

# 氧化物分子束外延技术 及其在关联材料电子态研究中的应用\*

封东来<sup>1,†</sup> 沈大伟<sup>2</sup> 徐海超<sup>1</sup> 彭瑞<sup>1</sup>

(1 复旦大学物理系 应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

(2 中国科学院上海微系统与信息技术研究所 信息功能材料国家重点实验室 上海 200050)

**摘要** 氧化物分子束外延薄膜和异质结生长技术近年来迅速发展,人们已实现以单原子层的精度来精确生长多种复杂量子材料,有力地推动了铜氧化物高温超导电性、二维电子气、氧化物电子学和自旋电子学器件等领域的研究.文章介绍了氧化物分子束外延的技术关键,并以  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  薄膜为例,介绍了钙钛矿结构的氧化物薄膜生长和刻画.特别是文章作者通过建立超高真空下的原位样品传送系统,可把薄膜样品直接传送到角分辨光电子能谱仪中,实现了薄膜的原位电子结构测量.所测得的  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  的电子结构与能带计算结果较为相符.而此类立方结构的、不可解理材料的电子结构,过去往往是无法直接测量的.

**关键词** 氧化物异质结构,关联材料,氧化物分子束外延,角分辨光电子能谱

## Oxide molecular beam epitaxy and its applications in the study of electronic states of correlated materials

FENG Dong-Lai<sup>1,†</sup> SHEN Da-Wei<sup>2</sup> XU Hai-Chao<sup>1</sup> PENG Rui<sup>1</sup>

(1 *State Key Laboratory of Surface Physics, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

(2 *State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

**Abstract** Oxide molecular beam epitaxy technique has been rapidly developed in the recent years. Oxide films and heterostructures can be made with the precision of single atomic layer, which has helped facilitate the research of high temperature superconductivity, two dimensional electron gas, and oxide-based electronics and spintronics. Taking  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  thin film as an example, we introduce the oxide molecular beam epitaxy and basic characterizations for a perovskite thin film. Moreover, we show that by combining oxide molecular beam epitaxy and angle resolved photoemission spectroscopy, in-situ electronic structure measurements become feasible for thin films. The measured electronic structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  thin film shows fairly good agreement with the band structure calculations, while previously the electronic structure of such uncleavable cubic-structured materials usually could not be obtained with photoemission spectroscopy.

**Keywords** oxide heterojunctions, correlated material, oxide molecular beam epitaxy, angle resolved photoemission spectroscopy

## 1 引言

人类 20 世纪最伟大发明之一是计算机和各种相关的信息技术. 它们的广泛应用已经从本质上改变了人类的生活和思维方式. 但随之而来的是人们

对高速计算能力需求的不断增长. 随着半导体加工工艺的进一步发展, 人们预期在不远的将来半导体

\* 国家自然科学基金(批准号:91021001)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2012CB921402)资助项目

2012-02-07 收到

† 通讯联系人. dlifeng@fudan.edu.cn

集成电路中的晶体管的大小将达到受量子力学效应限制的尺度,信息的存储和提取能力都将越来越难以再提高,使得我们通过传统方式来增加计算能力的潜力非常有限。

在传统半导体晶体管尺寸逐渐达到物理极限,计算机芯片技术中人们熟知的摩尔定律即将失效的情况下,人们开始把目光转移到包含有更加丰富物理现象的过渡金属氧化物,特别是最近发展起来的具有多量子序耦合与竞争,并且可实现人为调控的异质薄膜结构上来。由于关联电子材料中特性对结构的高度依赖,在过渡金属氧化物异质结构/超晶格中,利用界面处晶格的局部畸变和界面两侧不同的材料组元空间反演对称破缺等,可改变界面处的相互作用(如双交换、超交换、Jahn-Teller 畸变、电声子相互作用等)以及界面处的电子密度、自旋构型、甚至轨道组分,从而实现了对电磁特性或输运特性的调控。例如,贝尔实验室的 H. Y. Hwang 等人在由两种不同的绝缘氧化物  $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  超晶格中发现其电子具有较高的迁移率<sup>[1]</sup>,随后很快又在  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  界面处观察到类似半导体异质结中出现的二维电子气特性<sup>[2]</sup>。由于这种二维电子气存在于本身是良好绝缘体的氧化物异质结界面处,而非传统的导体或半导体中,因此引起了人们的极大关注。进一步的研究结果发现, $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  界面的二维电子气在低温下还表现出磁性(300mK 以下)<sup>[3]</sup>和超导电性( $T_c \sim 200\text{mK}$ )<sup>[4]</sup>。此后,人们还发现利用场效应可以有效控制载流子浓度,而且与传统半导体工业中的化学掺杂方法相比,具有更好的可控性<sup>[5]</sup>。这种利用外场来调制氧化物界面载流子浓度和超导电性的方法无疑将加深人们对界面效应、超导机理的认识,不但可以从物质基础层面来探索新型超导材料,而且在全氧化物超导器件(如介观超导电路、新型固态超导量子计算单元等)的应用方面也很有潜力<sup>[6]</sup>。这方面的研究很可能产生基于复杂金属氧化物的量子器件,并导致下一个技术革命的到来。正因为如此,氧化物电子学被认为有可能“超越硅材料”,入选了美国《科学》杂志评出的 2007 年十大科学进展<sup>[7]</sup>。

目前,金属氧化物薄膜及其微结构的主要制备手段包括脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)、高压溅射(high pressure sputtering)、氧化物分子束外延(oxide molecular beam epitaxy, OMBE)、化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)和化学溶液沉积(chemical solution deposition, CSD)等多种

技术。其中高压溅射、CVD 和 CSD 方法在制备技术上要求比较简单,可以较为廉价和快速地制备各种功能氧化物薄膜,但往往对掺杂和结构无法进行精确控制,薄膜的晶体质量和洁净度往往还达不到能够实现物性准确人工可控的要求;相比较来说,目前 PLD 和 OMBE 方法是比较合适的研究技术方案。它们都可以获得元胞层平整的材料表面或界面,特别是对终止层和生长取向的可靠控制<sup>[8,9]</sup>。但 OMBE 的超高真空生长环境,原位实时表征,以及各自独立且束流精确可控的多蒸发源生长模式等一系列独特优势,赋予了它更好的重复性和更高的控制精度。目前,PLD 可以进行单个元胞精度的厚度控制,而 OMBE 可进一步实现单原子层精度的厚度控制<sup>[10]</sup>,从而使 OMBE 适合更复杂的氧化物薄膜微结构的制备和研究。

## 2 氧化物分子束外延生长的原理和特点

分子束外延(MBE)技术由于其无与伦比的薄膜生长控制精度常常被称作“原子喷印术(atomic spray painting)”。其基本原理是:在超高真空的环境中,利用热蒸发等各种手段形成的中性分子束流沉积到单晶衬底上,形成的薄膜将会延续衬底的晶格结构并同时具有可准确调控的化学成分,形成所谓的外延生长(epitaxial growth)。这种实验手段在 20 世纪 70 年代最早应用于高纯度半导体薄膜的生长<sup>[11]</sup>,而在此基础上,通过在生长的过程中引入合适分压的氧化剂,例如  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  等<sup>[12]</sup>,原则上可以实现氧化物单晶薄膜的分子束外延生长。当然,由于氧化物材料对成分和结构极度敏感,实际的 OMBE 生长技术比传统 MBE 要复杂得多:首先为了减少杂质引起的掺杂,生长需要在超高真空的环境中进行,但是同时又需要保证一定浓度的氧化剂来完成氧化过程,这就要求 MBE 系统具备更大的真空泵抽速;其次,由于对束流的稳定性要求更加严苛,生长的速率通常被控制在非常低的水平,一般来说在  $0.1\text{\AA}/\text{s}$  量级,而且通常需要结合反射高能电子衍射(reflection high-energy electron diffraction, RHEED)和元素吸收谱(atom absorption spectroscopy, AAS)等实验手段对氧化物薄膜生长过程进行原位实时的监控,以达到更精确的束流控制。

具体来说,OMBE 的基本原理如图 1(a)所示。

沿腔体中心对称分布安装有独立可控的蒸发源和一套臭氧注入系统. 每个蒸发源都可以通过独立控制的电阻丝加热来调整在坩埚口附近的饱和蒸汽压, 进而实现束流的精确控制; 同时, 注入腔体的臭氧/纯氧气体可通过注入系统的泄露阀精确控制. 此外, 在每一个蒸发源出口正上面安装有计算机控制的气动挡板, 通过挡板的开关可以实现按设定次序定时定量地对某一元素的生长过程, 实现对薄膜的人工设计和控制. 由于挡板的控制精度通常可以达到 0.1s, 薄膜厚度的生长精度可以达到单一原子层级别. 在蒸发源的焦点处是衬底所在的位置, 其温度可以通过红外线高温计 (pyrometer) 和热偶 (thermal couple) 监测, 并进行精确控制. 同时, 系统的侧面安装有可以伸缩的晶振测厚器 (quartz crystal microbalance, QCM), 可以在衬底所在的位置处测量分子束流的密度绝对值, 从而在晶体生长前可以对蒸发源进行束流校正, 并在生长后进行确认. 系统通常还装备有质谱仪 (mass spectrometer)、AAS 和 RHEED 系统, 可以进行薄膜生长的实时表征和监控. 其中, 高灵敏度的 RHEED 系统是 OMBE 薄膜生长监控的“心脏”, 一方面, 它可以监控薄膜从初期的成核到最终一层原子层成膜的完整演化过程; 另一方面, 对于生长过程中出现的中间反应产物或一些杂质相, RHEED 也可以迅速反映出来, 使得在生长过程中必要的实时参数调节成为可能; 更重要的是, 对于一些特殊的体系, 例如某些具有钙钛矿 (perovskite) 结构的过渡金属氧化物, 还可以通过观察相应衍射斑点强度随时间演化的振荡曲线, 在 1% 精度范围内定量进行化学计量的判断. 整个系统一般通过大抽速的涡轮分子泵维持超高真空, 本底真空可以达到  $1 \times 10^{-10}$  mbar 量级, 从而为 OMBE 生长提供必要的超高真空环境.

从分子动力学的角度考虑, OMBE 的生长过程一般应在较低温下进行. 首先, 较高的生长温度有可能导致生成的亚稳态二维超晶格 (superlattice) 界面分解, 不利于单晶薄膜的生长; 其次, 降低生长温度可以减小复杂金属氧化物的体扩散率 (bulk diffuse rate), 从而有效地降低破坏二维薄膜形成的层间原子扩散几率. 利用氧化物材料中远大于体的表面扩散速率特性, 在合适的生长参数下就有可能在维持亚稳态人工超结构形成的同时获得较为完美的单晶薄膜生长. 这是可以实现亚稳态的二维复杂氧化物薄膜的根本原理. 最早的 OMBE 薄膜生长技术可以追溯到 1985 年, 当时人们利用它来生长

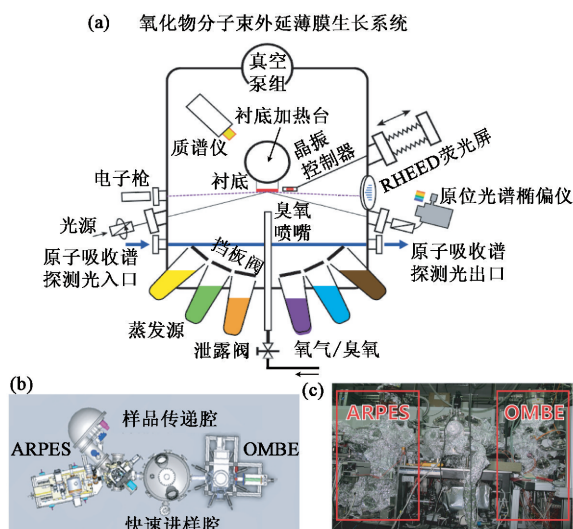


图 1 (a) 氧化物 MBE 的原理示意图; (b) 氧化物分子束外延 (OMBE) 系统与角分辨光电子能谱 (ARPES) 系统的连接设计图; (c) 复旦大学的 OMBE 系统, 以及与之连接的 ARPES 系统

LiNbO<sub>3</sub> 薄膜. 此后, 这种技术已经被广泛应用于生长各类氧化物超导体, 包括 (Ba, K) BiO<sub>3</sub>, (Ba, Rb) BiO<sub>3</sub>, (La, Sr)<sub>2</sub> CuO<sub>4</sub>, YBa<sub>2</sub> Cu<sub>3</sub> O<sub>7-d</sub>, NdBa<sub>2</sub> Cu<sub>3</sub> O<sub>7-d</sub>, SmBa<sub>2</sub> Cu<sub>3</sub> O<sub>7-d</sub>, DyBa<sub>2</sub> Cu<sub>3</sub> O<sub>7-d</sub> 和 Bi<sub>2</sub> Sr<sub>2</sub> Ca<sub>n-1</sub> Cu<sub>n</sub> O<sub>2n</sub> 等; 各类氧化物铁电材料, 如 LiNbO<sub>3</sub>, LiTaO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> 和 Bi<sub>4</sub> Ti<sub>3</sub> O<sub>12</sub>; 各类铁磁材料, 如 (La, Ca) MnO<sub>3</sub>, (La, Sr) MnO<sub>3</sub>, EuO 以及相关的各种人工超结构<sup>[13]</sup>. 目前, 尽管 OMBE 这一手段还远远没有达到半导体或是金属 MBE 薄膜的生长水平, 但经过多年的发展, 通过研究生长条件 (气氛、温度、束流) 对薄膜质量的影响, 人们已经可以实现复杂氧化物外延薄膜的单原子层精度的可控生长, 并且还可以在原子层的微观尺度对体系的化学成分和晶体结构进行细微的调制, 并在此基础上获得具有磁、光、电等功能特性的氧化物单晶薄膜、异质结和超晶格材料<sup>[14-17]</sup>. 因此, 这方面的研究已经成为当前人工薄膜微结构的前沿热点之一.

### 3 La<sub>1-x</sub> Sr<sub>x</sub> MnO<sub>3</sub> 薄膜的生长、结构和物性表征

笔者所在的复旦大学研究小组已搭建了一台可以实现原子层精度控制的 OMBE 薄膜生长和原位电子结构测量系统 (见图 1 (b)), 目前已经开展了一些相关工作. 下面我们就以 La<sub>1-x</sub> Sr<sub>x</sub> MnO<sub>3</sub> (LSMO) 系统为例简要介绍一下我们在氧化物薄膜 MBE 生长和电子态测量方面已得到的一些结果.

LSMO 是钙钛矿结构的锰氧化物, 在  $x=0.33$

附近的掺杂条件下呈现铁磁金属行为,具有很高的居里温度和电导率,如图 2 所示<sup>[18]</sup>. 它被预言为下一代磁记录器件、场效应管和自旋极化电子注入装置等器件的最佳候选材料之一. 对该材料的生长和研究有望为新一代器件的探索铺平道路.

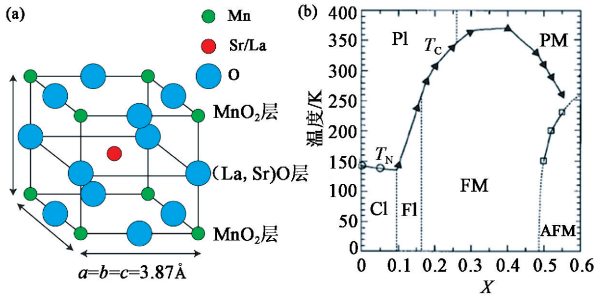


图 2  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  体材料的 (a) 晶格结构和 (b) 相图<sup>[18]</sup> (其中 FM, FI, PM, PI, CI 和 AFM 分别表示铁磁金属、铁磁绝缘体、顺磁金属、顺磁绝缘体、自旋倾斜绝缘体和反铁磁体等物相)

LSMO 薄膜生长在  $10\text{mm} \times 10\text{mm}$  的  $\text{SrTiO}_3$  (STO) 单晶衬底上. 在 LSMO 的生长过程中, 我们主要采用了臭氧作为氧化源, 并且采用了实时 RHEED 斑点的强度振荡曲线作为监测生长速率的手段. 臭氧的氧化能力比氧气要强数个量级, 同时与使用等离子体氧源相比, 它可以在更高的真空度条件下更均匀地氧化金属薄膜, 有效减少杂质和缺陷的引入以及氧化的不均匀性. 在生长前, 涉及的每一种单质蒸发源的束流都经过了晶振测厚仪的校准; 在生长过程中, 在采用 RHEED 对晶体生长结构和过程进行监控的同时, 还利用检测 RHEED 衍射斑点强度振荡曲线的办法对蒸发源束流进行实时和精确的调整. 通过对各个材料的蒸镀时间进行软件预先设定, 可以按照预定程序 (例如  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  薄膜, 我们采用图 3(a) 中的生长次序) 实现薄膜的自动化生长, 精确度可以达到 1% 原子层. 图 3 为  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  薄膜生长过程中测得的 RHEED 图像和振荡曲线, 其中长条状的斑点和稳定的振荡曲线表示薄膜生长是稳定的逐层 (layer-by-layer) 二维生长.

利用这种方法, 我们生长了一系列不同掺杂浓度的  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  薄膜样品. 图 4 显示了  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  薄膜和 STO 衬底本身的 X 射线衍射谱线 (X-ray diffraction, XRD). 通过比较可以发现,  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  薄膜完全是按照同一晶向生长的单晶; 并且由于  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  薄膜与 STO 衬底的晶格常数有一定差别, 在 STO 的峰位旁边可以清晰地看到  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  薄膜的峰. 数据表明,  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  薄膜沿  $c$  轴方向的晶格常数为  $3.84\text{\AA}$ , 比

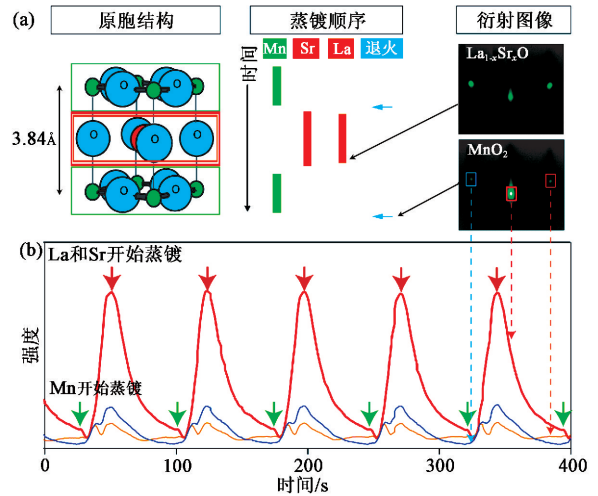


图 3 (a) 逐层生长  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  薄膜一个原胞层的示意图, 左边是原胞的原子层结构, 元素与球体颜色的对应关系同图 2; 中间为生长的蒸镀顺序, 纵轴为时间轴, 色条对应相应元素的蒸镀时间, 蓝色箭头指示蒸镀每个原胞层后数十秒的退火时间; 右边为不同终结面 (黑色箭头对应时间处) 的 RHEED 图像; (b) 生长过程中的 RHEED 强度振荡曲线, 曲线是 3(a) 右图中方形区域的积分强度 (颜色对应, 且由虚线箭头连接); 绿色实线箭头指示锰开始蒸镀, 红色实线箭头指示镧和锶层开始蒸镀 (见《物理》网刊彩图, 下同)

报道的体材料  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  的  $c$  方向晶格长度 ( $3.87\text{\AA}$ ) 略小. 这是由于  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  薄膜外延生长在晶格较大的 STO 上, 产生应力会导致  $a$  和  $b$  方向被定量地拉伸, 所以  $c$  方向晶格将略微减小.

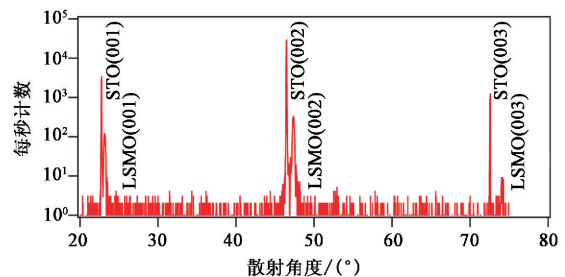


图 4  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  薄膜和 STO 衬底的 X 射线衍射谱线

图 5 是在 STO 衬底上生长 28 个晶格厚度 (u. c.) 的  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  的电阻随温度的变化曲线, 相变温度为  $348\text{K}$ . 相变温度接近体材料相同掺杂的样品 ( $370\text{K}$ )<sup>[19]</sup>. 而且在相变温度以上呈现金属行为, 这种现象只发现于体材料和 MBE 方法生长的薄膜中<sup>[19]</sup>. 另外在  $78\text{K}$  时, 薄膜电阻率与体材料的电阻率为相同量级, 这都体现了薄膜良好的质量.

#### 4 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜的电子结构

现今世界上对复杂氧化物薄膜的研究多数还停留在运输、热力学以及光学测量等宏观手段方面, 而

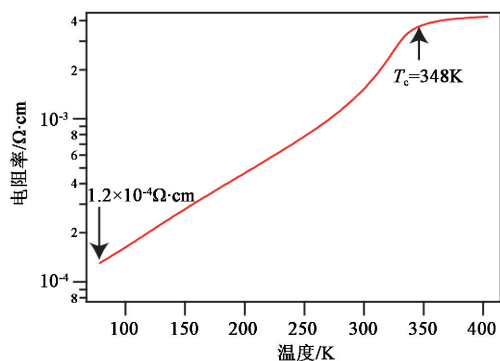


图5 28u. c. 厚度 LSMO 薄膜的电阻率—温度关系曲线

由于复杂氧化物人工微结构本身的复杂性,迫切需要从微观电子结构角度去探索其机理.因此,我们发展了氧化物薄膜的原位角分辨光电子能谱(angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES)测量系统:我们利用超高真空传送腔(气压小于 $2 \times 10^{-10}$  mbar)把 OMBE 生长腔和 ARPES 测量腔进行系统集成,从而实现了薄膜生长和原位的电子结构测量.

薄膜样品传送到 ARPES 系统之后,我们进行了低能电子衍射(LEED)测量,我们发现,体材料中氧八面体的周期性偏转在薄膜中依然存在,如图6(a)所示.图6(b)为在70K时的LEED图像,证实了有序清洁的薄膜表面.

通过 ARPES 测量,我们获得了具有准立方结构的  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  的能带和费米面.所用光子能量为 21.2eV(HeI 光源),测量温度为 70K,此时薄膜为铁磁态金属.由费米面的测量(图7(a))可知,在布里渊区中心(0,0)处有一个费米面,在布里渊区边界( $\pi, \pi$ )处有一个更大的费米面.通过布里渊区边界处测得的能带结构(图7(b))可知,在( $\pi, \pi$ )处为空穴型的费米面.

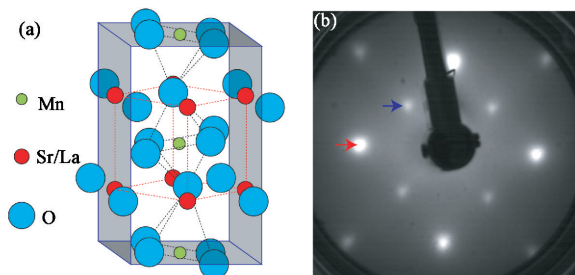


图6 (a)氧八面体偏转结构示意图;(b)原位低能电子衍射(LEED)图像(红色箭头指示立方晶格(红色虚线立方体)对应的衍射点,蓝色箭头指示氧八面体周期性偏转形成四方晶格(蓝色实线立方体)对应的衍射点)

图8是采用密度泛函理论局域密度近似(LDA)计算得到的  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  高对称点的能

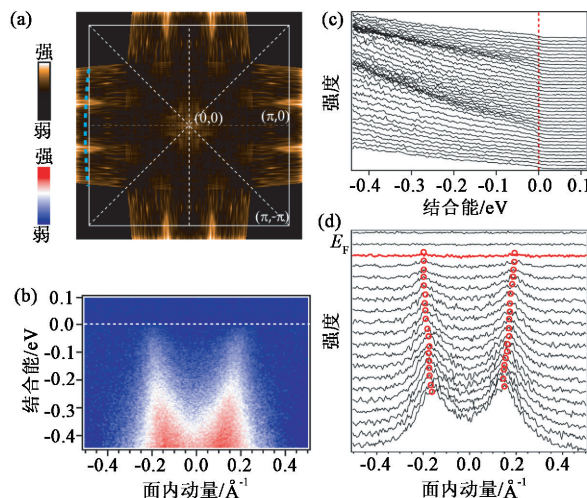


图7 原位的 ARPES 测量得到的  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  薄膜的电子结构 (a) 费米面的形貌;(b), (c), (d)分别为沿着  $k_x = -\pi/a$  处(对应于(a)中的蓝色虚线)的能带色散谱、能量分布谱线(EDC)和面内动量分布谱线(MDC)

带结构和三维费米面.在  $\Gamma$  点,有一条电子型的能带,形成电子型的费米面,在  $R$  点,有一个空穴型的能带,形成空穴型的费米面.根据对电子初态垂直于表面的动量的计算,利用 21.2eV 的光子能量所测得的费米面为图8(b)中的黄色阴影截面区域.该费米面和 ARPES 所测得的结果一致.

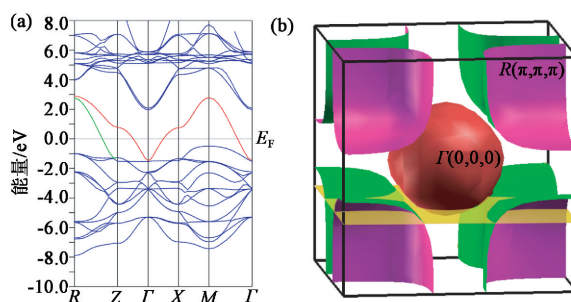


图8 利用 LDA 方法计算得到的  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  的 (a)高对称点的能带结构和(b)三维布里渊区的费米面(黄色阴影截面是本实验所用光子能量对应于动量空间的中心位置(由于有限的动量分辨率,实测数据是此截面附近、垂直于截面、一定动量区间内的积分值))

以上结果表明,利用 OMBE 可以直接在超高真空内原位测量更多重要氧化物(主要是常规 ARPES 无法研究的、不可解离以获得清洁表面的材料)的电子结构,而且将能够直接研究异质结对电子结构的影响,这无疑将会对强关联体系的基础研究和氧化物电子学起到巨大的推动作用.

## 5 结束语

综上所述,氧化物分子束外延以及原位的光电

子能谱测量技术可以在单原子层尺度上实现复杂氧化物薄膜和异质结构的构筑,并进行电子结构的直接测量.这不但大大拓展了传统光电子能谱的应用范围和研究更多的复杂量子材料的机理,而且可以通过构筑关联材料的异质结,寻找新的量子态和应用,从而成为氧化物电子学研究的重要手段.

**致谢** 作者感谢复旦大学吴骅教授帮助进行了能带计算.

### 参考文献

- [ 1 ] Ohtomo A, Muller D A, Grazul J L *et al.* Nature, 2002, 419: 378
- [ 2 ] Ohtomo A, Hwang H Y. Nature, 2004, 427: 423
- [ 3 ] Brinkman A, Huijben M, Van Zalk M *et al.* Nature Material, 2007, 6: 493
- [ 4 ] Reyren N, Thiel S, Caviglia A D *et al.* Science, 2007, 317: 1196
- [ 5 ] Caviglia A D, Gariglio S, Reyren N *et al.* Nature, 2008, 456: 624
- [ 6 ] Cen C, Thiel S, Mannhart J *et al.* Science, 2009, 323: 1026
- [ 7 ] The News Staff. Science, 2007, 21: 1844
- [ 8 ] Zhao K *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2006, 88: 141914
- [ 9 ] Wang K F, Liu J M, Ren Z F. Advances in Physics, 2009, 58: 321
- [ 10 ] Haeni J H, Theis C D *et al.* Journal of Electroceramics, 2000, 4: 385
- [ 11 ] Cho A, Arthur J. Prog. Solid-State Chem. , 1975, 10: 157
- [ 12 ] Shimizu T, Nonaka H, Hosokawa S *et al.* Physica C, 1991, 185: 2003
- [ 13 ] Darrell G S, Chen L Q, Pan X *et al.* J. Am. Ceram. Soc. , 2008, 91: 2429
- [ 14 ] Logvenov G, Gozar A *et al.* Science, 2009, 326: 699
- [ 15 ] Gozar A, Logvenov G, Kourkoutis L F *et al.* Nature, 2008, 455: 782
- [ 16 ] Wang J, Neaton J B, Zheng H *et al.* Science, 2003, 299: 1719
- [ 17 ] Haeni J H, Irvin P, Chang W *et al.* Nature, 2004, 430: 758
- [ 18 ] Moreo A, Yunoki S, Dagotto E. Science, 1999, 283: 2034
- [ 19 ] Urushibara A, Moritomo Y, Arima T *et al.* Phys. Rev. B, 1995, 51: 103