

应力下 SmNiO_3 钙钛矿氧化物薄膜材料的电导与红外光电导*

胡海洋¹⁾ 陈吉堃^{1)†} 邵飞¹⁾ 吴勇¹⁾ 孟康康¹⁾ 李志鹏¹⁾
苗君¹⁾ 徐晓光¹⁾ 王嘉鸥²⁾ 姜勇¹⁾

1) (北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

2) (中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

(2018 年 8 月 9 日收到; 2018 年 11 月 19 日收到修改稿)

稀土镍基钙钛矿氧化物 $R\text{NiO}_3$ (R 为稀土元素) 可以在温度触发下发生从电子游离态到局域态的金属绝缘体转变, 这一特性在传感器, 数据存储, 调制开关等方面具有可观的应用价值. 本文通过脉冲激光沉积法, 在钛酸锶 (SrTiO_3)、铝酸镧 (LaAlO_3) 单晶衬底上准外延生长热力学亚稳态镍酸钐 (SmNiO_3) 薄膜材料, 利用薄膜与衬底间晶格失配引入界面应力, 实现对 SmNiO_3 电子轨道结构与金属绝缘体相变温度的调节. 结合电输运性质与红外透射实验的综合表征研究, 论证了双向拉伸应变引起的晶格双向拉伸畸变, 可以引起 SmNiO_3 的禁带宽度的展宽, 从而稳定绝缘体相并提高金属-绝缘相转变温度. 进一步结合近边吸收同步辐射实验表征, 揭示了拉伸应变稳定 SmNiO_3 绝缘体相的本质在于 $\text{Ni}-\text{O}$ 成键轨道在双向拉伸形变作用下的弱化, 使得镍氧八面体中的价电子偏离镍原子从而稳定 SmNiO_3 的低镍价态绝缘体相.

关键词: SmNiO_3 薄膜, 金属绝缘体相转变, 界面应力, 红外光电导

PACS: 67.80.dm, 68.55.-a, 71.30.+h, 73.50.-h

DOI: 10.7498/aps.68.20181513

1 引言

稀土镍基钙钛矿氧化物 $R\text{NiO}_3$ (R 为稀土元素或重金属元素, 但不为镧元素) 是一类典型的具有金属-绝缘体相转变特性的强关联电子氧化物, 其在金属绝缘转变温度 (T_{MI}) 附近发生电阻率、红外透射率、红外反射率的突变^[1-4]. $R\text{NiO}_3$ 具有正交畸变的钙钛矿结构, NiO_6 八面体占据立方的八个顶角位置, R 元素占据单胞中心位置, 图 1 所示为镍酸钐 (SmNiO_3 , SNO) 的 $Pbnm$ 正交钙钛矿结构. 随着镧系元素原子半径的变小, NiO_6 八面体发生倾斜, 倒向内部来填充内部空间, 这些旋转致使单胞变小, 理想的立方单胞发生畸变^[5,6]. 这种畸变

导致 $\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$ 键角减小, 从而减小氧 2p 和镍 3d 轨道的杂化与重叠, 增加 $R\text{NiO}_3$ 的禁带宽度, 并提高 T_{MI} ^[7-12]. 因此, 与传统的二氧化钒 (VO_2) 金属-绝缘体相变材料相比, 通过调节稀土元素的种类可以在更加宽广的温度区间内实现对 $R\text{NiO}_3$ 的 T_{MI} 的设计与调节. 除稀土元素种类外, $R\text{NiO}_3$ 的 T_{MI} 还可以通过外加氧气气压、以及利用界面应力场等引起的结构畸变方式来加以调控^[11-15]. 例如, Conchon 等^[12]通过在不同的衬底上外延生长 SmNiO_3 薄膜, 实现了界面应力对 SmNiO_3 性质的调控. $R\text{NiO}_3$ 相变温度的宽温区可调性使其在数据存储、调制开关、热力学变色涂料和智能变色窗等领域具有潜在的应用^[13,16,17].

* 国家自然科学基金 (批准号: 61674013, 51602022) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jikunchen@ustb.edu.cn

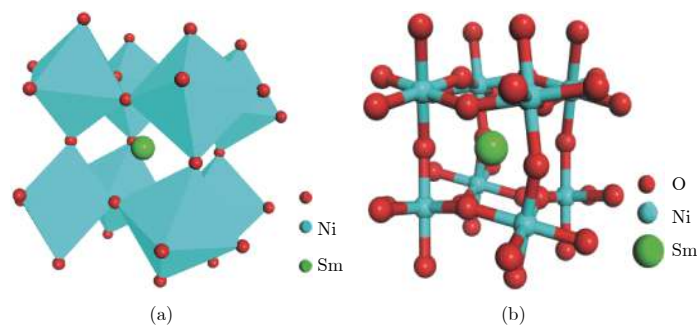


图 1 SmNiO_3 晶体的钙钛矿结构 (a) 结构的多面体形式; (b) 结构的球棍形式

Fig. 1. Perovskite structure of SmNiO_3 crystal: (a) Polyhedron form of structure; (b) the stick form of structure.

然而, RNiO_3 与常规氧化物材料的最大区别在于其通常具有正的吉布斯生成自由能 (ΔG), 因此无法通过常规化学反应合成. 合成 RNiO_3 钙钛矿结构通常需要利用高氧压过程降低 ΔG 得以实现^[18]. 例如, Demazeau 等^[19]在 950 °C 的温度和 60 kbar (1 bar = 10^5 Pa) 的压强下裂解封闭在铂制囊体中的稀土氧化物 R_2O_3 , 利用氧化镍 (NiO) 和氯酸钾 (KClO_3) 制备了除含铈 (Ce)、镨 (Pr) 和铽 (Tb) 元素以外的全套 RNiO_3 ; Jaramillo 等^[20]通过共溅射结合后续的高氧压退火技术在氧化硅衬底上生长了 SNO 薄膜. 除使用高氧压退火外, ΔG 的降低还可以通过利用在与 RNiO_3 薄膜晶格结构相近的衬底材料模板上共格沉积时所形成的化学键得以实现. 例如, Catalan 等^[21,22]和 Novojilov 等^[23]分别使用脉冲激光沉积 (PLD) 和化学气相沉积 (CVD) 技术在不需要高氧压退火的条件下, 制备出了具有明显金属绝缘相变的 RNiO_3 薄膜. 能实现在低氧压下制备 RNiO_3 薄膜的原因有: 1) 钙钛矿基底的模板效应, 它有助于稳定薄膜中的钙钛矿结构^[21,23]; 2) 使用 PLD 技术制备 RNiO_3 的过程中, 等离子体火焰余辉中的高能离子有助于实现 Ni^{3+} 价态, 这也能促进钙钛矿结晶^[22]. Novojilov 等^[23]通过 CVD 技术在单晶铝酸镧 (LaAlO_3 , LAO) 衬底上实现了 SNO 薄膜材料的外延生长, 且所生长薄膜为准单晶. 原因是该衬底与薄膜的晶格失配度最小, SNO 与衬底 LAO 表面原子间的成键作用大大降低了合成自由能, 从而实现薄膜的外延生长. 而在具有更大晶格失配度的钙钛矿基底钛酸锶 (SrTiO_3 , STO) 上, 制备的 SNO 薄膜中夹杂了 NiO 和氧化钐 (Sm_2O_3), 因为 STO 衬底和 SNO 薄膜间的明显晶格失配, 降低了模板效应, 使得制备的薄膜中含有杂相^[22–25]. 不同的衬底在与薄膜的界面处产生的应力作用不同, 会引起不同程度的模板效应. 关于应力作用的报道存在很多

争议, 一些报道关注于应力效应, 认为应力导致氧缺陷^[26], 而另一些认为应力会导致其他相的出现, 尤其当晶格失配较大时^[23,27]. 然而关于氧缺陷的作用, 一般认为氧缺陷会使金属态的电阻增大, 并使转变变平缓^[28]. 但氧缺陷与应力效应具有紧密的联系, 为了保持电中性, 氧缺陷导致体系负电荷减少, 这很容易通过镍 Ni 离子从三价降到二价来中和. 由于二价 Ni 离子半径比三价离子的半径大, 所以会使晶格常数增大, 引起外延体系的应力变化. 如果块材 RNiO_3 的晶胞常数小于所使用的基底, 即外延薄膜受拉应力, 而张应力有助于二价 Ni 离子的稳定, 促使氧缺陷形成. 实验上, 在拉应力下生长的薄膜, 确实容易存在氧缺陷, 如 Catalan 等^[21,22]通过 PLD 技术实现了镍酸钕 (NdNiO_3) 在氧化镁 (MgO)、STO 基底上的生长, 结果发现薄膜的金属绝缘转变变缓或消失^[29].

本文利用 PLD 技术实现了 SNO 在双向拉应力大幅度晶格畸变状态下在 STO 衬底上的共格生长, 并对其电阻率随温度的变化关系、红外光电导等物理性能进行了系统表征. 通过与相同条件下 LAO 衬底上生长的小应变 SNO 薄膜对比, 证明了双向拉伸应变对 SNO 薄膜的绝缘体相的稳定作用, 从而实现了 SNO 薄膜的金属-绝缘相转变温度的提高, 并从基础角度对其原因进行了系统的分析.

2 实验

利用 PLD 法在 STO (001), LAO (001) 衬底上生长 SNO 薄膜, 沉积所使用的靶材由 Sm_2O_3 , Ni_2O_3 粉体按化学计量比均匀混合后高压烧结获得. 在 20 Pa 氧气压力下利用 248 nm 脉冲激光与靶材作用产生等离子体, 实现薄膜组成元素由靶材向衬底的传输, 薄膜生长时衬底温度保持在 680 °C, 薄膜的沉积厚度在 200 nm 左右. 薄膜的结构通过

常规 $\theta-2\theta$ 联动 X 射线衍射 (XRD), 以及二维 X 射线倒易空间成像进行表征, 倒易空间成像图主要是观察单晶衬底与薄膜的 (114) 峰在面内与面间的对应关系. 所生长薄膜材料的电导率使用自制变温测量装置在室温到 200 °C 温度范围内进行测量, 材料的室温红外透射特性通过红外测量仪实现. 材料的红外透射率与其电子结构、元激发以及各种准粒子相互作用密切相关, 因此对透射率进行拟合和分析, 可以帮助我们深入理解材料金属-绝缘体相变的物理机理.

3 结果与讨论

图 2(a) 和图 2(b) 分别是外延生长在 STO 和 LAO 基底上的 SNO 薄膜样品的 XRD 图谱, 从图 2(a) 和图 2(b) 中可以看到, 两种基底上长大的 SNO 在 48° 附近出现了钙钛矿的特征衍射峰, 与标准图谱一致, 除此之外没有观察到其他杂相的衍射峰. 这表明制备的 SNO 薄膜是单晶钙钛矿相且在 STO, LAO 基底上均是外延生长. 除此之外, 从

图 2(a) 和图 2(b) 中还可以看出: SNO (002) 薄膜的衍射峰与 STO, LAO 基底的衍射峰并没有重叠, 这说明在薄膜和衬底间存在着晶格失配, 晶格失配可能使薄膜受到面内拉、压应力. 从 XRD 图中可以看出, SNO 的衍射峰出现在 STO 衬底的右边和 LAO 衬底的左边. 图 2(c) 和图 2(d) 所示分别是 SNO/STO, SNO/LAO 薄膜的 (114) 倒易空间映射图 (RSM), 薄膜 SNO(114) 和基底 STO(114), LAO(114) 的倒易斑点. 从图 2(c) 中可以看出: SNO 薄膜与 STO 基底的倒易斑点处于相同的平行坐标位置, 这说明它们在面内的倒空间向量相同, 因而具有相同面内晶格参数而共格生长; 而法线方向上, SNO 具有较 STO 更大的倒空间向量, 因而其晶格参数较小. 据有关文献^[12]报道, SNO 的理想晶格参数为 0.3795 nm, STO 的晶格参数为 0.3905 nm, LAO 的晶格参数为 0.3789 nm. 由此可见, 晶格参数较小的 SNO 在晶格参数较大的 STO 上因共格生长而受到双向面内拉应力作用. 然而拉应力有助于二价 Ni 离子的稳定, 这样就促使氧缺陷的形成, 因此在张应力下生长的薄膜

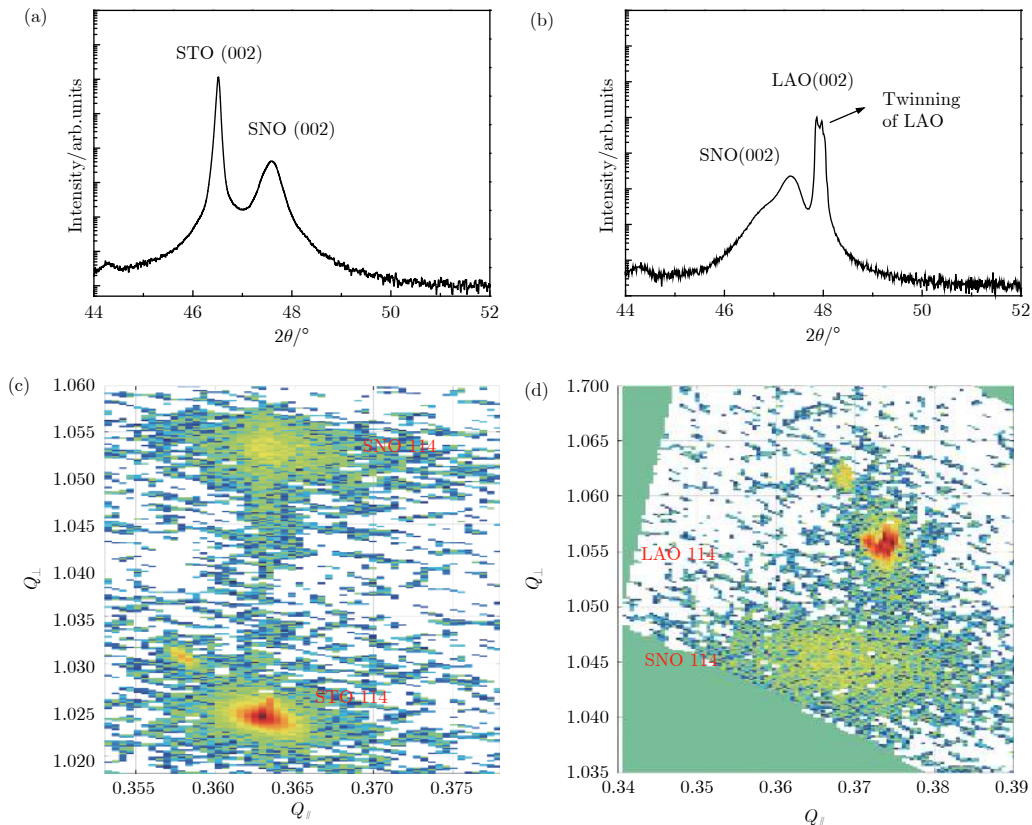


图 2 不同基底上生长的 SmNiO_3 薄膜的 XRD 图谱和 RSM 图 (a) SrTiO_3 (XRD); (b) LaAlO_3 (XRD); (c) SrTiO_3 (RSM); (d) LaAlO_3 (RSM)

Fig. 2. XRD patterns and (114) RSM diagram of SmNiO_3 films grown on different substrates: (a) SrTiO_3 (XRD); (b) LaAlO_3 (XRD); (c) SrTiO_3 (RSM); (d) LaAlO_3 (RSM).

容易存在氧缺陷^[21,22]. 从图 2(d) 中可以看出: SNO 薄膜倒易斑点向左延伸, 这表明 SNO 的面内晶格参数逐渐增大, 说明薄膜与衬底间双向压应力逐渐松弛.

图 3(a) 和图 3(b) 分别是在 STO 和 LAO 基底上外延长大的 SNO 薄膜的电阻率随温度变化的曲线 ($\rho-T$), 从图 3(a) 和图 3(b) 中可以看出: 随着温度的升高, 两种 SNO 薄膜的电阻率降低, 当达到金属-绝缘转变温度后电阻率略有增加或趋于稳定. 从图 3 还可以看出: SNO/LAO 薄膜在 130 °C 附近表现出了金属-绝缘体相变; 而 SNO/STO 薄膜的金属-绝缘转变温度要更高, 且该薄膜的电阻率整体均比 SNO/LAO 薄膜的要高. 据已有的相关文献^[12,20,26,30,31]报道, SNO 薄膜在金属-绝缘体相变点附近电阻率变化并不大, 其电阻率-温度曲线的变化不如 VO₂ 等材料明显, 仅仅可以看到趋势的变化, 这一点与本文的实验结果一致. 这些测试结果表明基底种类和失配应变对薄膜的电阻率有很大影响, 且压应力促使金属-绝缘体相变, 降低了 T_{MI} , 而拉应力抑制了相变发生, 金属绝缘转变会变缓或消失, 该结果与文献^[12,29]的结果一致.

红外光谱测量实验是获得红外波段光学系数, 如折射率、介电系数和光电导等的有效方法, 这些

光学系数与材料的电子结构、元激发以及各种准粒子相互作用密切相关, 因此对这些光学系数进行分析, 可以帮助我们深入理解材料金属-绝缘体相变的物理机理^[32,33]. 例如, 红外光电导能反映材料有效载流子的输运能力, 从而展现物质金属性的强弱, 是研究金属-绝缘体相变材料的有力表征手段, 通过对红外透射谱的数据拟合分析, 可以间接得到光电导图. 光电导 $\sigma(\omega)$ 与介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 存在以下函数关系^[34,35],

$$\sigma(\omega) = -i\omega\varepsilon(\omega)/(4\pi) = \sigma_1 + i\sigma_2, \quad (1)$$

其中 σ_1 , σ_2 分别为光电导的实部和虚部, ω 为频率. 获得 $\sigma(\omega)$ 前先利用介电函数模型得到介电函数 $\varepsilon(\omega)$ (见 (2) 式)^[35], 通过拟合, 可以由薄膜的透射率光谱得到激活晶格振动模式的相关参数, 由晶格振动参数可以得到介电函数, 进而得到光电导函数. 采用 (2) 式的 Drude-Lorentz 介电函数模型对 SNO/LAO, SNO/STO 薄膜的透射率进行红外拟合:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon_\infty + \sum_i \frac{\omega_{pi}^2}{\omega_{oi}^2 - \omega^2 - i\gamma_i\omega}, \quad (2)$$

其中 ε_1 , ε_2 分别是介电函数的实部和虚部. 该函数描述的是一组谐波振子, 其中的 ε_∞ 是高频介电常数, 表示所有振子在非常高频率下的贡献; ω_{pi} 是第 i 个 Lorentz 振子的等离子体频率, 单位是 cm^{-1} ; ω_{oi} 是第 i 个 Lorentz 振子的横向频率, 单位是 cm^{-1} , 其仅与系统的固有特性有关 (如质量、形状、材质等); γ_i 是第 i 个 Lorentz 振子的线宽, 单位是 cm^{-1} . 拟合过程中先确定振子的个数及对应的频率, 再通过反复调节各个振子的等离子体频率、横向频率及线宽参数使拟合曲线与红外曲线匹配良好, 最终得到所有振子的拟合参数^[36]. 在忽略多层界内反射和厚度扩散度的条件下, 透射率 T 与介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 的表达式^[36]如下:

$$T = |(1 - r^2)t|^2, \quad (3)$$

其中 $r = \frac{1 - \sqrt{\varepsilon}}{1 + \sqrt{\varepsilon}}$, $t = \exp\left(i\frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon}d\right)$, r 为反射率, ε 为介电函数, d 为样品厚度, c 为常数.

拟合得到的材料的光电导的实部为

$$S_1 = \sigma_1 \times \frac{\pi}{15}, \quad (4)$$

单位为 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

用上述的 Drude-Lorentz 模型, 通过 Reffit software 软件^[36]建模的方法对 SNO 薄膜的透射率进行红外拟合, 拟合结果如图 4 所示, 拟合参数见表 1.

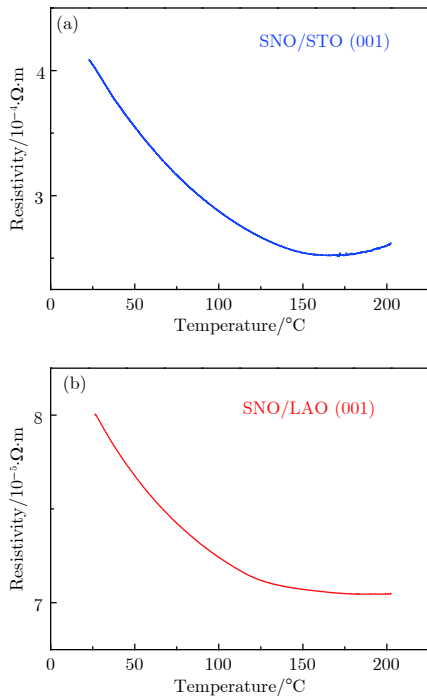


图 3 不同基底上的 SNO 薄膜的电阻率-温度曲线 (a) SrTiO₃; (b) LaAlO₃

Fig. 3. Resistivity temperature curves of SNO thin films on different substrates: (a) SrTiO₃; (b) LaAlO₃.

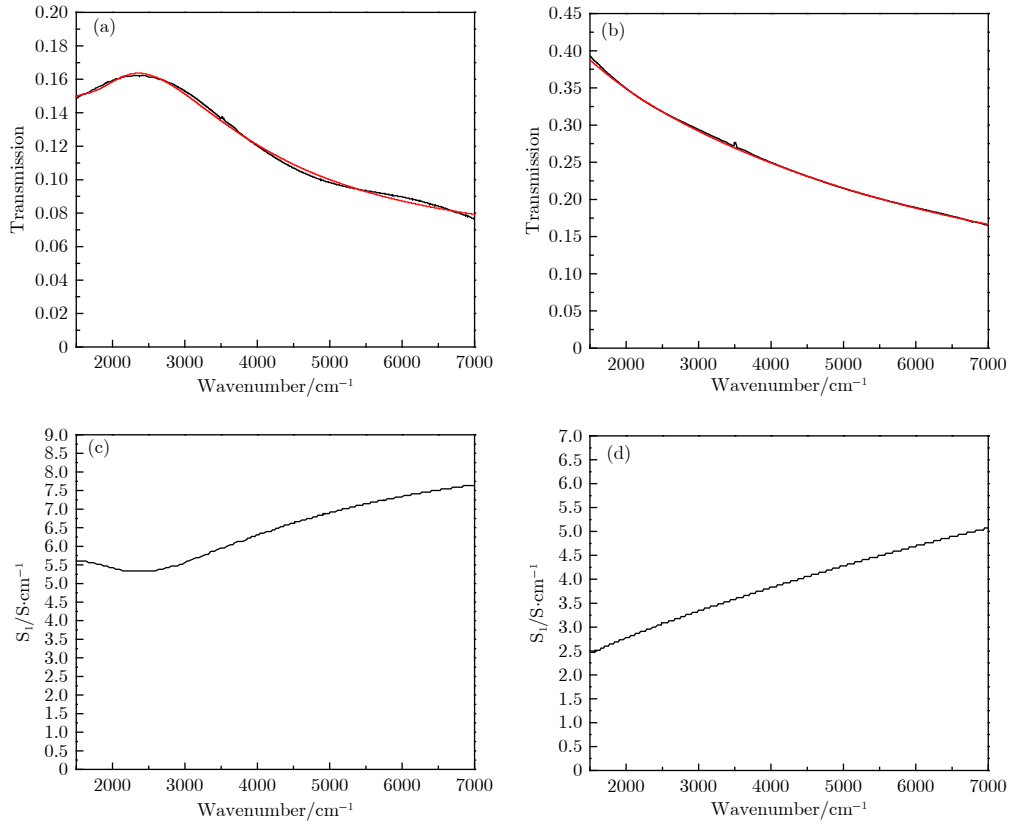


图 4 不同基底上的 SmNiO_3 薄膜透射率的拟合结果 (a) LaAlO_3 , (b) SrTiO_3 ; 不同基底上的 SmNiO_3 薄膜的光电导率实部与波数的关系曲线 (c) LaAlO_3 , (d) SrTiO_3

Fig. 4. Fitting results of transmittance of SmNiO_3 thin films on different substrates: (a) LaAlO_3 , (b) SrTiO_3 ; the relation curve of the real part of the optical conductivity and wave number of SmNiO_3 film: (c) LaAlO_3 , (d) SrTiO_3 .

表 1 不同基底上的 SmNiO_3 薄膜透射率的 Lorentz 拟合参数

Table 1. Lorentz fitted parameters of transmittance of SmNiO_3 thin films on different substrates.

#	ω_0	ω_p	$\text{LaAlO}_3 (\omega_\infty = 3.36)$		
			γ	$(\omega_p/\omega_0)^2$	γ/ω_0
1	-1.57×10^4	1.94×10^1	-6.05×10^4	1.53×10^{-6}	3.86
2	6.73×10^{39}	1.27×10^{35}	9.41×10^{68}	5.82×10^{-10}	-4.15×10^{28}
3	1.09×10^3	4.23×10^2	8.11×10^2	1.52×10^{-1}	7.46×10^{-1}
4	1.72×10^3	3.97×10^2	1.47×10^3	5.34×10^{-2}	8.52×10^{-1}
5	9.55×10^{14}	7.07×10^{14}	7.09×10^{23}	1.51×10^{-1}	-2.46×10^8
6	5.39×10^{14}	9.37×10^{14}	9.02×10^{23}	3.38×10^{-2}	3.70×10^8
#	ω_0	ω_p	$\text{SrTiO}_3 (\omega_\infty = 3.07)$		
			γ	$(\omega_p/\omega_0)^2$	γ/ω_0
1	7.04×10^1	9.99×10^1	9.95	2.02	1.41×10^{-1}
2	1.50×10^2	9.98×10^1	9.73	4.43×10^{-1}	6.49×10^{-2}
3	3.64×10^{43}	1.80×10^{37}	-1.00×10^{70}	3.38×10^{-12}	-2.97×10^{29}
4	1.18×10^1	2.80×10^2	4.63	5.61×10^2	3.91×10^{-1}
5	4.27×10^2	2.56×10^2	3.50×10^1	3.61×10^{-1}	8.20×10^{-2}
6	3.75×10^2	2.55×10^2	4.06×10^1	4.63×10^{-1}	1.08×10^{-1}
7	4.29×10^9	3.99×10^9	8.32×10^{12}	3.54×10^{-2}	9.20×10^2
8	2.68×10^8	2.88×10^9	1.00×10^{14}	1.81×10^{-1}	9.91×10^3
9	3.28×10^9	3.11×10^9	2.30×10^{10}	4.29×10^{-2}	3.36×10^3
10	4.70×10^9	2.85×10^9	9.42×10^{13}	8.26×10^{-2}	6.58×10^3

图 4(a) 和图 4(b) 分别是在 LAO, STO 基底上外延生长的 SNO 薄膜透射率的拟合结果曲线, 图 4(c) 和图 4(d) 分别是 SNO/LAO, SNO/STO 薄膜的拟合光电导的实部与波数的关系曲线. 表 1 是 SNO/LAO, SNO/STO 薄膜的拟合参数. 从图 4(a)—图 4(d) 中可以看出: 随着波数的增加, SNO/LAO 薄膜的透射率先增大后减小, 光电导实部先减小后增大, 而 SNO/STO 薄膜的透射率随着波数的增加持续降低, 光电导实部持续升高. 由此可看出, 随着波数增加, 薄膜透射率的变化和其电阻率的变化是一致的. 这种现象是因为薄膜的电阻率减小, 其中的自由电子数增加, 对红外的吸收增强, 导致透射率强度降低; 在整个波数范围内, SNO/LAO 薄膜的透射率和电阻率均比 SNO/STO 薄膜的低, 这说明在压应力状态下, 薄膜的金属态更稳定, 而在拉应力状态下, 薄膜的绝缘体态更稳定, 因此拉应力会抑制薄膜的金属-绝缘相变, 使其 T_{MI} 升高. 拟合参数表中的每一行都代表一个 Lorentz 振子, 而每个 Lorentz 振子由 3 个可调的参数组成, 即振荡器的横向频率、等离子体频率和线宽. 从表 1 可以看出: SNO/LAO 薄膜、SNO/STO 薄膜拟合的 Lorentz 振子数目和参数不同, 归根结底是两种薄膜所受到的应力状态不同, SNO/LAO 薄膜受到了 LAO 基底的压缩应力, 而 SNO/STO 薄膜受到了 STO 基底的拉伸应力, 因而导致拟合参数的不同.

材料的介电函数与其光电导有一定的函数关系, 具体如下^[35]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{core}}(\omega) + 4\pi i \sigma / \omega, \quad (5)$$

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2 t}{m(1 - i\omega t)}, \quad (6)$$

所以

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{core}} + \frac{4\pi i}{\omega} \frac{ne^2 t}{m(1 - i\omega t)} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n_1 + ik_2)^2, \quad (7)$$

$$N = n_1 + ik_2, \quad (8)$$

其中 N 为复杂折射率, n 表示载流子密度, t 表示松弛时间, m 表示载流子的质量, n_1 表示折射率; k_2 表示消光系数, 是被测溶液对光的吸收大小值, 也称摩尔吸光系数, 是指浓度为 1 mol/L 时的吸光系数. ε_1 , ε_2 , n_1 , k_2 都是与频率有关的. $\varepsilon_{\text{core}}$ 是核心介电常数, 其值仅仅与材料的种类有关, 不同的材料, 核心介电常数有所不同, 对于锗一般为 16, 对于硅一般为 12, 而对于一些其他窄隙半导体可

能是 100 甚至更大^[35].

从图 4(a) 和图 4(b) 的拟合结果中可以看出: 在中红外波段 (1500—4000 cm^{-1}) 下, SNO/LAO 薄膜的透射率先升高再降低, 而 SNO/STO 薄膜的透射率却是一直降低, 但其透射率值普遍比 SNO/LAO 薄膜的值要高, 造成该现象的主要因素是此时两种应力状态下的薄膜中自由电子的浓度不同^[36]. 在近红外波段 (4000—7000 cm^{-1}) 下, 两种 SNO 薄膜的透射率都比低频下的透射率要低, 且两种薄膜的透射率大小很接近, 造成该结果的主要因素是带间跃迁的影响.

在低频率下 ($\omega t \ll 1$), 根据文献^[37], (7) 式可以化简为:

$$\varepsilon \simeq \varepsilon_{\text{core}} + \frac{4\pi ne^2 t}{m\omega}, \quad (9)$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + 4\pi i \sigma / \omega, \quad (10)$$

其中 $\varepsilon_1(\omega)$ 为介电函数的实部. 将 (10) 式与 (5) 式比较可知, 核心介电函数 $\varepsilon_{\text{core}}$ 近似于 $\varepsilon_1(\omega)$, 由 Support Information 中的 S14 和 S15 可知 SNO/LAO 薄膜的 $\varepsilon_1(\omega)$ 的取值在 3.38—3.45 之间; SNO/STO 薄膜的 $\varepsilon_1(\omega)$ 的取值在 2.98—3.08 之间, 所以 $\varepsilon_{\text{core}}$ 近似于 $\varepsilon_1(\omega)$, 小于 4. 根据文献^[38], SNO 薄膜的载流子浓度 n 的取值在 0.6×10^{22} — $1.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 之间. 根据文献^[39], 对于 SNO 薄膜, 当频率 ω 趋于 0 时, 其松弛时间 t 是一个常数, 约为 $2.6 \times 10^{-14} \text{ s}$. 其中自由电子的荷质比 e/m 为 $1.758 \times 10^{11} \text{ C/kg}$, e 为 $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$, 将其代入 (9) 式, 可得到第二项的范围为 $55.2i/\omega$ — $110.4i/\omega$, 第一项 $\varepsilon_{\text{core}}$ 近似于 $\varepsilon_1(\omega)$, 小于 4. 所以当频率 ω 趋于 0 时, $1/\omega$ 趋于无穷大, 因而第二项将远远大于第一项, 即第一项可忽略不计, 由此可见此时自由电子的贡献起着主要作用.

在高频率下 ($\omega t \gg 1$), (7) 式可以化简为:

$$\varepsilon \simeq \varepsilon_{\text{core}} - \frac{4\pi ne^2}{m\omega^2}. \quad (11)$$

根据文献^[37,38], SNO 薄膜的载流子浓度 n 的取值在 0.6×10^{22} — $1.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 之间, 而由 Support Information 中的 S14 和 S15 图可知 $\varepsilon_{\text{core}}$ 近似于 $\varepsilon_1(\omega)$, 均小于 4. 其中自由电子的荷质比 e/m 为 $1.758 \times 10^{11} \text{ C/kg}$, e 为 $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$, 将其代入 (11) 式, 可得第二项的范围为 $(-2.1 \times 10^{15}/\omega^2)$ — $(-4.2 \times 10^{15}/\omega^2)$. 当频率 ω 趋于 ∞ 时, 第二项趋于 0, 所以在近红外波段, 自由载流子效应 (自由电子) 作用减小, 带间跃迁过程的贡献起

到了主要作用,带间过程的作用采取了简化处理,用 $\varepsilon_{\text{core}}$ 来表示.据文献[35]报道,薄膜中的自由电子浓度越大,对红外的吸收越强,所以其透射率越低.图5(a)和图5(b)是在LAO,STO衬底上外延长大的SNO薄膜发生金属绝缘转变时Ni—O—Ni键角及NiO₆八面体的旋转状态,图5(c)是SNO薄膜的电子在氧2p和镍3d价带发生带间跃迁的示意图.从图5可以看出:薄膜所受到的应力会导致晶格发生畸变,使NiO₆发生旋转,导致Ni—O—Ni键长键角发生改变,因而使其内的自由电子浓度和电阻率发生变化.当薄膜受到基底的压应力时,Ni—O—Ni键长缩短,键角增大,因而引起能带宽度增加,能带间隙减小,氧2p和镍3d价带之间的重叠度的增加,将促使电子发生跃迁,电阻率将减小;当薄膜受到基底的拉应力时,Ni—O—Ni键长伸长,键角减小,导致能带间隙增加,阻碍电子跃迁.在中红外波段,红外光的频率小,能量低,很难使电子发生带间跃迁,但却可以使电子发生带内能级之间的跃迁,在SNO/LAO薄膜内,由于受到LAO衬底的压应力,能带变宽,更易使电子发生带内跃迁,因而SNO/LAO的自由电子浓度较大,透射率较低.而在近红外波段,红外光的频率大,能量高,可以保证电子发生带间跃迁所需的能量,因而此时SNO/LAO,SNO/STO

薄膜内主要靠发生带间跃迁的电子导电.SNO/STO薄膜由于受到了STO衬底的拉应力,SNO结构中的Ni—O—Ni键长伸长,键角减小,引起氧2p和镍3d能带变窄,能带间隙增大,导致电子发生带间跃迁需要更高的能量,因此在同一高频下,SNO/LAO薄膜内发生带间跃迁的电子数目比SNO/STO要多,因而其透射率比SNO/STO的略低.在高频下,由于能量高,发生带间跃迁的电子数目比低频下自由电子的数目要大,光电导更大,因而两种薄膜高频下的透射率均比低频下的透射率低.

为进一步研究应力对化学价的影响,利用同步辐射近边吸收对SNO/STO和SNO/LAO薄膜材料中的Ni元素L-边和O元素K-边吸收谱进行表征,结果如图6所示.与应力松弛的SNO/LAO薄膜相比,处于拉伸应变的SNO/STO薄膜中镍元素和氧元素吸收边的 t_{2g} 轨道均有所降低,这表明拉应力的作用使Ni—O成键轨道的相互作用弱化.这一实验现象与以往文献报道的Ni³⁺部分向Ni²⁺转变时的变化一致[40,41],预示着拉应力诱导下SNO薄膜的金属绝缘相变温度提高的本质是NiO₆结构在拉伸诱导下使得价电子偏离Ni原子,这使其向低价态部分转变,从而稳定SNO的低镍价态绝缘体相.

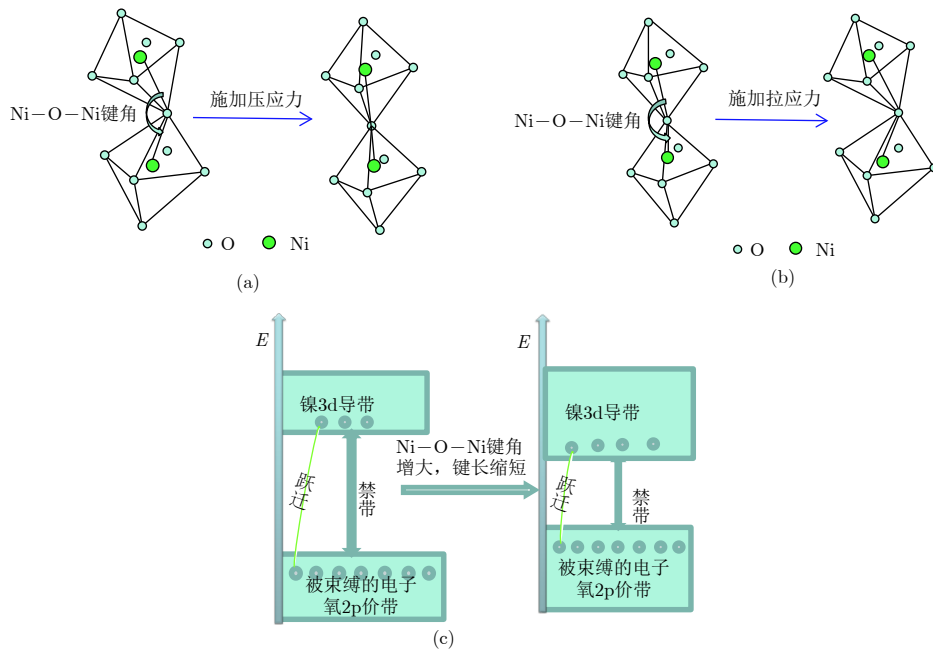


图5 不同衬底上的SmNiO₃薄膜发生金属绝缘转变时Ni—O—Ni键角及NiO₆八面体的旋转状态 (a) LaAlO₃; (b) SrTiO₃; (c) SmNiO₃薄膜的电子能带跃迁图

Fig. 5. The Ni—O—Ni bond angle and the rotation of NiO₆ when the SmNiO₃ film on different substrates transform from insulating state to metal state: (a) LaAlO₃; (b) SrTiO₃; (c) SmNiO₃ film electron band transition diagram.

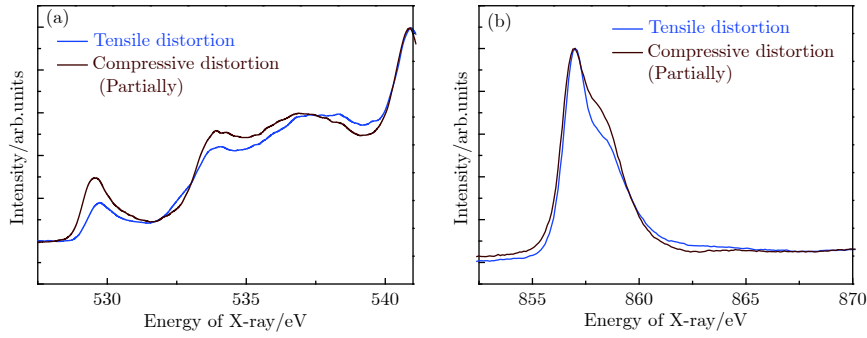


图 6 $\text{SmNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (001) 和 $\text{SmNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ (001) 薄膜的元素吸收谱 (a) O 元素 L-边吸收谱; (b) Ni 元素 K-边吸收谱

Fig. 6. Absorption spectra of $\text{SmNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (001) and $\text{SmNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ (001) films: (a) K-edge absorption spectrum of O element; (b) L-edge absorption spectrum of Ni element.

4 结 论

通过脉冲激光沉积成功实现了处于热力学亚稳态的 SmNiO_3 薄膜在 SrTiO_3 (001), LaAlO_3 (001) 两种单晶基底上的外延生长. 两种薄膜的 XRD 图谱和倒易空间映射表明 $\text{SmNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (001) 薄膜处于超过 1% 的双向拉伸应变, 而 $\text{SmNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ (001) 薄膜处于部分双向压应力状态. 进一步对变温电阻的测量结果表明 SmNiO_3 薄膜材料所受的应力状态对薄膜的电阻率与金属-绝缘体相变温度具有较大影响, 压应力促使了金属-绝缘体相变, 降低了相变温度, 而拉应力抑制了相变发生, 金属绝缘转变会变缓或消失. 结合进一步的红外透射实验与分析拟合, 阐述了双向拉伸应变通过扭曲 SmNiO_3 晶体结构打开能带, 从而稳定绝缘体相并提高金属-绝缘相转变温度. 通过对两种 SmNiO_3 薄膜在不同频率下的透射率和光电导变化的分析发现: 在低中的红外频率范围内, SmNiO_3 薄膜的电传输性质主要受带内跃迁 (自由电子浓度) 的影响, 而在高的红外频率下, 频率大, SmNiO_3 薄膜的电传输性质主要受带间跃迁的影响. 进一步地, 近边吸收谱实验结果表明, 拉应力作用提高 SmNiO_3 绝缘体-金属相转变温度的本质在于, Ni—O 成键轨道在双向拉伸形变作用下的弱化, 使得镍氧八面体中的价电子偏离镍原子从而稳定 SmNiO_3 的低镍价态绝缘体相.

参考文献

- [1] Alonso J A, Martínez-Lope M J, Casais M T, García-Muñoz J L, Fernández-Díaz M T 2000 *Phys. Rev. B* **61** 1756
- [2] Alonso J A, García-Muñoz J L, Fernández-Díaz M T, Aranda M A G, Martínez-Lope M J, Casais M T 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 3871
- [3] Zaghrioui M, Bulou A, Lacorre P, Laffez P 2001 *Phys. Rev. B* **64** 120
- [4] Staub U, Meijer G I, Fauth F, Allenspach R, Bednorz J G, Karpinski J 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 345
- [5] Medarde M L 1999 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 1679
- [6] Ihzaz N, Ounnezzine M, Kreisel J, Vincent H, Pignard S 2010 *Chem. Vap. Deposition* **14** 111
- [7] Alonso J A, Martínez-Lope M J, Casais M T, García-Muñoz J L, Fernández-Díaz M T, Aranda M A G 2001 *Phys. Rev. B* **64** 115
- [8] Lacorre P, Torrance J B, Panetier J, Nazzari A I, Wang P W, Huang T C 1991 *J. Solid State Chem.* **91** 225
- [9] García-Muñoz J L, Rodríguez-Carvajal J, Lacorre P, Torrance J B 1992 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **46** 4414
- [10] Zaanen J, Sawatzky G A, Allen J W 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 418
- [11] Torrance J B, Lacorre P, Nazzari A I, Ansaldo E J, Niedermayer Ch 1992 *Phys. Rev. B* **45** 8209
- [12] Conchon F, Boulle A, Guinebreière R, Dooryhée E, Hodeau J L, Girardot C 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 145216
- [13] Kiri P, Hyett G, Binions R 2010 *Adv. Mater. Lett.* **44** 86
- [14] Frand G, Bohnke O, Lacorre P, Fourquet J L, Carré A, Eid B 1995 *J. Solid State Chem.* **120** 157
- [15] Compton A H 1931 *Butsuri* **5** 75
- [16] Conchon F, Boulle A, Girardot C, Pignard S, Guinebreière R, Dooryhée E 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 4872
- [17] Li Z, Zhou Y, Qi H, Shi N N, Pan Q, Lu M 2016 *Adv. Mater.* **28** 9117
- [18] Kaul A, Gorbenko O, Graboy I, Novojilov M, Bosak A, Kamenev A 2002 *MRS Proceedings* **755** 37
- [19] Demazeau G, Marbeuf A, Pouchard M, Hagenmuller P 1971 *J. Solid State Chem.* **3** 582
- [20] Jaramillo R, Schoofs F, Ha S D, Ramanathan S 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 2455
- [21] Catalan G, Bowman R M, Gregg J M 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 606
- [22] Catalan G, Bowman R M, Gregg J M 2000 *Phys. Rev. B* **62** 7892
- [23] Novojilov M A, Gorbenko O Y, Graboy I E, Kaul A R, Zandbergen H W, Babushkina N A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2041
- [24] Gorbenko O Y, Samoilov S V, Graboy I E, Kaul A R 2002 *Cheminform* **33** 4026
- [25] Ambrosini A, Hamet J F 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 727
- [26] Conchon F, Boulle A, Guinebreière R, Girardot C, Pignard

- S, Kreisel J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 113
- [27] Kumar A, Singh P, Kaur D, Jesudasan J, Raychaudhuri P 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 5310
- [28] Nikulin I V, Novojilov M A, Kaul A R, Mudretsova S N, Kondrashov S V 2004 *Mater. Res. Bull.* **39** 775
- [29] Adler D 1968 *Rev. Mod. Phys.* **40** 714
- [30] Ha S D, Otaki M, Jaramillo R, Podpirka A, Ramanathan S 2012 *J. Solid State Chem.* **190** 233
- [31] Aydogdu G H, Ha S D, Viswanath B, Ramanathan S 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 1601
- [32] Wang Y, Dai M, Ho M T, Wielunski L S, Chabal Y J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 3101
- [33] Deshpande A, Inman R, Jursich G, Takoudis C 2006 *Microelectron. Eng.* **83** 547
- [34] Hartinger C, Mayr F, Loidl A, Kopp T 2006 *Phys. Rev. B* **73** 024408
- [35] Dresselhaus M S <http://web.mit.edu/afs/athena/course/6/6.732/www/opt.pdf> [2018-4-29]
- [36] Kuzmenko A B <http://optics.unige.ch/alexey/reffit.html> [2018-4-29]
- [37] Ruppen J, Teyssier J, Peil O E, Catalano S, Gibert M, Mravlje J, van der Marel D 2015 *Phys. Rev. B* **92** 155145
- [38] Ha S D, Jaramillo R, Silevitch D M, Schoofs F, Kerman K, Baniecki J D, Ramanathan S 2013 *Phys. Rev. B* **87** 125150
- [39] Jaramillo R, Ha S D, Silevitch D M, Ramanathan S 2014 *Nat. Phys.* **10** 304
- [40] Kleiner K, Melke J, Merz M, Jakes P, Nage P, Schuppler S, Liebau V, Ehrenberg H 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 19589
- [41] Mossaneck R J O, Domínguez-Cañizares G, Gutiérrez A, Abbate M, Díaz-Fernández D, Soriano L 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 495506

Electrical conductivity and infrared ray photoconductivity for lattice distorted SmNiO_3 perovskite oxide film^{*}

Hu Hai-Yang¹⁾ Chen Ji-Kun^{1)†} Shao Fei¹⁾ Wu Yong¹⁾ Meng Kang-Kang¹⁾
 Li Zhi-Peng¹⁾ Miao Jun¹⁾ Xu Xiao-Guang¹⁾ Wang Jia-Ou²⁾ Jiang Yong¹⁾

1) (College of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

2) (Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 9 August 2018; revised manuscript received 19 November 2018)

Abstract

The metal-to-insulator transitions achieved in rare-earth nickelate (RNiO_3) receive considerable attentions owing to their potential applications in areas such as temperature sensors, non-volatile memory devices, electronic switches, etc. In contrast to conventional semiconductors, the RNiO_3 is a typical electron correlation system, in which the electronic band structure is dominant by the Coulomb energy relating to the d -band and its hybridized orbitals. It was previously pointed out that lattice distortion can largely influence the electronic band structures and further significantly affect the electronic transportation properties, such as the resistivity and metal-to-insulator transition properties. Apart from directly measuring the transportation performance, the variations in the origin of carrier conduction and orbital transitions relating to the strain distortion of RNiO_3 can also be reflected via their optical properties. In this work, we investigate the optical properties of samarium nickel (SmNiO_3) thin films when lattice distortions are induced by interfacial strains. To introduce the interfacial strain, the SmNiO_3 thin films are epitaxially grown on the strontium titanate (SrTiO_3) and lanthanum aluminate (LaAlO_3) single crystal substrates by using the pulsed laser deposition. A bi-axial tensile distortion happens when the SmNiO_3 thin films are grown on SrTiO_3 due to the smaller lattice constant of SmNiO_3 than that of SrTiO_3 , while the one grown on LaAlO_3 is strain-relaxed. We measure the infrared radiation (IR) transmission spectra of the SmNiO_3 thin films grown on various substrates. The obtained IR transmission spectra are fitted by a Drude-Lorentz model and further converted into the curves of photoconductivity versus IR frequency. Comparing the difference in photoconductance between low frequency and high frequency reflects the two different origins of the conduction, which are related to intraband transition and band-to-band transition, respectively. The smaller photoconductance is observed for $\text{SmNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ than for $\text{SmNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ at low frequency, and this is expected to be caused by the suppression of free carriers as reported previously for tensile distorted SmNiO_3 . The consistence is obtained when further measuring the electronic transportation such as temperature-dependent electrical resistivity, as a higher resistivity is observed for $\text{SmNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ than for $\text{SmNiO}_3/\text{LaAlO}_3$. The combination of the investigation of electrical transport with that of infrared transmission indicates that the tensile distortion in structure stabilizes the insulating phase to eliminate a pronounced metal-to-insulator transition and elevates the transition temperature. This is related to the respective twisting of the NiO_6 octahedron when tensile distortion regulates the valance state of the transition metal and further opens the band gap, which is further confirmed by results of the X-ray absorption spectrum.

Keywords: SmNiO_3 thin films, metal to insulator transitions, interfacial strain, infrared radiation photo conductivity

PACS: 67.80.dm, 68.55.-a, 71.30.+h, 73.50.-h

DOI: 10.7498/aps.68.20181513

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61674013, 51602022).

[†] Corresponding author. E-mail: jikunchen@ustb.edu.cn