

外延 BaMoO<sub>3</sub>, BaMoO<sub>4</sub> 薄膜的生长行为\*戚炜恒<sup>1)2)#</sup> 王震<sup>1)2)#</sup> 李翔飞<sup>2)3)</sup> 禹日成<sup>2)3)</sup> 王焕华<sup>1)2)†</sup>

1) (中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

3) (中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2022 年 4 月 18 日收到; 2022 年 5 月 11 日收到修改稿)

在 4d 过渡族金属氧化物  $AMoO_3$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ) 中,  $BaMoO_3$  是唯一没有外延薄膜相关研究报导的材料. 本文以  $BaMoO_3$  多晶陶瓷为靶材, 利用脉冲激光沉积技术得到了高质量的  $BaMoO_3$  和  $BaMoO_4$  外延薄膜; 分析了氧分压在薄膜生长中的作用, 发现  $BaMoO_3$  的外延生长对氧分压极为敏感. 通过氧分压调制实验, 在  $SrTiO_3$  (111) 衬底上发现了一种  $BaMoO_3$  参与的自组装超晶格结构, 对其进行了结构表征和初步分析, 并从脉冲激光沉积制备钙钛矿薄膜的动力学角度对该结构的形成进行了讨论; 最后对本系列外延膜进行了电输运性质的表征, 结果显示在  $SrTiO_3$  (001) 衬底上的外延  $BaMoO_3$  薄膜有着更好的导电性.

**关键词:** 脉冲激光沉积,  $BaMoO_3$ ,  $BaMoO_4$ , 外延薄膜

**PACS:** 81.10.-h, 61.05.cp, 61.46.-w, 68.60.-p

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220736

## 1 引言

3d 过渡族金属氧化物由于其丰富的物理性质, 在很长时间内一直是研究热点<sup>[1]</sup>. 相较于 3d 过渡族金属氧化物, 4d 过渡族金属氧化物的研究较少, 直到 1994 年有报道指出在  $Sr_2RuO_4$  单晶薄膜上出现了超导现象, 4d 电子体系才开始引起关注<sup>[2]</sup>. 目前, 关于 4d 电子体系的研究主要集中在钌氧化物上, 已经发现了很多重要的物理效应, 如  $Ca_2RuO_4$  表现出了莫特绝缘体属性<sup>[3]</sup>, 并在外场下会发生金属绝缘体相变<sup>[4]</sup>, 甚至可以出现超导绝缘体相变现象<sup>[5]</sup>; 又如由无序引起的  $CaRuO_3$  外延薄膜的铁磁现象<sup>[6]</sup>等. 相比之下, 同属于 4d 电子体系的钼氧化物薄膜的研究则相对较少,  $AMoO_3$  ( $A = Sr, Ba$ ) 氧化物体系从理论计算和实验上都显示出极

高的导电性, 研究发现单晶  $SrMoO_3$  薄膜是室温下电阻率最低的氧化物薄膜; 另外, 由于  $Mo^{4+}$  离子的磁性很弱, 该体系中磁相互作用较为简单, 这种相对简单的钙钛矿结构是开展低维下体系应力、维度、极化、掺杂等调制实验的良好平台, 简化了理论分析, 便于探究晶体结构、电子结构与其多种物性之间的关系<sup>[7-9]</sup>.

在  $AMoO_3$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ) 体系中,  $CaMoO_3$  和  $SrMoO_3$  的外延薄膜已经得到了较充分研究<sup>[10,11]</sup>, 同处该体系的  $BaMoO_3$  由于难以外延, 暂无单晶和外延膜的报告, 相关的物性研究也处于完全空白状态. 它作为一种具有钙钛矿结构的过渡族金属氧化物, 具有泡利顺磁性并且电导很高, 适合于制作全氧化物电子器件的电极<sup>[12,13]</sup>; 之前的研究发现  $BaMoO_3$  在 2.5—3.5 eV 的能量范围内存在光吸收窗口, 可以作为紫外区的透明导电预选材料<sup>[8]</sup>;

\* 中国科学院国际合作局国际伙伴计划项目 (批准号: 113111KYSB20190052) 资助的课题.

# 同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: wanghh@ihep.ac.cn

同时它在低功函数电子发射器上有一定的应用前景<sup>[14]</sup>; 相较于 Ca 与 Sr 原子, Ba 原子由于更大的原子序数, 具有更强的自旋-轨道耦合相互作用, 这将会影响到如氧八面体旋转等晶格结构以及电子结构, 从而进一步影响到包括输运性质在内的多种物性. 外延 BaMoO<sub>3</sub> 不仅是认识其外延单晶性质、研究界面效应、维度效应及其导致的多种物理现象的前提, 也可以补充 AMoO<sub>3</sub> (A = Ca, Sr, Ba) 的研究体系, 为之前大量的 SrMoO<sub>3</sub> 和 CaMoO<sub>3</sub> 外延薄膜的实验研究提供补充.

我们在研究中发现, BaMoO<sub>3</sub> 极易被继续氧化为 BaMoO<sub>4</sub>. BaMoO<sub>4</sub> 是一种高度绝缘的白钨矿结构氧化物<sup>[15]</sup>, 具有室温铁磁性<sup>[16]</sup>, 且作为一种绿色发光材料, 在固体激光、光纤等设备中得到了广泛的应用<sup>[17,18]</sup>. 该材料目前也没有外延薄膜的相关报道, 基于其结构的高度稳定性和良好的光学性质, 对其开展外延薄膜研究非常重要.

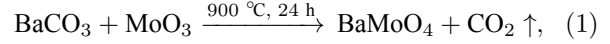
本文仔细分析了 BaMoO<sub>3</sub> 难以外延的原因, 认为 BaMoO<sub>3</sub> 对氧分压极度敏感和其与 BaMoO<sub>4</sub> 存在外延竞争关系是导致 BaMoO<sub>3</sub> 外延困难的两个主要因素. 使用 BaMoO<sub>3</sub> 多晶陶瓷靶, 利用脉冲激光沉积技术在 SrTiO<sub>3</sub> (STO, 001) 衬底上得到了高质量的 BaMoO<sub>3</sub> 和 BaMoO<sub>4</sub> 外延薄膜. 通过一个小范围内的氧分压调制, 在 STO (111) 衬底上外延得到了一种自组装超晶格结构, 对其进行了初步的结构表征和分析, 并从脉冲激光沉积制备钙钛矿薄膜的动力学角度对该结构的形成进行了讨论. 最后对得到的系列外延膜进行了电输运性质的测试, 结果显示在 STO (001) 衬底上的外延 BaMoO<sub>3</sub> 薄膜有着更好的导电性.

## 2 实验

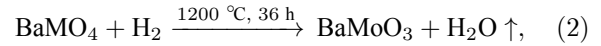
采用脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 方法外延 BaMoO<sub>x</sub> (x = 3, 4) 薄膜, 对于没有生长先例的薄膜, PLD 靶材的选取需要慎重考虑. 理论上制备金属氧化物薄膜, 只要靶材金属元素的计量比正确即可作为 PLD 靶材. 但在实际情况下, 不同化学键的键能不同, 在受到激光作用后不同元素获得的动能不一致, 蒸发速率也不尽相同, 另外环境气氛对金属元素可存在氧化还原作用, 导致实际沉积元素计量比往往不是靶材的元素计量比, 所以对于生长条件各异的氧化物薄膜, 靶材制备尤为

关键. 在以往外延 SrMoO<sub>3</sub> 和 CaMoO<sub>3</sub> 薄膜的工作中采用的都是 AMoO<sub>4</sub> (A = Sr, Ca) 靶材<sup>[10,11]</sup>, 考虑到 BaMoO<sub>3</sub> 稳定存在的氧分压窗口较窄且整体偏低<sup>[19]</sup>, 本文直接选取 BaMoO<sub>3</sub> 作为 PLD 靶材.

将摩尔比相同的 BaCO<sub>3</sub> (Alfa Aesar, 99.99%) 和 MoO<sub>3</sub> (Alfa Aesar, 99.99%) 粉末混合并研磨充分, 900 °C 下在空气中烧结 24 h:



得到白色 BaMoO<sub>4</sub> 粉末后, 将其研磨充分, 在 5% H<sub>2</sub> + 95%N<sub>2</sub> 气氛下以 1200 °C 的温度烧结 36 h:



得到暗红色的 BaMoO<sub>3</sub> 粉末压合成片, 并继续在还原气氛下烧结得到高致密度的 BaMoO<sub>3</sub> 激光靶材.

选用工作波长为 248 nm 的 KrF 准分子激光器作为脉冲激光光源, 激光脉冲的频率为 2 Hz, 能量密度约为 2 J/cm<sup>2</sup>. 控制衬底温度为 600 °C, 采用 STO (001) 和 STO (111) 两种衬底, 以不同的氧分压外延生长了一系列氧分压调制样品. 经条件摸索, 在衬底温度为 650 °C、极低氧分压和高真空环境的条件下, 在 STO (001) 和 (111) 衬底上得到了优质的 BaMoO<sub>3</sub> 外延薄膜; 在衬底温度为 600 °C, 氧分压为 1 × 10<sup>-2</sup> Pa 和真空环境的条件下得到了优质的 BaMoO<sub>4</sub> 薄膜. 所有实验真空背底均优于 4 × 10<sup>-5</sup> Pa.

X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、X 射线反射率 (X-ray reflectivity, XRR) 与倒易空间绘制实验 (reciprocal space mapping, RSM) 在北京同步辐射装置 1W1A 实验站上开展, 光子能量为 8 keV. 高分辨透射电子显微像 (HRTEM) 和高角环形暗场像 (HAADF) 表征分别是在 JEM 2100 Plus (200 kV) 以及装备球差校正器的 JEOL ARM-200F (200 kV) 上进行. 在 Physical Property Measurement System (PPMS) 上使用标准的范德堡尔法接线方式开展电输运性质的测量.

## 3 结果与讨论

图 1(a) 是以 STO (001) 为衬底的氧分压调制系列样品沿着 STO [001] 方向的  $\theta-2\theta$  扫描结果, STO 衬底锐利的 (001) 和 (002) 峰位于 22.85° 与 46.66°. 在氧分压非常低的情况下 ( $\ll 10^{-5}$  Pa),

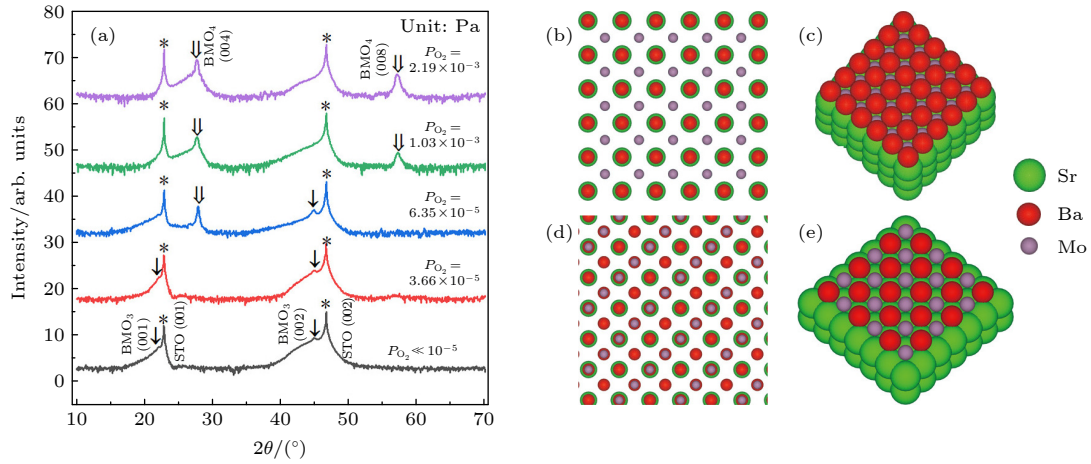


图 1 (a) 氧分压调制样品的沿着 STO[00L]  $\theta-2\theta$  联动扫描 XRD 结果; (b) 沿界面法向观察的 STO (001) 上外延生长 BaMoO<sub>3</sub> 薄膜示意图; (c) STO (001) 上外延生长 BaMoO<sub>3</sub> 薄膜的立体示意图; (d) 沿界面法向观察的 STO (001) 上外延生长 BaMoO<sub>4</sub> 薄膜示意图; (e) STO (001) 上外延生长 BaMoO<sub>4</sub> 薄膜的立体示意图

Fig. 1. (a) Out of plane  $\theta-2\theta$  scan along STO [00L] of samples which were prepared at different oxygen partial pressure; (b) schematic diagram of epitaxial BaMoO<sub>3</sub> film on STO (001) substrate observed along normal direction of the heterointerface; (c) three-dimensional schematic diagram of epitaxial BaMoO<sub>3</sub> film on STO (001) substrate; (d) schematic diagram of epitaxial BaMoO<sub>4</sub> film on STO (001) substrate observed along normal direction of heterointerface; (e) three-dimensional schematic diagram of epitaxial BaMoO<sub>4</sub> film on STO (001) substrate.

只有分别位于 21.85° 和 44.9° 的 BaMoO<sub>3</sub> (001) 与 (002) 衍射峰出现, 说明该条件下的外延薄膜组分为纯相 BaMoO<sub>3</sub>. 随着氧压的提升, BaMoO<sub>3</sub> 的衍射峰开始弥散、强度降低, 在氧分压为  $6.35 \times 10^{-5}$  Pa 时, BaMoO<sub>3</sub> 峰的强度已经降得很低, 并且分别位于 27.65° 和 57.1° 的 BaMoO<sub>4</sub> (004) 和 (008) 衍射峰开始显现. 当氧分压为  $1.03 \times 10^{-3}$  Pa 时, BaMoO<sub>4</sub> 薄膜已经变得非常明显; 当氧分压为  $2.19 \times 10^{-3}$  Pa 时, BaMoO<sub>4</sub> 的两个衍射峰已经非常锐利且 BaMoO<sub>3</sub> 的衍射峰已经完全消失, 说明在该条件下制备了纯相的 BaMoO<sub>4</sub> 外延薄膜.

结果表明, 外延 BaMoO<sub>3</sub> 对氧气环境非常敏感, 生长 BaMoO<sub>3</sub> 要求氧分压和真空必须保持在  $\ll 10^{-5}$  Pa 以下, 这在氧化物薄膜制备中非常罕见, 相比之下, 制备一般的氧化物薄膜的氧分压量级在 1 Pa 以上 [20]. 而同属于钼氧化物的 SrMoO<sub>3</sub> 纯相外延氧压高限也在  $10^{-3}$  Pa [11], 比 BaMoO<sub>3</sub> 的外延氧分压限制高了最少 2 个数量级. 外延 BaMoO<sub>3</sub> 对氧压的要求比 SrMoO<sub>3</sub> 和 CaMoO<sub>3</sub> 都要严格, 这可以从 A 位原子对电子云的竞争作用理解. Ba 原子由于具有更大的原子半径, 相对于 Sr 和 Ca 原子来说具有更小的库仑势  $Ze^2/r$  ( $e$  为电子电荷,  $Z$  为键价,  $r$  为原子半径), 对氧 O<sup>2-</sup> 电子云竞争更小, 使得 Mo 与 O 更容易成键, 因此 BaMoO<sub>3</sub> 便

更容易被氧化为 BaMoO<sub>4</sub> [21]. Kamata 等 [19] 也从实验上指出, 相较于 SrMoO<sub>3</sub> 和 CaMoO<sub>3</sub>, 高温下体相 BaMoO<sub>3</sub> 存在的氧分压环境窗口更加狭窄, 这与本文的讨论是一致的. 因此, 氧分压与真空基底控制是制备外延 BaMoO<sub>3</sub> 薄膜的关键因素.

当氧分压一旦偏高, 外延膜中就会有 BaMoO<sub>4</sub> 相出现, 而且该相是以外延的形式出现的, 这跟两种氧化物的晶体结构有关. 在晶格基矢  $a, b$  构成的 (001) 晶面上, BaMoO<sub>4</sub> 有着与 BaMoO<sub>3</sub> 几何相似的晶格常数. BaMoO<sub>3</sub> 为立方晶系 ( $Pm\bar{3}m, a = 4.04 \text{ \AA}$ ), BaMoO<sub>4</sub> 为正交晶系 ( $I4_1/a, a = 5.62 \text{ \AA}$ ). 其中  $a_{\text{BMO}_4} = b_{\text{BMO}_4} \approx \sqrt{2}a_{\text{BMO}_3} = \sqrt{2}b_{\text{BMO}_3}$ . 如图 1(b)–(e) 所示, 在 STO (001) 切向上, BaMoO<sub>3</sub> 与 BaMoO<sub>4</sub> 有着几乎相同的失配系数. 这就意味着如果要在 [00L] 方向上外延 BaMoO<sub>3</sub>, 势必会有 [00L] 方向的 BaMoO<sub>4</sub> 竞争外延, 导致 BaMoO<sub>3</sub> 外延质量不佳. 而当氧分压高到一定程度后, BaMoO<sub>3</sub> 的外延相将会完全消失, 只剩 [00L] 方向的 BaMoO<sub>4</sub> 外延相. 这种外延竞争关系是 BaMoO<sub>3</sub> 薄膜不易制备的另一重要原因.

基于 BaMoO<sub>3</sub> 和 BaMoO<sub>4</sub> 的最适氧气生长环境, 我们优化了衬底温度和激光能量参数, 得到了高质量的 BaMoO<sub>3</sub> 和 BaMoO<sub>4</sub> 纯相外延薄膜, 具体生长条件总结在表 1 中.

表 1 外延 BaMoO<sub>3</sub> 和 BaMoO<sub>4</sub> 最优生长条件  
Table 1. Optimal growth conditions for epitaxial BaMoO<sub>3</sub> and BaMoO<sub>4</sub> thin film.

主要参数	BaMoO <sub>3</sub> 薄膜	BaMoO <sub>4</sub> 薄膜
衬底温度/°C	650	600
激光波长/nm	248	248
聚焦后激光能量密度/(J·cm <sup>-2</sup> )	1.2	1.5
激光频率/Hz	2	2
靶材衬底距离/mm	65	65
氧分压/Pa	$\ll 3 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-3}$

图 2(a) 和图 2(b) 为这两种薄膜沿着 STO[001] 方向  $\theta-2\theta$  扫描的 XRD 图谱. 可以看到, BaMoO<sub>3</sub> 的 (002) 衍射峰和 BaMoO<sub>4</sub> 的 (004) 衍射峰都很强, 其中 BaMoO<sub>4</sub> 的衍射峰伴有劳厄振荡, 表明成功制备出了非常平整的高结晶质量样品. 从衍射峰位计算出 BaMoO<sub>3</sub> 对应的面外晶格常数  $c$  为 4.0427 Å, 而从粉末衍射计算出的体相面外晶格常数  $c$  为 4.0341 Å; 从衍射峰位计算出 BaMoO<sub>4</sub> 对应的面外晶格常数  $c$  为 12.9211 Å, 而从粉末衍射计算出的体相面外晶格常数  $c$  为 12.8302 Å. 薄膜平均晶格常数与体相轻微不同, 可能是由面内应力导致的晶格拉伸所致. 图 2(c) 为 BaMoO<sub>3</sub> 在 STO 的 (103) 倒易点附近的倒易空间绘制图像, 相对独立的薄膜衍射斑说明了单晶相, 其与衬底衍射斑之间仍然存在有关联, 说明了整个薄膜混合了由于晶格失配造成的应变薄膜区和弛豫薄膜区. 由于 BaMoO<sub>4</sub> 的倒易点阵与 STO 倒易点阵在当前外延生长模式下相距较远, 所以针对薄膜的倒易点进行优化, 图 2(d) 只呈现了 BaMoO<sub>4</sub> 的 (112) 衍射斑点. 结果表明, BaMoO<sub>4</sub> 的衍射斑点非常锐利, 说明薄膜结晶质量

较高, 但其衍射信号并不是完全对称分布, 表明薄膜可能受到应力的一定影响.

前面已经讨论, 由于 BaMoO<sub>3</sub> 和 BaMoO<sub>4</sub> 晶格在 (001) 晶面内的几何相似性, 在任何一个 (001) 外延面上生长这两种薄膜都存在外延竞争机制. 在 STO (111) 衬底上生长理论上可以完全规避掉这种效应. STO (111) 面的几何分布与晶格常数  $a$ ,  $b$ ,  $c$  都有关系, 具有六重对称性, 而 BaMoO<sub>4</sub> 晶格并不具有六重对称性. 在 STO (111) 上开展的氧分压调制实验表明, 在所有氧分压范围内均无法制备出外延的 BaMoO<sub>4</sub> 薄膜, 在极高的氧压下可以观测到微弱的 BaMoO<sub>4</sub> 多晶最强衍射峰信号, 表明多晶 BaMoO<sub>4</sub> 喷涂在衬底上. 一个非常值得关注的现象是, 生长在 STO (111) 的 BaMoO<sub>3</sub> 薄膜在一个极小的氧分压范围内出现了自组装超晶格现象. 图 3 为在一个极小范围内氧分压调制实验的 XRD 结果. 当氧分压远小于  $10^{-5}$  Pa 时, 只有 BaMoO<sub>3</sub> 的 (111) 衍射峰和 STO 的 (111) 衍射峰可以被观测到. 当氧分压为  $1.0 \times 10^{-4}$ — $1.5 \times 10^{-4}$  Pa 时, 除了可以观测到 BaMoO<sub>3</sub> 的 (111) 主峰, 还可以观测到对称分布的自组装超晶格卫星峰. 当氧分压进一步增大时, 这种现象消失, BaMoO<sub>3</sub> 呈非晶状态. 沿面外方向  $\theta-2\theta$  的联动扫描 XRD 强度分布满足方程:

$$I(q_z) \propto \frac{\sin^2(Q_z N_0 d/2)}{\sin^2(Q_z d/2)}, \quad (3)$$

自组装超晶格周期设为  $D$ , 其满足

$$D = N_0 d, \quad (4)$$

所以可以推出自组装超晶格的周期满足

$$D = 2\pi/\Delta Q_z. \quad (5)$$

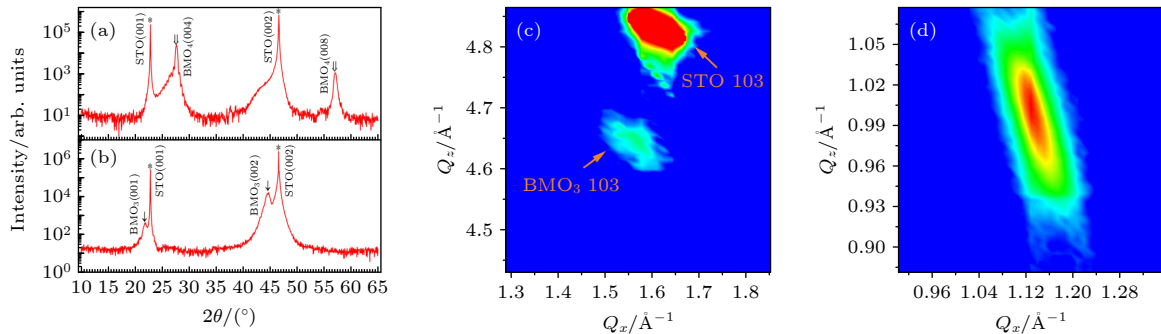


图 2 (a) 高质量 BaMoO<sub>3</sub> 和 (b) BaMoO<sub>4</sub> 外延膜沿 STO [00L]  $\theta-2\theta$  联动扫描 XRD 结果; (c) BaMoO<sub>3</sub> 在 STO (103) 倒易点附近的 RSM 图谱; (d) BaMoO<sub>4</sub> (112) 倒易点附近的 RSM 图谱

Fig. 2. Out of plane  $\theta-2\theta$  scan along STO [00L] of high quality (a) BaMoO<sub>3</sub> and (b) BaMoO<sub>4</sub> films; (c) reciprocal space mapping of BaMoO<sub>3</sub> near the STO (103); (d) reciprocal space mapping of BaMoO<sub>4</sub> (112).

从图 3 可以得出一套卫星峰的角度为  $12.5^\circ$ ,  $25.25^\circ$ ,  $38.3^\circ$ ,  $51.9^\circ$ ; 对应的  $Q_z$  为  $0.88616/\text{\AA}$ ,  $1.779131/\text{\AA}$ ,  $2.670230/\text{\AA}$ ,  $3.561909/\text{\AA}$ . 抛去误差, 其间距相等, 平均间距为  $0.89181/\text{\AA}$ . 代入 (5) 式, 得出超晶格周期为  $7.0446 \text{\AA}$ .

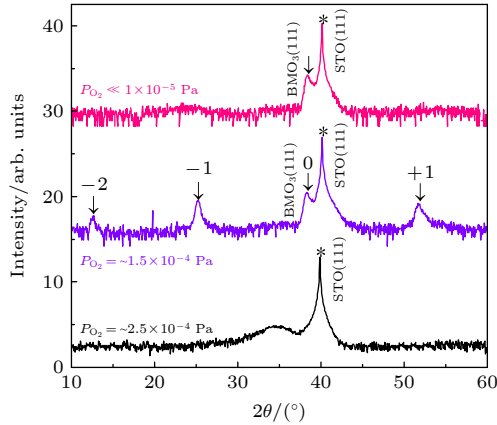


图 3 氧分压调制实验下 STO (111) 衬底上纯相  $\text{BaMoO}_3$ , 自组装超晶格  $\text{BaMoO}_3$ , 非晶  $\text{BaMoO}_3$  的 XRD 结果  
Fig. 3. XRD pattern of  $\text{BaMoO}_3$  film, self-assembled superlattice  $\text{BaMoO}_3$  film, amorphous  $\text{BaMoO}_3$  film on STO (111) substrate under oxygen partial pressure modulation.

为了进一步确认样品外延模式和分析自组装超晶格现象, 对  $\text{BaMoO}_4$  薄膜和具有自组装超晶格现象的  $\text{BaMoO}_3$  样品进行了 HRTEM 表征. 图 4(a) 是沿 STO 衬底  $[010]$  晶向拍摄的  $\text{BaMoO}_4$  薄膜的球差校正 HAADF 图像. 叠加在图层上的彩色点为等比例缩放的  $\text{BaMoO}_4$  和 STO 晶格结构示意图.  $\text{BaMoO}_4$  薄膜的外延模式和结晶质量从此图能得到更加直接的确认. 在薄膜衬底界面, 有一个晶胞层厚度的“缓冲层”, 可能是由晶格失配和外延竞争关系共同导致的界面效应. 图 4(b) 为沿着 STO  $[2\bar{1}1]$  晶向拍摄的电镜照片, 下半部分为 STO 衬底, 上半部分为  $\text{BaMoO}_3$  薄膜, 垂直界面向上方向为  $[111]$  方向. 从  $[2\bar{1}1]$  晶向观察样品, 可以看见  $\text{BaMoO}_3$  样品与 STO 衬底晶格匹配并外延生长, 但薄膜区域均匀分布着一些亮条纹 (因为观察晶向上原子堆积较密, 分辨率受限, 具有更高分辨率但周期性条纹现象相对不明显的环形明场 (ABF) 像在附录中图 A1 提供), 具体为每间隔两个斑点出现一个亮斑点, 经过测量发现亮条纹间距为  $7.06 \text{\AA}$ . 在误差允许范围内, 这与 XRD 结合 (5) 式给出的结果相等, 说明这种周期性的条纹即是 XRD 卫星峰的起源, 也是自组装超晶格的本质. 受制于仪器

分辨率, 在当前实验手段和设备上进行的多种实验 (包括 EDX 和 EELS) 并没有进一步给出自组装超晶格的信息. 而从  $[10\bar{1}]$  晶向观察该样品, 并没有直接观察到周期性条纹存在的现象. 尽管当前手段有限, 不能直接判断其具体是以怎样成分的周期层排布, 但整组实验唯一变量为氧分压, 因此可以推论, 这种自组装超晶格来源于氧引起的周期性晶格缺陷.

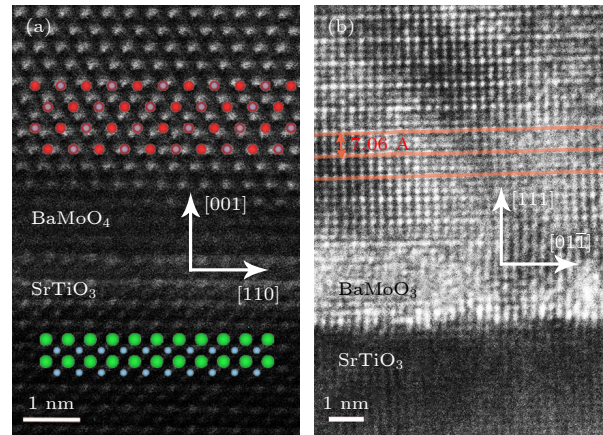


图 4 (a)  $\text{BaMoO}_4/\text{STO}$  (001) 的 HAADF 图像; (b) 自组装超晶格  $\text{BaMoO}_3/\text{STO}$  (111) 的 HRTEM 图像  
Fig. 4. (a) HAADF imaging of  $\text{BaMoO}_4/\text{STO}$  (001); (b) HRTEM imaging of self-assembled superlattice  $\text{BaMoO}_3/\text{STO}$  (111).

这种由氧气氛引起的自组装超晶格现象非常新奇, 它的实现一定与 PLD 的生长动力学密不可分. 在 PLD 外延薄膜的初期存在一个多粒子碰撞过程,  $\text{BaMoO}_3$  靶材被激光闪蒸出的 Ba, Mo, O 等原子或原子簇, 在这个过程中经化合反应会生成  $\text{BaO}$ ,  $\text{MoO}_2$  和  $\text{MoO}_3$  分子等多种粒子, 有报道称这些粒子才是沉积在衬底上的主要成分 [22]. 我们认为, 随着氧气氛的增加, 在多粒子碰撞过程中生成的  $\text{MoO}_3$  分子量增加, 在薄膜外延特定周期层上, 存在某种效应使此时的表面对  $\text{MoO}_3$  分子的吸附效应增强, 导致薄膜生长出现这种自组装超晶格的行为.

$\text{BaMoO}_4$  为绝缘体薄膜, 而  $\text{BaMoO}_3$  薄膜呈良好的金属性质, 为了进一步讨论  $\text{BaMoO}_3$  的导电性, 对其进行了电输运性质测试. 图 5(a) 是不同  $\text{BaMoO}_3$  薄膜的  $\rho-T$  曲线测试结果. 三者电阻率略高于  $\text{SrMoO}_3$  薄膜. 其中可以看到,  $\text{BaMoO}_3$  在  $\text{SrTiO}_3$  (001) 上外延薄膜导电性最强, 而  $\text{BaMoO}_3$  在  $\text{SrTiO}_3$  (111) 上导电不如 (001) 切向衬底, 其变化区间也更大. 金属的电阻率与温度的关系一般服

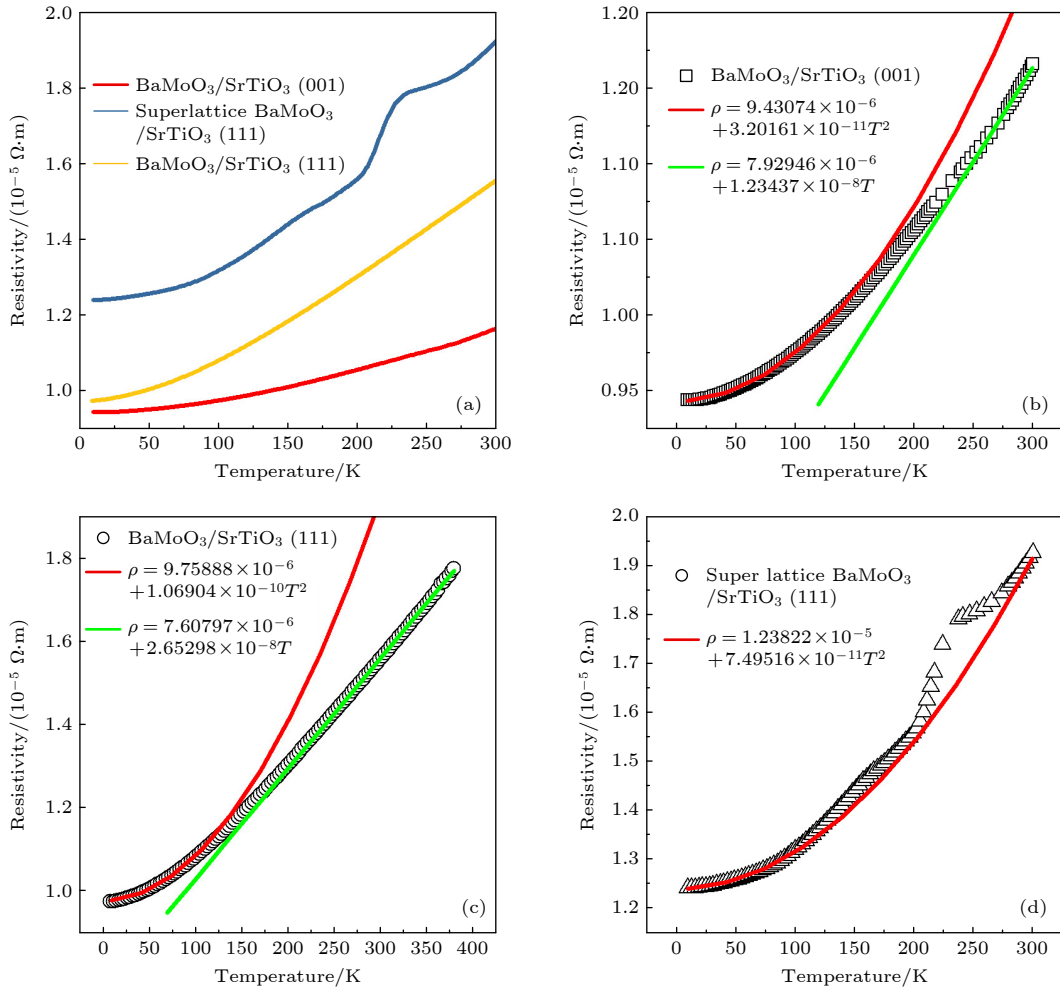


图 5 BaMoO<sub>3</sub> 薄膜的  $\rho$ - $T$  曲线测量与拟合结果 (a) BaMoO<sub>3</sub>/STO(001), BaMoO<sub>3</sub>/STO(111) 和自组装超晶格 BaMoO<sub>3</sub>/STO(111) 的  $\rho$ - $T$  曲线测量结果; (b) BaMoO<sub>3</sub>/STO(001), (c) BaMoO<sub>3</sub>/STO(111) 和 (d) 自组装超晶格 BaMoO<sub>3</sub>/STO(111) 的  $\rho$ - $T$  曲线拟合结果

Fig. 5.  $\rho$ - $T$  curve measurement and fitting results of BaMoO<sub>3</sub> films. (a)  $\rho$ - $T$  curve measurement results of BaMoO<sub>3</sub>/STO (001), BaMoO<sub>3</sub>/STO (111), and self-assembled superlattice BaMoO<sub>3</sub>/STO(111);  $\rho$ - $T$  curve fitting results of (b) BaMoO<sub>3</sub>/STO (001), (c) BaMoO<sub>3</sub>/STO (111), and (d) self-assembled superlattice BaMoO<sub>3</sub>/STO(111).

从  $\rho = \rho_0 + CT^n$ , 其中  $\rho_0$  为剩余电阻率, 其数值大小与缺陷、杂质散射有关;  $C$  为大于 0 的常数项; 对于不涉及磁性的金属性材料, 在较低温度下  $n = 2$ , 主要由电子-电子散射引起; 而在较高温度以至室温附近  $n = 1$ , 主要由电子-晶格散射引起. 图 5(b)—(d) 为此模型对三种 BaMoO<sub>3</sub> 薄膜的  $\rho$ - $T$  曲线的拟合结果. 图 5(b) 表明在 STO (001) 上 BaMoO<sub>3</sub> 薄膜的电阻率在约 150 K 之下保持了较好的  $\propto T^2$  关系, 说明了电子-电子散射是低温下影响电输运性质的主要物理机制, 但在室温附近电阻率的  $\propto T$  关系只很好地保持了一个较小的温度范围. 相比之下, 图 5(c) 表明 STO (111) 上 BaMoO<sub>3</sub> 薄膜电阻率在约 130 K 之下保持了较好的  $\propto T^2$  关系, 随着温度升高, 电阻率在一个很宽的温度范围

内服从  $\propto T$  关系, 这说明生长在 STO (111) 上的 BaMoO<sub>3</sub> 薄膜的电输运性质更多地受到电子-声子散射的支配, 在测试面内方向上, 生长在 STO (001) 上的 BaMoO<sub>3</sub> 薄膜有着更强的电子-电子散射相互作用.

图 5(a) 表明自组装超晶格 BaMoO<sub>3</sub> 薄膜的电阻率比其他两者都高, 这可能是由于周期性晶格缺陷和自组装出来的量子阱所导致. 图 5(d) 的拟合结果显示, 电子-电子散射主导的电阻率  $\propto T^2$  拟合线形与实验线形大致相符, 说明电子-电子相互作用在体系中扮演了重要角色. 但实验曲线的平滑性不佳, 偏离了拟合结果, 尤其在 200—250 K 时出现一个“平台”现象, 对于这个现象的物理机理仍需要进一步实验分析探索.

## 4 结 论

本文制备了外延 BaMoO<sub>3</sub> 和 BaMoO<sub>4</sub> 薄膜, BaMoO<sub>3</sub> 与 BaMoO<sub>4</sub> 存在外延竞争关系并更易被氧化是其制备困难的原因. 还原过的激光靶材, 高真空背底和超低的氧分压环境是制备 BaMoO<sub>3</sub> 高质量外延薄膜的关键. 实验表明, 越高的真空背底环境越有利于提高 BaMoO<sub>3</sub> 的结晶质量. 通过某些取向的衬底, 如 SrTiO<sub>3</sub> (111) 可以完全规避掉 BaMoO<sub>4</sub> 外延竞争效应, 但是生长氧分压窗口并没有被拓宽, 在这个衬底上发现了氧引起的自组装超晶格结构. 对导电样品输运性质的测量表明, 生长在 SrTiO<sub>3</sub> (001) 切向衬底上的 BaMoO<sub>3</sub> 薄膜的导电性要好于生长在 SrTiO<sub>3</sub> (111) 切向衬底上的 BaMoO<sub>3</sub> 薄膜, 自组装超晶格结构的 BaMoO<sub>3</sub> 的输运性质具有相变区间, 其背后成因有待探索. 本文完善了钼酸盐外延薄膜的研究, 仔细探讨了钼酸钡的各种外延生长行为, 为日后开展多种深入的物理调制研究打下了基础.

## 附 录

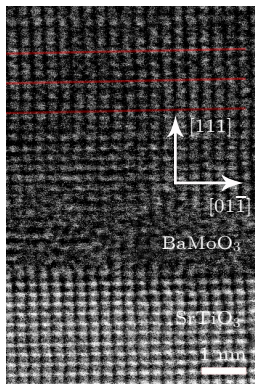


图 A1 自组装超晶格 BaMoO<sub>3</sub> 的球差校正 ABF 图像  
Fig. A1. Spherical aberration-corrected ABF of self-assembled superlattice BaMoO<sub>3</sub>.

## 参考文献

- [1] Cox P A 2010 *Transition Metal Oxides: an Introduction to Their Electronic Structure and Properties* (Vol. 27) (Oxford: Oxford University Press) pp1-35
- [2] Maeno Y, Hashimoto H, Yoshida K, Nishizaki S, Fujita T, Bednorz J, Lichtenberg F 1994 *Nature* **372** 532
- [3] Nakatsuji S, Ikeda S I, Maeno Y 1997 *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 1868
- [4] Zhang J, McLeod A S, Han Q, Chen X, Bechtel H A, Yao Z, Corder S G, Ciavatti T, Tao T H, Aronson M 2019 *Phys. Rev. X* **9** 011032
- [5] Nobukane H, Yanagihara K, Kunisada Y, Ogasawara Y, Isono K, Nomura K, Tanahashi K, Nomura T, Akiyama T, Tanda S 2020 *Sci. Rep.* **10** 3462
- [6] He T, Cava R 2001 *Phys. Rev. B* **63** 172403
- [7] Radetina A, Mani A, Melnyk S, Nikfalazar M, Ziegler J, Zheng Y, Jakoby R, Alff L, Komissinskiy P 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 114108
- [8] Mizoguchi H, Fukumi K, Kitamura N, Takeuchi T, Hayakawa J, Yamanaka H, Yanagi H, Hosono H, Kawazoe H 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 6502
- [9] Nagai I, Shirakawa N, Ikeda S I, Iwasaki R, Nishimura H, Kosaka M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 024105
- [10] Radetina A, Takahashi K S, Alff L, Kawasaki M, Tokura Y 2010 *Appl. Phys. Express* **3** 073003
- [11] Ha Y, Lee S 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2001489
- [12] Hayashi S, Aoki R, Nakamura T 1979 *Mater. Res. Bull.* **14** 409
- [13] Kurosaki K, Oyama T, Muta H, Uno M, Yamanaka S 2004 *J. Alloys Compd.* **372** 65
- [14] Ma T, Jacobs R, Booske J, Morgan D 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 12778
- [15] Panchal V, Garg N, Sharma S M 2006 *J. Phys. Condens. Matter* **18** 3917
- [16] Guo D, Yang Q, Hua H, Hu C 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 13826
- [17] Ray S K, Kshetri Y K, Lee S W 2019 *Nanotechnology* **30** 454002
- [18] Marques A P A, Picon F C, Melo D, Pizani P S, Leite E R, Varela J A, Longo E 2008 *J. Fluoresc.* **18** 51
- [19] Kamata K, Nakamura T, Sata T 1975 *Mater. Res. Bull.* **10** 373
- [20] Hegde M 2001 *J. Chem. Sci.* **113** 445
- [21] Nassif V, Carbonio R E, Alonso J A 1999 *J. Solid State Chem.* **146** 266
- [22] Ting X W, Chun Y, Ping H, Guo P Z, Yan R L 2009 *Chin. J. Inorg. Chem.* **25** 1414

# Growth behaviors of epitaxial barium molybdate (BaMoO<sub>3</sub>, BaMoO<sub>4</sub>) film\*

Qi Wei-Heng<sup>1)2)#</sup> Wang Zhen<sup>1)2)#</sup> Li Xiang-Fei<sup>2)3)</sup>  
Yu Ri-Cheng<sup>2)3)</sup> Wang Huan-Hua<sup>1)2)†</sup>

1) (*Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, 100049, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

( Received 18 April 2022; revised manuscript received 11 May 2022 )

## Abstract

Transition metal oxides have been a research hotspot for basic scientific research and frontier applications. Owing to the presence of d electrons and strong electron correlation, a wealth of physical phenomena emerges in the transition metal oxide family. In particular, extremely fruitful research progress is achieved in a 3d orbital elemental system. In comparison, the 4d transition metal oxides need more attention. Molybdate has excellent optical and electrical properties. Among  $AMoO_3$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ), only  $BaMoO_3$  has not been reported for epitaxial films to date. In this work, high-quality epitaxial films of  $BaMoO_3$  and  $BaMoO_4$  are prepared by using the pulsed laser deposition. We conduct the oxygen partial pressure modulation experiments and the results show that the growth of  $BaMoO_3$  is sensitive to oxygen partial pressure. Also,  $BaMoO_3$  has a geometrically similar lattice structure to  $BaMoO_4$ , and there exists epitaxial competition between  $BaMoO_3$  and  $BaMoO_4$ . These two points make the preparation of epitaxial  $BaMoO_3$  films more challenging. The key to the preparation of epitaxial  $BaMoO_3$  thin films is the reduced laser target material, high vacuum environment, and ultra-low oxygen partial pressure. The epitaxy competition can be avoided by using the  $SrTiO_3$  (111) substrate. We conduct oxygen partial pressure modulation experiments on a narrow scale and reveal a self-assembled superlattice of epitaxial  $BaMoO_3$  film on a  $SrTiO_3$ (111) substrate. Both the satellite peaks in the XRD pattern and the HRTEM results indicate the superlattice period of about 7.04 Å. The oxygen partial pressure is the only parameter that regulates this phenomenon, so we presume that the essence of the self-assembled superlattice is periodic oxygen-induced lattice defects. Finally, electrical transport characterization experiments are conducted on representative  $BaMoO_3$  films. The  $\rho$ - $T$  curve measurements and fitting results show that the epitaxial  $BaMoO_3$  films on  $SrTiO_3$ (001) substrates have better conductivities. The electrical transport properties of  $BaMoO_3$  films grown on  $SrTiO_3$ (111) substrates are dominated by electron-phonon scattering, and  $BaMoO_3$  films grown on  $SrTiO_3$ (001) substrate have stronger electron-electron scattering interactions. The resistivity of the self-assembled superlattice  $BaMoO_3$  films is relatively high and electron-electron scattering plays an important role in determining the electrical transport property.

**Keywords:** pulsed laser deposition,  $BaMoO_3$ ,  $BaMoO_4$ , epitaxial thin films

**PACS:** 81.10.-h, 61.05.cp, 61.46.-w, 68.60.-p

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220736

\* Project supported by the International Partnership Program, Bureau of International Cooperation Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. 113111KY5B20190052).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: [wanghh@ihep.ac.cn](mailto:wanghh@ihep.ac.cn)



## 外延BaMoO<sub>3</sub>, BaMoO<sub>4</sub>薄膜的生长行为

戚炜恒 王震 李翔飞 禹日成 王焕华

### Growth behaviors of epitaxial barium molybdate (BaMoO<sub>3</sub>, BaMoO<sub>4</sub>) film

Qi Wei-Heng Wang Zhen Li Xiang-Fei Yu Ri-Cheng Wang Huan-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 178103 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220736

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220736>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

脉冲激光沉积无氢钨掺杂类金刚石膜的摩擦与机械性能

Tribological and mechanical properties of non-hydrogenated W-doped diamond-like carbon film prepared by pulsed laser deposition  
物理学报. 2021, 70(4): 046801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201505>

N型稀磁半导体Ge<sub>0.96x</sub>Bi<sub>x</sub>Fe<sub>0.04</sub>Te薄膜的磁电性质研究

Magnetic and electronic transport properties in n-type diluted magnetic semiconductor Ge<sub>0.96x</sub>Bi<sub>x</sub>Fe<sub>0.04</sub>Te film  
物理学报. 2019, 68(10): 107501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190019>

引入籽晶层的物理溅射生长Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>外延薄膜特性研究

Characteristics of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> epitaxial films on seed layer grown by magnetron sputtering  
物理学报. 2020, 69(22): 228103 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200810>

高质量FeSe单晶薄膜的制备及相关性能表征

Preparation and characterization of high-quality FeSe single crystal thin films  
物理学报. 2018, 67(20): 207416 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180940>

垂直各向异性Ho<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>薄膜的外延生长与其异质结构的自旋输运

Epitaxial growth of Ho<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> films with perpendicular magnetic anisotropy and spin transport properties in Ho<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/Pt heterostructures  
物理学报. 2021, 70(7): 077501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201737>

外延PbZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>薄膜负电容的应变调控

Strain tuning of negative capacitance in epitaxial PbZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> thin films  
物理学报. 2021, 70(18): 187701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210810>