

基于界面的钙钛矿氧化物电子学*

方跃文¹ 聂家财² 段纯刚^{1,†}

(1 华东师范大学 极化材料与器件教育部重点实验室 上海 200241)

(2 北京师范大学物理系 北京 100875)

2016-01-29收到

† email:cgduan@clpm.ecnu.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20160601

Interface-based perovskite oxide electronics

FANG Yue-Wen¹ NIE Jia-Cai² DUAN Chun-Gang^{1,†}

(1 Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

(2 Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

摘要 文章介绍了基于钙钛矿过渡金属氧化物 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面的研究进展, 其中特别关注了 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面上二维电子气的起源、超导和磁学性质的最新成果, 以及与氧化物界面相关的器件应用等。此外, 文章还对相关的氧化物薄膜制备技术、表征技术和理论研究手段等也作了简单的介绍。

关键词 钙钛矿, 氧化物, 界面

Abstract This brief paper reviews the advances in the oxide electronics based on transition metal oxide interfaces. In particular, the very recent developments in exploring the origin of two-dimensional electron gas, superconductivity, and magnetism at $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces are reviewed. Some interface-based devices are also discussed. Finally, we take a glance over the related film growth techniques, characterization methods and the theoretical methods.

Keywords perovskite, oxides, interfaces

1 历史回眸

1996年, 年轻的Harold Y. Hwang加入了贝尔实验室的材料研究部, 成为了那里的一名研究人员, 不过彼时的Hwang甚至都还没有拿到自己的博士学位。在科技界还是初生牛犊的Hwang有一个在当时看来十分疯狂和激进的想法——生长氧化物异质结构, 他认为倘若不同氧化物薄膜能按照三明治结构叠起来, 一定会有些神奇的东西发生。就在当年年底, 他鼓起勇气走进了研究部主管Horst Störmer的办公室, 表达了上述念头。

Störmer当时已经是半导体研究领域的“江湖大佬”, 他惊愕地问道: “你这辈子长过薄膜么?” Störmer并不担心这种材料的未来前景, 他忧虑的是这个计划的可行性, 因为他太清楚不过Hwang所要面临的难关。作为薄膜材料制备专家, Störmer长期从事半导体薄膜的研究工作, 其中1983年与崔琦的合作让他们发现了分数量子霍尔效应^[1], 这一工作更是让他们在之后的1998年问鼎了诺贝尔物理学奖。Störmer深刻地体会到分数量子霍尔效应这类奇特的物理现象只有在具有完美单晶结构的半导体薄膜中才能被发现。为了获得高质量的半导体单晶薄膜, Störmer和他的团队花费了十余年的光阴才最终获得了能观测到量子

*国家重点基础研究发展计划(批准号: 2014CB921104; 2013CB922301)、国家自然科学基金(批准号: 51572085)资助项目

霍尔效应的样品^[2]。至于氧化物，尽管自然界中到处都是，但是在当时的条件下要制备出高质量的薄膜和异质结构，可谓是难于登天。不过尽管有种种疑虑，Störmer还是同意了Hwang的计划，并且也给予了很大的支持。经过8年的不懈努力，Hwang终于在2004年取得突破：他和Ohtomo一同在两个钙钛矿型绝缘体氧化物的界面上发现了具有极高载流子迁移率的二维电子气^[3]，而该项研究也成为氧化物电子学发展史上的一个极为重要的里程碑。这之后十余年间全世界有数以千计的学者投入了相关研究，而所取得的成果也像雨后春笋般层出不穷。

说到这里，大家不免要问，为什么非要选择氧化物呢？到底是什么赋予了它这般神奇的魔力让那么多研究人员如痴如醉？

有赖于大自然的鬼斧神工，地球的地壳中99%的物质都是以氧化物形式存在，所以氧化物在我们的生活中几乎比比皆是：花岗岩、沙子、玻璃和普通的岩石等等。氧，作为一种活性元素，其电负性仅次于氟元素，很容易在与其他元素原子结合的过程中捕获多个电子，从而在原子间建立非常强的局域电场。这种超强电场，能够带来各种各样的电子强关联效应，并最终导致我们在氧化物界面上观测到了如此丰富的呈展现象^[2, 4]。

人类很早就开始使用金属氧化物来炼造各种贵金属或者制造出璀璨夺目的琉璃等，然而真正揭开氧化物的神秘面纱则是在量子力学创立并发展成熟以后。经过一段漫长的发展时期后，氧化物材料，尤其是过渡金属氧化物材料，在20世纪80年代末期迎来了它飞速发展的时期。1987年，朱经武、吴茂昆研究组以及赵忠贤团队等发现YBaCuO复合物在90 K以上仍可实现超导性质^[5, 6]，这一发现突破了麦克米兰极限40 K的封锁，并随之引发了时至今日都还如火如荼的高温超导研究。1993年，德国西门子公司的Helmolt和日本日立公司的Chahara等分别在锰氧化物薄膜中观测到了磁阻效应^[7]，随后的1994年贝尔实验室的Jin等^[8]在LaCaMnO薄膜层状结构中获得了近室温下巨大的负磁阻效应(260 K时，巨磁致电阻值高

达1300%)，从而掀起了庞磁阻(或称超大磁电阻效应)的热潮。在90年代末期，单晶薄膜制备技术，尤其是脉冲激光沉积技术(PLD)日臻成熟。进入新世纪后，高质量的氧化物薄膜异质结构逐渐进入人们的视野。2004年，Hwang在过渡金属钙钛矿型氧化物(LaAlO₃/SrTiO₃，简称LAO/STO)材料界面研究上取得了突破性的进展——界面二维电子气被发现^[3]。这些材料，犹如点亮了阿拉丁神灯一般，让过渡金属钙钛矿型氧化物材料界面上的神奇物性展现于世人面前。

2 群雄逐鹿

关于LAO/STO材料界面二维电子气的起源是近十年来该领域的热门话题之一。其实，LAO/STO有位大名鼎鼎的“堂兄”——半导体异质结(例如GaAs-AlGaAs)界面上的二维电子气，它是介观半导体输运问题中的主要研究对象，并产生出多项诺贝尔奖。这位老兄的起源相对比较简单。我们可以用简化的价带—导带排列来解释它是如何诞生的。如图1(a)所示，n型半导体AlGaAs和本征半导体GaAs“邂逅”了，因为n型半导体AlGaAs的费米能级要高于GaAs的费米能级(图1(b))，电子就从左边跑到了右边，这样在界面处的AlGaAs表层就留下了正电荷，界面上由此形成了静电势，并且这个静电势使能带弯曲(图1(c))，当系统进入平衡状态后，费米能级处处相等，并且穿过了在界面处的导带尖峰，因而在界面薄层处产生二维电子气。

了解了GaAs-AlGaAs异质结界面上的二维电子气，各位看官不禁要问：LAO/STO的诞生难道有什么不同吗？事实上，关于LAO/STO二维电子气的起源，自其被发现以来争论就未停止过，各路英雄纷纷出手，提出了多种机制，可谓是众说纷纭。总结起来，这些机制大致可以分为以下几种。

2.1 “极化不连续”理论机制

在Ohtomo和Hwang的开山之作中^[3]，他们就

类比半导体异质结解释了为什么会产生LAO/STO二维电子气。如图2(a)所示，我们用色块代表原子层，可以看到在LAO端，从左往右每一层的价态排列是 $-1, +1, -1, +1$ ；而STO端每一层都保持电中性。倘若系统接触后不发生任何电荷转移并且LAO/STO也不吸附空气中任何分子，LAO端的极性会导致电势发散，最终系统崩塌，即发生所谓的“极化灾难”。Ohtomo和Hwang认为这里的极化不连续会导致部分电子从LAO端进入STO端，使得LAO端的电势不会随着层数的增加而发散。进入STO端的电子束缚在界面上，但是在平面内有很高的迁移率，从而形成了界面二维电子气，这就是氧化物二维电子气“极化不连续”理论机制。然而遗憾的是，在当时，Ohtomo和Hwang无法排除氧空位在贡献载流子方面的作用。“极化不连续”机制是一个相当受认可的机制，主要原因在于它可以很好地解释为什么实验上会出现临界尺寸效应。1层LAO可以形成 0.24 V/\AA 电场，当它超过4层时，足以击穿STO，形成二维电子气。然而，这个机制无法解释其他一些现象，例如临界尺寸以下出现了 Ti^{3+} ^[9]，(110)界面上也出现了二维电子气^[10]等。

2.2 “缺陷型”理论机制

在早期的LAO/STO实验中，人们发现不同

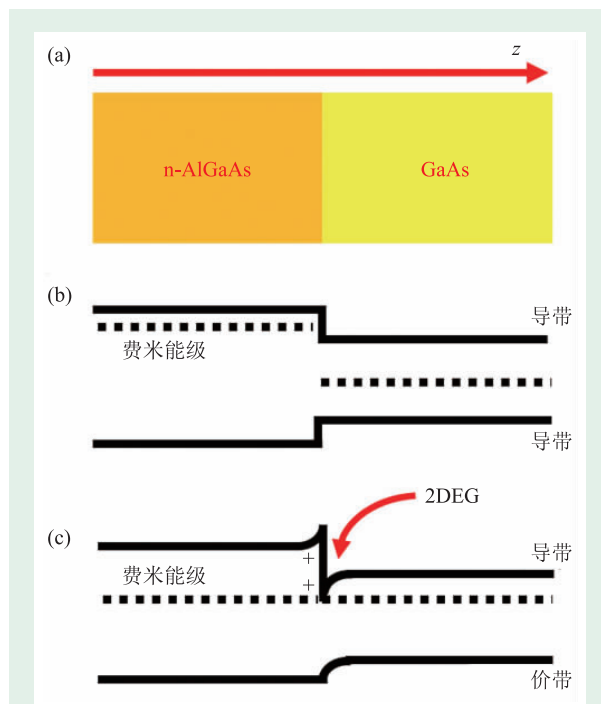


图1 半导体二维电子气和氧化物二维电子气产生起源 (a)半导体异质结n-AlGaAs-GaAs; (b)n-AlGaAs-GaAs初始能带排列; (c)n-AlGaAs-GaAs系统平衡时，界面薄层处形成二维电子气

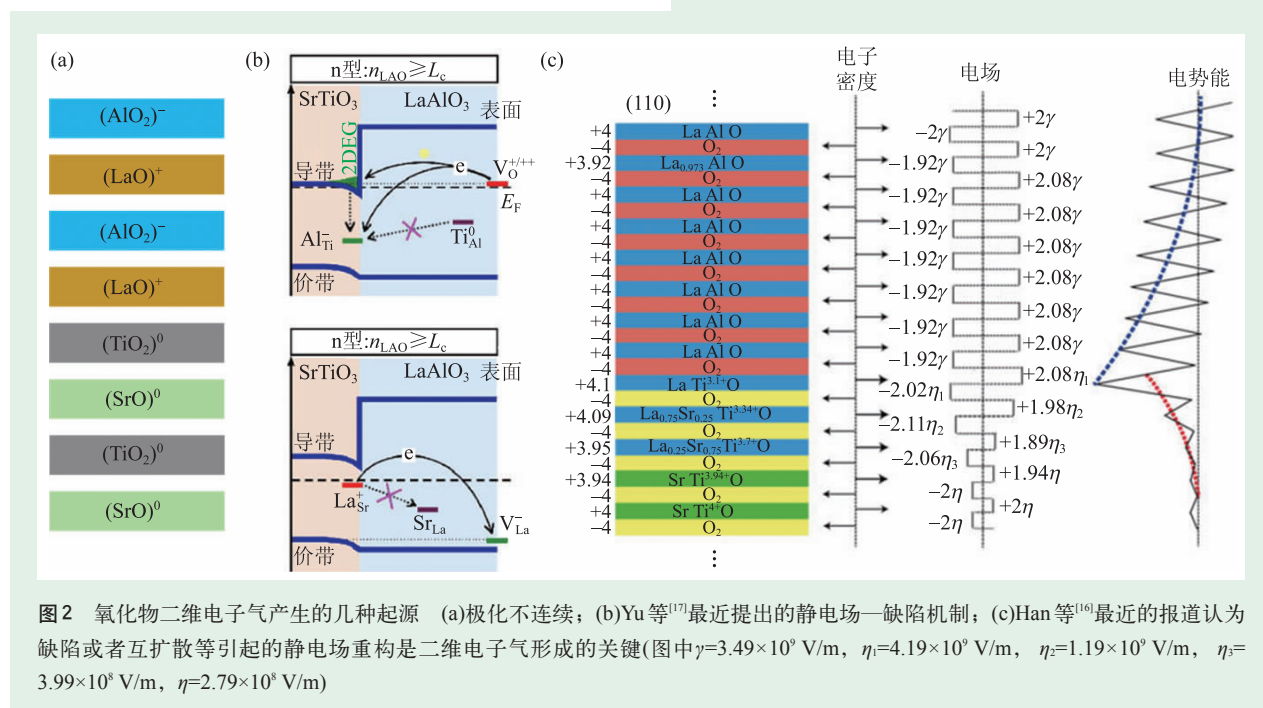


图2 氧化物二维电子气产生的几种起源 (a)极化不连续; (b)Yu等^[17]最近提出的静电场—缺陷机制; (c)Han等^[16]最近的报道认为缺陷或者互扩散等引起的静电场重构是二维电子气形成的关键(图中 $\gamma=3.49 \times 10^9 \text{ V/m}$, $\eta_1=4.19 \times 10^9 \text{ V/m}$, $\eta_2=1.19 \times 10^9 \text{ V/m}$, $\eta_3=3.99 \times 10^8 \text{ V/m}$, $\eta=2.79 \times 10^8 \text{ V/m}$)

研究组得出的载流子迁移率等数据有很大的差异，经过对比后才发现，原来是不同研究组制备 LAO/STO 的条件不同，于是人们意识到生长过程中的缺陷是不容忽视的。特别是，Kalabukhov 等^[11]实验表明存在氧空位等缺陷的条件下，载流子浓度可以达到 10^{16} cm^{-2} 以上，这大大超过了一般观测到的载流子浓度 10^{13} cm^{-2} 。此外在无定形态的 STO 中，“极化不连续”机制失效，氧空位缺陷被认为是二维电子气产生的主要因素^[12]。尽管近来仍然有新的文献被发表来讨论氧空位缺陷机制，但是从第一性原理计算的角度看，这种机制只能归因于一种非本征机制，因为不管是 LAO 还是 STO，要形成氧空位都需要较高的形成能^[13]。与氧缺陷类似，铝原子富余也被认为是形成二维电子气的原因之一^[14]。

2.3 “离子互扩散”理论机制

离子扩散在传统半导体异质结界面上是一种十分普遍的现象，类似地，实验上的证据表明 (001) 和 (110) LAO/STO 界面上也存在离子互扩散现象。Qiao 和 Han 等人的研究表明，这种互扩散现象可以使 LAO/STO 体系更加稳定，因此互扩散被认为是 LAO/STO 界面上的本征行为^[15, 16]。尤其是对于 (110) LAO/STO 而言，完美结构下并不具有“极化不连续”，因此该界面的二维电子气与界面处原子的互扩散有很大的关联。

以上三种机制都可以找到各自的拥护者，但是人们也一直希望用一种统一的机制来解释所有观测到的现象。最近 Yu 等^[17]和 Han 等^[16]独立报道了两种机制(图 2(b)和图 2(c))，都试图结束这十年的机制纷争。值得注意的是，这两种提法的实质是颇为一致的。他们都从静电场出发构建了与氧空位、离子互扩散等缺陷的联系，使得上面所讨论的机制都可以回归到最基本的静电场理论中进行讨论。

3 对称破缺

在人类朴素的思想当中，总是钟情于“对称”的美感。我们能轻易地在诸如民间剪纸这类艺术品中寻找具有镜面对称或者反演对称的图案。然而事物并不总是对称的，对称破缺的事物也能彰显出美学特征。在物理学中，“对称破缺”和“对称”都是无处不在的，对称破缺之于物理犹如“断臂美神维纳斯”之于人类。伴随着对称破缺所带来的序参数变化，往往会有意想不到的物理发生。正如我们探讨的 LAO/STO 界面，就存在着一些我们意料之外的对称性破缺引起的奇异物性。

3.1 规范对称性破缺——超导

在 LAO 和 STO 这两个宽带隙的绝缘体之间产生导电界面，这本身就已经让无数科学家尽折腰，更加意想不到的是，(001) LAO/STO^[18]和 (110) LAO/STO^[19]界面先后被发现具有低温超导特性，如图 3(a), (b) 所示，其对应的超导临界温度分别为 200 mK 和 184 mK。这两个发现表明，LAO/STO 界面上的物理远比我们之前想

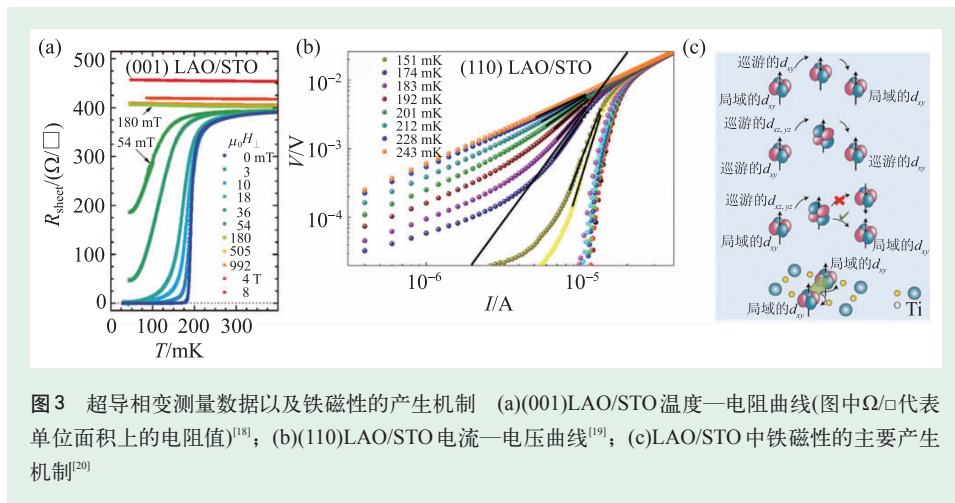


图3 超导相变测量数据以及铁磁性的产生机制 (a)(001) LAO/STO 温度—电阻曲线(图中 Ω/\square 代表单位面积上的电阻值)^[18]; (b)(110) LAO/STO 电流—电压曲线^[19]; (c) LAO/STO 中铁磁性的主要产生机制^[20]

的更加丰富。由于这些超导态具备很强的二维特征，利用外加弱电场即可破坏纳米尺度内的超导态，让其转换为一般二维电子气甚至成为绝缘体，这是一个颇具利用价值的全氧化物逻辑电路雏形。然而，远低于室温的超导临界温度限制了这一方面的发展。此外，人们尚不清楚这一界面超导的具体形成机制，因此在今后相当长一段时间内，LAO/STO 超导研究的突破口将主要集中在电子配对机制和界面上非平庸拓扑超导态。

3.2 时间反演对称性破缺——磁性

有趣的是，一些实验表明在 LAO/STO 界面上存在着铁磁性，这些磁性主要来自于局域的 d_{xy} 轨道借助巡游的 d_{xy} 电子、 d_{xz} 和 d_{yz} 电子或者氧空位等形成的铁磁耦合(图 3(c))^[20]，平均每个单胞面积内可以达到 0.02—0.3 玻尔磁子^[21, 22]。Weston 在理论上预言表面铝空位的富集也会使 LAO/STO 形成长程磁序^[23]。最近，有研究预测，利用应力和界面束缚效应，可以诱导 LAO/STO 超晶格出现轨道有序，并能使 Ti 原子产生大于 0.6 玻尔磁子的磁矩，这一思路或能启发实验物理学家在 LAO/STO 界面上找到更强的室温铁磁性^[24]。

3.3 磁性和超导的共存

由于材料磁性极易破坏超导性质，超导和磁性往往无法相容，因此在自然界中，超导和铁磁共存的体系只存在于少数已知的稀土材料中，然而 Dikin 等发现，在超导临界温度以下，LAO/STO 界面竟然出现了磁阻效应^[25]，这一发现率先揭开了研究 LAO/STO 界面上磁性和超导共存的序幕。紧接着 Bert 等^[21]利用超导量子干涉仪(SQUID)成功观测到了在超导临界温度以下的铁磁性，在界面上，每个 Ti 原子具有 0.3—0.4 玻尔磁子^[22]。Ariando 等报道了 LAO/STO 中存在相分离现象：在室温下，界面磁性表征结果显示其在室温下仍有较强的铁磁性，但是在 60 K 以下则表现出了超导中特有的强抗磁效应^[26]；Li 等^[22]发现

在他们的样品中，的确有铁磁—超导共存现象，但是他们并不发生在相同的区域中；Dikin 等^[25]则认为可能存在两种独立的电子气，其中之一在极低温的情况下引发了超导，而在略高的温度下，另一个电子气机制则在同一个相中同时贡献了磁性和超导态。从上述的报道中可以看出，LAO/STO 中磁性和超导态是否来自于相同的区域以及它们的内部物理关联至今仍然是没有确切答案的问题。这主要是由于 LAO/STO 的生长过程中，热力学条件的微弱区别就可能引入氧空位、无序和离子互扩散等，使得 LAO/STO 可能获得不同的磁性(超导)基态，造成了前人的报道中存在相互冲突，然而也正是这些特点使磁性—超导共存研究中留下了很多悬而未决的有趣问题等待人们去解答。

3.4 Rashba 自旋轨道耦合

2010 年 3 月 26 日，在同一期 *Phys. Rev. Lett.* 中，报道了 Dagan^[27]和 Triscone^[28]两个研究小组利用电场调控 LAO/STO 界面 Rashba 自旋轨道耦合和超导的工作，从而证实了自旋轨道耦合是描述 LAO/STO 界面电子结构的基本要素之一。在(001)界面上，二维电子气主要由 t_{2g} 电子贡献，当施加

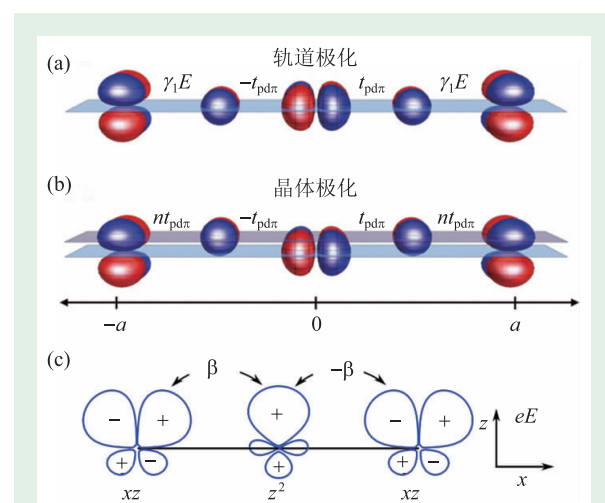


图 4 LAO/STO 界面上的 Rashba 自旋轨道耦合产生机制 (a)和(b)为因对称破缺而引起的轨道和晶体极化^[29]；(c)轨道极化所导致的过渡金属和氧之间的电子跃迁^[30](图中 E 为电场， $\gamma_1 E$ 为近似跃迁幅， t_{pdn} 代表轨道间的跃迁， β 为电场诱导的跃迁)

垂直于界面方向的电场后，镜面对称被破坏，使得原子轨道和晶体都产生了极化(图4(a), (b))^[29]，调制了过渡金属原子与氧原子之间的电子跃迁(图4(c))，并最终导致了Rashba自旋轨道耦合效应的发生^[30]。目前Rashba自旋轨道耦合研究是凝聚态物理领域中一个重要的研究方向，对于LAO/STO界面而言，Rashba相关物理研究一方面有利于LAO/STO未来在电场调控方面的器件应用，另一方面可能有助于寻找一些该界面上尚未观测到的物理现象，比如该界面上可能存在着Majorana费米子。

4 未来应用

传统半导体在日常的家电、手机和可穿戴电子设备中都有广泛的应用。因此对于一种新型信息功能材料体系而言，不管是公众还是一线的研究人员都对材料的应用前景甚为关心。由于LAO/STO的二维电子气、磁性等现象可以束缚在超薄的几个原子层厚度上，因此它在未来微纳器件应用方面可以大有作为。目前，有很多科学家已经开展了相关的工作，我们在此进行了简单的讨论，从而帮助读者了解LAO/STO界面在器件

方面的潜在应用。

4.1 场效应器件

利用LAO/STO界面作为场效应器件是其中一种重要的实用化途径。目前主要有顶栅和背栅这两种方式来控制此类器件。图5(a)描述了一种使用顶栅来控制二维电子气载流子浓度的场效应管器件，此类器件已经在实验室中实现，如图5(c)所示，操控这种场效应器件仅仅需要1 V左右的门电压^[31]。利用顶栅还可以制成类肖特基二极管，如图5(d), (e)所示，当加一个正向电压时，电子会通过热激发或者隧穿的方式通过LAO薄膜；而当施加反向电压时，二维电子气被完全耗尽而发生金属—绝缘体相变，这种器件已经被证实实在室温下仍然具有较好的整流效应(图5(f))^[32]，而在低温应用方面，它可以被作为电场调控的超导全氧化物场效应晶体管^[33]。另一种背栅场效应器件(图5(b))直接将电压加在STO端，尽管较厚的STO可能会减弱背栅的调制效应，但是由于STO的介电常数是LAO的12倍，这种场效应器件仍然可以利用较大偏压(大于100 V)实现对二维电子气的调制。

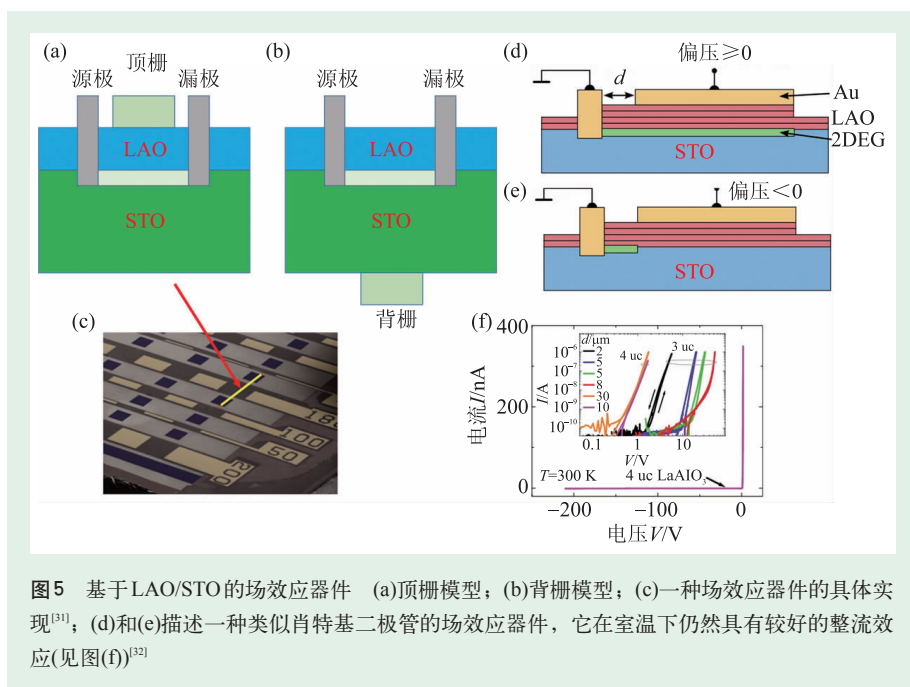


图5 基于LAO/STO的场效应器件 (a)顶栅模型；(b)背栅模型；(c)一种场效应器件的具体实现^[31]；(d)和(e)描述一种类似肖特基二极管的场效应器件，它在室温下仍然具有较好的整流效应(见图(f))^[32]

4.2 可擦写器件

在实验室中，带电的原子力显微镜探针可以使LAO/STO成为可擦写器件。有趣的是，LAO/STO的擦写可以通过一种“水循环”的方式进行。对于(001)LAO/STO而言，一般当LAO大于或等于4层时才能产生二维电子气，Bi等^[34]制备了一个包含3层LAO的器件(图6(a))，并且让LAO表面的AlO₂端吸附水分子，如图6(b)所示，

水分子解离为氢离子。当探针上加正电压时(图 6(c)), $(OH)^-$ 被吸走而只留下 H^+ , 此时 LAO/STO 界面成为导体; 当探针上加负电压时, H^+ 被带走, 恢复为绝缘体(图 6(d)), 接着重新开始循环。这一设计的巧妙之处是利用水的循环即可在临界尺寸以下实现金属—绝缘体相变。

4.3 基于 LAO/STO 的磁性隧道结

磁性隧道结通常由两个铁磁金属电极和一个绝缘层构成, 通过控制电极磁化方向可以实现隧穿磁阻效应, 它是一类极重要的并已经为人们日常所使用的信息功能器件^[35]。由于 LAO/STO 界面可以成为铁磁性的金属, 而其上覆盖的 LAO 仍然是绝缘体, 可以作为绝缘隧穿层, 因此只需要在 LAO 端增加一个铁磁金属电极, 就是标准的磁性隧道结器件。Jinhee Kim 小组按照这个思路, 增加了一个 Co 金属电极, 制造了 Co/LAO/STO 磁性隧道结(图 7

(a)), 并且他们发现, 只有当插入一定厚度的 Ti 层, 才有利于观测到明显的磁阻效应(图 7(b)), 温度和栅压对隧穿磁阻都有显著的影响(图 7(c), (d)), 尤其是温度对隧穿磁阻有很大的调制^[36]。

除了上述讨论的调制和利用二维电子气的方法, 朱英豪小组提出了使用铁电极化来调制 LAO/STO 界面处的能带弯曲, 从而控制金属—绝缘体相变^[37]; 戴吉岩等利用单轴应变实现了(001)界面上各向异性电导^[38]; 孙继荣研究组则发现可见光可以用来调节二维电子气的浓度^[39]。这些目前尚处于实验室研究阶段的功能控制方法都可能在基于 LAO/STO 界面的未来真实器件中出现。

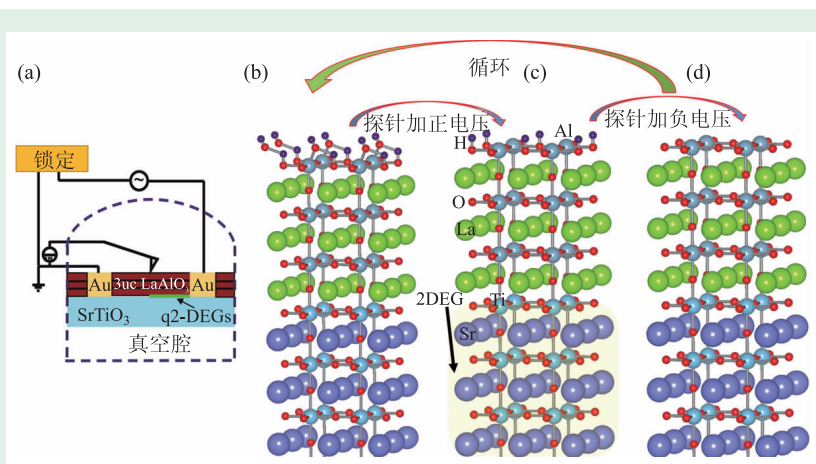


图 6 基于 LAO/STO 的可擦写器件 (a)水循环可擦写器件示意图^[34]; (b), (c), (d)为水循环过程示意图(在图(c)中, $(OH)^-$ 被吸走而只留下 H^+ , 此时 LAO/STO 界面(阴影部分)出现二维电子气; (b)和(d)中不出现二维电子气。图中 q2-DEGs 代表准二维电子气)

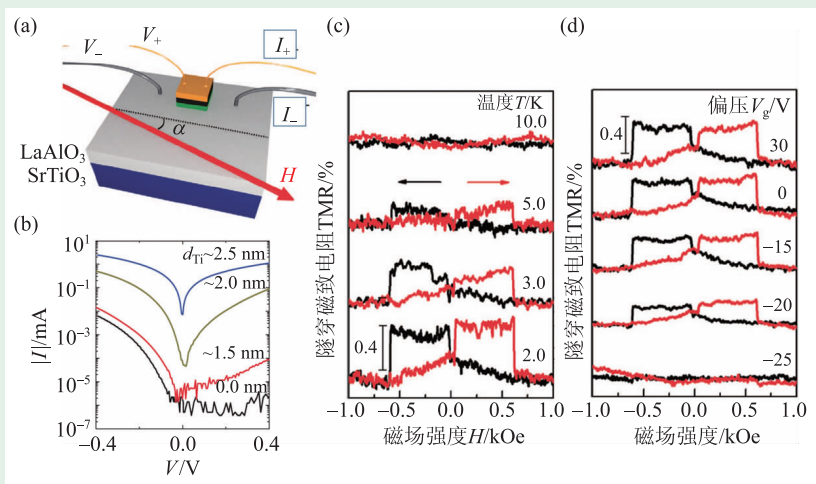


图 7 Co/Ti/LAO/STO 磁性隧道及其隧穿磁阻效应 (a)Co/Ti/LAO/STO 磁性隧道结构示意图, α 是(100) STO 界面与平面内磁场的夹角; (b)隧穿磁阻与 Ti 层厚度的依赖关系; (c)隧穿磁阻与温度依赖关系; (d)温度为 2 K 时, 隧穿磁阻与偏压的依赖关系

5 技术介绍

在过去十年间, LAO/STO 界面相关的电子学研究的蓬勃发展, 离不开不断进步的材料制备技术、表征手段以及第一性原理计算等理论方法。对于一些尚未解决的问题, 应该结合多种手段进行多角度的研究。下面我们简略介绍这一领域中涉及到的关键技术。

5.1 生长手段

离轴磁控溅射法^[40], PLD^[3, 16, 19]和分子束外延

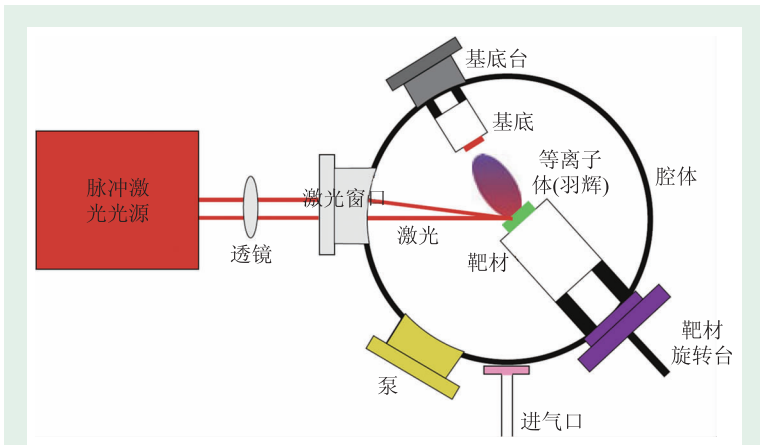


图8 PLD腔体构造示意图^[42]

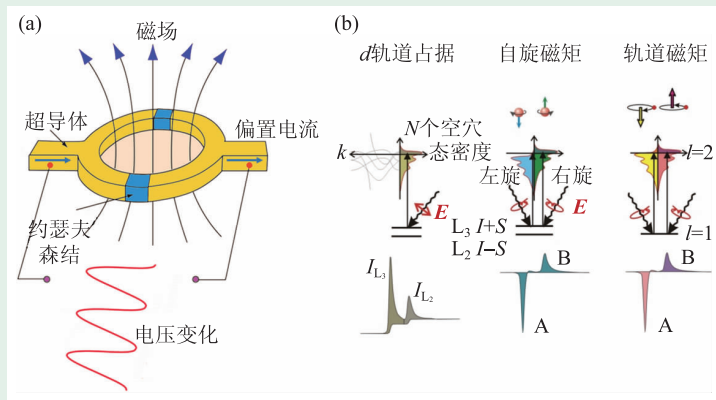


图9 SQUID原理以及 XMCD测试原理 (a)SQUID 构造示意图; (b)XMCD 测量过渡金属原子磁性示意图(图片来自美国斯坦福同步辐射光源)

技术(MBE)^[41]是当前制备 LAO/STO 界面的主要方法，其中 PLD 是被研究者使用最多的方法(图 8)^[42]。PLD 材料生长环境可以方便地控制氧压，这使得它非常适合用来制备氧化物。这种技术本身并不复杂，利用一束激光打在靶材上，通过高能激发的方式使得材料表面消融而脱离靶材，形成等离子云，这些消融的材料在腔体中经过氧压的作用后最终在衬底上凝聚。正如我们前面所讨论的，氧空位会对 LAO/STO 界面上的载流子有不可忽视的贡献，因此在生长 LAO/STO 薄膜时，应当格外注意根据实际需要来控制氧压。

5.2 结构表征

X 射线衍射(XRD)是研究 LAO/STO 结构的重要手段，它给出的图谱信息可以衡量 LAO 外延生

长在 STO 上的质量，并且有助于判断界面的有序程度，但是它无法捕捉具有原子分辨率的结构信息。高分辨率扫描隧道显微技术(STEM)弥补了 XRD 这方面的缺陷，STEM 可以直接对界面处的结构进行成像，结合电子能量损失谱(EELS)可以准确判断是否存在氧空位和离子扩散等缺陷^[16]。

5.3 能带表征

X 射线光电子能谱学(XPS)是一种基于光电效应的电子能谱，主要利用 X 射线激发材料表面原子的内层电子，从而得到这些电子的能谱。它不仅可以用来分析材料的元素组成，更重要的是，对于 LAO/STO 此类氧化物异质结，XPS 数据可以反映出实空间的能带排列。当需要研究 LAO/STO 超导能隙或者拓扑性质时，采用角分辨电子能谱(ARPES)可以得到倒空间的能带成像和费米面成像。

5.4 输运测量

电子传输行为是 LAO/STO 界面这类电子材料检测中最重要的一环之一。从输运测量中，我们可以推算出材料的电阻系数、载流子浓度以及载流子迁移率等信息。通过电阻的测量，可以检测出这些参数在材料与电路制作过程中是否稳定。目前最简单测量电阻的方式是使用两点探针进行探测，即使用连接到电表的两点探针接触被测物的电极两端，从而获取电路信息，然而通过两点探针测量方式所获得的电阻可能存在容易造成误判的接触电阻及寄生电阻。为了解决这个难题，四探针法应运而生，并且成为了常用的输运测量方式之一。综合物性测量系统(PPMS)是一套功能强大的、融合有多种输运测量手段的实验装置。这种系统通过组件的搭配，可以配备出低温、强磁场和高压等极端实验条件，帮助获得测

试样品在直流和交流电下的电阻率、霍尔系数和伏安特性曲线等。此外，它能够测出样品在变化温度或者变化磁场情况下的比热。

5.5 磁性测量

SQUID 是一种利用 Josephson 效应来测量磁场的精确探测仪器，SQUID 主要由两个平行的 Josephson 结构成(图 9(a))。这种器件有很高的精确度，精确度高达 5×10^{-18} T，在生物学领域常用来探测生物体中的微弱磁性，它甚至可以测出地磁场几亿分之一的微小变化，因此它在过渡金属氧化物的研究中被广泛采用。除了 SQUID，X 射线磁性圆偏振二色向谱(XMCD)也是目前测量磁性的先进手段之一。这种实验技术主要利用了磁性材料左旋和右旋圆偏振光对磁性物质吸收系数不同产生的二色向现象。相比于 SQUID，XMCD 给出了更丰富的磁性信息(图 9(b))。因为不同种类的原子有各自独特的吸收谱，对于某种磁性原子而言，通过搭配偏振后的左旋光和右旋光，或者施加正反方向的磁场，我们可在此原子的吸收圆偏振二色向谱中找到差异，这个差异就是由未成对的电子在不同的磁场下对 X 射线的吸收能力不同而产生的，所以 XMCD 具备特定原子的解析力，即可以得出某种原子的磁矩，并且利用磁性分析规则可以近似得出轨道和自旋对磁矩的贡献情况。除了 SQUID 和 XMCD，中子衍射也是分析磁矩的先进手段，但是此种方法需要花费较高的代价，并且对 LAO/STO 此类薄膜异质界面而言，它在使用上有一定的局限性。

5.6 铁电性测量

压电力显微技术(PFM)是原子力显微技术的一个分支，藉由导电探针施加电场，来侦测铁电材料之畴域，如图 10 所示，当施加的电场与铁电畴域的极化方向相同时，会造成晶体在此方向上收缩，在与之垂直的方向上拉伸。反之，若施加电场与极化方向相反时，则会看到截然相反的结果。因此，藉由调控电压的大小

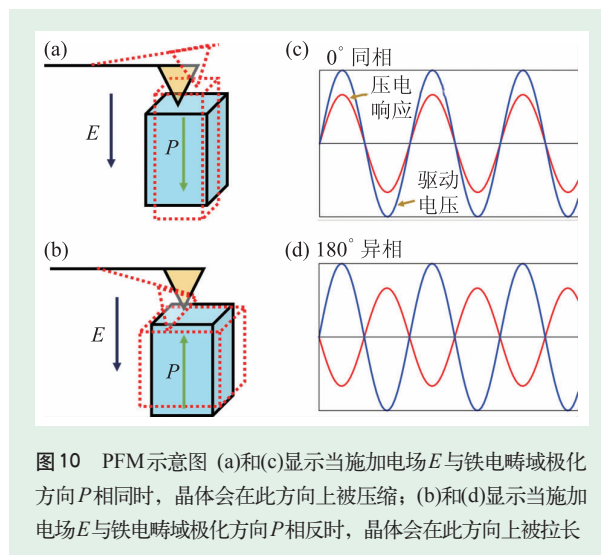


图 10 PFM 示意图 (a)和(c)显示当施加电场 E 与铁电畴域极化方向 P 相同时，晶体在此方向上被压缩；(b)和(d)显示当施加电场 E 与铁电畴域极化方向 P 相反时，晶体在此方向上被拉长

与方向，我们便可从中得到铁电畴域的极化方向翻转行为，进而能从其中的变化得到材料的压电系数。

5.7 理论手段

在 LAO/STO 界面的研究中，第一性原理计算和紧束缚计算发挥着不可替代的作用，尤其是第一性原理，它在预测界面磁性，预测临界尺寸，解释二维电子气起源，揭示 Rashba 自旋轨道耦合中都发挥了很重要的作用。感兴趣的读者可以参考文献[43]和[44]来了解第一性原理计算在过渡金属氧化物及其界面中的应用。

6 研究展望

LAO/STO 界面二维电子气形成机制经过十年的大讨论已经基本明晰，通常情况下，二维电子气本身并不涉及复杂的量子行为，然而在一些特殊条件下，LAO/STO 界面上可能会出现奇异的量子效应。在低温条件下，LAO/STO 表现出的超导现象，铁磁和超导共存现象，以及电子在玻色—爱因斯坦凝聚温度区先于超导相变前即出现配对的现象^[45]，都暗示着超导电子配对理论将会迎来进一步的修正。

在今后的研究中，LAO/STO 界面上量子现象的物理机制探索，LAO/STO 界面功能的扩展和调

控, 以及基于 LAO/STO 界面电子学的器件制造, 将可能是这一领域的主要研究方向。

致谢 感谢台湾交通大学的刘恒睿博士、北

京师范大学的韩银龙博士对本文提出的意见和建议, 此外, 致谢台湾交通大学朱英豪教授、香港理工大学戴吉岩教授和南京大学万贤纲教授在氧化物界面领域的长期合作和有益讨论。

参考文献

- [1] Stormer H L, Tsui D C. *Science*, 1983, 220: 1241
- [2] Heber J. *Nature*, 2009, 459: 28
- [3] Ohtomo A, Hwang H Y. *Nature*, 2004, 427: 423
- [4] 段纯刚, 赵永刚. *物理*, 2014, 43: 99
- [5] Wu M K, Ashburn J R, Torng C J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58: 908
- [6] 赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声 等. *科学通报*, 1987, 6: 14
- [7] 韩秀峰 等. *纳米科学与技术: 自旋电子学导论(上卷)*. 北京: 科学出版社, 2014. 204
- [8] Jin S, Tiefel T H, McCormack M *et al.* *Science*, 1994, 264: 413
- [9] Yu L, Zunger A. *Nature Communications*, 2014, 5: 5118
- [10] Han Y L, Fang Y W, Yang Z Z *et al.* *Phys. Rev. B*, 2015, 92: 115304
- [11] Takizawa M, Tsuda S, Susaki T *et al.* *Phys. Rev. B*, 2011, 84: 245124
- [12] Herranz G, Sánchez F, Dix N *et al.* *Scientific Reports*, 2012, 2: 758
- [13] Kalabukhova A, Gunnarsson R, Börjesson J *et al.* *Phys. Rev. B*, 2007, 75: 121404
- [14] Liu Z Q, Li C J, Lü W M *et al.* *Phys. Rev. X*, 2013, 3: 021010
- [15] Choi M, Janotti A, Van de Walle C G. *Phys. Rev. B*, 2013, 88: 214117
- [16] Warusawithana M P, Richter C, Mundy J A *et al.* *Nature Communications*, 2013, 4: 2351
- [17] Qiao L, Droubay T C, Shutthanandan V *et al.* *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2010, 22: 312201
- [18] Reyren N, Thiel S, Caviglia A D *et al.* *Science*, 2007, 317: 1196
- [19] Han Y L, Shen S C, You J *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 105: 192603
- [20] Gabay M, Triscone J M. *Nature Physics*, 2013, 9: 610
- [21] Bert J A, Kalisky B, Bell C *et al.* *Nature Physics*, 2011, 7: 767
- [22] Li L, Richter C, Mannhart J *et al.* *Nature Physics*, 2011, 7: 762
- [23] Weston L, Cui X Y, Ringer S P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 113: 186401
- [24] Doennig D, Pentcheva R. *Scientific Reports*, 2015, 5: 7909
- [25] Dikin D A, Mehta M, Bark C W *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107: 056802
- [26] Ariando, Wang X, Baskaran G *et al.* *Nature Communications*, 2011, 2: 188
- [27] Ben Shalom M, Sachs M, Rakhmilevitch D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 104: 126802
- [28] Caviglia A D, Gabay M, Gariglio S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 104: 126803
- [29] Khalsa G, Lee B, MacDonald A H. *Phys. Rev. B*, 2013, 88: 041302
- [30] Shanavas K V, Satpathy S. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 112: 086802
- [31] Förg B, Richter C, Mannhart J. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100: 053506
- [32] Jany R, Breitschaft M, Hammerl G *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96: 183504
- [33] Hurand S, Jouan A, Feuillet-Palma C *et al.* *Scientific Reports*, 2015, 5: 12751
- [34] Bi F, Bogorin D F, Cen C *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97: 173110
- [35] Fang Y W, Gao Y C, Gong S J *et al.* *Progress in Physics (Chinese)*, 2013, 33: 382
- [36] Ngo T D N, Chang J W, Lee K *et al.* *Nature Communications*, 2015, 6: 8035
- [37] Tra V T, Chen J W, Huang P C *et al.* *Advanced Materials*, 2013, 25: 3357
- [38] Zhang F, Fang Y W, Chan N Y *et al.* *Unpublished*, 2016
- [39] Lei Y, Li Y, Chen Y Z *et al.* *Nature Communications*, 2014, 5: 5554
- [40] Podkaminer J P, Hernandez T, Huang M *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103: 071604
- [41] Segal Y, Ngai J H, Reiner J W *et al.* *Phys. Rev. B*, 2009, 80: 241107
- [42] Cesaria M, Caricato A P, Maruccio G *et al.* *Journal of Physics: Conference Series*, 2011, 292: 012003
- [43] Fang Y W, Ding H C, Tong W Y *et al.* *Science Bulletin*, 2014, 60: 156
- [44] Tong W Y, Fang Y W, Cai J *et al.* *Computational Materials Science*, 2016, 112, (Part B): 467
- [45] Cheng G, Tomczyk M, Lu S *et al.* *Nature*, 2015, 521: 196