回线^[57]

除了关心 BFO 材料的多铁特性外, 基于 BFO 材料的光电特性近些年来也

被重视了起来。铁电材料光电效应的一个被广泛接受的理解为：当用一束入射光照射铁电材料时，光子被吸收，产生光生载流子，由于铁电材料的剩余极化强度会在薄膜内部产生一个内电场（退极化电场），从而分离光照产生的电子空穴对，使它们分别向不同的电极方向运动，进而产生光生电流，如图 3.3 所示^[131]。

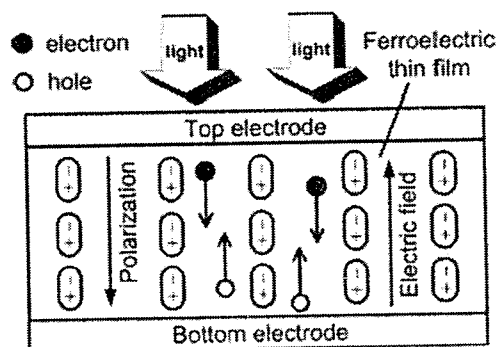


图 3.3 铁电体光伏效应的物理机理示意图^[131]

2009 年，T. Choi 等人^[101]详细研究了 BFO 单晶的输运和光电性质。发现 Ag/BFO/Ag 结构的 I - V 曲线表现出二极管的特性（如图 3.4），而且导通方向与 BFO 的极化方向有关。利用脉冲电压改变 BFO 的极化方向，就可以改变样品的电流导通方向。他们还研究了零偏压条件下，不同波长的激光（532 nm 以及 632.8 nm）照射时样品的光电流密度随时间的变化情况，如图 3.5 所示。从图中可以看出，随着激光的照射，光电流密度明显增大，把光源关掉，则电流密度几乎为 0。

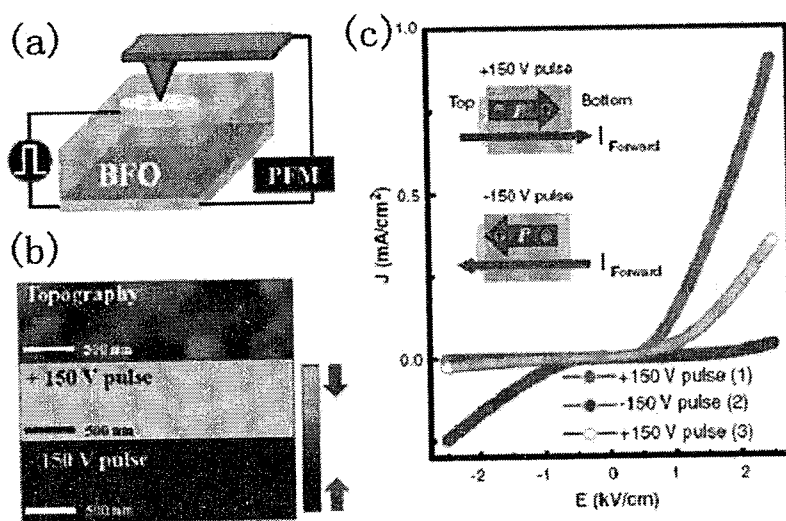


图 3.4 (a) PFM 测试示意图；(b) 外加正负脉冲电压时的 PFM 图；(c) 不同极化状态下的 I - V 曲线^[101]

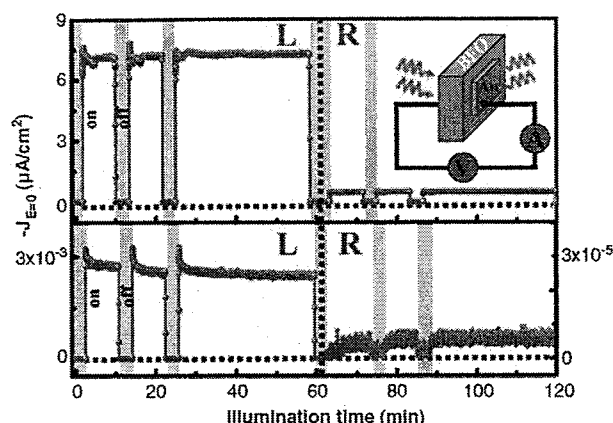


图 3.5 零偏压下, BFO 单晶的光电流密度随时间的变化图^[101]

由于 BFO 材料具有较窄的能隙 (2.2~2.7 eV) 以及铁电材料的特殊性, 越来越多的人开始关注 BFO 材料的光电特性。对 BFO 薄膜光电特性的研究将有助于我们更好地理解其内在的物理特性, 而基于 BFO 的多功能异质结器件的研究也必将成为一个热点, 因为它可以整合电、磁、光等多种性质于一身。在组里前期的工作中, 分别研究了基于 BFO 薄膜所构成的异质结的介电特性以及电致电阻特性^[132,102,103], 而基于 BFO 薄膜的异质结其光电特性如何? 为此, 制备了 Au/BFO/SNTO 异质结, 系统地研究了不同厚度 BFO 薄膜对异质结光电特性的影响。

3.2 样品的制备与基本性质表征

在 (001) 晶向的 STO 以及 SNTO 单晶衬底上, 利用激光分子束外延系统 (Laser-MBE) 制备 BFO 薄膜。由于 Bi 容易挥发, 生长 BFO 薄膜时要格外注意温度和氧压这两个条件。在某一温度下, 随着氧压的降低, Bi/Fe 比率也将随之降低, 而 Bi/Fe 比率变化则可以反映出薄膜铁电性质、畴结构的变化等信息。生长时如果温度过高, 则会产生互扩散、相分解、化学涨落等问题, 因此生长纯 BFO 薄膜的窗口很小^[133]。图 3.6 为生长相同厚度 (约 300 nm) BFO 薄膜, 在相同制备温度、不同制备氧压下的 XRD 图谱。从 XRD 图中可以看出, 在较高的氧压下, 将产生 Bi₂O₃ 的杂相, 而在较低氧压下, 将会引入 Fe₂O₃ 杂相。

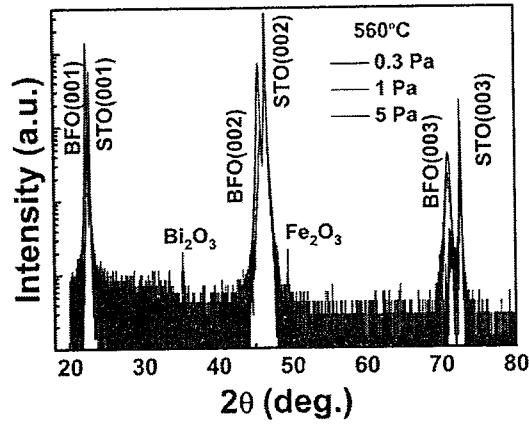


图 3.6 不同氧压下制备的 300 nm 厚的 BFO 薄膜 XRD $\theta \sim 2\theta$ 扫描曲线

为了寻找较好的生长条件, 尝试了不同的氧压和温度, 最终优化的制备条件如下: 靶材为 Bi_{1.5}Fe_{1.0}O₃ 靶, 激光能量密度 2 J/cm², 激光频率 2 Hz, 沉积温度 (红外温度) 560°C, 沉积氧压 1 Pa, 生长结束后原位退火 30 分钟, 之后按照 25 K/min 速率降至室温。根据上述制备条件, 制备了三个不同厚度 (100 nm, 200 nm 以及 300 nm) 的 BFO 薄膜。

图 3.7 为 100 nm 厚的 BFO 薄膜的 XRD 图谱。从 XRD 的结果可以看出, 所生长的 BFO 薄膜具有良好的结晶性和取向性。图 3.7 的插图是不同厚度 BFO 薄膜 (002) 衍射峰的比较图, 从图中可以看出, 当 BFO 薄膜厚度从 100 nm 增大到 300 nm 时, (002) 衍射峰在逐渐右移, 表明 BFO 薄膜的 c 轴晶格常数在逐渐减小, 从 4.001 Å 减小到 3.985 Å。

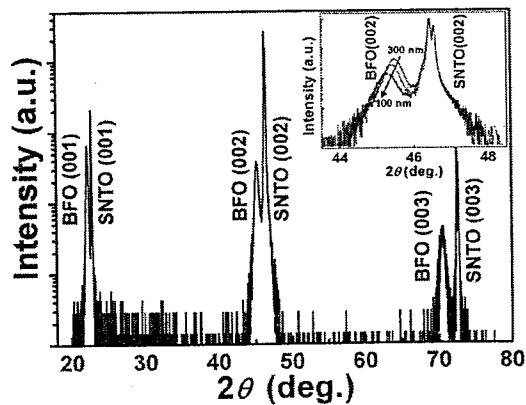


图 3.7 在 SNT0 衬底上生长 100 nm 的 BFO 薄膜的 XRD $\theta \sim 2\theta$ 扫描曲线。插图为不同厚度薄膜 (002) 衍射峰位的比较图

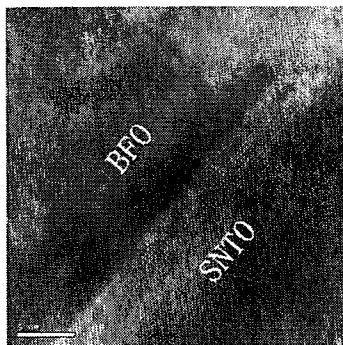


图 3.8 BFO/SNTO 结构透射电子显微镜高分辨像

另外，与物理所电镜室李建奇老师组合作，利用透射电子显微镜 TEM 观察了 BFO/SNTO 结构的界面情况和薄膜质量。图 3.8 表示 BFO/SNTO 结构（BFO 薄膜厚度为 100 nm）透射电子显微镜截面图像，从图中可以看出，BFO 薄膜比较均匀、连续地分布在 SNTO 衬底上，此外还能看到比较清晰的 SNTO 和 BFO 的晶格阵列。

3.3 BiFeO₃ 薄膜光电特性的测量

为了选择合适的光源来研究 BFO 薄膜的光电特性，对所生长的 BFO 薄膜进行了光学透过率的测试，图 3.9 给出了生长在 (001) 晶向双抛的 STO 衬底上 100 nm BFO 薄膜的透过谱曲线。可以看到 BFO 薄膜的吸收带边位于 560 nm 附近，这与文献中报道的 BFO 薄膜材料的禁带宽度 2.2 eV 相一致^[101,134]。因此，做光电实验时，分别选择连续光源——波长 325 nm 的 HeCd 激光和脉冲激光——波长 355 nm 以及 532 nm 的 Nd:YAG 激光作为测试光源。

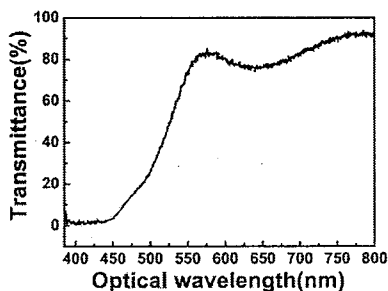


图 3.9 生长在双抛 STO 衬底上 100 nm 的 BFO 薄膜的透过率曲线

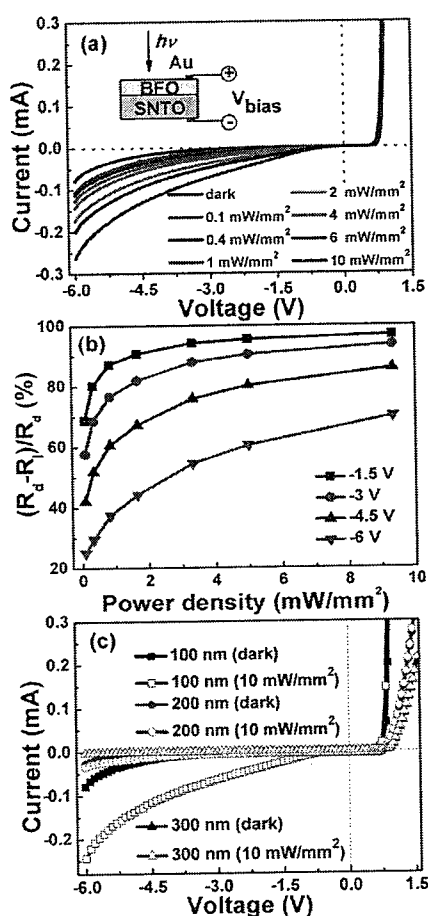


图 3.10 (a) 100 nm 厚的 BFO 薄膜在无光照条件下以及波长为 325 nm 的连续激光器辐照下的 I-V 曲线, 插图为测量示意图; (b) 不同反向偏压下, 100 nm 厚的 BFO 薄膜光致电阻随激光能量密度的变化情况; (c) 三个不同厚度的 BFO 薄膜在有无光照条件下的 I-V 曲线图

在 BFO 薄膜的表面镀上 Au 点电极, Au 点电极尺寸为 $200\ \mu\text{m}$, 测量了 Au/BFO/SNTO 结构的 I - V 整流特性曲线。图 3.10 (a) 给出了 100 nm 厚的 BFO 薄膜在无光照条件下以及波长为 325 nm 的连续激光器辐照下的 I - V 曲线, 插图为测量示意图。 I - V 曲线的正向偏压是指 BFO 薄膜上加正压。从图 3.9 (a) 无光照时的 I - V 曲线可以看出该异质结构具有良好的整流特性。然而, 随着 325 nm 激光的辐照, 由于光生载流子的形成, 反向偏压下的漏电流在逐步增大, 并随着激光能量密度的增大而增大。图 3.10 (b) 给出了不同反向偏压下, 100 nm 厚的 BFO 薄膜光致电阻 (定义为 $(R_d - R_l)/R_d$, 其中 R_d 和 R_l 分别为无光和有光照时的电阻值) 随激光能量密度的变化关系。发现光致电阻在较低能量密度时有一个比较明显的增大, 之后随着激光能量密度增大到某一个值时达到饱和。此外, 光致

电阻随着外加反向偏压的增加而减小。图 3.10 (c) 比较了三个不同厚度的 BFO 薄膜在有无光照条件下的整流特性。从图中可以看出, 随着 BFO 薄膜厚度从 100 nm 增大到 300 nm, 异质结构的整流比(定义为正反向偏压分别为+1 V 时的电流比)在逐渐减小, 从 3.5×10^3 减小到 4.8×10^2 , 光生电流也逐步减小。例如, 厚度为 100 nm 的 BFO 薄膜在 -6V 时其光生电流为 1.64×10^{-4} A, 而厚度为 300 nm 的 BFO 薄膜相同条件下其光生电流仅有 1.51×10^{-6} A。此外, 利用 632.8 nm 的 HeNe 激光器进行了上述测试, 没有观测到上述光电现象, 这是因为 632.8 nm 的 HeNe 激光器的光子能量小于 BFO 材料和 SNT0 材料的能隙, 同时也排除掉由于热电效应引起的上述现象。

为了证实上述结果, 使用波长为 355 nm 的脉冲激光对该异质结构进行了瞬态光电测试, 瞬态光电信号是由带宽为 500 MHz 内阻为 50Ω 的示波器记录的, 如图 3.11 所示, 图 3.11 (a) 插图 of 测量示意图。图 3.11 (a) 为 100 nm 厚的 BFO 薄膜在不同激光能量密度下瞬态光电信号。图 3.11 (b) 为三个不同厚度样品在相同的测试条件下瞬态光电信号峰值电压的比较图。从图 3.11 (b) 可以看出, 光生电压随着激光能量密度的增大而增大, 随着 BFO 薄膜厚度的增大而变小。

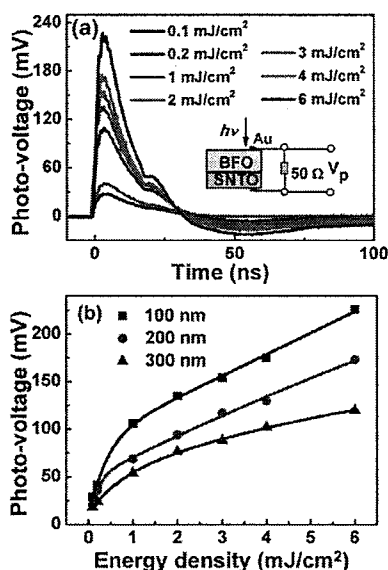


图 3.11 (a) 厚度为 100 nm 的 BFO 薄膜在不同激光能量密度照射下所测得的瞬态光电信号; (b) 不同厚度薄膜光生电压幅值比较图

为了理解上述光电现象, 画出了能带示意图, 如图 3.12 所示。对于 SNT0 材料, 其电子亲和能和能隙分别为 4.05 eV 和 2.8 eV^[135], 对其进行霍尔效应测

试, 结果表明 n 型的 SNT0 衬底其载流子浓度约为 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 计算表明 SNT0 的费米能级与导带底之间的差仅有 0.01 eV。对于 BFO 材料, 其电子亲和能和能隙分别为 3.3 eV^[62,136] 和 2.2 eV。由于氧空位缺陷的引入, BFO 薄膜经常被看成是一种 n 型半导体^[137], 假设 BFO 的费米能级仅高于能隙中间位置, 因此在 BFO/SNT0 界面处存在一个异质结。考虑到 Au/BFO 界面处存在的肖特基势垒, 我们认为两者对上述光电特性均起到一定的作用。其中, 光生电压随着激光能量的增加而增加, 却随着 BFO 薄膜厚度的增加而减小, 我们的理解是随着 BFO 薄膜厚度的增加, 光生载流子的运动路程增大, 进而光生载流子的复合增加了, 故光生电压减小。为了验证, 我们又使用 532 nm 的脉冲激光对上述三个样品进行光伏测试, 所得结果 (图 3.13) 与使用 355 nm 的脉冲激光所得结果保持一致。由于波长为 532 nm 的光子能量大于 BFO 的带隙 (约为 2.2 eV), 而小于 SNT0 的带隙 (约为 3.2 eV), 因此光生电子空穴对只能在 BFO 薄膜中产生。这表明在 Au/BFO/SNT0 结构中, 光生电压的增大主要是来自于 BFO 薄膜的贡献, 而不是 SNT0 衬底的贡献。BFO 薄膜表面的缺陷态也有可能对上述光电效应起到一定的作用^[138]。

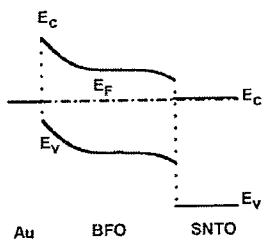


图 3.12 热平衡状态下的能带示意图

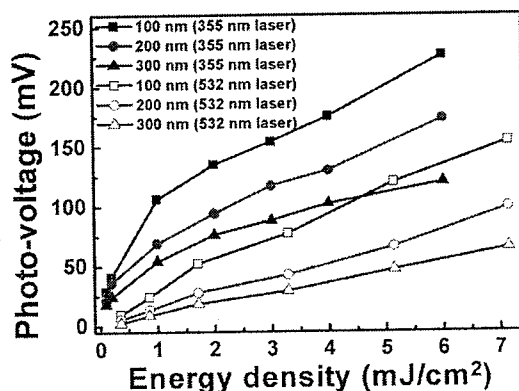


图 3.13 三个不同厚度薄膜在两种不同波长的脉冲激光照射下光生电压幅值比较图

3.4 本章小结

综上所述, 我们利用 Laser-MBE 方法在 SNT0 衬底上制备了三个不同厚度的 BFO 薄膜, 并在 BFO 薄膜的表面制备了 Au 顶点电极。我们发现 Au/BFO/SNT0 异质结在室温下具有良好的整流特性, 其中 100 nm 厚的 BFO 薄膜整流比可达 3.5×10^3 。我们观测到 BFO 薄膜的光致电阻和光生电压均随着激光能量密度的增大而增大, 而随着 BFO 薄膜厚度的增大而减小。此外, 光生电压的增大主要是来自于 BFO 薄膜的贡献, 而不是 SNT0 衬底的贡献。通过分析能带示意图, 我们认为 BFO/SNT0 界面势垒和 Au/BFO 界面势垒对 Au/BFO/SNT0 异质结的整流特性以及光电特性均起到一定的作用。这对于以后研究电、光等不同参量对器件的影响具有一定的参考价值。

第四章 BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrTiO₃ 异质结的物理特性研究

4.1 引言

提及多铁材料,人们经常会研究其磁电耦合(外加电场引起磁化或者外加磁场引起电极化)特性,然而由于很难找到具有室温单相的铁电、铁磁体系,因此很多研究人员通过制备复合的铁电、铁磁异质结来实现室温或更高温度下的磁电耦合,例如将铁电氧化物(如 BiMnO₃, BaTiO₃ 和 PZT 等)与铁氧体(如 NiFe₂O₄, CoFe₂O₄ 和 Fe₃O₄ 等)或锰酸盐化合物(La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇ 和 La_x(Ca, Sr)_{1-x}MnO₃ 等)结合起来制备异质结^[42,139-146]。由于钙钛矿型的 BiFeO₃ (BFO) 材料具有大的剩余极化、高的居里温度和聂耳温度,近些年来一直是人们关注的一个热点。室温铁磁材料 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (LSMO),由于其晶格常数与 BFO 的晶格常数比较接近,因此它在制备复合的铁电、铁磁异质结这个问题上成为了一个很好的可选材料。此外,LSMO 材料的庞磁电阻效应也将有可能增加设备的多功能性。

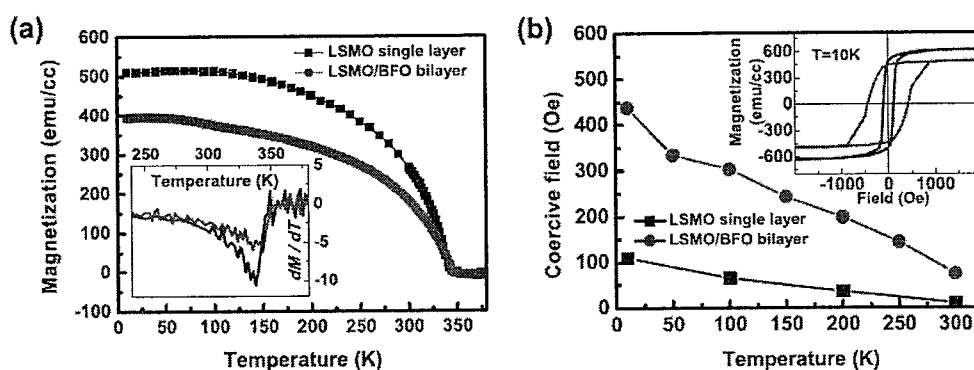


图 4.1 (a) 单层 LSMO 以及双层 LSMO/BFO 结构热磁 ($M-T$) 曲线; (b) 单层 LSMO 以及双层 LSMO/BFO 结构的磁性矫顽场随温度的变化关系, 插图为 10 K 下两者的磁滞 ($M-H$) 回线^[147]

最近,新加坡南洋理工大学的 J. L. Wang 研究组在 LSMO/BFO/STO 异质结中观测到 LSMO/BFO 双层结构的居里温度 (T_c) 以及磁性矫顽场 (H_c) 均大于单层 LSMO 的相关结果^[147], 如图 4.1 所示。比较有意思的是, 当将 LSMO 薄膜生长在具有条状铁电畴的 BFO 薄膜上时, 他们观测到了一个面内的各向异性,

如图 4.2 所示。他们认为这是由于 LSMO/BFO 界面处的交换耦合作用影响了 LSMO 层的磁特性，BFO 薄膜铁电畴形状的变化以及畴壁的多少将会影响这种交换耦合作用。对于具有各向异性条状铁电畴的 BFO 薄膜，其本质上与 BFO 的反铁磁畴相联系，进而出现了铁电畴影响磁各向异性的可能性。

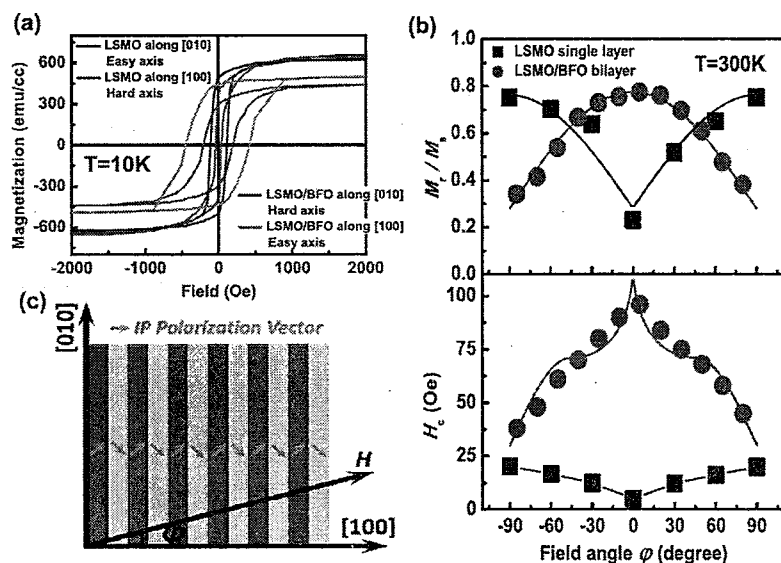


图 4.2 (a) 10 K 下单层 LSMO 以及双层 LSMO/BFO 在[100]以及[010]方向上面内的 M - H 曲线；(b) 300 K 下两种结构的 M_r/M_s 以及 H_c 值的面内角度依赖关系，实线为理论拟合的曲线；(c) 具有条状畴结构的 BFO 薄膜其铁电畴结构以及测量示意图^[147]

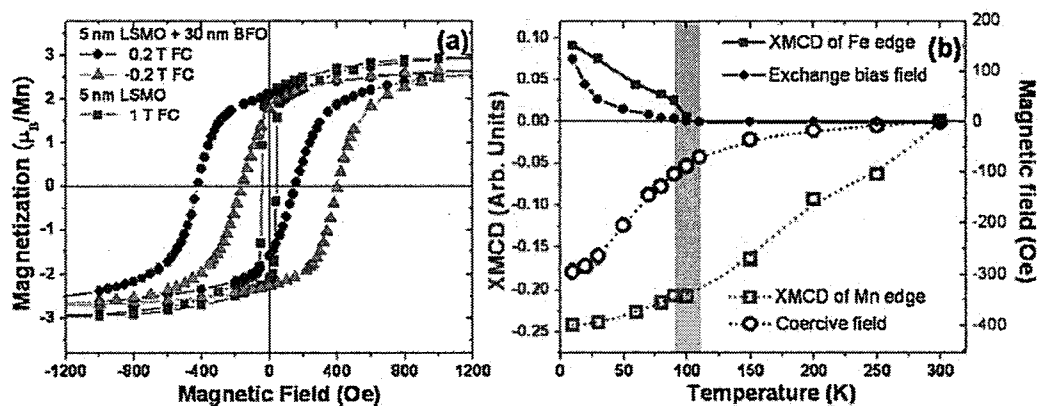


图 4.3 (a) 10 K 时，LSMO 单层以及 LSMO/BFO 双层的磁滞回线；(b) 利用 XMCD 和 SUQID 测得的 Fe 交换偏置场随温度的变化关系^[148]

另外，加州大学伯克利分校的 R. Ramesh 研究组证实了在 LSMO/BFO 界面处存在交换偏置作用^[148]，如图 4.3 (a) 所示，他们还研究了这种交换偏置作用随温度的变化关系。他们发现这种交换偏置场在温度接近 100 K 时消失，同时，

相似的行为在有关 Fe 的 X 射线磁圆二色性 (XMCD, 用于探测异质结界面处铁磁序) 图谱中观测到, 表明 Fe 亚点阵中新奇的磁动量是上述交换偏置场的起源, 即 LSMO/BFO 界面处电子轨道的重构将会导致产生一个新的磁相, 并且这个磁性状态将会直接影响到 LSMO 与 BFO 两者的耦合作用。

我们组前期工作研究了 In/BFO/LSMO/STO 异质结构的介电特性^[132], 发现在低频 ($\leq 1\text{MHz}$) 区域, 此结构的电容值与测试频率和外加偏压有很大的依赖关系。通过复数阻抗分析的方法, 发现由界面处的空间电荷所引起的界面极化在该异质结构的电容特性上发挥着至关重要的作用。那么, BFO/LSMO/STO 异质结构的磁学、电学以及光电特性如何呢? 为此, 我们展开了一系列的研究。

4.2 样品的制备与基本性质表征

我们在 (001) 晶向的 STO 单晶衬底上, 利用激光分子束外延系统 (Laser-MBE) 制备 BFO 薄膜。在制备 BFO 薄膜之前, 我们首先在 STO 衬底上制备底电极 LSMO, 制备 LSMO 底电极的条件如下: 激光能量密度 2 J/cm^2 , 激光频率 2 Hz , 沉积温度 (红外温度) 580°C , 沉积氧压 40 Pa , 沉积厚度约为 120 nm , 然后再生长 BFO 薄膜。实验中所使用靶材为 $\text{Bi}_{1.5}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_3$ 靶, 制备 BFO 薄膜的条件如下: 激光能量密度 2 J/cm^2 , 激光频率 2 Hz , 沉积温度 (红外温度) 580°C , 沉积氧压 10 Pa , 生长结束后充入大量的氧气, 使外延室氧压达到 3 kPa , 在此条件下退火 20 分钟 , 之后按照 25 K/min 速率降至室温。根据上述制备条件, 我们制备了四个不同厚度 (150 nm , 300 nm , 450 nm 以及 600 nm) 的 BFO 薄膜。其中 LSMO 层和 BFO 层的生长速率分别为 4 nm/min 和 1.5 nm/min 。

选择 BFO 层厚度为 300 nm 的样品进行 XRD 测试, 结果如图 4.4 所示, 图中除了 LSMO 和 BFO 主峰外, 没有其他杂峰, 表明所生长的 LSMO 层以及 BFO 层具有比较高的单相质量。

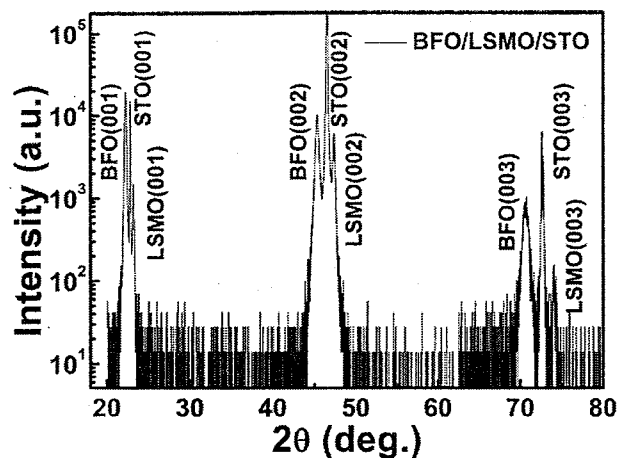


图 4.4 BFO/LSMO/STO 结构的 XRD 图谱

利用 PPMS 对 LSMO 底电极进行了电阻温度变化曲线(RT) 的测试, 选择的测试样品为在 (001) 晶向的 STO 衬底上生长的 LSMO 薄膜 (即 LSMO/STO 结构), 测试采用标准的四点法, 测量温度从 50 K~380 K, 所得结果如图 4.5 所示。从图 4.5 可以看出, 所生长的 LSMO 薄膜的绝缘相到金属相的转变点 (居里温度点) 约为 330 K, 即所生长的 LSMO 薄膜在室温下为金属性, 因此可以用做底电极。

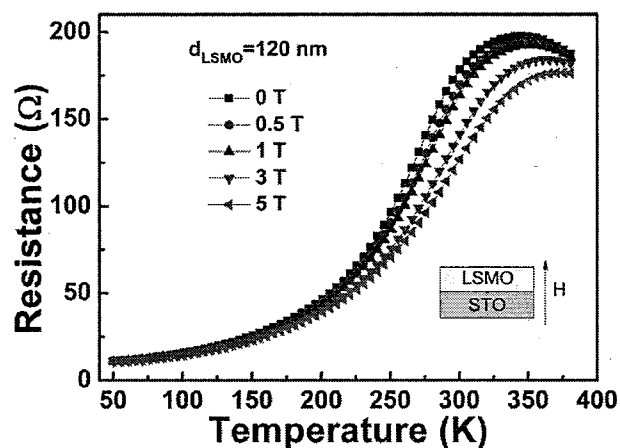


图 4.5 LSMO 薄膜在不同磁场 (0 T 到 5 T) 下的 RT 曲线, 磁场方向垂直于样品表面

利用透射电子显微镜 TEM 观察了 BFO/LSMO/STO 结构的界面情况和薄膜质量。图 4.6 表示 BFO/LSMO/STO 结构 (BFO 薄膜厚度为 300 nm) 中 LSMO/STO 界面以及 BFO/LSMO 界面的透射电子显微镜截面图像, 从图中可以看出, BFO/LSMO/STO 结构具有界限清楚的 LSMO/STO 界面、BFO/LSMO 界面, 而且具有比较高的外延质量。

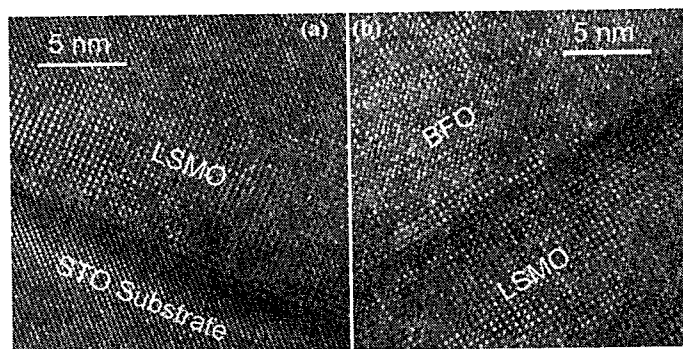


图 4.6 BFO/LSMO/STO 异质结中 LSMO/STO 界面以及 BFO/LSMO 界面的高分辨透射原子力显微镜图谱

为了进行电学以及光电特性的测量，我们在 BFO/LSMO/STO 异质结中 BFO 层上面镀上 Au 圆形点电极，点电极尺寸为 $100\ \mu\text{m}$ 。

4.3 BiFeO_3 层厚度变化对 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结磁性以及电学特性的影响

薄膜厚度的变化对其物理特性的影响很大^[15,149]。通过改变 BFO 薄膜的厚度，人们可以得到不同状态下的拉伸应力或者压缩应力^[150]。近些年来，已有不少工作报道了 BFO 薄膜的磁化率随着 BFO 薄膜厚度的增大而逐渐减小^[151-153]。这种厚度依赖的磁特性的起源可以归因于大的晶格失配^[151,152]、表面以及体的比率大小以及界面层的影响^[153]。然而，有关 BFO 薄膜的铁电性质随厚度的变化存在不一致的情况^[150,154-159]。例如，第一性原理计算结果表明，(111) 晶向的 BFO 薄膜其极化应与 BFO 薄膜厚度无关^[155]，然而，Jang 等人却发现高质量的 (001) 晶向的 BFO 薄膜其剩余极化值与薄膜厚度很相关^[150]。因此，BFO 薄膜厚度依赖的铁电特性还需进一步地研究。为此，我们在 LSMO/STO 结构 (LSMO 层厚度为 $120\ \text{nm}$) 上面又制备了四个不同厚度的 BFO 薄膜 ($150\ \text{nm}$, $300\ \text{nm}$, $450\ \text{nm}$, $600\ \text{nm}$)，系统地研究了 BFO 层的厚度变化对 BFO/LSMO/STO 结构晶格常数、磁学以及电学特性的影响。

4.3.1 BiFeO₃ 层厚度变化对 BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrTiO₃ 异质结晶格常数的影响

对具有不同厚度 BFO 层的 BFO/LSMO/STO 异质结进行大角度 X 射线 $\theta-2\theta$ 扫描, 结果表明除了衬底以及 BFO 和 LSMO 的 (001) 衍射峰外, 没有观测到其他杂峰, 说明我们生长的薄膜基本上没有杂相, 属于单相。图 4.7 (a) 给出了四个不同厚度 BFO 层的 BFO/LSMO/STO 异质结的 (002) 衍射峰位的比较图, 从图中可以看出, 随着 BFO 层厚度的增大, (002) 峰位在逐渐向高角度移动, 表明垂直于面内方向 (即 c 轴取向) 的晶格常数在逐渐较小。BFO 层和 LSMO 层的 c 轴晶格常数随 BFO 层厚度变化关系如图 4.7 (b) 所示。体材料 BFO、LSMO 和 STO 的 c 轴晶格常数分别为 3.96 Å, 3.87 Å 和 3.91 Å。LSMO 与衬底 STO 之间的晶格不匹配导致了面内张应力, 引起了 LSMO 层 c 轴晶格常数的减小, 如图 4.7 (b) 下半部分所示。另一方面, BFO 与 LSMO 之间的晶格不匹配导致了面内压应力, 引起了 BFO 层的 c 轴晶格常数的增大。随着 BFO 层厚度的增大, 应力的作用在逐渐减小。因此, BFO 层的 c 轴晶格常数均大于 BFO 体材料的晶格常数, 并随着 BFO 层厚度从 150 nm 增大到 600 nm, 其对应的 c 轴晶格常数则从 4.00 Å 减小到 3.97 Å。此外, 对 TEM 数据进行分析计算, 可以得出 LSMO 和 BFO 层面内晶格常数分别为 3.91 Å 和 3.92 Å, 这与我们前面的分析相一致。

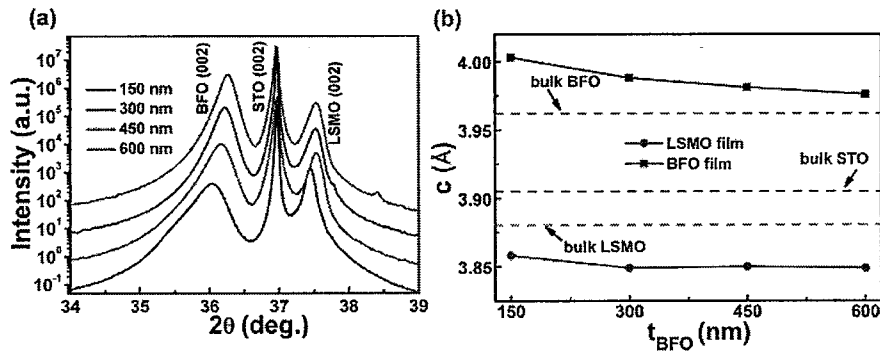


图 4.7 (a) BFO/LSMO/STO 异质结的 (002) 衍射峰随 BFO 层厚度变化关系图; (b) LSMO 层以及 BFO 层的 c 轴晶格常数随 BFO 层厚度的变化关系, t_{BFO} 为 BFO 层厚度

4.3.2 BiFeO₃ 层厚度变化对 BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrTiO₃ 异质结磁性的影响

利用综合物性测量仪 (PPMS-9T) 测试了 BFO/LSMO/STO 异质结和 LSMO/STO 结构的热磁 ($M-T$) 曲线以及磁滞 ($M-H$) 回线, 其中 LSMO 层的厚

度均为 120 nm，外加磁场方向与薄膜表面平行，所得结果如图 4.8 所示。

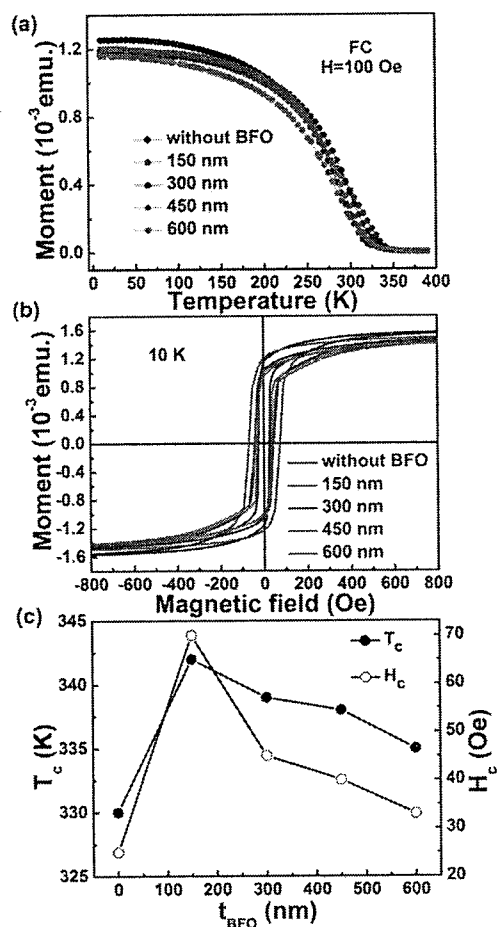


图 4.8 (a) 具有不同 BFO 层厚度的 BFO/LSMO/STO 异质结以及 LSMO/STO 结构 M - T 曲线比较图，外加磁场为 100 Oe；(b) 10 K 温度下，不同 BFO 层厚度的 BFO/LSMO/STO 异质结以及 LSMO/STO 结构 M - H 曲线比较图；(c) BFO 层厚度依赖的 T_c 值以及 H_c 值

图 4.8 (a) 所示的 M - T 曲线是在加场降温至 10 K 后开始测量了，外加磁场为 100 Oe。图 4.8 (b) 显示了零场降温至 10 K 温度时的 M - H 曲线比较图，从图中可以看出，随着 BFO 层厚度的变化， M - H 曲线明显不同。图 4.8 (c) 总结了 BFO/LSMO/STO 异质结的居里温度转变点 T_c 以及磁矫顽场 H_c 随 BFO 层厚度的变化关系，其中 T_c 值是根据居里-外斯定律 ($\chi = \frac{C}{T - T_c}$ ，其中 χ 为磁化率， C 为

某一种材料的居里常数， T 为绝对温度， T_c 为居里温度) 计算得出。从图 4.8 (c) 可以看出，BFO/LSMO/STO 异质结的 T_c 值和 H_c 值均大于 LSMO/STO 结构的相应值，这与一些文献中报道的结果相一致^[147,160]。我们认为这很有可能是由于

BFO/LSMO (反铁磁/铁磁) 界面处的交换耦合作用引起的^[147,161]。由于这种交换耦合作用的存在, 使得铁磁序能够维持在比纯 LSMO 薄膜(LSMO/STO 结构)更高的温度, 其中纯 LSMO 薄膜的 T_c 值为 325 K, 导致 BFO/LSMO/STO 异质结具有了更高的转变温度点以及更大的磁矫顽场。此外, T_c 值和 H_c 值随着反铁磁 BFO 层厚度的增大而减小, 这个现象表明这种交换耦合作用可能与反铁磁层的厚度有关^[161]。具体关联体系还需要做进一步的研究。

4.3.3 BiFeO₃ 层厚度变化对 BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrTiO₃ 异质结电学特性的影响

图 4.9 给出了具有不同 BFO 层厚度的 Au/BFO/LSMO/STO 异质结的频率依赖的相对介电常数以及介电损耗的比较图。其中相对介电常数 ϵ_r 可以根据平行板电容器公式 ($\epsilon_r = \frac{C_p t_{BFO}}{\epsilon_0 A}$, 其中 C_p 为测试的电容, ϵ_0 为真空介电常数值, A 为电容器面积) 计算得出。

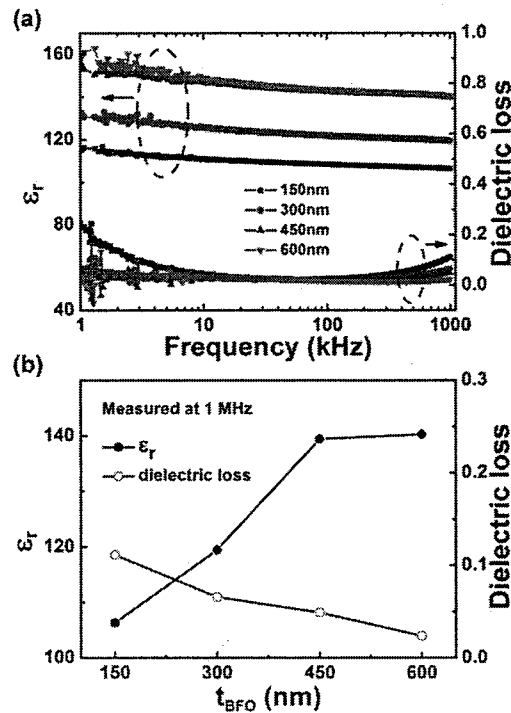


图 4.9 (a) 室温下, 具有不同厚度 BFO 层的 Au/BFO/LSMO/STO 异质结的介电常数和介电损耗随测试频率的变化关系; (b) BFO 层厚度依赖的介电常数和介电损耗

从图 4.9 (a) 可以看出, 在 1 kHz~1 MHz 频率范围内, ε_r 随着 BFO 层厚度的增大而增大, 然后介电损耗却随着 BFO 层厚度的增大而减小。此外, 当测试频率高于 100 kHz 时, 介电损耗有明显的增大, 这很有可能归因于金属电极的导体损耗的贡献^[162]。图 4.9 (b) 给出了 ε_r 和介电损耗随 BFO 层厚度的变化关系, 测试频率为 1 MHz。从图 4.9 (b) 可以看出, 随着 BFO 层厚度的增大, ε_r 逐渐增大并趋于饱和。根据上面我们所测的 XRD 结果, 外延应力随着 BFO 层厚度的增大而减小。我们认为, 较厚 BFO 层引起应力的减小, 而应力的减小将会减弱衬底的钳位效应, 有助于形成 180°畴, 进而引起介电常数的增加。因此, 与 BFO 层厚度有关的应力能够影响铁电薄膜的介电常数。当然, 厚度依赖的介电常数也有可能和薄膜和电极之间的界面层有关, 薄膜和电极之间的界面层具有一个小的介电常数, 由于串联电路的作用, 它将会引起铁电薄膜介电常数的减小, 而且这种减小效应对较薄的 BFO 薄膜介电常数的影响会更加明显^[163]。此外, 当 BFO 层厚度从 150 nm 增大到 600 nm 时, 介电损耗则从 0.11 减小到 0.02, 薄的薄膜中较大的介电损耗很有可能是由于高的漏电流引起的^[164]。

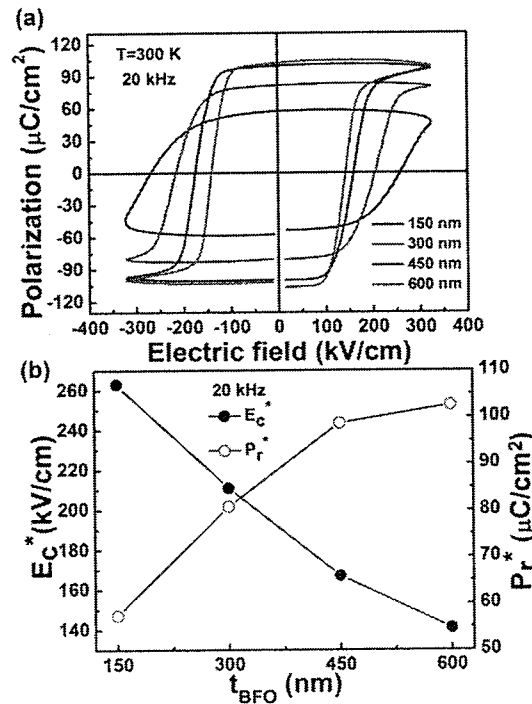


图 4.10 (a) 室温下, 不同厚度 BFO 层的 Au/BFO/LSMO/STO 异质结的 P - E 曲线, 测试频

率为 20 kHz; (b) BFO 层厚度依赖的铁电矫顽场 E_C^* 值和剩余极化 P_r^* 值

利用铁电测试仪测试了室温下上述样品的铁电电滞 (P - E) 回线, 结果如图 4.10 所示, 我们将正向偏压定义为在底电极 LSMO 上施加正向偏压。从图 4.10 (a) 可以看出, 四个不同厚度 BFO 层的样品均具有较好的 P - E 回线。图 4.10 (b) 给出了 BFO 层厚度依赖的铁电矫顽场 E_c^* ($E_c^* = (+E_c - (-E_c))/2$) 值和剩余极化 P_r^* ($P_r^* = (+P_r - (-P_r))/2$) 值, 可以看出, E_c^* 值随着 BFO 层厚度的增大而逐渐减小。通常情况下, 对于较厚的铁电薄膜, 外延应力和界面层效应的减小以及畴壁的钉扎有助于 E_c^* 值的减小^[163,165,166]。另一方面, 随着 BFO 层厚度从 150 nm 增大到 600 nm, Au/BFO/LSMO/STO 异质结的剩余极化 P_r^* 值也从 $57 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 增大到 $101 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。较大的剩余极化 P_r^* 值很有可能是与应力的释放有关, 这与文献报道以及图 4.7 (b) 应力的变化关系相一致。

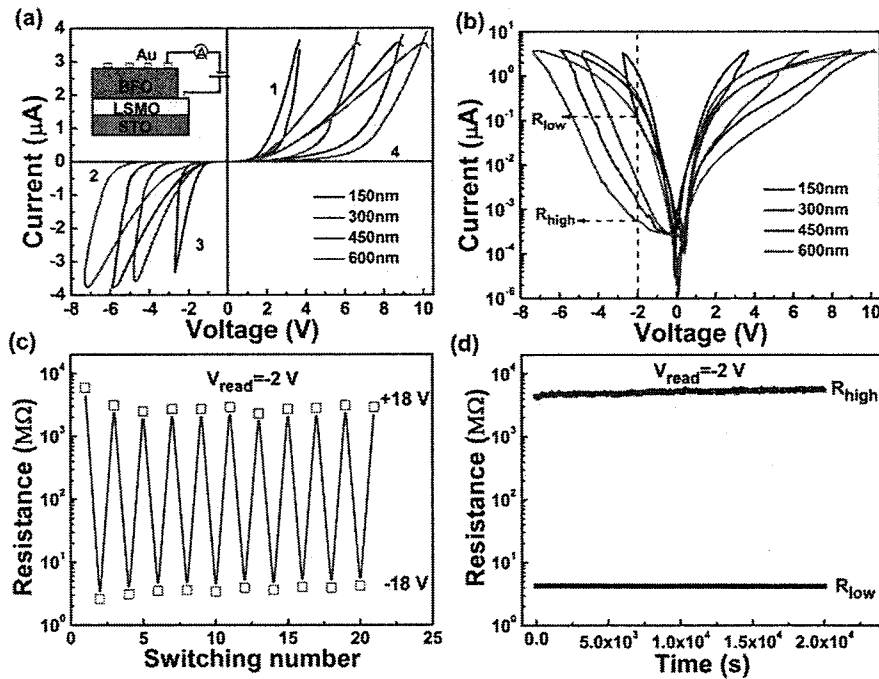


图 4.11 (a) 室温下, 具有不同厚度 BFO 层的 Au/BFO/LSMO/STO 异质结的 I - V 曲线; (b) 半对数坐标下的 I - V 曲线; (c) BFO 层厚度为 600 nm 时, Au/BFO/LSMO/STO 异质结的高、低阻态随极化反转次数的变化关系; (d) BFO 层厚度为 600 nm 时, Au/BFO/LSMO/STO 异质结的高、低阻态随时间的变化关系

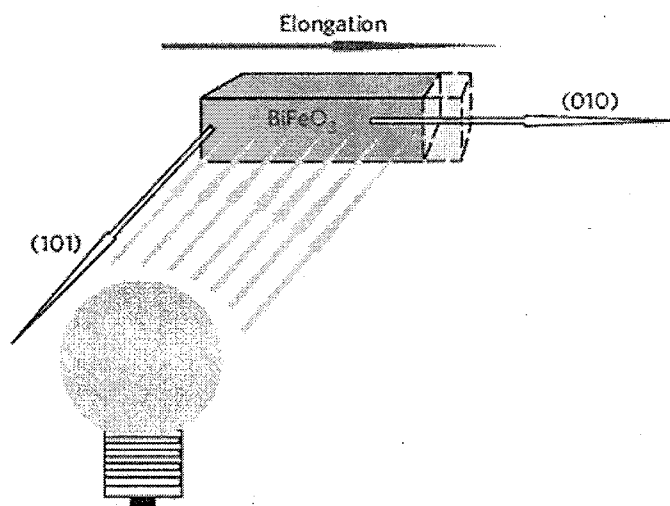
我们测量了室温下具有不同厚度 BFO 层的 Au/BFO/LSMO/STO 异质结的 I - V 特性曲线, 如图 4.11 (a) 所示。图中数字显示的是电压扫描的顺序。我们观测

到明显的 I - V 回滞行为, 且具有明显的重复性, 表明了上述样品均具有典型的非挥发性电致电阻特性。图 4.11 (b) 显示了半对数坐标下的 I - V 曲线, 可以看出, 随着 BFO 层厚度的增大, 在同样的读取电压下, Au/BFO/LSMO/STO 异质结的高低电阻开关比 ($R_{\text{high}}/R_{\text{low}}$, 其中 R_{high} 为高电阻态, 而 R_{low} 为低电阻态) 逐渐增大。对于一个铁电电容器结构, 由于肖特基势垒的作用, 上下电极处的金属-铁电材料界面将会影响异质结的导电特性。在我们组前期的工作中, 我们分析了随着铁电极化的反转, 界面处肖特基势垒的变化情况, 认为类似上述电致电阻特性的产生是与极化调制的肖特基势垒有关^[103,104]。通过改变脉冲电压的方向, 可以实现极化的反转, 进而导致产生两个不同的势垒高度, 对应两个不同的电阻态。因此, BFO 层厚度依赖的高低电阻开关比应与图 4.10 (b) 所示的厚度依赖的剩余极化相一致。为了研究结电阻受脉冲电压激励后的情况, 我们测量了 BFO 层厚度为 600 nm 的异质结的结电阻受 +18 V 和 -18 V 脉冲电压 (脉冲宽度 200 ms) 反复作用的变化关系, 读取电压为 -2 V, 如图 4.11 (c) 所示。可以看出, +18 V 脉冲电压极化后, 异质结处于高阻态, 而 -18 V 脉冲电压极化后, 异质结处于低阻态, 而且随着正反向脉冲电压的多次反转调节, 高、低阻态随脉冲的切换具有重复性, 稳定性。图 4.11 (d) 给出了高、低阻态随时间的演变, 在 2×10^4 s 的时间范围内没有观测到明显的变化, 说明异质结在室温下具有很好的稳定性。

综上所述, 我们利用 Laser-MBE 技术制备了不同厚度的 BFO 薄膜, 将铁磁层 LSMO 薄膜做为底电极^[167], 观测到外延应力以及 BFO/LSMO 界面层的作用对 BFO/LSMO/STO 结构性能的变化其主要作用。随着 BFO 层厚度的增加, 外延应力逐步减小, 进而有助于形成 180°畴, 引起介电常数和剩余极化的增大, 剩余极化的增大有助于器件开关比的增大; 介电损耗逐步减小, 意味着畴壁的移动更加容易, 即需要较小的电场即可将电畴反转。此外, 随着 BFO 薄膜厚度的增大, 具有小介电常数的 BFO/LSMO 界面层对此结构的影响作用逐步减小。铁磁/反铁磁界面处的交换耦合作用也有可能和界面层的作用有关, 它会影响 BFO/LSMO/STO 异质结的磁学特性^[161]。

4.4 电光双调制对 BiFeO₃ 薄膜阻变特性的影响

在铁电材料上施加一个外加电场，则铁电材料可以在两种或两种以上的极化状态之间切换。两种不同的极化状态分别代表两种不同的电阻态，利用铁电材料的这个特性，我们可以将之应用于铁电随机存储（FeRRAM）技术中。与磁随机存储（MRAMs）设备相比，铁电随机存储有其独特的优势，例如超快的读、写速度以及高的电阻比^[168,169]。此外，由于铁电材料的畴结构可由外部电场所控制，铁电光电输出电压为可调的，且不受材料带隙的限制，因此很多科研工作者都在致力于研究将铁电材料应用于太阳能薄膜光电池上的可能性^[106,107,170,171]。当然，我们也要认识到光诱导效应可以和铁电材料的其他特性相耦合^[172]。例如，2010 年 Nature Materials 上的一篇文章研究了光伏效应和铁电材料的铁弹性的耦合特性，作者观测到随着外加光照射在铁电材料上，由于受到逆压电效应的影响，铁电材料会发生相应的拉伸形变^[109]，如图 4.12 所示。

图 4.12 光弹性应力的测试示意图^[109]

我们组前期围绕 BFO 薄膜或异质结分别进行了电致电阻特性^[103,104]以及光致电阻特性^[173]的研究，那么如果将电、光两种场耦合在一起时，体系的电阻状态会是什么样呢？为了探究这个问题，我们选择了 BFO 层厚度为 300 nm 的 Au/BFO/LSMO/STO 异质结进行研究。

4.4.1 BiFeO₃ 薄膜的铁电性和漏电流

我们首先使用压电原子力显微镜 (PFM) 对生长的 BFO 薄膜进行铁电性的测试, 测试结果如图 4.13 所示。我们在 $1\ \mu\text{m}$ 的区域内, 利用 PFM 的 lithography mode 对样品部分区域进行极化, 施压电压为 $+9.8\ \text{V}$ 或者 $-9.8\ \text{V}$ (正向电压定义为在针尖上施加正向偏压), 其中刻写图形时的扫描速率为 $0.1\ \text{Hz}$, 而读取所刻写图形时的扫描速率为 $0.5\ \text{Hz}$, 读取刻写图形时外加交流电压为 $2\ \text{V}$ 。图 4.13 (a) 和 (b) 分别给出了相位图以及振幅图。从图中可以看出, 铁电畴的边界为 180° 畴壁, 即施加相反的外加电压, 产生了两种相反极化的铁电畴区, 这为研究极化依赖的电阻特性以及光电效应提供了基础。图 4.13 (c) 则给出了利用微区选点所测得的相位以及振幅随外加偏压的变化关系。从图 4.13 (c) 的相位图可以看出, BFO 薄膜的矫顽场约为 $7.5\ \text{V}$, 而从振幅图则可以计算出所制备 BFO 材料的逆压电系数的大小, 也即是压电系数的大小。

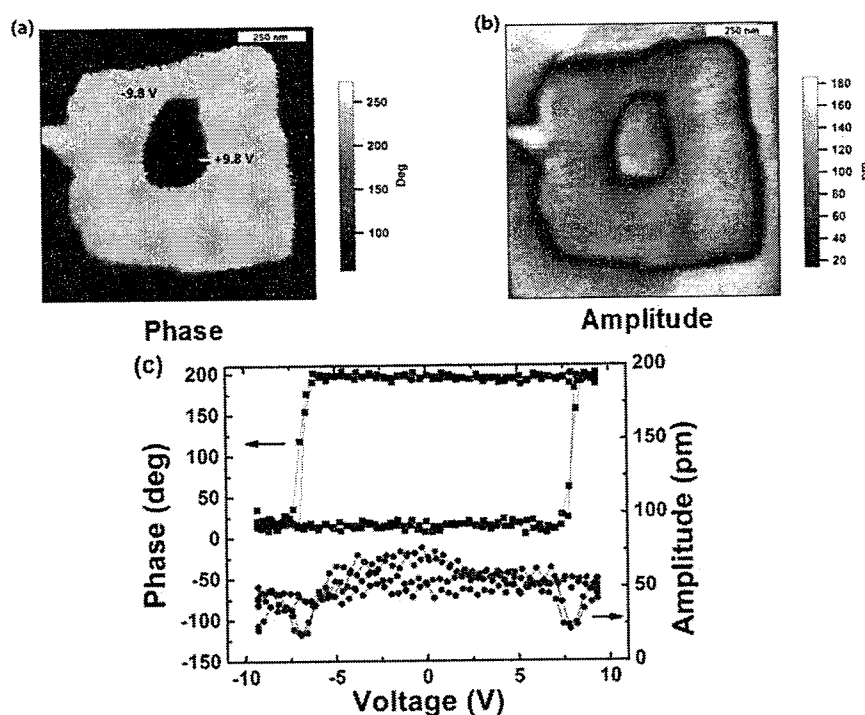


图 4.13 (a) 面外 PFM 铁电畴相位分布图, 中间暗色区域为外加 $+9.8\ \text{V}$ 电压刻写后结果, 黄色区域部分为外加 $-9.8\ \text{V}$ 电压刻写后结果; (b) 面外 PFM 铁电畴振幅分布图; (c) 微区测试所得的相位、振幅随外加偏压的变化关系

在铁电薄膜的基础研究和应用研究中, 漏电流问题一直是大家关注的一个焦

点问题^[174-182]。在基础研究方面, 研究漏电流的变化有助于理解铁电薄膜本身, 而在应用研究方面, 漏电流如果过大则会制约器件的发展。漏电流的大小是衡量器件的一个重要指标。电容器件中都存在一定大小的漏电流, 由于漏电流的存在, 将使得电容器上下电极上存储的电荷随着时间而丢失。所以, 实际应用中必须要严格控制漏电流的大小, 提高铁电材料的绝缘特性。有关铁电材料漏电流的机制还不是很清楚, 但一般认为主要是以下几种漏电机理引起的: (1) 欧姆导电机理; (2) 肖特基发射机制; (3) 空间电荷限制电流机制; (4) Frenkel-Pool emission 机制。一般来说, 材料的漏电行为, 往往是两种以上的机制同时起作用, 但是主导作用的电压范围有很大差别。

我们测试了此异质结的漏电流情况, 结果如图 4.14 所示, 其中正电压定义为在底电极 LSMO 上施加正向偏压。随着测试电压的升高, 体系的漏电流在逐步增大, 其中 200 K 以下时测试结果基本为平线很有可能是由于测试所使用的仪器的测量范围所限, 测试时使用的是 Keithley 的 2400 表。从中可以看出, 在 300 K 温度时, 我们所制备的 BFO 薄膜的漏电流在 nA 量级。

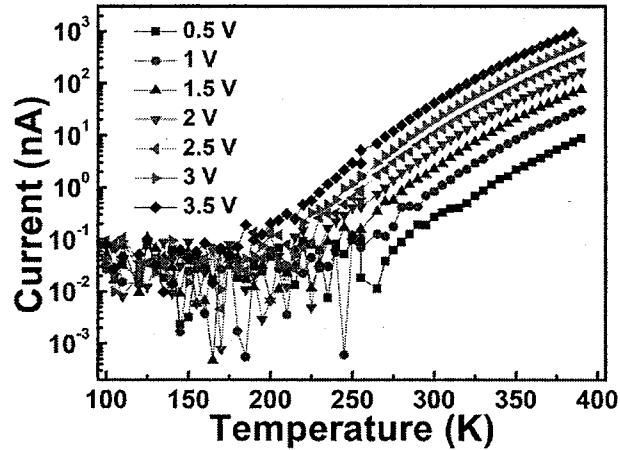
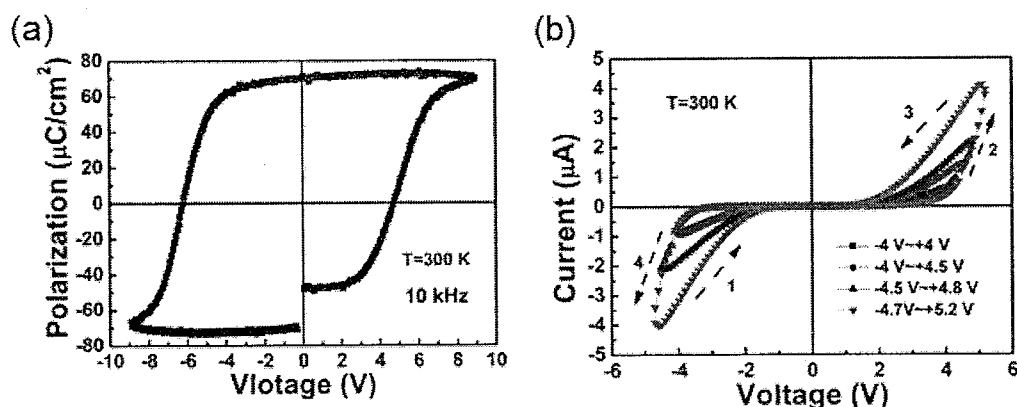


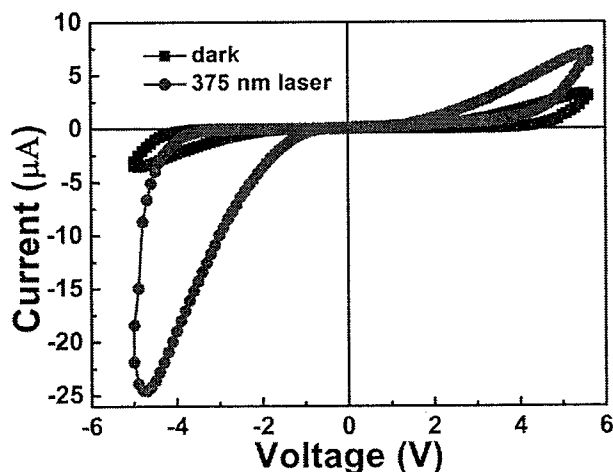
图 4.14 Au/BFO/LSMO/STO 异质结漏电流随温度的变化关系

随后利用 RT6000 铁电测试仪测试了样品的电滞回线 (P - E loop), 测试频率为 10 kHz, 如图 4.15 (a) 所示, P - E loop 在峰峰电压为 18 V 情况下达到饱和, 剩余极化值约为 $72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 显示出我们制备的 BFO 薄膜具有比较好的铁电特性。利用计算机控制的 Keithley 2400 表进行了 I - V 曲线的测试, 如图 4.15 (b) 所示, 观测到了明显的电致电阻特性。

图 4.15 室温下，样品的 (a) 电滞回线；(b) I - V 曲线

4.4.2 电、光双场对 BiFeO₃ 薄膜电阻特性的影响

在电参量的基础上，如果我们加入光参量，体系会发生怎样的变化呢？我们将样品固定在探针台上，并将 375 nm 的半导体光纤激光器也固定在探针台上，以一定的入射角度（约为 45° ）照射到样品上，然后测试了有无光照条件下的 I - V 曲线，如图 4.16 所示，可以看出，光照前后， I - V 曲线发生了明显变化。无光照时， I - V 曲线有明显的回滞现象，显示出电致电阻特性，而光照下（激光功率密度约为 $840\text{ mW}/\text{cm}^2$ ），电流明显增大，特别是在反向偏压一侧，又显示出明显的光致电阻特性。

图 4.16 有无光照条件下 I - V 曲线的比较图

为了更进一步地理解电、光双场对体系电阻特性的影响，我们在 Au/BFO/LSMO/STO 结构上反复施加正、反向脉冲电压，对其进行极化反转，而

后分别测试了有无光照时体系的结电阻值，结果如图 4.17 所示。

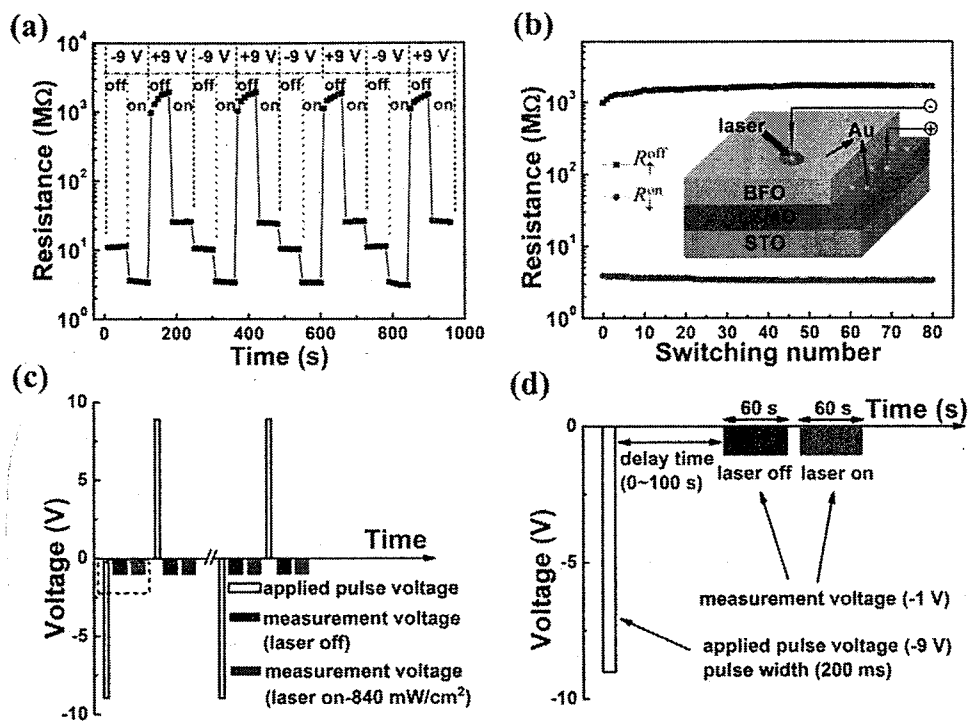


图 4.17 (a) 时间依赖的结电阻变化情况；(b) 体系的高、低阻态随反转次数的变化关系；
(c) 施加脉冲电压和测试时的电压以及测试条件随时间变化示意图；(d) 图 (c) 虚线框部分的放大图

以外加-9 V 脉冲电压为例，施加-9 V 脉冲电压之后，极化方向向下，然后先后测试无光照和有光照时体系的结电阻，测试顺序如图 4.17 (c) 所示。图 4.17 (a) 给出了测试结果，从图中可以看出，在正、反向脉冲电压的作用下，体系出现了一高、一低的电阻态，加入光照作用后，又观测到了两种电阻态。即在此体系中，电光双场的作用下，我们观测到了四种稳定的电阻态 $R_{\downarrow}^{off}$, $R_{\downarrow}^{on}$, $R_{\uparrow}^{off}$, $R_{\uparrow}^{on}$ ，其中“on”和“off”代表 375 nm 激光的开与关，而“↓”和“↑”分别代表极化方向向下和向上。这里，我们定义电光调制的电阻比率 (EPR) 为 $\frac{(R_{\uparrow}^{off} - R_{\downarrow}^{on}) \times 100\%}{R_{\downarrow}^{off}}$ ，我们发现 EPR 值约为 46000%，大于电致电阻比率 $\frac{(R_{\uparrow}^{off} - R_{\downarrow}^{off}) \times 100\%}{R_{\downarrow}^{off}} = 16000\%$ ，

同样也大于极化方向向上时的光致电阻比率 $\frac{(R_{\uparrow}^{off} - R_{\uparrow}^{on}) \times 100\%}{R_{\uparrow}^{on}} = 7200\%$ 以及极

化方向向下时的光致电阻比率 $\frac{(R_{\downarrow}^{\text{off}} - R_{\downarrow}^{\text{on}}) \times 100\%}{R_{\downarrow}^{\text{on}}} = 240\%$ 。经过 80 次反复地进行

正反向极化反转, 异质结的电阻值没有明显的变化, 表明异质结的稳定性比较好。

4.4.3 BiFeO₃ 薄膜的可反转光电效应

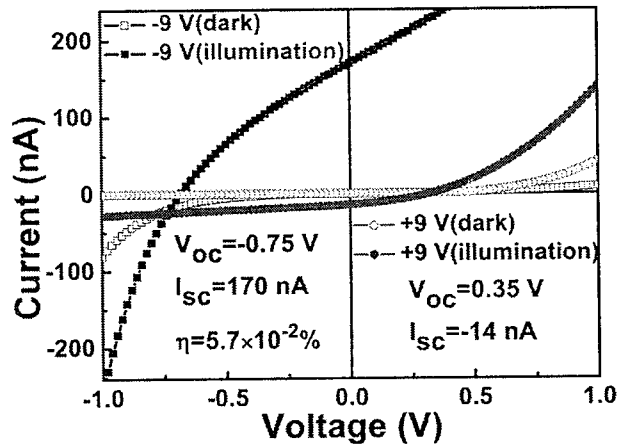


图 4.18 在不同极化状态下, 有、无光照时异质结的 I - V 曲线

此外, 我们分别研究了在 +9 V 和 -9 V 脉冲电压极化后, 有无光照下体系的 I - V 曲线, 观测到了明显的可反转光电效应, 如图 4.18 所示。从图 4.18 可以看出, 在无光照的条件下, 当极化方向向下或向上时, 样品的 I - V 曲线呈现出明显的二极管整流特性, 而且可以通过改变外加脉冲电压的方向来实现二极管的方向的切换; 在有光照射时, 我们观测到了明显的可反转光电效应。其中, 短路电流 I_{sc} 的方向与二极管的方向总是反向。此外, 当极化方向向下 (外加 -9 V 脉冲电压) 时, 二极管为反向开启, I_{sc} 值约为 +170 nA, 远远大于极化方向向上时的对应值 (约为 -14 nA); 同时, 开路电压 V_{oc} 值约为 -0.75 V, 也大于极化方向向上时的对应值 (约为 0.35 V)。当极化方向向下时, 我们计算了样品的光电转换效率 η 约为 $5.5 \times 10^{-2}\%$, 与文献中报道的 BFO/Nb-doped-SrTiO₃ 异质结的相应值^[51] (约 $3 \times 10^{-2}\%$) 具有可比性, 高于文献中报道的 (001) 晶向的 BFO 薄膜的相应值^[52] ($1.2 \times 10^{-5}\%$)。

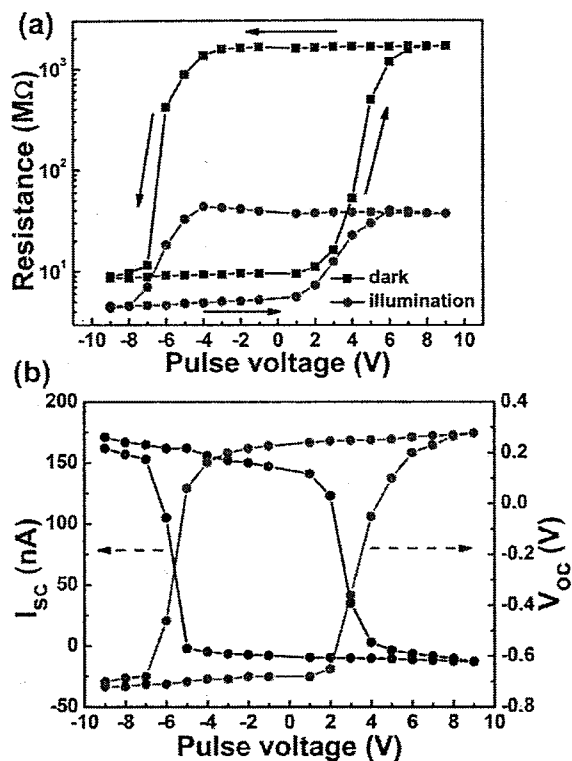


图 4.19 (a) 有无光照条件下结电阻随外加偏压的变化关系, 测试电压为-1 V; (b) 样品的 I_{sc} 以及 V_{oc} 随外加脉冲电压的变化关系

为了调查铁电畴的演变对结电阻以及可反转光电效应的影响, 我们分别测试了有、无光照条件下结电阻和 $I-V$ 曲线随外加脉冲电压的变化关系, 并从测试的 $I-V$ 曲线中提取出相应地 I_{sc} 以及 V_{oc} 值, 所得结果如图 4.19 所示。可以看出, 结电阻、 I_{sc} 以及 V_{oc} 随外加脉冲电压的变化关系与图 4.15 (a) 所示的电滞回线非常相似, $P-E$ loop 中显示正、反向矫顽场分别约为+5 V 和-7 V, 而上述三项的值也是在脉冲电压达到正、反向矫顽场附近时趋于饱和, 这些数据证实了铁电极化在上述观测到的电致电阻特性以及可反转的光电效应上起着至关重要的作用。

4.4.4 能带示意图

根据上下电极材料的功函数(Au 功函数约为 5.1 eV, LSMO 功函数为 4.8 eV) 以及 BFO 材料的亲和能 (约 3.3 eV) ^[62,77,183], 我们可以计算出 Au/BFO 界面以及 BFO/LSMO 界面处的肖特基势垒分别为 1.8 eV 和 1.5 eV, 并画出了 Au/BFO/LSMO 结构有、无极化时的能带示意图, 如图 4.20 所示。众所周知, 铁

电极化在金属/铁电材料/金属结构的输运特性上起着非常重要的作用^[103,184,185]。对于 Au/BFO/LSMO 结构，外加正向脉冲电压（即向上极化），BFO/LSMO 界面处存在负的极化电荷，使得 BFO/LSMO 界面处内建电场增大，耗尽层宽度变大，势垒抬高，能带向上弯；对应地，Au/BFO 界面处存在正的极化电荷，Au/BFO 界面处势垒降低，能带向下弯。即在正向脉冲电压下即向上极化时，BFO/LSMO 界面处的肖特基势垒对体系的输运特性起主导作用，异质结为一正向的二极管（如图 4.18 所示）。而当外加反向脉冲电压（即向下极化）时，Au/BFO 界面处的肖特基势垒对结构的输运特性起主导作用，异质结为一反向的二极管（如图 4.18 所示）。因此，在 -1 V 测试电压下，向上极化时结电阻为高电阻态，向下极化时结电阻为低电阻态。当 375 nm 紫外激光照射在 Au/BFO/LSMO/STO 异质结上时，由于 375 nm 激光光子能量大于 BFO 的带隙（约 2.2~2.7 eV），则会产生光生电子空穴对，光生电子空穴对受到内建电场和退极化场的作用则会被拉开，出现光生电流，引起了结电阻的减小，进而产生另外两个电阻态。因此四种电阻态可以被观测到。随着极化方向的反转，Au/BFO/LSMO 结构的内建场方向也发生反转，对于两种不同的极化状态， I_{sc} 以及 V_{oc} 的符号也是相反的。此外，Au/BFO 界面处更大的肖特基势垒将会提供一个更大的内建电场，来更有效地分开光生载流子，所以在向下极化时观测到了较大的 I_{sc} 以及 V_{oc} 值。

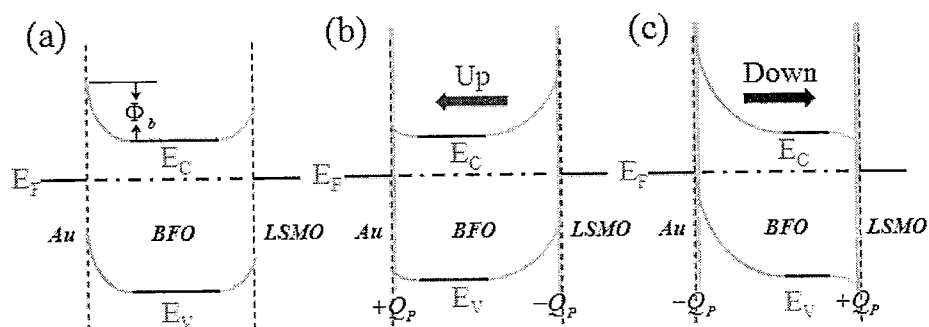


图 4.20 (a) 未极化时；(b) 向上极化时；(c) 向下极化时的能带示意图

综上所述，通过分析不同极化状态下能带结构的变化，我们认为与铁电极化相关的肖特基势垒的调制是引起上述现象的原因。这些结果将会为我们研究多自由度之间的耦合对体系电阻特性的影响提供基础。

4.5 小结

利用 Laser-MBE 技术制备了具有不同厚度 BFO 层的 BFO/LSMO/STO 异质结,系统地研究了 BFO 层厚度的变化对体系晶格常数、磁性以及电学特性的影响。我们发现 BFO/LSMO/STO 异质结的磁矫顽场以及居里温度转变点均大于生长在 STO 衬底上 LSMO 薄膜的对应值,而且随着 BFO 层厚度的增加而逐渐减小; Au/BFO/LSMO/STO 异质结的介电、铁电以及电致电阻特性均随着 BFO 层厚度的增大而逐渐得到提高并在 BFO 层厚度大于 450 nm 时逐渐趋于饱和。我们认为随着 BFO 层厚度的增加,外延应力逐步减小,进而有助于形成 180°畴,引起介电常数和剩余极化的增大,剩余极化的增大有助于器件开关比的增大;介电损耗逐步减小,意味着畴壁的移动更加容易,即需要较小的电场即可将电畴反转。那么,我们可以通过调节 BFO 薄膜的厚度,来实现 BFO/LSMO/STO 结构某些方面性能的提高,为将来铁电存储器的发展和应用提供有用信息。

另一方面,我们重点研究了 BFO 层厚度为 300 nm 时,电光双场对 Au/BFO/LSMO/STO 异质结构阻变特性的影响。我们发现通过调整外加脉冲电压的方向,可以引起极化方向的反转,观测出了两种不同的电阻态;将 375 nm 紫外光源照射在测试样品上,由于光子能量大于 BFO 材料的带隙,将会进一步地影响结构电阻值的变化,进而引入另两个稳定的电阻态,因此观测到了四种稳定的电阻态,并实现了四种电阻态之间的切换。此外,还观测到此异质结构具有可反转的光电效应,发现在向下极化时,开路电压可达到 0.75 V,能量转换效率为 $5.7 \times 10^{-2}\%$ 。我们认为与铁电极化相关的肖特基势垒的变化是引起上述特性的原因。这为研究“多参量耦合在器件存储性能上的影响”提供了基础。

第五章 总结和展望

5.1 研究总结

多铁性 BFO 薄膜具有丰富的物理特性,目前许多研究组重点关注了 BFO 薄膜在多功能器件上的应用潜力。例如,有的研究人员在铁磁/铁电 (BFO) /铁磁结构中,观测到了电场和磁场共同作用下的四种隧穿电阻状态;而有的研究人员则研究了光照与铁电特性的耦合,增大了体系的多功能特性。本论文主要以基于多铁 BFO 薄膜的异质结为研究对象,重点研究了这种多铁异质结的光电特性,并在室温下实现了电、光双场对 BFO 薄膜电阻阻变特性的调控,主要结果包括以下两个方面:

1.利用 Laser-MBE 方法在 SNT0 衬底上制备了三个不同厚度的 BFO 薄膜,制备成 Au/BFO/SNT0 异质结。研究发现 Au/BFO/SNT0 异质结在室温下具有良好的整流特性,并观测到明显的瞬态光电效应。研究发现 BFO 薄膜的光致电阻和光生电压均随着激光能量密度的增大而增大,而随着 BFO 薄膜厚度的增大而减小。通过分析能带示意图,我们认为 BFO/SNT0 界面势垒和 Au/BFO 界面势垒对 Au/BFO/SNT0 异质结的整流特性以及光电特性均起到一定的作用。这对于以后研究电、光等不同参量对器件的影响具有一定的参考价值。

2.利用 Laser-MBE 技术制备了具有不同厚度 BFO 层的 BFO/LSMO/STO 异质结。首先,系统地研究了 BFO 层厚度的变化对体系晶格常数、磁性以及电学特性的影响。研究发现 BFO/LSMO/STO 异质结的磁矫顽场以及居里温度转变点均大于生长在 STO 衬底上 LSMO 薄膜的对应值,而且随着 BFO 层厚度的增加而逐渐减小; Au/BFO/LSMO/STO 异质结的介电、铁电及电致电阻特性均随着 BFO 层厚度的增大而逐渐得到提高并在 BFO 层厚度达到一定值时逐渐趋于饱和。我们认为随着 BFO 层厚度的增加,外延应力逐步减小,进而有助于形成 180° 畴,引起介电常数和剩余极化的增大,剩余极化的增大有助于器件开关比的增大;介电损耗逐步减小,意味着畴壁的移动更加容易,即需要较小的电场即可将电畴反

转。那么, 我们可以通过调节 BFO 薄膜的厚度, 来实现 BFO/LSMO/STO 结构某些方面性能的提高, 为将来铁电存储器的发展和应用提供有用信息。随后, 我们重点研究了 BFO 层厚度为 300 nm 时, 电、光双场对 Au/BFO/LSMO/STO 异质结电阻阻变特性的影响。我们发现通过调整外加脉冲电压的方向, 可以引起极化方向的反转, 观测出了两种不同的电阻态; 将 375 nm 紫外光源照射在测试样品上, 由于光子能量大于 BFO 材料的带隙, 将会进一步地影响电阻值的变化, 进而引入另两个稳定的电阻态, 因此观测到了四种稳定的电阻态, 并实现了四种电阻态之间的转换。这为研究“多参量耦合在器件存储性能上的影响”提供了基础。

5.2 创新点

1.首次观测到基于铁电薄膜材料 (BFO) 异质结的瞬态光电效应, 且发现 BFO 薄膜厚度的变化对异质结光电信号的大小的影响很大, 为研究基于铁电薄膜 BFO 的多功能异质结器件提供了基础。

2.首次在实验上观测到电、光双场对铁电薄膜材料 (BFO) 电阻阻变特性的调控, 在电、光双场作用下, 观测到了四种稳定的电阻态, 而且之间可以实现相互切换, 为室温下多态存储器件的研究提供了基础。

5.3 对未来工作的展望

基于本论文工作已取得的研究结果, 我认为下一步的研究工作重点可以从以下几个方面展开:

1.近年来, 对于多铁材料 BFO 的磁电耦合特性已经有了比较系统的研究, 我们则主要研究了电、光双场对 BFO 电阻阻变特性的影响, 那么光参量能否对 BFO 材料的另一个多铁特性反铁磁性有作用呢? 或者说两者之间是否存在一定的耦合作用呢? 这点上需要我們再做进一步的探索研究。

2.众所周知, LSMO 为铁磁性的材料, BFO 为反铁磁性材料, 两者之间必然

存在一定的耦合，这种耦合的大小能否影响到 BFO 层铁电性能的变化？这点也是一个比较关心的问题，在 BFO/LSMO/STO 结构中，如果通过改变 LSMO 层的厚度，能否从观测出 BFO 的铁电特性的变化提取出跟上述问题有关的答案，值得深思。

3.对于铁电材料来说，不同极化区域的表面势也是不一样的，如果我们加入光参量，会发生什么情况呢？能否从微观角度去证实一下光电耦合作用？相关的工作仍需进一步地尝试。