

钙钛矿氧化物异质结的光电特性研究进展^{*}郭海中 陆珩 金奎娟[†] 吕惠宾 何萌 王灿 杨国桢

(中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室 北京 100190)

摘要 光与物质相互作用可以产生各种光学现象,其中光电效应是非常重要的现象之一.文中集中回顾了文章作者在钙钛矿氧化物异质结的光电效应研究中的进展.在钙钛矿氧化物异质结中,分别观测到了传统的纵向光电效应和反常的横向光电效应,并通过含时的漂移-扩散方程的自洽求解,从理论上分别揭示了钙钛矿氧化物异质结纵向和横向光电效应的动态过程.文章首先介绍了钙钛矿氧化物异质结纵向光电效应的研究进展,接着概述了钙钛矿氧化物异质结横向光电效应研究的进展.最后对氧化物异质结的纵向和横向光电效应的潜在应用前景进行展望.

关键词 光与物质相互作用,光电效应,钙钛矿氧化物异质结

Photovoltage in perovskite oxide heterostructures

GUO Hai-Zhong LU Heng JIN Kui-Juan[†] LU Hui-Bin HE Meng
WANG Can YANG Guo-Zhen

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract The interaction of light with matter can induce a variety of optical phenomena, amongst which photovoltage is one of the most important. In this paper we report our experimental and theoretical studies on perovskite oxide heterojunctions which exhibit traditional vertical photovoltage as well as unusual lateral photovoltage. The dynamic process of the photovoltaic effect in perovskite oxide heterojunctions is analyzed and explained by means of a self-consistent calculation based on the drift-diffusion mode. We first describe our experimental and theoretical results for the vertical photovoltage effect, followed by those for the lateral photovoltage. Finally, their potential applications are discussed.

Keywords interaction of light with matter, photovoltage, perovskite oxide heterojunction

1 引言

光与物质相互作用可以产生各种光学现象,如光的折射、反射、散射、透射、吸收、旋光以及物质受激辐射等.光与物质相互作用还可以产生一种能量转移的现象,即光照射到某些物质上,引起物质的电性质发生变化,也就是光能量转换成电能.这类光致电变的现象被人们统称为光电效应(photoelectric effect).这一现象是1887年赫兹在实验研究麦克斯韦电磁理论时偶然发现的.光电效应分为外光电效应和内光电效应:外光电效应是被光激发产生的电

子逸出物质表面,形成真空中的电子的现象;内光电效应是被光激发所产生的载流子(自由电子或空穴)仍在物质内部运动,使物质的电导率发生变化(光电导效应)或产生光生伏特(photovoltaic effect)^[1]的现象.

半个世纪以来,硅基半导体材料的光电特性研究取得了巨大的成功,半导体太阳能电池和硅光电

^{*} 国家自然科学基金委员会国家杰出青年科学基金(批准号:10825418)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB307005)资助项目

2010-07-15 收到

[†] 通讯联系人. Email: kjjin@aphy. iphy. ac. cn

探测器在生产和生活中正变得越来越重要. 但由于单晶硅成本价格居高不下以及工艺复杂, 要想大幅度降低相应光电器件的成本非常困难. 而钙钛矿氧化物材料价格便宜、原料丰富、性能稳定, 且可通过化学掺杂等手段来适当调节其性能, 已经成为光电特性研究中所看好的材料.

光辐照是一种外界激励. 利用光辐照不需要改变钙钛矿氧化物的化学组分和晶体结构就可以方便地改变钙钛矿氧化物的载流子浓度, 影响钙钛矿氧化物的物理性质, 这就使得通过光诱导的方式操控钙钛矿氧化物的物理特性成为一种可能. 近年来, 国内外学者已经对光对钙钛矿氧化物材料特性的影响开展了一系列研究. 日本的研究小组发现, X 射线和激光都可以在 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 单晶中诱导材料的绝缘体—金属相变现象^[2,3]. 在 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 单晶^[2] 和 $(\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.7})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 薄膜^[4] 中, 还存在光诱导的光电导效应在光照结束后仍保持一段时间的持续光电导效应. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结的输运性质和磁性可以通过光场调制载流子浓度的方法来调制^[5]. 另外, 在钙钛矿异质结的光电特性研究方面, 国内外许多研究小组也开展了大量的研究工作^[6-14].

根据产生电势差时载流子分离机理的不同, 光生伏特效应又可分为纵向光电效应(势垒效应, $p-n$ 结光生伏特效应)和横向光电效应等.

纵向光电效应指的是在光照射到 $p-n$ 结时, 将在 $p-n$ 结两端产生电动势的现象. 在传统半导体 $p-n$ 结中, 当光子能量大于或等于半导体材料带隙的光辐照到 $p-n$ 结上时, 价带中的电子跃迁到导带, 而产生电子—空穴对, 在内建电场的作用下, 电子向 n 区漂移, 空穴向 p 区漂移, 使 p 区费米能级降低, n 区费米能级提高, 在垂直结平面的方向上形成光生电动势, 这种效应被称为纵向光电效应.

横向光电效应(lateral photovoltage, LPV) 在传统半导体理论中是指 $p-n$ 结受不均匀光照时, 光照部分产生电子—空穴对, 电子—空穴对在光照区被内建电场分离. 由于载流子浓度在光照区比未受光照区的浓度大, 在横向上出现了载流子浓度梯度, 引起载流子扩散, 于是在 p 区和 n 区表面分别形成了横向电势分布. 由于在 $p-n$ 结中, 在内建电场的漂移作用下, p 区集聚了空穴, 而 n 区集聚了电子, 因此在 p 区两任意位置所测量的光生电压应该与 n 区中两个对应位置处的光生电压具有相反的符号. 这样的现象事实上是体系中多数载流子在起作用

用的过程. 引起我们思考的问题是, 在激光强度可以达到非常强的今天, 如果光生载流子的数目和氧化物半导体的掺杂浓度可以相比拟, 那么, 另外一种机制, 即丹倍效应(Dember effect) 会不会起主导作用呢? 丹倍效应是指当光照射到物体表面时, 产生的电子—空穴对同时向外扩散, 由于电子比空穴扩散得快, 导致光照部分电势高, 未照部分电势低, 这样也可在物体表面形成瞬态电势分布, 即为横向丹倍光电效应^[15]. 丹倍光电效应在半导体表面的发现和提出距今已有 60 年的历史^[15], 但在半导体 $p-n$ 结的研究中未见报道. 如果在氧化物异质结中真的会出现这种丹倍效应为主导的机制, 那么在实验上最有力的佐证就是在 p 区和 n 区测得的横向光生电压具有相同的符号(正或负). 我们接下来的实验研究^[16] 完全证实了这种猜测, 后续的理论研究^[17] 又揭示了这种由传统半导体 $p-n$ 结横向光电理论为主导到由丹倍效应为主导的机制转变是由光生载流子的数目来调制的, 即可由激光能量来操控. 在实验中最为有趣的发现是, 在氧化物和半导体衬底上生长了氧化物薄膜后, 其丹倍光电效应分别比原来的衬底提高了一个数量级. 目前, 半导体块材中的横向丹倍效应由于可以成为太赫兹辐射源而引起科学家广泛的关注^[18-20], 我们期待这种氧化物异质结由于其大大增强的瞬态丹倍光电效应, 可以成为一种新型的太赫兹辐射源.

这篇综述文章主要介绍我们在钙钛矿氧化物异质结纵向和横向光电效应的实验和理论计算研究方面的最新研究进展^[16,17,21-23]. 我们在钙钛矿氧化物异质结中分别观测到了传统的纵向光电效应和反常的横向光电效应; 在理论上, 我们通过对含时的漂移—扩散方程的自洽求解, 分别揭示了氧化物异质结纵向和横向光电效应的动态过程. 文章分别介绍了我们最新的钙钛矿氧化物异质结的纵向光电效应实验和理论研究结果, 和其横向光电效应实验和理论研究结果, 并做了讨论和小结. 开展钙钛矿氧化物光电特性的研究不仅对理解电子强关联体系中的凝聚态物理基本问题具有重要意义, 而且也是探索和研究新型光电器件的重要手段, 探索解决能源危机的新途径.

2 实验结果和理论分析

我们用激光分子束外延技术制备了一系列不同厚度的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{SrNb}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$ (LSMO/

SNTO)钙钛矿氧化物 p-n 异质结. 样品的制备工艺在文献[16, 17, 21—23]中有详细报道. X 射线衍射(XRD) $\theta-2\theta$ 扫描结果表明, 我们所制备的氧化物异质结具有很好的结晶性, 并且表面非常平整. 截面高分辨透射电子显微成像(HRTEM)说明, 钙钛矿氧化物异质结的界面具有完美的排列取向. 另外, 我们在室温下通过脉冲调制的电流源测试了钙钛矿氧化物异质结的电流-电压(I-V)特性, 结果表明, 异质结具有典型 p-n 结的整流特性, 通过测量薄膜或衬底电极之间的电压-电流特性, 证实了整流特性来源于异质结的特性.

2.1 钙钛矿氧化物异质结的纵向光电效应研究

我们测量了 LSMO 层厚度不同的 LSMO/SNTO 异质结的纵向光电效应, 测量的示意图如图 1 中的插图所示^[21]. 我们用 XeCl 准分子激光束(波长为 308nm, 脉宽为 20ns, 辐射能量为 0.15mJ, 单脉冲的重复周期为 5 分钟, 以避免热效应)辐照 p-LSMO 的表面上直径为 0.5mm 的圆形小区域. 在室温下, 用 500MHz 的取样示波器(输入阻抗为 1M Ω)测量并记录下 p-LSMO 表面和 SNTO 衬底钢电极之间的纵向光生电压. 图 1 给出了 LSMO 层厚度不同的 LSMO/SNTO 异质结的纵向开路光生电压随时间的变化关系曲线. LSMO 层厚度为 5 个原胞层($\sim 2\text{nm}$)、10 个原胞层($\sim 4\text{nm}$)、50 个原胞层($\sim 20\text{nm}$)和 100 个原胞层($\sim 39\text{nm}$)厚的 LSMO/SNTO 异质结的开路电压的最大值分别为 2, 13, 17 和 21mV. 开路电压的最大值随着异质结的 LSMO 层的厚度增加而增大, 其原因可以解释如下: 当用波长为 308nm 的激光($\sim 4.0\text{eV}$)照射 LSMO/SNTO 异质结时, 光子能量大于异质结材料的带隙, 光子被异质结吸收. 根据计算出的 LSMO 和 SNTO 的吸收系数可以看出^[21], 一部分光子可以透射过 LSMO 层被 SNTO 衬底吸收.

经上述分析, 类似我们以前报道过的^[24]处理方法, 我们计算出了 LSMO/SNTO 异质结的能带结构图(见图 2(b)^[21]), 并在图中标出了载流子运动的示意图. 图 2(a)是我们依据计算所得的能带图(图 2(b))示意画出的超薄膜的能带图(当薄膜厚度小于耗尽区厚度时不能简单应用自洽计算方法). 当能量大于带隙 E_g 的光子照射异质结时, 价带中的电子吸收光子后跃迁到导带, 其过程如图 2 中过程 1 所示. 这样, 在异质结的空间电荷区产生了空穴-电子对. 在异质结内建电场的的作用下, 在 p 区(LSMO)导带中的光生电子就会漂移到 n 区(SNTO), 而在

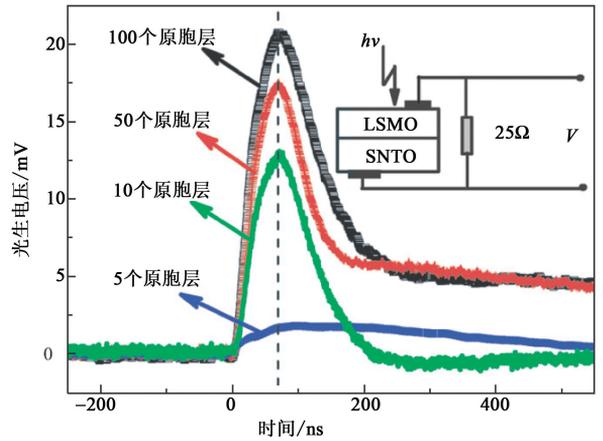


图 1 LSMO 层厚度不同的 LSMO/SNTO 异质结的纵向开路光生电压随时间的变化关系. 插图为纵向光电效应的测量示意. 图引自文献^[21]

n 区(SNTO)价带中的光生空穴就会漂移到 p 区(LSMO), 其过程如图 2 中过程 2 所示. 这样, 光生电流就在相反的方向产生了, 光生电压在钙钛矿氧化物 p-n 异质结的正向方向上产生了.

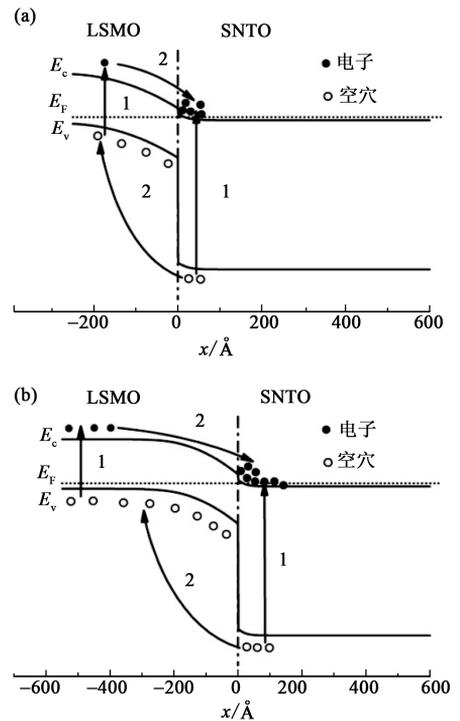


图 2 超薄 LSMO 层(a)和一般薄 LSMO 层(b)的 LSMO/SNTO 异质结的能带结构图和载流子运动示意图. 水平轴对应于空间电荷区的生长方向. 图引自文献^[21]

通过计算, 得出了 LSMO/SNTO 异质结在空间电荷区的内建电场分布, 如图 3^[21]中的实线所示. 在异质结界面处的内建电场的绝对值为 47.1kV/mm. 从图 3 中我们不难看出, 在该异质结中, LSMO 层的空间电荷区, 即耗尽区厚度约为 30nm. 薄的 LSMO/SNTO 异质结的内建电场分布也在图 3 中用点线示

意表示出来. 对于薄膜厚度小于耗尽层厚度的体系, 内建电场会随着 LSMO 层厚度减小而减小, 而漂移电子的总量也随着 LSMO 层厚度减小而减小. 这样就导致了薄膜厚度在小于耗尽区厚度时, 光生电压随着 LSMO 层厚度增大而增大.

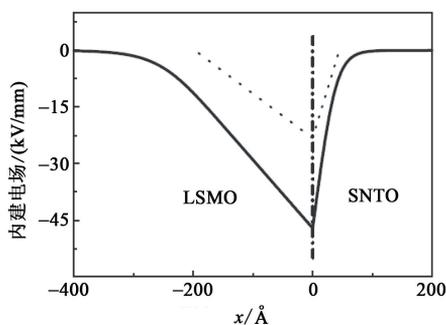


图3 计算得出的 LSMO/SNTO 异质结在空间电荷区的电场分布图. 图中实线是 40nm 厚 LSMO 层 LSMO/SNTO 的电场分布图, 虚线是 20nm 厚 LSMO 层 LSMO/SNTO 的电场分布图. 竖直虚线表示 LSMO/SNTO 异质结界面的位置. 图引自文献[21]

我们也研究了 LSMO/SNTO 异质结的纵向光电效应的动态过程. 纵向光电效应的测量示意图如图 4(a)中插图所示^[22]. 假设载流子只沿着垂直于异质结界面的方向运动, 这样, 就可以用一维过程处理异质结的纵向光电效应的动态过程.

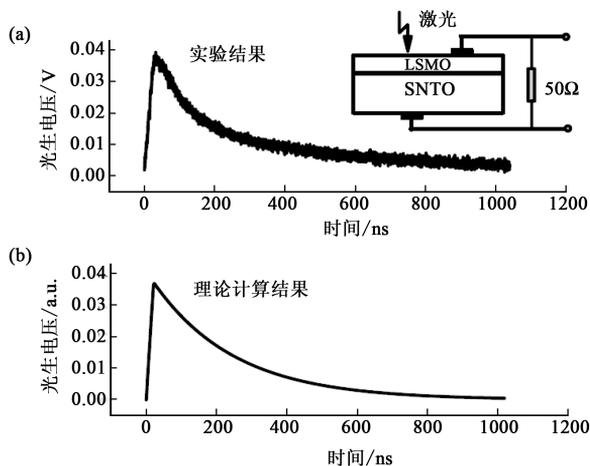


图4 (a)实验和(b)理论计算得到的 LSMO/SNTO 光电效应随时间的演化过程. 激光在 0ns 开始照射, 在 20ns 停止. 图中曲线的峰值在 40ns 的位置. 图引自文献[22]

我们用含时的一维扩散-漂移模型处理异质结纵向光电效应的动态过程. 在这个模型中, 需要求解泊松方程和含时电流连续方程^[22]. 另外, 由于扩散-漂移模型不能被用来描述载流子穿过异质结界面的过程, 理查德森热发射电流^[25]被用来处理在异质结界面处的输运过程. 理查德森热发射电流被用来作为求解电流连续方程的边界条件. 在计算中, 求解泊松方程和含时电流连续方程的初始值可以从解耦合玻

尔兹曼近似的泊松方程^[26]得到. 在求解过程中, 还需要考虑到非平衡载流子的复合情况, 在这里, 我们用 Shockley-Read-Hall 复合^[27]来近似非平衡载流子的复合. 详细的对钙钛矿氧化物异质结的横向光电效应的动态过程求解过程请参阅文献[22].

在这里我们取 LSMO 层的厚度为 40nm. 电路中并联一个 50Ω 的外接电阻, 如图 4 插图所示. 用 XeCl 准分子激光束(308nm, 20ns)辐照 p-LSMO 的表面. 在室温下, 利用 500MHz 的取样示波器(输入阻抗为 1MΩ)测量并记录下 p-LSMO 表面和 SNTO 衬底铜电极之间的纵向光生电压.

实验和理论计算得到的结果分别如图 4(a)和(b)所示. 由于在钙钛矿氧化物异质结中光子的吸收和载流子复合非常复杂, 确切的相关参数很难得到, 特别是量子效率 β . 根据我们的计算, 这些参数仅仅影响光生电压的强度. 而我们仅仅关心光生电压的动态过程, 我们给出了理论计算结果和实验结果任意值的比较. 从图 4 中可以看出, 理论计算和实验得到的光生电压都在光照后 40ns 左右升高到最大值, 然后衰减. 大约 1000ns 后, 它们都衰减到 0. 理论计算得到的光生电压的动态过程和实验结果符合得非常好.

LSMO/SNTO 异质结光电效应的过程可以看作作为电容-电阻(RC)电路的充放电过程. 如图 5^[22]所示, 在 LSMO/SNTO 异质结中, 理论计算得到的载流子浓度分布相对于初始状态的变化过程类似于一个 RC 电路的充电-放电过程. 图 5(a)和(b)分别给出了电子和空穴浓度在 5—20 ns 时间内(激光照射)的变化演化过程. 由于钙钛矿氧化物异质结空间电荷区中内建电场的作用, 光生电子和空穴分别在 $n(x > 40\text{nm})$ 和 $p(x < 40\text{nm})$ 区聚集. 这个过程可以近似地被看作是一个电容的充电过程. 图 5(c)和(d)分别给出了电子和空穴浓度在 100—700 ns 时间内(激光停止照射)的变化过程. 由于光生载流子通过并联电阻流出, 电子和空穴的聚集量分别在 n 区和 p 区减少, 这个过程可以近似为电容的放电过程.

在一个 RC 电路中, 电压呈指数关系衰减:

$$V(t) = V_0 \exp(-t/RC) \quad (1)$$

在这里 t, R, C 分别是时间、电阻和电容; V 和 V_0 分别是电容器两端的电势差和初始电势差. 根据(1)式, 电容器两端电势差的衰减速度随 R 减小而增大; 相应地, 对于 LSMO/SNTO 异质结的光电效应, 并联电阻的减小会使异质结光电效应的响应速度增加. 图 6^[22]给出

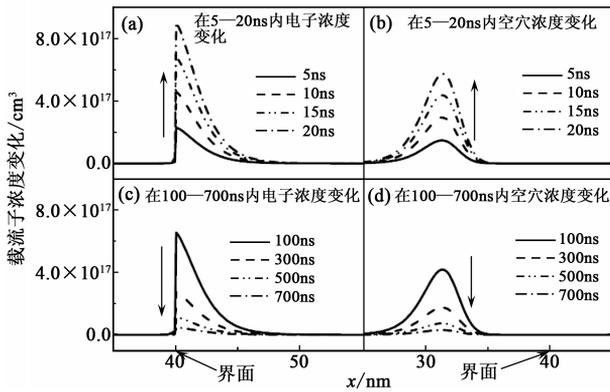


图 5 在光电效应中载流子浓度变化的演化过程。(a)和(b)分别显示了在激光照射的 5—20ns 时间内电子和空穴浓度变化的演化过程。(c)和(d)分别显示了在激光停止照射的 100—700ns 时间内和光生电压衰减过程中电子和空穴浓度变化的演化过程。图引自文献[22]

为了计算得出的在并联电阻大小不同的情况下,LSMO/SNT0 异质结的光生电压和时间的依赖关系.光生电压的峰值随并联电阻减小而减小,这是因为在光照过程中,更多的光生载流子通过更小的并联电阻流走.并且,随着并联电阻减小,光生电压的上升时间变小,如图 6 所示.这是因为 LSMO/SNT0 异质结在并联电阻小时更快地达到光电饱和状态,这种光电饱和状态发生在流出电路的载流子和产生的光生载流子平衡的时候.因此,并联电阻减小导致了光电效应速度增大和光电灵敏度减小.

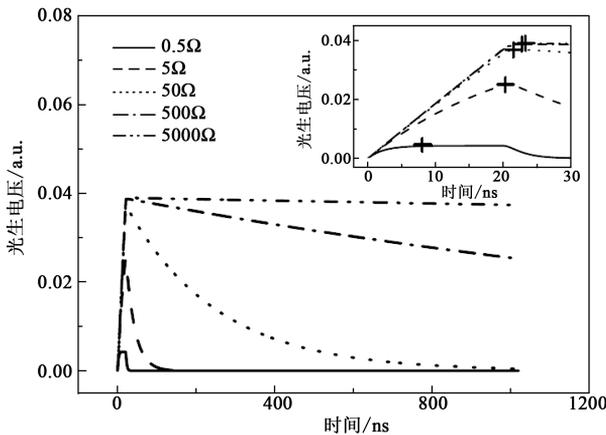


图 6 计算得出的在并联电阻大小不同情况下,LSMO/SNT0 异质结的光生电压和时间的依赖关系.插图显示了在 0—30ns 时间内光电压上升和时间的依赖关系,光电压的峰值用十字符号表示.图引自文献[22]

如果照射到异质结上的光子能量足够高,除去产生激发电子—空穴对的能量,过剩的能量会成为动能转移给载流子,那么电子和空穴的迁移率都会增加.为了研究光子能量对 LSMO/SNT0 异质结光电效应的影响,我们也计算了光子能量的提高对

LSMO 层为 500nm 的 LSMO/SNT0 异质结光电效应的影响(激光脉冲宽度为 0.02ns,并联电阻为 0.2Ω).图 7^[22]是我们计算得出的不同载流子迁移率(即光子能量不同)对 LSMO/SNT0 异质结光电效应的影响.由于更高的光子能量对应于更高的载流子迁移率,光子能量的增大间接地表示了载流子迁移率的增大.载流子迁移率增大就会导致光生载流子从表面到空间电荷区扩散时间的减小.对于一个 RC 电路来说,这就意味着电容器充电时间减小.因此,在图 7 中,当载流子迁移率增大 10 倍和 100 倍时,光生电压上升时间分别从 0.9ns 减小到 0.49ns 和 0.23ns.也就是说,光子能量越高,光生电压上升时间越小.同时,载流子迁移率的增大使异质结充电时间减小,在充电时间内,流出电路的载流子减小;相对应,光生电压峰值越高,如图 7 所示.这就意味着增大光子能量会增加 LSMO/SNT0 异质结的灵敏度.并且,我们发现,光电效应的衰减和载流子迁移率之间没有很强的关系,因为载流子迁移率的增大并没有改变异质结的电容.因此我们预测,当用高能量的光子来照射异质结激发光生载流子时,可以提高 LSMO/SNT0 异质结的光电效应速度,同时也可以提高光电效应的灵敏度.我们也可以从另一方面考虑,用高载流子迁移率的材料构成的异质结也可以提高光电效应速度和灵敏度.

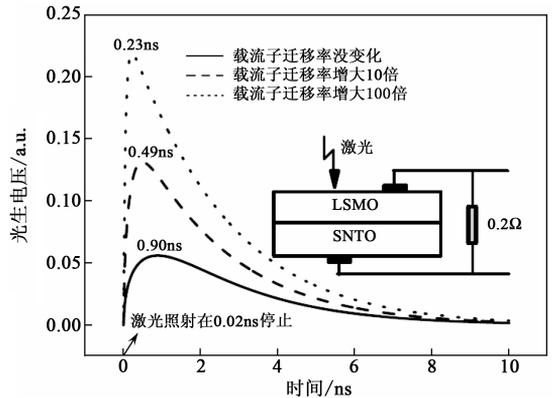


图 7 计算得到的不同载流子浓度的 LSMO/SNT0 异质结的光电效应和时间的依赖关系.激光在 0ns 开始照射,在 0.02ns 停止.图引自文献[22]

2.2 钙钛矿氧化物异质结的横向光电效应研究

测量 LSMO/SNT0 异质结横向光电效应的示意图如图 8^[16]中的插图所示.用 XeCl 准分子激光束(波长为 308nm,脉宽为 20ns,辐射能量为 0.15mJ,单脉冲的重复周期为 5 分钟以避免热效应)辐照 p-LSMO 的表面上直径为 0.5mm 的圆形小区域.在室温下,利用 500MHz 的取样示波器(输入阻抗为

1M Ω) 测量并记录下 p-LSMO 表面的 A($x = -3\text{mm}$)、B($x = 3\text{mm}$) 钢电极之间的横向光生电压 V_{BA} , n-SNTO 表面的 D($x = -3\text{mm}$)、E($x = 3\text{mm}$) 钢电极之间的横向光生电压 V_{ED} . 我们特别注意始终保持电极不被激光照射, 以防任何有关电接触效应的产生. 图 8(a) 给出了 LSMO 表面瞬态信号 LPV 最大值 V_{BA}^m 、 V_{ED}^m 相对于激光入射位置(x)的图像. 我们可以清楚地发现, 由激光脉冲诱导的瞬态 LPV 依赖于 x 方向激光入射点的位置, 在随着激光入射位置由一个电极向另一个电极移动过程中, 瞬态 LPV 的符号会发生反转, 并且符号反转的位置出现在两电极的中心($x = 0$)处.

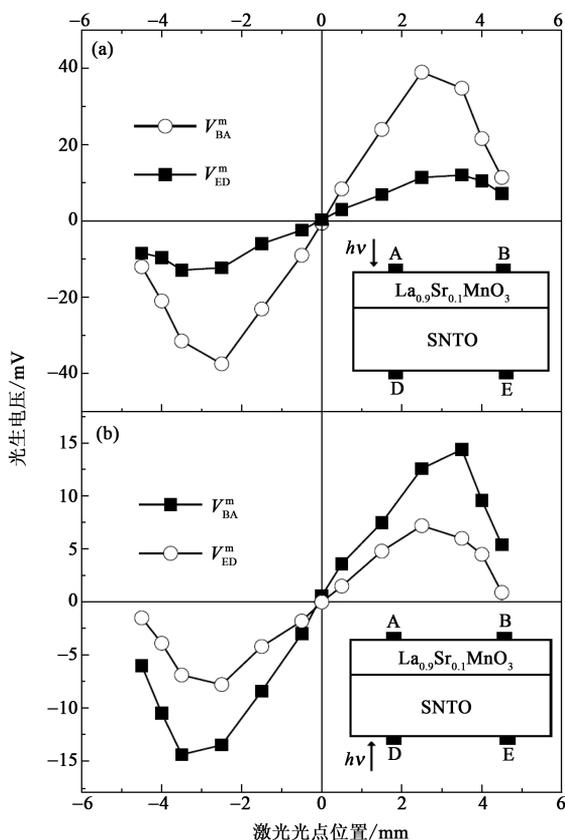


图 8 激光由 LSMO(a)、SNTO(b)照射 LSMO/SNTO 异质结, 峰值横向光电压 V_{BA}^m 和 V_{ED}^m 随着 x 方向激光入射位置的变化关系图. 插图为 LPV 的测量示意. A (-3mm), B (3mm), D (-3mm) 和 E (3mm) 表示电极. 图引自文献[16]

如图 8(a) 所示, 为了更细致地研究 LPV 同激光入射位置的关系, 我们使激光的光斑在 p-LSMO 一侧沿着一对接触电极 A (-3mm) 和 B (3mm) 进行扫描; 相应地, 在 n-SNTO 一侧沿着另一对接触电极 D (-3mm) 和 E (3mm) 进行扫描. 当激光光斑位于 p-LSMO 一侧 A 和 B 中间时, 由于扩散效应的对称性, 致使横向光生电压 V_{BA} 、 V_{ED} 等于零. 如果光斑位置 x 为正值(负值)时, 对应的 V_{BA} (或者 V_{ED})

亦大于零(小于零). 并且当光斑靠近 B 或 A 时, 信号将会变得更强. 根据图 8(a), 我们可以看出 LPV 的一些重要特征: (1) 经过中点($x = 0$)时, LPV 的极性发生反转; (2) 当激光光斑位于两接触电极之间时, 随着激光光斑同两电极连线中点距离的增加, LPV 的绝对值呈现单调递增的趋势; (3) 当激光光斑靠近两电极其中之一时, LPV 的绝对值达到最大值; (4) 当激光光斑的位置越过电极时, LPV 的振幅将单调递减.

根据传统半导体 p-n 结的经典 LPV 理论^[28]: 由于受到 p-n 结界面附近空间电荷区内建电场的作用, 导致激光诱导产生的多数载流子分别被隔离到 p 区和 n 区, 从而使得 p 区、n 区中靠近激光入射位置处的区域分别呈现出高电势、低电势. 基于以上考虑, p 区测量的 LPV- V_{BA}^m 应该与 n 区中相应的 LPV- V_{ED}^m 的符号相反. 但是图 8(a) 所反映的情况恰恰相反: 对于 LSMO/SNTO p-n 异质结, p 区测量的 LPV- V_{BA}^m 的符号同 n 区中相应的 LPV- V_{ED}^m 的符号相同.

我们应该考虑传统半导体中关于 LPV 经典模型的适用条件, 也就是说, 只有在激光诱导产生的非平衡载流子数量很小的情况下, 才能考虑由激光诱导多数载流子所导致的 LPV 效应. 然而在我们的实验中所使用的激光源是能量密度为 0.76 mJ/mm^2 , 持续时间为 20ns 的 XeCl 准分子激光. 因此, 由激光诱导所产生的非平衡载流子的数量可以同氧化物半导体中本征载流子数量相比, 甚至还大于本征载流子数量, 从而由激光诱导产生的电子、空穴均会影响 LPV. 电子、空穴迁移率的差异无疑是 LSMO/SNTO 异质结产生 LPV 的主导因素. 电子和空穴迁移率的差异使得电子空穴对发生分离, 从而导致电子在远离激光入射区域以及空穴在靠近激光入射区域的瞬态分布, 即丹倍效应起主导作用. 换言之, 靠近激光入射的区域具有更高的电势. 这也是 p-n 异质结两侧产生瞬态电压的本质原因. 通过以上的分析, 我们就能比较清楚地理解, 当激光入射到两电极之间, 并且随着激光入射点同两电极连线中点的距离(x)的增加, LPV 的绝对值单调递增的原因了. x 越大, 越多电子超前于空穴, LPV 的绝对值越大. 这也就是当入射激光靠近 B (或 E) 时, V_{BA} (或 V_{ED}) 大于零, 靠近 A (或 D) 时, V_{BA} (或 V_{ED}) 小于零的原因. 基于扩散效应, 可以很好地解释我们所观测到的 LPV 具有相同符号现象(同正或者同负). 由于光生电子、空穴分布于氧化物 p-n 结两侧, 所以从激光

入射处扩散的电子、空穴迁移率的差异导致 p-n 结两侧的 LPV 具有相同的符号(同正或者同负). 需要特别强调的一点是, 只有在强激光的条件下才能观测到由丹倍效应所引起的 LPV 现象. 308nm 激光的光子能量($\approx 4.03\text{eV}$)要高于 LSMO ($\approx 1.0\text{eV}$) 和 SNT0 ($\approx 3.2\text{eV}$) 的带隙宽度, 从而在 p-LSMO 和 n-SNT0 两端均能产生电子-空穴对(我们所进行的吸收测量验证了激光强度同 p-LSMO 穿透深度之间呈现衰减的关系). 同时, 我们的测量结果也表明, 在掺杂钙钛矿材料所构成的异质结中, 电子、空穴迁移率的差别很大.

为了验证以上所阐述的 LPV 效应的成因, 我们作了进一步的测量: 让激光从另一端——n-SNT0 入射, 测量结果亦可以通过以上的理论加以分析, 如图 8(b) 所示. 从图 8(a), (b) 中可以看出, 除了丹倍效应以外, 我们还可以发现其他一些现象: V_{ED} 都小于 V_{BA}^{m} , 也就是说, 在异质结中, p 型材料比 n 型材料具有更大的横向光生电压, 这说明传统半导体理论中的经典 LPV 模型(多数载流子诱导 LPV) 在氧化物 p-n 异质结中仍然有所体现. 通过激光辐照异质结两侧所产生的相同符号的 LPV (V_{ED} 或者 V_{BA}^{m}), 说明热效应对横向光生电压的影响不显著, 因为当激光照射异质结两侧时, 由于热效应所导致的温度梯度相反且垂直于 p-n 界面, 所以由热效应所引起的 LPV 应该是相反的^[29].

为了进一步证实氧化物异质结 LPV 效应的成因, 我们也对 SNT0 衬底的 LPV 效应进行了测量^[16, 23]. 通过比较氧化物异质结 LSMO/SNT0 的 LPV 效应和 SNT0 衬底的 LPV 效应, 我们发现在衬底上生长了氧化物薄膜后, 其丹倍光电效应分别比原来的衬底提高了一个数量级. 导致异质结中具有更大的 LPV 效应的一个可能主要的原因是, 由于电子从 p 区向 n 区的转移, 在氧化物异质结的界面区域存在着更多的载流子^[30].

前面已经提到了丹倍效应在 LSMO/SNT0 异质结的横向光电效应中占主导地位, 然而, 系统中从传统的横向光电效应占主导地位到丹倍效应占主导地位是如何变化的呢? 我们通过解含时二维漂移-扩散方程, 来揭示当入射激光的强度从小到大变化时, 系统是如何从传统的横向光电效应占主导地位变化到丹倍效应占主导地位^[17]. 当入射激光的强度很小时, 大多数光生电子和空穴被内建电场分开, 从辐照区分别扩散到 n 区和 p 区, 和传统的横向光电效应过程一致. 随着入射激光强度的增大, 由于内建

电场大小的局限性, 未被电场分开的载流子直接沿横向方向扩散, 导致丹倍效应过程的出现. 由于丹倍效应和传统横向光电效应的竞争, 在异质结的 n 区, 一个横向调制光生电压可以从理论上得到.

我们用二维含时的漂移-扩散模型^[26] 来对异质结的横向光电效应的动态过程进行处理. 在这个模型中, 需要求解泊松方程和载流子连续方程^[22]. 实际上求解泊松方程和载流子连续方程非常困难. 异质结的宽度大约为 10^{-2}m , 而厚度只有 10^{-7}m , 差了 5 个数量级. 数量级上这么大的差别造成了在计算泊松方程时巨大的舍入误差. 为了解决这个问题, 我们把泊松方程分解为横轴和纵轴方向上两个独立的方程. 二维电流连续方程也可以分解为两组一维方程. 在求解过程中还需要考虑到非平衡载流子的复合情况, 用 Shockley-Read-Hall 复合^[27] 来近似非平衡载流子的复合. 基于计算横向光电效应的方法^[22, 31, 32], 二维含时的漂移-扩散方程可以解出. 详细的对钙钛矿氧化物异质结的横向光电效应的动态过程求解过程请参阅文献^[17].

图 9(a) 和 (b)^[17] 分别给出了实验和理论计算得出的 LSMO/SNT0 异质结中峰值横向光生电压 V_{BA}^{m} 和 V_{ED} 随着 x 方向激光入射位置的变化关系图. 从图中可以看出, 计算结果和实验结果非常一致. 电子、空穴的散射过程以及温度分布应该都是瞬时的且不相同的, 因此, 平衡态的参数和非平衡态的参数是不同的. 为了简化, 我们用平衡态的迁移率和扩散率来做近似. 从计算结果和实验结果的一致性可以看出, 我们这种近似在目前的激发时间尺度上是合理的.

在上述的计算中, 热效应被忽略了, 虽然它应该对测量有些影响. 基于我们的实验观测, 我们相信热效应和光电效应相比非常小. 如果热效应占主导地位, 由于热梯度, 在 LSMO 一侧的空穴和在 SNT0 一侧的电子都应该向远离激光光斑的地方移动, 这会导致 LSMO 一侧的横向光电压的符号和 SNT0 一侧的正好相反, 但是我们没有观测到这种现象. 并且, 当用 532nm 和 632.8nm 的激光辐照 SrTiO₃ 单晶时, 并没有看到光电信号(激光的能量小于晶体的带隙).

图 10^[17] 给出了计算出的在不同激光能量强度下 LSMO/SNT0 异质结的电势能分布图. 随着激光强度的增大, 在 LSMO 一侧的电势能变大. 当激光强度小于 0.015mJ 时, 两边的电子势能分布是相反的; 而当激光强度大于 0.015mJ 时, 两边的电子势能分布则变为相同了.

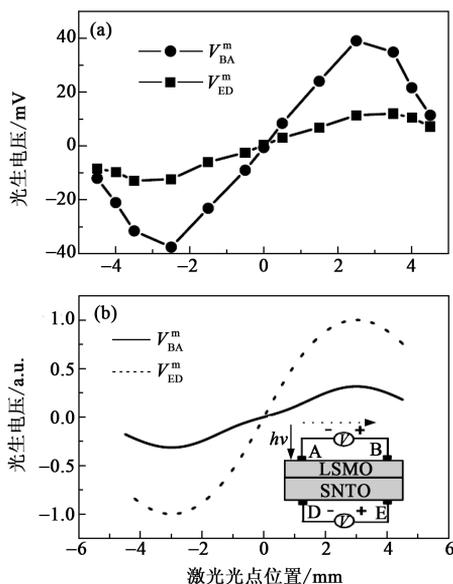


图 9 (a) 实验测得的和(b)理论计算的 LSMO/SNTO 异质结中峰值横向光电电压 V_{BA}^m 和 V_{ED}^m 随着 x 方向激光入射位置的变化关系图. 插图: LPV 测量示意图. 图引自文献[17]

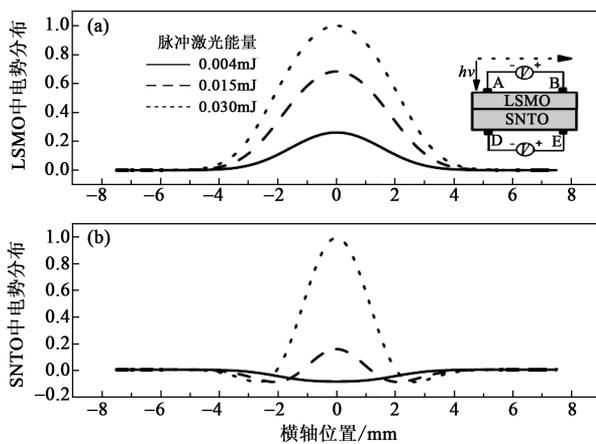


图 10 理论计算得到在不同激光能量强度下 LSMO/SNTO 异质结在 LSMO 一侧(a)和在 SNTO 一侧(b)时的电势能分布图. 插图: LPV 测量示意图. 图引自文献[17]

图 11^[17] 给出了在不同激光能量强度下计算得出的 LPV. 从图 11 可以看出, 当激光强度等于临界值(0.015mJ)时, 计算出的 LPV 在 n-SNTO 一侧的 LPV 显示了可调制行为. 相应的实验应该非常值得期待. 这种横向可调制的 LPV 效应可以用传统横向光电效应和丹倍效应的竞争来解释. 在临界激光强度(0.015mJ)辐照下, 丹倍效应和传统的横向光电效应是可比拟的, 它们中的任何一种效应都不占主导作用. 在图 10 靠近激光辐照中心区域(-2.0mm, 2.0mm)内, 由于激光辐照非常强, 载流子浓度很大, 丹倍效应比传统的横向光电效应大.

这样, 在这个区域, 离中心越远的地方, 两边的电势能就越小. 然而在远离中心的区域[(-7.5mm, -2.0mm)和(2.0mm, 7.5mm)], 载流子浓度小, 丹倍效应小, 传统的横向光电效应占主导地位. 我们的计算结果将传统 LPV 效应和 Denber 效应统一到漂移-扩散模型中.

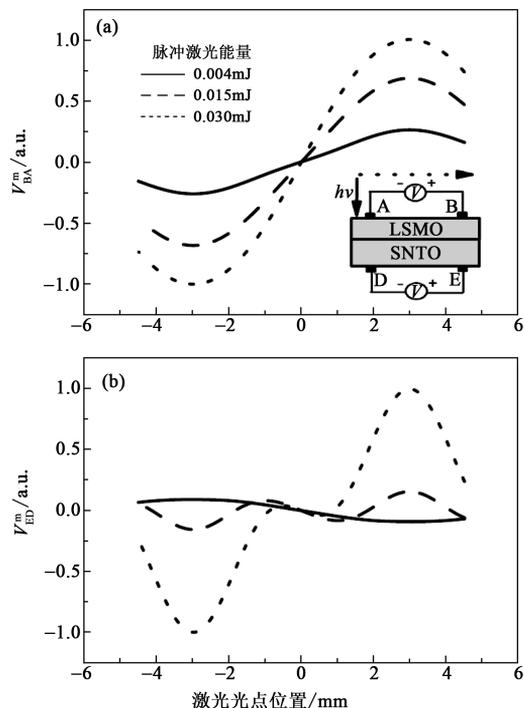


图 11 理论计算得到的在不同激光能量强度下在 LSMO 一侧(a)和在 SNTO 一侧(b)的 LPV. 插图: LPV 测量示意图. 图引自文献[17]

3 小结和展望

首先, 我们研究了 LSMO/SNTO 异质结的 LSMO 层厚度对其光电效应的影响. LSMO/SNTO 异质结的光生电压随着 LSMO 层厚度增大而增大, 是因为在薄膜厚度小于或等于界面耗尽区厚度时, 界面空间电荷区内建电场随着 LSMO 层厚度增大而增大, 同时漂移电子的总量也随着 LSMO 层厚度增大而增大. 接着, 通过对含时的漂移-扩散方程的自洽求解, 揭示了钙钛矿氧化物异质结纵向光电效应的动态过程. 理论计算结果显示, 在电路中减小并联电阻, 可以提高光电效应响应速度, 但却降低了光电效应响应灵敏度; 并且, 增加光子能量导致光生载流子迁移率增大, 可以同时提高光电效应响应速度和光电效应响应灵敏度. 这些结果应当对理解复杂钙钛矿氧化物异质结的光电效应非常有帮助. 我们也期待着钙钛矿氧化物异质结在未来的微电子器件

上展示巨大的应用前景。

随后,我们又在钙钛矿氧化物异质结 LSMO/SNTO 发现了由于受到脉冲激光的非均匀辐照而产生的不同寻常的、巨大的瞬时横向光生电压,在 p 区和 n 区测得的横向光生电压具有相同的符号(正或负)。此现象是对基于传统半导体 p-n 结横向光电理论的挑战,我们基于丹倍效应对这些现象给予了合理的解释。接着,我们又用含时的漂移-扩散模型通过自洽计算来解析 LSMO/SNTO 异质结的横向光电特性。理论计算结果揭示了由传统半导体 p-n 结横向光电理论为主导到由丹倍效应为主导的机制转变是由光生载流子的数目来调制的,即可由激光能量来操控。

利用钙钛矿氧化物异质结的纵向光电效应,可以制成光探测器,对光的能量、功率、脉宽和波形等进行探测,在科研、军事、国防、生产和生活中有非常广泛的应用。

我们的研究表明,在氧化物和半导体衬底上生长了氧化物薄膜后,其丹倍光电效应分别比原来的衬底提高了一个数量级。目前,半导体块材中的横向丹倍效应由于可以成为太赫兹辐射源而引起科学家广泛的关注,我们期待这种氧化物异质结由于其大大增强的瞬态丹倍光电效应,可以成为一种新型的太赫兹辐射源。

此外,由于钙钛矿氧化物中电子、晶格、轨道和自旋等各个自由度之间存在着相互竞争和关联的关系,钙钛矿氧化物具有多重功能性,比如同时具有磁有序性和铁电性(多铁性),磁有序性和半导体性(LSMO 等材料)等。如果我们能在加上外界激励(如电场、磁场、压力等)的同时来研究其光电特性,我们将有可能得到更加丰富、奇特的物理特性。开展钙钛矿氧化物材料的光电特性研究不仅对理解电子强关联体系中的凝聚态物理基本问题具有重要意义,而且也是探索和研究新型光电器件的重要手段,探索解决能源危机的新途径。

参考文献

- [1] Sze S M. Physics of Semiconductor Devices. 2nd ed. New York: Wiley, 1999
- [2] Kiryukhin V, Case D *et al.* Nature, 1997, 386: 813
- [3] Miyano K, Tanaka T *et al.* Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 4257
- [4] Dai J M, Song W H *et al.* Phys. Rev. B, 2003, 67: 144405
- [5] Katsu H, Tanaka H *et al.* Appl. Phys. Lett., 2000, 76: 3245
- [6] Sun J R, Lai C H *et al.* Appl. Phys. Lett., 2004, 85: 37
- [7] Sun J R, Shen B G *et al.* Appl. Phys. Lett., 2004, 85: 3375
- [8] Wei A D, Sun J R *et al.* Appl. Phys. Lett., 2009, 95: 052502
- [9] Sun J R, Zhang S Y *et al.* Appl. Phys. Lett., 2004, 86: 053503
- [10] Lu H B, Jin K J, Huang Y H *et al.* Appl. Phys. Lett., 2005, 86: 241915
- [11] Zhao K, Huang Y H, Zhou Q L *et al.* Appl. Phys. Lett., 2005, 86: 221917
- [12] Huang Y H, Zhao K, Lu H B *et al.* Physica B, 2006 373: 313
- [13] Huang Y H, Zhao K, Lu H B *et al.* Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 061919
- [14] Xing J, Jin K J, Lu H B *et al.* Appl. Phys. Lett., 2008, 92: 071113
- [15] Ryvkin S M. Photoelectric Effects in Semiconductors. New York: Consultants Bureau, 1964, 296
- [16] Jin K J, Zhao K, Lu H B *et al.* Appl. Phys. Lett., 2007, 91: 081906
- [17] Liao L, Jin K J, Ge C *et al.* Appl. Phys. Lett., 2010, 96: 062116
- [18] Gu P, Tani M *et al.* J. Appl. Phys., 2002, 91: 5533
- [19] Kersting R, Unterrainer K *et al.* Phys. Rev. Lett., 1997, 79: 3038
- [20] Ascazubi R, Wilke I. Phys. Rev. B, 2006, 74: 075323
- [21] Qiu J, Lu H B, Jin K J *et al.* Phys. B, 2007, 400: 66
- [22] Liao L, Jin K J, Lu H B *et al.* Solid Stat. Comm., 2009, 149: 915
- [23] Jin K J, Lu H B, Zhao K *et al.* Adv. Mater., 2009, 21: 4636
- [24] Jin K J, Lu H B, Zhou Q L *et al.* Phys. Rev. B, 2005, 71: 184428
- [25] Yang K, East J R *et al.* Solid-State Electron., 1993, 36: 321
- [26] Selberherr S. Analysis and simulation of Semiconductor Devices. New York: Springer-Verlag, 1984, 128
- [27] Schockley S, Read W T. Phys. Rev., 1952, 87: 835
- [28] Niu H, Matsuda T *et al.* Jpn. J. Appl. Phys., 1976, 15: 601
- [29] Zhao K, Jin K J, Huang Y H *et al.* Appl. Phys. Lett., 2006, 89: 173507
- [30] Yadav H K, Sreenivas K *et al.* Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 172113
- [31] Liao L, Jin K J, Han P *et al.* Chin. Phys. Lett., 2009, 26: 057301
- [32] Liao L, Jin K J, Lu H B *et al.* Phys. Status Solidi A, 2009, 206: 1655