

CaIrO₃ 薄膜中的八面体扭转及金属绝缘转变*

韩雨 郭状 吴文彬[†]

合肥微尺度物质科学国家研究中心, 中国科学技术大学, 合肥, 230026

收稿日期: 2018-03-07; 接收日期: 2018-03-11

【摘要】 本文采用激光脉冲沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 方法在 NdGaO₃ (110) (NGO) 和 (LaAlO₃)_{0.3} (Sr₂AlTaO₆)_{0.7} (001) (LSAT) 衬底上生长了厚度变化的钙钛矿结构 CaIrO₃ (CIO) 单晶薄膜. 在这一体系中, 我们观测到了金属绝缘转变现象以及各向异性电输运行为, 并且尝试利用应变弛豫调节铱氧八面体绕 [100] 轴的扭转角度, 改变金属绝缘转变温度 (T_{MI}). 八面体的扭转角度在 30 nm 厚的样品中取得了最大值, 同时 CIO 的 T_{MI} 取得了最小值. 我们推测是八面体的扭转影响了 CIO 薄膜的带隙宽度, 从而造成了 T_{MI} 的变化以及各向异性电输运行为.

关键词: 5d 电子金属氧化物薄膜, 金属绝缘转变, 八面体扭转

PACS: 7130H, 7170E, 7630H, 8140G

1 引言

5d 电子金属氧化物是研究许多新奇量子态的理想材料, 近年来已经成为凝聚态物理领域的一个热点. 在该体系中, 拓扑半金属性, Axion 绝缘转变, 拓扑绝缘转变, 自旋电子流, 甚至非常规超导等现象^[1-5], 陆续被发现或预言. 而 5d 电子金属氧化物中强烈的自旋轨道耦合效应 (spin-orbit coupling, SOC) 被认为是导致这些行为的根本原因. 除此之外, SOC 与电子关联能、晶格畸变能之间还会发生竞争, 影响材料的输运性质, 这主要体现在三个方面. 首先, 5d 电子金属氧化物的能带结构处于金属与半导体的边界附近, 原子周围的配位环境能对其基态造成明显的影响. 例如, SrIrO₃ 表现为金属导电性, 而 Sr₂IrO₄ 则是一种半金属.^[6] 其次, 5d 电子金属氧化物的晶格对称性对其能带结构有显著的调节作用. 例如, 在钙钛矿结构铱氧化物的布里渊区高对称点上存在着受空间群对称性保护的狄拉克锥, 当这一对称性被破坏时, SOC 作用就会在这些高对称

点处打开微小的带隙.^[7] 最后, 即使在对称性不变情况下, 晶格畸变也能够显著地调节 5d 金属氧化物的能带. 例如, SrIrO₃ 薄膜中铱氧八面体绕 [100] 轴的扭转, 可以把沿面外方向的能带发散关系与面内的能带发散关系混合在一起, 并在 SOC 的作用下, 使能带宽度变窄^[6].

钙钛矿结构的 CaIrO₃ (CIO), 是一种受到广泛关注的半金属材料^[8]. 同时它还有一种后钙钛矿结构的同构异形体. 在高温高压条件下, 后钙钛矿结构的 CIO 能转换为钙钛矿结构.^[9] CIO 因为具有显著的应变效应, 所以是研究材料应变与性质之间关联性的理想体系.

我们为了探究晶格畸变对 5d 金属氧化物电输运行为的调节作用, 在 NGO(110) 和 LSAT(001) 衬底上制备了一系列厚度变化的 CIO 薄膜. 在其中观测到了金属绝缘转变现象, 并发现了 T_{MI} 与八面体绕 [100] 轴扭转角度之间的关系. 此外, 我们还观测到了薄膜中各向异性的电输运行为, 并尝试给出了解释.

* 国家自然科学基金项目 (批准号: 11474263, 11574324, U1432251) 资助的课题.

[†] wuw@ustc.edu.cn

2 样品制备和测量方法

CIO 单晶薄膜采用 PLD 方法制备而成.实验靶材则采用固相反应法烧制而成.靶材被放置在真空沉积室中,距离衬底约 6 cm 处.我们使用的是 KrF 准分子激光器,激光波长为 248 nm,能量密度约为 2.0 J/cm²,频率为 5 Hz.生长温度和氧压分别选定在 700 °C 和 25 Pa.为了提高样品的结晶质量,沉积结束后,我们在生长条件下原位退火 15 分钟,而后把温度下降到 400 °C,充入氧气,使腔内气压保持在 2×10^3 Pa,再降到室温.我们用此方法在 NGO(110) 和 LSAT(001)衬底上制备了厚度变化的 CIO 薄膜(10 nm、20 nm、30 nm、40 nm).为了研究 CIO 薄膜中的各向异性导电性,我们又在 NGO(110)衬底上制备了另一批厚度变化的 CIO 薄膜(6 nm、12 nm、24 nm、36 nm).

样品制备完成后,我们利用高分辨 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪测定了每块样品的晶体结构,进行了 $\theta \sim 2\theta$ 线性扫描和倒易空间图扫描,采用物理性质测量系统和四电极法测量了样品电阻随温度的变化曲线,以及面内两个相互垂直方向的电输运行为,采用范德堡方法测量了样品的霍尔系数.

3 实验结果分析

我们采用 CaO 和 IrO₂ 作为原材料制作 CIO 靶材.但是却发现当严格按照 CaIrO₃ 的化学式,用配比为 1 : 1 的 CaO 和 IrO₂ 烧制靶子时,实际得到的主要是 Ca₂IrO₄.这是因为反应中存在着化学平衡.而调节 CaO 和 IrO₂ 的化学计量比为 1 : 1.1 时,则能够得到纯相的后钙钛矿结构的 CIO.在这个反应中,温度过低会有副产物,但是如果温度超过 1100 °C,又会引起 IrO₂ 的挥发,改变实际的原料配比.为此我们进行了几次试烧,并且测量了烧结粉末的 XRD 图,与标准 PDF 卡片对照,最终确定首次烧制温度为 950 °C,而后再经过两次预烧,最终在 1050 °C 烧制完成,得到了纯相的后钙钛矿结构的 CIO 靶材.

按立方单胞计算 CIO、NGO、LSAT 的晶格常数分别为 3.855 Å、3.867 Å 和 3.868 Å,因此 CIO 薄膜在面内受到的是拉伸应力.NGO 与 CIO 都是

正交对称性,而 LSAT 是立方对称性,这样我们可以研究不同对称性条件下,应力对薄膜的作用.我们通过分析 CIO 薄膜的 XRD 扫描图谱发现由于受到衬底的钳制作用,薄膜的结构已经由块材的后钙钛矿结构转变为钙钛矿结构.在图 1(a)和 1(b)中分别展示了 NGO(110)衬底和 LSAT(001)衬底上的 CIO 薄膜峰位附近的 $\theta-2\theta$ 扫描曲线.我们可以看到清晰的劳厄振荡,这表明我们生长出了平整的外延单晶薄膜.LSAT 衬底上的薄膜峰位与衬底峰完全重合,而生长在 NGO 衬底上的 CIO 峰位随着薄膜厚度的增加,先增大后减小,对应着面外晶格常数先减小后增大,并且在厚度为 30 nm 时达到最小值.面外晶格常数最大值与最小值的差距约为 0.8%.

接下来我们测量了 CIO 薄膜的电输运行为,观测到了金属绝缘转变现象,但是转变温度并不是固定的.如图 2(a)和 2(b)所示,CIO/LSAT 薄膜的转变温度随着膜厚的增大,先减小后增大,并且在 30 nm 厚的样品中,达到了最小值. CIO/NGO 薄膜的转变温度也符合这个规律,只是在厚度为 10 nm 的样品中,由于弱局域化的原因,金属绝缘转变没能明显地表现出来,这与 XRD 扫描图反映的面外晶格常数的变化规律是相一致的.

我们测量了 CIO 薄膜的霍尔系数 R_H ,如图 2(c)和 2(d)所示,CIO/LSAT 薄膜的 R_H 在全温区都为正,而 30 nm 和 10 nm 厚的 CIO/NGO 薄膜的 R_H 则出现了高温段为负,低温段为正的现象.我们认为这说明在薄膜中同时存在着电子和空穴两种载流子,这是由于 CIO 的能带结构中同时存在电子口袋和空穴口袋造成的.

为了验证薄膜的晶格畸变与 T_M 的变化之间是否存在联系,我们又对倒易空间进行了测量.图 1(c)~(f)展示的是 CIO/NGO 薄膜样品的倒易空间扫描图,其中 (420)和(240)是 NGO 衬底的倒易点所对应的晶面指数,红箭头标注的是薄膜的倒易点峰位.相较于粗略的摇摆曲线,通过倒易空间图,我们可以更加细致地观测晶格的弛豫情况.在正交性应力的驱动下,随着膜厚的增加,膜峰所对应的倒易斑点整体先升高后下降,并在 30 nm 厚时达到最高,这表明薄膜在面外方向受着压缩应力并逐渐弛豫.而在膜厚大于 10 nm 的情况下,膜峰位置的面内倒易矢量 Q_x 值有向低数值移动的趋势,表明 CIO 在面内受到了拉伸应力,随着膜厚增加,薄膜逐渐弛豫.

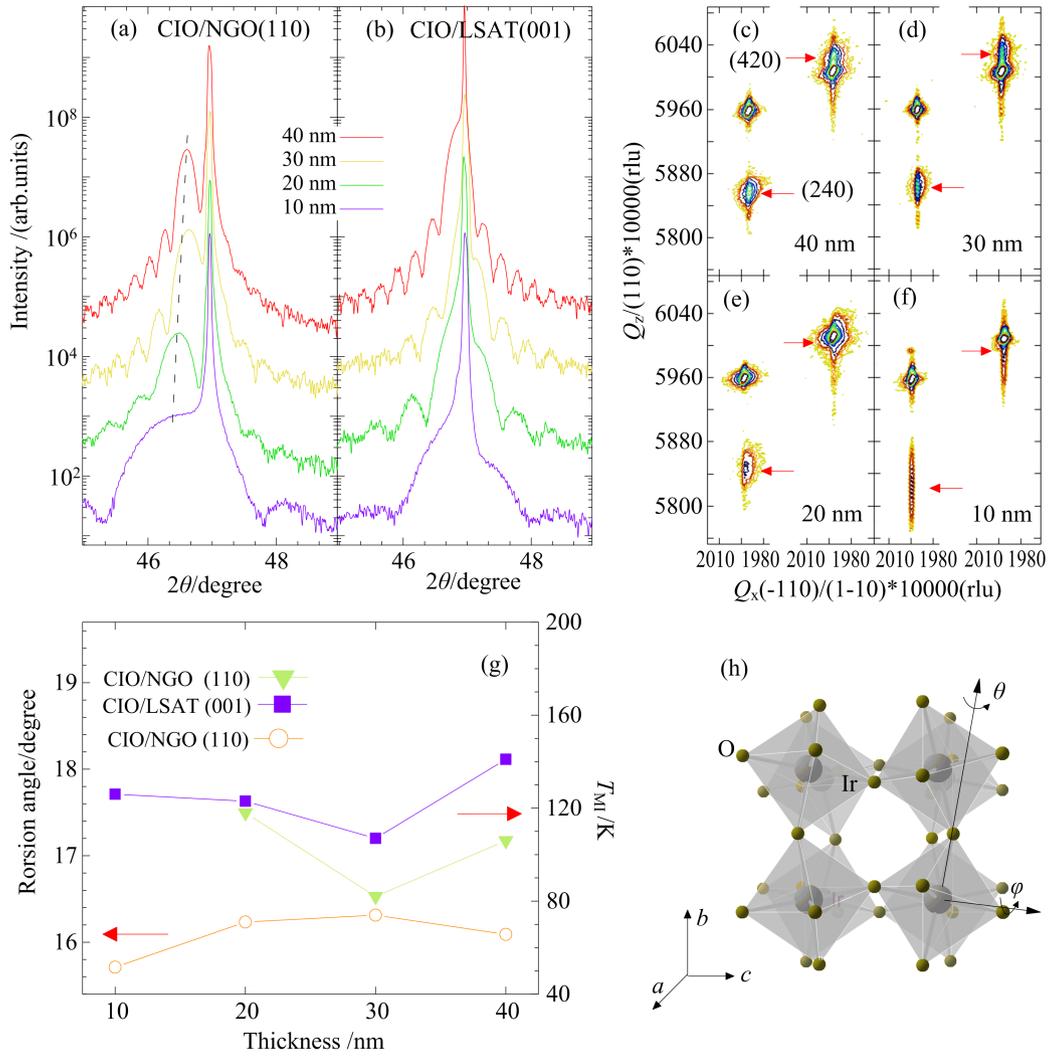


图1 (a) (b) CIO/NGO 和 CIO/LSAT 两组厚度变化的薄膜样品的 XRD θ - 2θ 扫描图谱;
(c)~(f) 不同厚度的 CIO/NGO [(420)/(240)晶面]薄膜的倒易空间 XRD 扫描图;
(g) 两组薄膜样品的 T_M 以及 CIO/NGO 中 IrO_6 八面体绕 [100] 轴扭转角 φ 随厚度的变化图;
(h) IrO_6 绕 [001] 轴旋转和绕 [100] 轴扭转的示意图

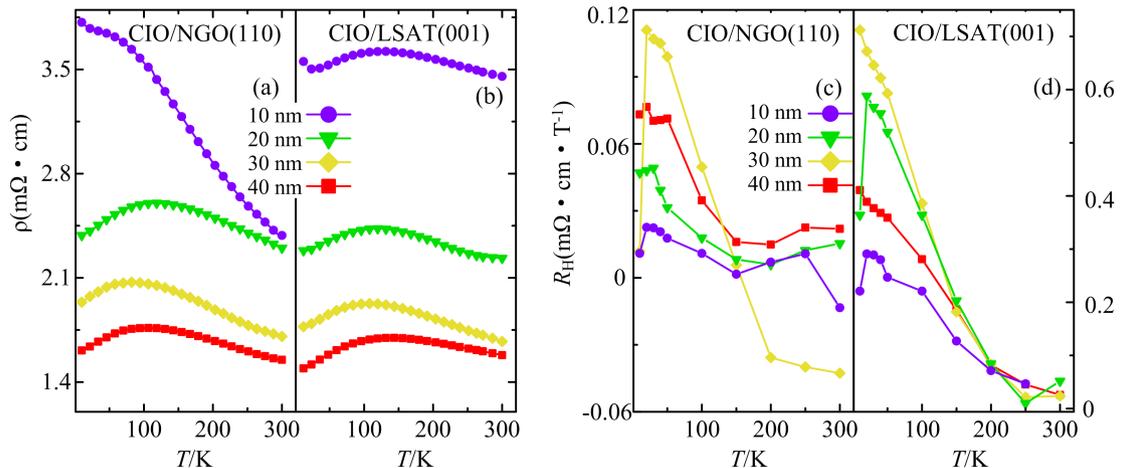


图2 CIO/NGO 和 CIO/LSAT 两组厚度变化的薄膜样品 (a) (b) 电阻率随温度变化的曲线;(c) (d) 霍尔系数随温度变化的曲线

CIO 薄膜的 (420) 和 (240) 面所对应的倒易点在 [110] 方向的坐标数值之差 ΔQ_z 较之于 NGO 衬底的差值更大,这说明了 CIO 具有更强的正交性.对于 (420) 和 (240) 这一对衍射斑点,薄膜与衬底显示了相同的 Q_x 值,表明所有薄膜均具有较好的共格外延结构.但是, (420) 和 (240) 斑点的 Q_z 值却明显不同,我们定义衍射斑点之间的夹角^[10]:

$$\theta = -\arctan(\Delta Q_z/2Q_x) \quad (1)$$

以此可以估算出八面体绕 [100] 轴的扭转角 φ . 在认为 CIO 是理想的 $Pbnm$ 正交结构,忽略轻微的单斜畸变的前提下, θ 表征了 (110) 面和 (0 $\bar{1}$ 0) 面间夹角与 $\pi/2$ 之间的偏差:

$$\frac{\pi}{2} - \theta = \arctan\left(\frac{a}{b}\right) \quad (2)$$

其中 a 和 b 是 CIO 的晶胞常数,正交比 (a/b) 与八面体扭转角 φ 有如下关系:

$$\frac{a}{b} = \left(\frac{a_{\text{oct}}}{b_{\text{oct}}}\right) \cos\varphi \quad (3)$$

其中 a_{oct} 和 b_{oct} 为八面体赤道面内 B-O 键的长度^[11]. 假定所有八面体均不存在形状畸变 ($a_{\text{oct}}/b_{\text{oct}}=1$), 我们得到:

$$\cos\varphi = \tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{1}{2}\arctan\frac{\Delta Q_z}{2Q_x}\right) \quad (4)$$

我们运用这一公式计算的 CIO/NGO 样品的扭转角和转变温度以及 CIO/LSAT 的转变温度都在图 1(g) 中显示出来.我们可以看到随着膜厚的增加,扭转角先增大后减小,并且在膜厚为 30 nm 的样品中取得了最大值,同时面外方向面间距取得了最小值,这可能意味着随着面内拉伸应力的增加,绕 [100] 轴的扭转角 φ 逐渐增大,这与 LaAlO₃ 薄膜中的情况类似^[12].

我们推测 CIO 薄膜中 T_{MI} 的变化是八面体绕 [100] 轴的扭转角 φ 的变动造成的.在相关的铌氧化物研究中发现,在实际的钙钛矿结构的 SrIrO₃ 块材和薄膜中八面体绕着 [100] 轴有很大的扭转,^[13] 这种扭转会在实质上压缩能带的宽度.通过对倒易空间图的分析,我们认为 CIO 薄膜中也存在着绕 [100] 轴的扭转,这种扭转会把沿 [001] 方向和与其垂直的倒易矢量方向的能带发散关系混合在一起,而能带沿着 [001] 方向的分发幅度是比较大的,这样会形成很多的能带交叉.而 CIO 薄膜的应变会打破 n 滑移面对称性,打开交叉点处的带隙,从而在实质上压缩了带宽.我们认为绕 [100] 轴的扭转幅度越

大,则对称性被破坏的程度越严重,则带隙打开得越大,转变温度越低.

我们尝试着从能带的角度对 CIO 的半金属导电行为以及 T_{MI} 的变化规律进行解释.图 3 是带隙宽度不同的 CIO 薄膜在发生金属绝缘转变前后的能带结构示意图.首先,CIO 的能带在高对称点上的狄拉克锥会被打开,形成狭窄的带隙.因此,费米面会穿过价带顶或者导带底,这样电子和空穴都参与了导电.而影响金属和半导体导电性的主要因素分别是自由电子受到的声子散射作用和热激发产生的载流子数量.在高温段主导 CIO 电输运的是半导体型机制,随着温度升高,由价带激发到导带上的载流子数量不断增加,电阻下降.而在低温段主导 CIO 电输运的是金属型机制,这时电子大多都退激发到了价带,电子的填充面与费米面接近,随着温度下降,受到的声子散射会减弱,电阻因而减小.而这两种机制强弱相等的平衡点就是金属绝缘转变点.具体的转变温度则取决于带隙的宽窄,对于窄带隙的情形,价带和导带的交叠更多,因而电子和空穴口袋中载流子的数目更多,表现为更强的金属性, T_{MI} 更高.反之对于宽带隙的情形,价带和导带的交叠少,因而电子和空穴口袋中载流子的数目少,表现为更强的绝缘性, T_{MI} 低.

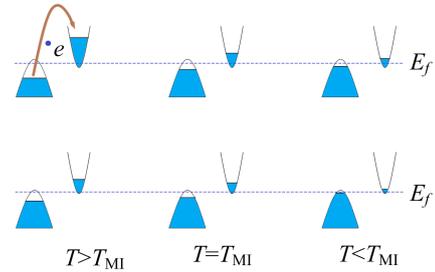


图 3 在窄带隙(上)和宽带隙(下)条件下 CIO 薄膜在发生金属绝缘转变前后的费米面附近的能带结构示意图

因为 CIO 中的载流子所占据的能带主要集中在布里渊区的高对称点上,我们由此想到一个问题,这种不均匀的分布是否会造成薄膜中各向异性的输运行为呢?为此,我们在 NGO(110) 衬底上分别生长了厚度为 6 nm、12 nm、24 nm 和 36 nm 的 CIO 薄膜,并且测量了沿着面内不同方向的电输运行为,在图 4 中展示出来.可以发现沿着面内 [001] 方向的金属性要比 [1 $\bar{1}$ 0] 方向强得多,不仅电阻率要小,而且 T_{MI} 也有一定提高.在 36 nm 厚的样品中,从

370 K 到 10 K 的全温区中 $[001]$ 方向的电阻都保持着金属行为.而随着膜厚降低,虽然 $[001]$ 方向的导电性也在高温段表现为半导体行为,但是转变温度始终要比 $[1\bar{1}0]$ 方向的转变温度高.在厚度为 6 nm

的样品中,虽然沿着 $[1\bar{1}0]$ 方向的全温区导电行为都是半导体性质的,但是沿着 $[001]$ 方向,在 97 K 以下的电阻依然是金属性的.

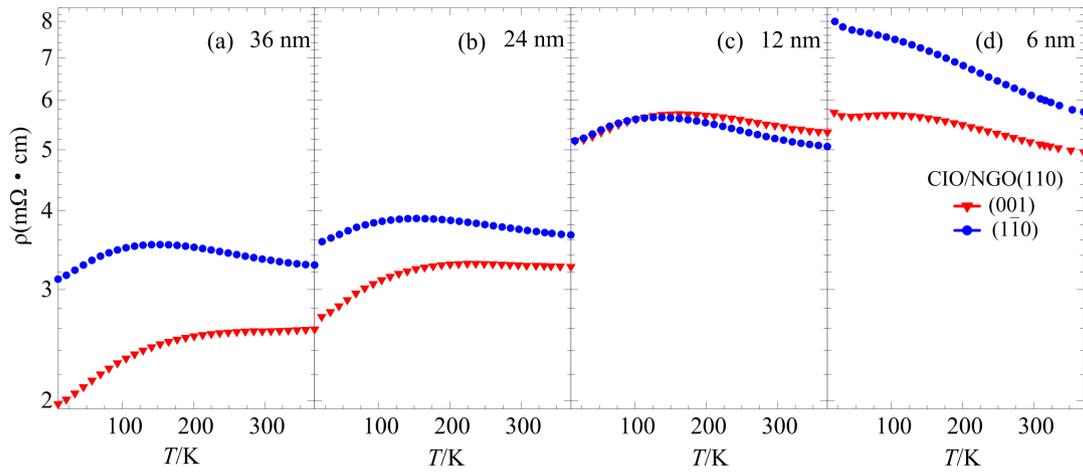


图 4 厚度变化的 CIO/NGO 薄膜 $[001]$ / $[1\bar{1}0]$ 方向上的电阻随温度的变化曲线

我们推测金属绝缘转变行为的各向异性意味着薄膜的带隙宽度可能存在着各向异性.铋氧八面体绕着 $[100]$ 轴的扭转能调节 CIO 薄膜的带隙宽度,但是在布里渊区的所有点上并非都能起到同等程度的调节作用,例如 $U(0, 1/2, 1/2)$ 点处的狄拉克锥就和旋转角与扭转角 (θ, φ) 没有关系. Yige Chen 等人计算了铋氧化物在 φ 角不为 0 和滑移对称性被破坏的情况下的能带结构^[14],发现 S 点[对应 $[1\bar{1}0]$ 方向]、X 点[对应 $[100]$ 方向]、Y 点[对应 $[0\bar{1}0]$ 方向]处的能带都是简并的,其中 S 点处的能带会在 φ 角不为 0 的情况下退简并,打开带隙.而 X 点和 Y 点处的狄拉克锥却都是受到了滑移面的保护,不会被破坏.我们推测就是因为 $[1\bar{1}0]$ 方向的能带较容易被晶格畸变打开带隙,才造成了占据 $[001]$ 方向能带的电子要比占据 $[1\bar{1}0]$ 方向能带的电子多,导致了

$[001]$ 方向的金属性更强.

4 结论

我们利用 PLD 技术在 NGO(110) 和 LSAT(001) 衬底上成功外延生长了厚度变化的钙钛矿 CIO 单晶薄膜.通过测量薄膜的电输运行为,我们观测到了金属绝缘转变现象和转变温度随膜厚的变化,以及各向异性导电性.我们用 XRD 技术对薄膜的结构进行了表征,观测到了铋氧八面体的扭转角度随膜厚的变化.我们推测是薄膜的外延应变造成了八面体的扭转,而这种扭转与 SOC 作用耦合在一起,可调节薄膜的带隙宽度,从而产生金属绝缘转变.而电输运的各向异性行为则预示不同方向上的带隙宽度存在着差异.

参 考 文 献

- [1] X. Wan, Turner. A, Vishwanath. A, Savrasov. SY, *Phys. Rev. B*, **83** (2011), 205101.
- [2] X. Wan, Vishwanath. A, Savrasov. SY, *Phys. Rev. Lett.*, **108** (2012), 146601.
- [3] H. M. Guo, Franz. M, *Phys. Rev. Lett.*, **103** (2009), 206805.
- [4] Lawler. M. J, Kee. H. Y, Kim. Y. B, Vishwanath. A, *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008), 227201.
- [5] Yan. YJ et al. , *Phys. Rev. X.*, **5** (2015), 041018.
- [6] Nie. YF, King. PDC, Kim. CH, Uchida. M, Wei. HI, Faeth. BD, Ruf. JP, Ruff. JPC, Xie. L, Pan. X, Fennie. CJ, Schlom. DG, Shen. KM, *Phys. Rev. Lett.*, **114** (2015), 016401.
- [7] Liu. J et al. , *Phys. Rev. B.*, **93** (2016), 085118.
- [8] Hirai. D, Matsuno. J, Takagi. H, *APL Materials*, **3** (2015), 041508.

- [9] Kojitani, H, Furukawa, A, Akaogi, M, *Am Miner*, **92** (2007), 229.
- [10] G. Y. Gao, Z. Z. Yin, Z. Huang et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41** (2008), 152001.
- [11] A. T. Zayak, X. Huang, J. B. Neaton et al., *Phys. Rev. B.*, **74** (2006), 094.
- [12] J. M. Rondinelli, N. A. Spaldin, *Advanced Materials.*, 23 (2011), 3363.
- [13] J. G. Zhao, L. X. Yang, Y. Yu, F. Y. Li, R. C. Yu, Z. Fang, L. C. Chen, C. Q. Jin, *J. Appl. Phys.*, **103** (2008), 103706.
- [14] Y. Chen, H. Y. Kee, *Physical Review B.*, **90** (2014), 195145.

The Octahedral Distorsion and Metal-Insulator Transition in CaIrO₃ Film^{*}

HAN Yu GUO Zhuang WU Wenbin[†]

Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscales, University of Science and Technology of China, 230026, Hefei

Received date: 2018-03-07; accepted date: 2018-03-11

【Abstract】 The perovskite CaIrO₃ (CIO) monocrystalline films with variational thickness have been deposited on NdGaO₃ (110) (NGO) and (LaAlO₃)_{0.3}(Sr₂AlTaO₆)_{0.7} (001) (LSAT) substrates by the pulsed laser deposition (PLD) technique. In this system, we observe the metal-insulator transition and the anisotropic electrical conductivity. The metal-insulator transition temperature of the CIO films can be changed by the rotation angle of the iridium oxide octahedron around [100] axis with strain relaxation. The rotation angle gets maximum in the film of 30 nm, and the transition temperature reached minimum in the same sample. We believe that the octahedron rotation can adjust the forbidden band width of the CIO thin films, causing the changed temperature and anisotropy of the metal-insulator transition.

Keywords: 5d electronic metal oxide film, metal-insulator transition, octahedral distorsion

PACS: 7130H, 7170E, 7630H, 8140G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grants No. 11474263, No. 11574324, and No. U1432251).