

光与新型氧化物材料的相互作用及其应用*

郝建华

(华中科技大学光电子工程系 武汉 430074)

摘要 文章概述了光与几种新型氧化物材料相互作用研究现状、应用和将来可能的发展方向。这些新型氧化物包括高温氧化物超导体、巨磁电阻材料和铁电体。介绍了光激发状态下氧化物的输运特性、电磁特性的变化规律,报道了近年来主要的实验方法和研究结果,总结了光与氧化物相互作用时有关光响应和光激发的可能机制,讨论了现有实验结果的潜在应用,指出了将来在材料工程、光电器件、信息技术等方面应用的研究方向。

关键词 钙钛矿氧化物,光激发,机理,应用

EFFECTS OF OPTICAL RADIATION ON NOVEL OXIDES AND POSSIBLE APPLICATIONS

HAO Jian-Hua

(Department of Optoelectronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract An overview is presented of recent studies on the interaction between optical radiation and several novel oxides. These include high temperature superconductors, colossal magnetoresistance materials and ferroelectrics. The transport, electric and magnetic properties of these photoexcited oxides are described. A number of major experimental methods and results in recent years are reported. A summary of the possible mechanisms of photoresponse and photoexcitation is given. Issues related to potential applications based on available experimental results are assessed. Possible new applications for materials engineering, optoelectronics and information technology are suggested.

Key words perovskite oxide, photoexcitation, mechanism, application

1 引言

近十几年来,国际凝聚态物理与材料研究领域出现了许多重要成果,其中最引人注目的是与钙钛矿结构相关的氧化物材料的重大进展。例如,众所周知的 Bednortz 和 Müller^[1]发现氧化物高温超导荣获诺贝尔物理奖,引发了一场席卷全球的“超导热”^[2]; 1993年,Hel molt 等人^[3]在 $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜中观察到磁场下样品电阻率急剧下降,即具有很大的磁电阻效应,随之很多研究者在其他氧化物中发现类似性质^[4-6]。由于效应非常大,而称之为 colossal magnetoresistance (CMR),中文译名为巨磁电阻,这引起了人们极大兴趣,成为当前非常热门的研究问题^[7]; 另外,与高温超导和巨磁电阻材料同属钙钛矿氧化物的许多介电、铁电材料近十年来也取得一些新进展^[8]。这些氧化物材料的新发现不仅在物理学、材料科学、化学和微电子学等众多学科领域带来许多新

的研究方向,并且在现代科学技术中也具有重要的应用前景。目前这类材料的研究和应用是科技界最活跃的前沿领域之一。

对于这些新型氧化物材料,人们几乎采用了所有微观分析、衍射技术、图像分析等手段进行深入分析,实验研究上通过传统的化学掺杂、外加等静压观测样品在电场、磁场下,材料的晶体结构、能带结构和电磁特性等,由此提出不少理论模型,并探讨材料的实际应用。除此之外,光激发和光响应是通过研究光与材料相互作用产生现象的实验手段,由此可分析和改变材料的性质。众所周知,传统的半导体材料可以通过光照改变其载流子浓度,这也是许多半导体光电器件的基本原理。所以光激发可以看作是所谓的“光掺杂”(photodoping),它不需要繁杂地改变材料的化学组分和晶体结构就可以改变材料的载流子浓度。如果采用脉冲激光作用材料,材料的载流子浓

* 国家自然科学基金(批准号:59872011)资助项目

2000-06-01 收到初稿,2000-12-18 修回

度可以按瞬态变化方式改变。

本文将分别按光与高温超导、巨磁电阻和铁电材料相互作用作概括性介绍,并从新的角度研究这些氧化物材料的性质,这将有助于进一步启发人们去认识和研制新型微电子、光电子器件。

2 光与高温超导材料

2.1 光激发实验

大家知道,高温超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO) 的电阻性质随着氧含量 $0 \leq x \leq 1$ 的变化可以从介电性到金属性大范围变化。如图 1 所示的 YBCO 的晶体结构,包括了对超导性质起关键作用的 CuO_2 面,图中显示 CuO_x 层的氧位未完全充满,通过加入外界氧原子或者吸收光子可以发生电荷转移^[9]。

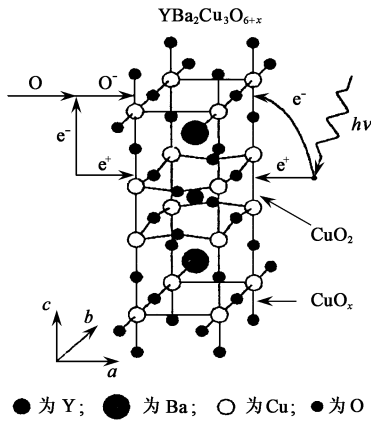


图 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 晶体结构
(CuO_x 层氧位未完全占满,图中表明由于外来氧原子或吸收光子而发生电荷转移)

目前有两类不同时间域的光与高温超导材料相互作用的实验报道^[10]。其一是 Yu 等人^[11,12]在氧化物超导体发现不久,采用快脉冲激光($\sim 0.6\text{ns}$),每单脉冲的光子密度较低($\sim 10^{13} - 10^{16}$ 光子/ cm^2),选用样品为 YBCO 单晶。采用这种实验手段得到的实验结果为瞬变光电导性质,即在较短时间脉冲域, YBCO 的电导率有几个到十几个数量级瞬变,表明脉冲激光作用于 YBCO 后可产生光致过剩载流子。类似实验以后在 YBCO 薄膜和其他材料如 La_2CuO_4 上也得到证实。对不同材料体系和样品类型,光生载流子寿命有差别。YBCO 光生载流子寿命大约在 1—100ns 范围。

另一类实验方法是采用连续激光或其他类型光源(如汞灯)长时间照射样品,其光子密度较高

($\sim 10^{18} - 10^{23}$ 光子/ cm^2)。采用此实验手段, YBCO 等材料的超导转变等性质将发生变化,并可持续几天后才回复到光照前的性质,所以与前面的瞬态光导相比,常称这种为持续性光电导和光致超导性,即 PPC (persistent photoconductivity) 和 PS (photoinduced superconductivity)。

2.2 光掺杂 (photodoping) 作用影响

以上两种实验手段都是通过光子的引入而改变材料的性质,所以与化学掺杂相对比,人们将其称为光掺杂。

首先,光掺杂可改变超导转变性质。图 2 给出了三种具有不同氧含量的 YBCO 薄膜在光照前和光照后超导转变温区的变化情况^[10]。图 2 表明,无论何种样品,光照后样品的阻温曲线都向高温方向平行移动。样品的电阻率与光照前相比有所降低,而超导转变温度提高。

除了以上电阻率变化外,进一步研究发现样品的霍尔系数在光照后也发生变化,这说明光照后样

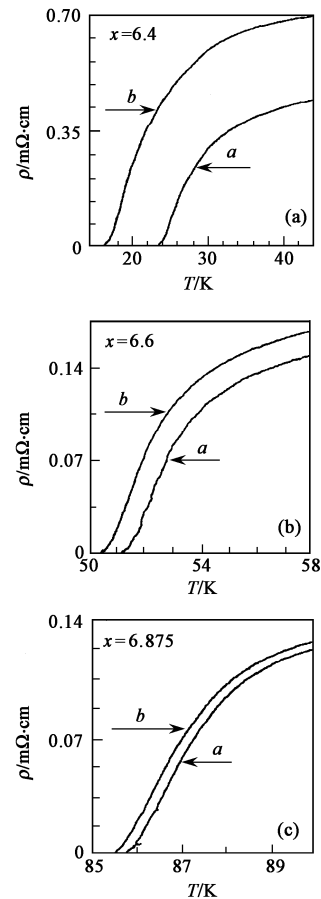


图 2 三种不同氧含量 x 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的样品在光照前和光照后阻温特性变化
(曲线 a 为光照后;曲线 b 为光照前)

品的载流子浓度产生变化.有研究者发现^[13],光照后 YBCO 样品的结构也产生变化,这种变化类似于 YBCO 中增加氧掺杂.另外,光照后对样品的磁性、Josephson 结都可能产生影响.最近,Stockinger 等人^[14,15]采用白光对 YBCO 样品进行光掺杂,在 70—305 K 温度范围内测量薄膜平面平行方向电阻率和垂直方向电阻率,发现两者比值随温度变化而变化,说明光掺杂的电导率是各向异性的.

光掺杂作用产生的影响都会在一定时间段内消除,样品将恢复到光照前的状态,即弛豫效应.弛豫时间与样品接受的光照剂量有关,更重要的是取决于停止光照后样品所置的温度.图 3 示出了在不同温度下,样品随时间变化的弛豫过程.图 3 说明,随温度的升高,弛豫时间降低.光导率的变化 $\Delta\sigma(t)/\Delta\sigma(0)$ 满足 $\exp[-t/\tau]^\beta$ 关系,这里 β 为耗散参数 ($0 < \beta < 1$),弛豫时间 τ 显然是随温度变化而异的.

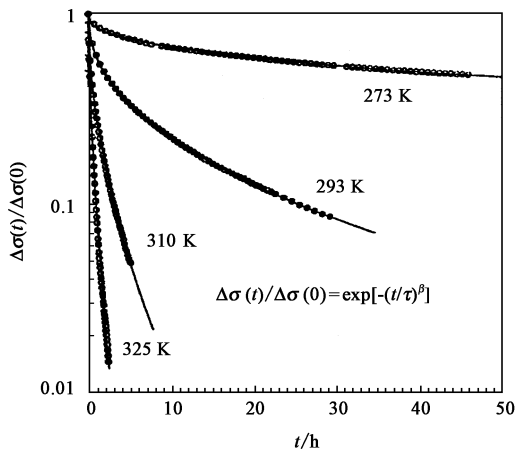


图 3 光致过剩载流子电导率 $\sigma(t)/\sigma(0)$ 在几种温度下的弛豫过程

2.3 光掺杂机理

众多实验现象表明,氧化物超导材料中的光掺杂现象与材料中氧行为改变相关联,通过进一步研究输运性质与光掺杂量、氧空位数、光谱分析等关系,各国学者提出了几种理论模型解释高温超导持续性光电导和光致超导电性现象,如 YBCO 的氧有序化,光致电荷转移机理和光致扩散机理,这些机理可用来分析高温超导薄膜和 Josephson 结的光掺杂效应,有兴趣的读者可参阅文献[9]和[16].

目前为大家一般接受的物理图像是基于 Cu-O 链层的氧空位对电子俘获.在光掺杂实验中,入射光子产生电子-空穴对,Cu-O 链层的氧空穴可看作是光激发电子的陷阱,可将电子俘获,如图 4 所示^[17].俘获的电子产生晶格畸变,形成空穴复合的

能量势垒.结果空穴转移到 CuO_2 面层,导致载流子数增加而电导率提高.显然上面介绍的两种时间域的光掺杂实验,脉冲激光和连续光照的不同实验结果表明,对于这两种光致激发可能具有不同的陷阱机理.

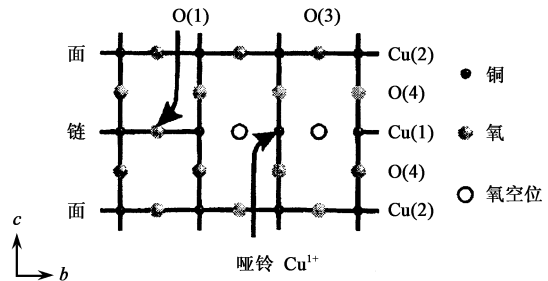


图 4 YBCO 在 bc 面的结构示意图
[Cu(1) 和 O(1) 分别为 Cu-O 链的铜、氧原子;
O(4) 是链和面间的氧;Cu(2), O(2) 和 O(3) 为 CuO_2
面的原子位置;注意在哑铃 O(4) - Cu(1) - O(4) 的
Cu¹⁺(1) 原子两边有氧空位]

3 光与巨磁电阻材料

对于稀土锰氧化物 REMnO_3 (RE 为稀土元素) 具有天然钙钛矿晶体结构,当 RE 被二价碱土金属元素部分替代后,形成掺杂稀土锰氧化物,例如 $\text{RE}_{1-x}\text{T}_x\text{MnO}_3$ ($T = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$),这类氧化物具有铁磁性和金属性电导.20 世纪 90 年代,人们发现该体系具有很大的磁电阻效应,即 CMR 效应,并揭示出与传统的磁性物质有较大差别的输运特性、相变性质和磁学性质.

到目前为止,产生 CMR 的原因以及磁性和导电机制的转变机制仍不清楚^[7].众多研究者在实验上采用多样掺杂和外加等静压方法^[18,19]研究 CMR 的各种性质.研究表明,氧含量、晶格畸变和磁-晶格耦合等相关联因素对 CMR 系列性质有相当大的影响.掺杂稀土锰氧化物材料的输运性质和 CMR 行为是复杂的综合效应,考虑外界多种作用,弄清其耦合作用效应是十分自然的.通过光与 CMR 材料相互作用,可得出以下两种不同的光响应性质.

3.1 辐射热模式的光响应

掺杂稀土锰氧化物如 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO) 在居里温度 T_C 附近发生顺磁-铁磁、半导体-金属相变.因此材料的电阻随温度的变化率 dR/dT 会有很大变化,这种变化可以用热涨落引起的载流子散射机理来解释.基于这种性质,作者等人曾采用低

频调制的 He-Ne 激光作用于 LCMO 单晶薄膜,在国际上首次报道了 CMR 材料的光响应实验结果^[20]. 其后,美国的研究小组也报道了类似光响应的结果^[21]. 通过比较实测的光响应信号和 dR/dT 曲线,结论是对于这种低频光辐射与 CMR 材料相互作用所得到的光响应,在 T_c 附近主要为辐射热模式,如图 5 所示^[20].

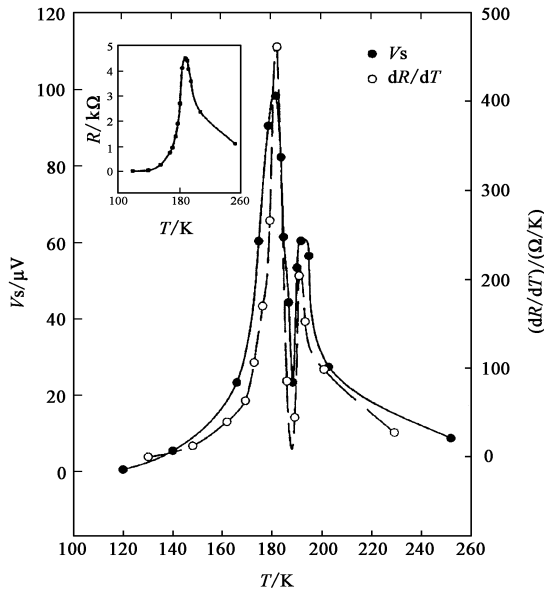


图 5 光响应信号与 dR/dT 的比较
(采用调制频率 74Hz 的 He-Ne 激光,小图为样品电阻-温度特性)

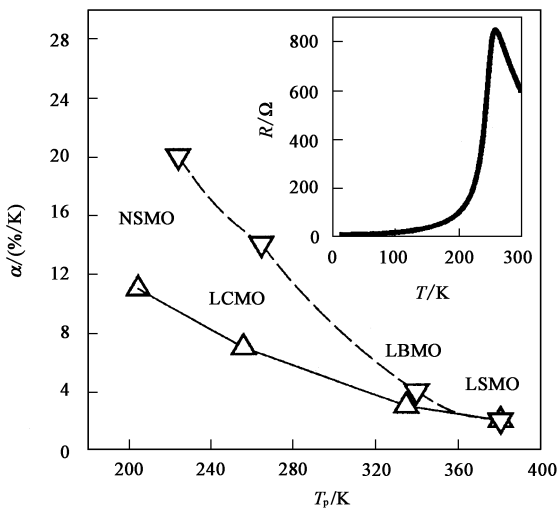


图 6 不同成分 CMR 的淀积薄膜 (Δ) 和退火后薄膜 (∇) T_p 和 α 值比较
(其中 NSMO 为 Nd-Sr-Mn-O, LCMO 为 La-Ca-Mn-O, LBMO 为 La-Ba-Mn-O, LSMO 为 La-Sr-Mn-O; 小图为 LCMO 的阻温特性)

对于辐射热光探测器件,为了获得最佳灵敏度,工作温区选择在电阻温度系数 α 较大的居里点转变温度附近较为适宜.由于 CMR 氧化物的输运性质可以通过具有不同离子半径的稀土元素的替代来影响 Mn-O-Mn 键长和键角,从而改变电子转移几率和相变温度点 T_p ,如图 6 所示^[22]. 特别是通过成分的调节,将使 CMR 器件的工作温区提高到室温,即所谓非致冷光电探测器,具有很好的发展前景.最近还有报道,通过 Ag 离子注入和热退火方法,可使 CMR 样品的电阻温度系数 α 值在相变点附近达到 23%,这对于器件的应用将大有益处^[23].

3.2 光导和光致相变

除以上介绍的 CMR 材料辐射热光响应外,最近有人报道 CMR 材料在低温下 ($T < 30K$) 表现出类似前述高温超导的光电导性质^[24,25]. 图 7 示出了 Pr-Sr-Mn-O 薄膜在 $T=10K$ 时受长时间光照后电阻变化过程^[24]. 可见光照后薄膜的电阻降低直至趋近于饱和.如果将样品在低温放置数小时,电阻值无变化,说明光电导是持续性的.

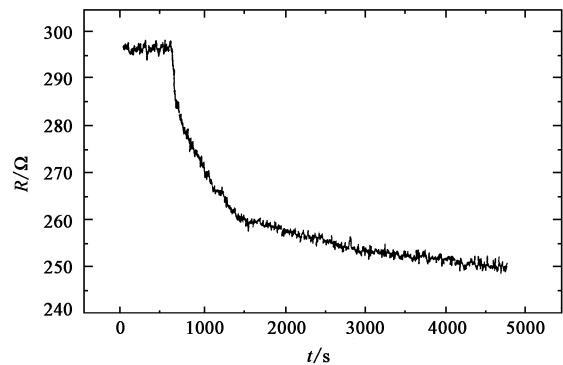


图 7 Pr-Sr-Mn-O 薄膜在 $T=10K$ 时电阻随光照时间的变化

另外,研究者还采用飞秒级超快激光脉冲作用于 CMR 材料,发现所谓超快光致绝缘体-金属相变^[26]. 这些最新研究成果预示着光激发下的 CMR 材料将会有更丰富的物理内涵,特别是锰氧化物比以前高温超导的铜氧化物具有更丰富的相图,光与锰氧化物的相互作用将会有更诱人的新现象和新机理等待我们作进一步的深入研究.

4 光与铁电体材料

同光与高温超导材料以及光与 CMR 材料相互作用的研究相比,光与铁电体相互作用的研究要早而且对其机理认识要深入,“光铁电体”即是研究光

激发下铁电体的物理效应,是铁电材料研究的重要分支,目前已知的非线性光学效应、反常光伏效应和光折变效应都已在铁电体中显示出来.这些效应的发现和研究不但加深了人们对铁电中极化机构和电子过程的了解,而且使铁电体在非线性光学等领域得到重要的应用.若想详细了解,请参阅文献[27].

目前具有广泛应用价值的铁电材料 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) 如果采用普通金属 (Au, Pt) 作电极时,由于 PZT/金属界面形成空间电荷层的原因,容易引起疲劳而导致器件失效,近年来人们试图采用氧化物电极代替普通金属电极以解决上述问题,例如将高温超导 YBCO 薄膜与铁电 PZT 集成.如图 8 所示,采用 YBCO 作为底电极,将 Au 层淀积在 PZT 薄膜上,最后通过光刻、离子刻蚀技术形成电容结构^[28].

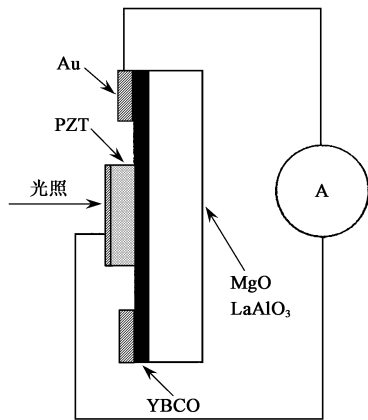


图 8 PZT/YBCO 电容示意图

在信息存贮等实际应用中,需要了解上述材料集成的光学读出信号性能.研究表明,这种铁电电容的光响应信号与 PZT 材料的极化方向相关,光响应信号的峰值在 350 nm 处,对应铁电 PZT 材料的禁带宽度 3.5 eV.进一步研究光响应与温度的关系发现,光信号读取时间取决于 YBCO 底电极的电阻值以及是否处于超导态,目前所报道的光响应信号下降沿时间为纳秒量级.如果采用微电子制造工艺,设计制备更小的微电容,或选用一些新氧化物材料,将会进一步提高光信号读取性能.

5 应用研究前景

对光与新型氧化物材料的相互作用,特别是光与氧化物超导材料及 CMR 材料的相互作用,目前众多研究者正在进行广泛的实验研究和深入的机理分

析.此研究领域所潜在的应用方向,作者认为大致有以下 3 个:

5.1 材料性质分析和改性

采用光激发手段可以了解高温超导、CMR 和铁电等钙钛矿氧化物的晶体结构、载流子的输运特性、磁学性质和极化特征.如果要更进一步进行定量分析材料性质,需要在光掺杂剂量、光谱分布与对应材料性质方面作更广泛深入的实验研究.

利用光致相变、光致超导性等机理,可以用来改进超导体的超导电性,并可用来检测和调节晶界 Josephson 结的晶界性质^[16],这种方法有可能应用于制造超导光致可调弱连接器件.

5.2 光电器件

利用光与铁电体相互作用产生的各种效应已在光电子学中得到广泛应用,如热释电红外探测器、空间光调制器、光学倍频器和铁电可擦重写光盘等,某些器件已商品化,这里就不一一赘述.

值得注意的是,CMR 薄膜由于具有较高的光吸收系数和前面谈到的可调工作温区等优点,使其成为今后具有重要应用前景的非致冷型红外探测器的有力竞争材料.另外,根据前文中光与高温超导、CMR 材料和铁电体快速光响应、快速光相变等性质,有可能应用于高速光器件,但由于目前多数报道的快速光响应性质是在温度很低条件下得到的,这为今后的应用带来困难,需作进一步探讨.

5.3 集成多功能化应用

上述介绍的三种体系的材料同属钙钛矿结构的氧化物,晶体结构上相容,薄膜制备工艺极为相似,容易设计、集成制造相关器件.由于这三种材料各自有其独特性质,完全可以利用不同效应的交叉耦合制造集成多功能器件.前文中图 8 实际上就是应用

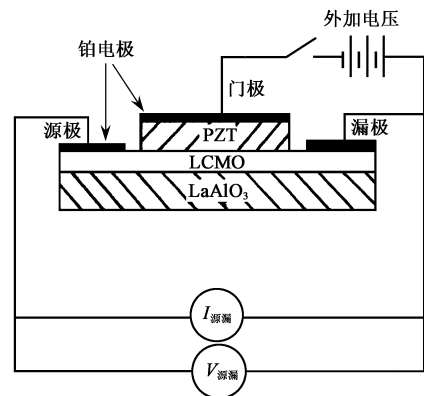


图 9 全钙钛矿结构的铁电场效应管及测量电路示意图

铁电/超导集成光学器件的一例.根据这种集成多功能思想,Mathews 等人在《Science》上报道了铁电 PZT 与 CMR 材料 LCMO 集成制作的全钙钛矿结构的铁电场效应管^[29].图 9 为全钙钛矿结构的铁电场效应管及测量电路示意图^[30].

利用本文所涉及的光与高温超导材料、CMR 材料和铁电材料相互作用以及这些材料的其他特性,并结合目前已知的一些“先兆性铁电体”(incipient ferroelectric)如 SrTiO₃,CaTiO₃ 的介电可调谐、低损耗等特性^[31],有望集成设计并制备出光学读取信息存储器、微波/光学可调谐器件等多功能新器件,作者相信这将在未来的光电子学和微电子学中起重要作用.

参 考 文 献

[1] Bednortz J G, Müller K A. Z. Phys., 1986, B64:189
 [2] 赵忠贤等.科学通报,1987,32(6):412[Zhao Z X *et al.* Chin. Sci. Bull., 1987,32(6):412(in Chinese)]
 [3] Helmlot R V *et al.* Phys. Rev. Lett., 1993, 71:2331
 [4] Jin S *et al.* Science, 1994, 264:413
 [5] Xiong G C *et al.* Appl. Phys. Lett., 1995, 66:1427
 [6] Wang H S *et al.* Appl. Phys. Lett., 1999, 74:2212
 [7] 戴道生.物理,2000,29(5):262[Dai D S. Wuli(Physics), 2000, 29(5):262(in Chinese)]
 [8] 钟维烈.物理,1996,25(4):193[Zhong W L. Wuli(Physics), 1996, 25(4):193(in Chinese)]

[9] Kudinov V I *et al.* Phys. Rev. B, 1993, 47:9017
 [10] Osquiguil E *et al.* Phys. Rev. B, 1994, 49:3675
 [11] Yu G *et al.* Solid State Commun., 1989, 72:345
 [12] Yu G *et al.* Phys. Rev. Lett., 1991, 67:2581
 [13] Lederman D *et al.* Appl. Phys. Lett., 1994, 64:652
 [14] Stockinger C *et al.* Phys. Rev. B, 1999, 69(10):7640
 [15] Stockinger C *et al.* J. Low Temp. Phys., 1999, 117(5-6):1123
 [16] Gilabert A *et al.* J. of Superconductivity, 2000, 13(1):1
 [17] Endo T *et al.* Phys. Rev. B, 1996, 54:R3750
 [18] 戴道生等.物理学进展,1997,17:201[Dai D S *et al.* Progress in Physics, 1997, 17:201(in Chinese)]
 [19] Neumeier J J *et al.* Phys. Rev. B, 1995, 52:R7006
 [20] Hao J H *et al.* J. Appl. Phys., 1996, 79(3):1810
 [21] Rajeswari M *et al.* Appl. Phys. Lett., 1996, 68(25):3555
 [22] Goyal A *et al.* Appl. Phys. Lett., 1997, 71(17):2535
 [23] Bathe R *et al.* Appl. Phys. Lett., 2000, 76(15):2104
 [24] Gilabert A *et al.* J. of Superconductivity, 2000, 13(2):285
 [25] Gilabert A *et al.* Inter. J. of Mod. Phys. B, 1999, 13(29-31):3786
 [26] Fiebig M *et al.* J. of Mod. Luminescence, 2000, 87-89:82
 [27] 钟维烈.铁电物理学.北京:科学出版社,1998.547[Zhong W L. Ferroelectric Physics. Beijing:Science Press, 1998.547(in Chinese)]
 [28] Liu H *et al.* Appl. Phys. Lett., 1995, 66(10):1172
 [29] Mathews S *et al.* Science, 1997, 276:238
 [30] 朱信华等.物理,1999,28(2):68[Zhu X H *et al.* Wuli(Physics), 1999, 28(2):68(in Chinese)]
 [31] Hao J H *et al.* Appl. Phys. Lett., 2000, 76(21):3100

信息服务

中国作者可免费在《新物理学报》投稿

经英国物理学会与国内有关部门协商,自 2001 年 4 月 4 日起,凡是中国作者在《New Journal of Physics》(《新物理学报》)上发表文章,国内有关单位将给予有条件的资助.欲知详情,请与英国物理学会北京代表处联系.

《新物理学报》是由英国物理学会和德国物理学会在 1998 年共同创办的全面评审,全方面收集物理学各个领域杰出研究论文的网刊,可称之为物理学界的《NATURE》,愈来愈受全球物理学界的关注,网址在 njp.org.此刊只有网络版,没有印刷版,对读者免费,对作者收费.自《新物理学报》创刊 2 年多来,发表了近 60 篇论文,拒稿率为 50%,访问次数达 450,000,全文下载总数达 150,000.每篇在《新物理学报》刊登的论文,全文平均下载量(来自不同的访问者)几乎都达到了 1,000 次,其中“Relaxation Dynamics of Partially Extended Single DNA Molecules”单篇下载量达到了 18,000 次.《新物理学报》已被 INSPEC 收录,ISI 在 2000 年也开始了对此刊的引文统计.此刊以互联网为媒介,凭借逆向的收费方式最大限度地把自己的研究成果展示给读者.国内有关部门资助中国作者在此刊发表文章也源于此初衷,意在把中国优秀的物理研究成果充分地展现给全世界.