

电场调控 Au/Ti/Y₂CeFe₅O₁₂ 结构的磁光克尔效应与电阻

朱银龙^{1,2,3}, 秦俊^{1,2,3}, 张燕^{1,2,3}, 梁潇^{1,2,3}, 王闯堂^{1,2,3}, 毕磊^{1,2,3}

¹电子科技大学国家电磁辐射控制材料工程技术研究中心, 四川 成都 610054;

²电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054;

³电子科技大学微电子与固体电子学院, 四川 成都 610054

摘要 在室温下实现了全固态 Au/Ti/Y₂CeFe₅O₁₂ 多层结构的电阻和磁光克尔效应的电场调控。在 635 nm 波长处, 1.5 V 的操作电压使饱和磁光克尔旋转角的变化幅度达 58.1 μrad, 对应的能耗为 0.66 nJ/μm², 响应时间为 300 s, 且该调控具有可逆性与非易失性。以 Au/Y₂CeFe₅O₁₂ 作为对照, 揭示了 Ti 层对该调控的关键影响。通过表征多层结构的电阻在电场作用下的变化, 证实了氧离子迁移的发生。氧离子迁移是电场调控磁光效应的机制, 该原型器件为发展电场可调的磁光器件提供了一种新途径。

关键词 材料; 磁光材料; 磁光开关; 氧离子迁移; 钇铁石榴石; 电场调控磁性

中图分类号 O436.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.071602

Electric-Field Control of Magneto-Optical Kerr Effect and Resistance of Au/Ti/Y₂CeFe₅O₁₂ Structure

Zhu Yinlong^{1,2,3}, Qin Jun^{1,2,3}, Zhang Yan^{1,2,3}, Liang Xiao^{1,2,3}, Wang Chuangtang^{1,2,3}, Bi Lei^{1,2,3}

¹National Engineering Research Center of Electromagnetic Radiation Control Materials, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China;

²State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China;

³School of Microelectronics and Solid-State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China

Abstract The electric-field control of resistance and magneto-optical Kerr effect of all-solid-state Au/Ti/Y₂CeFe₅O₁₂ multilayer structure is realized at room temperature. At 635 nm wavelength, the rangeability of saturation magneto-optical Kerr rotation angle is 58.1 μrad under the operation voltage of 1.5 V. The corresponding energy dissipation is 0.66 nJ·μm⁻² and the response time is 300 s. Moreover, the control is reversible and non-volatile. The critical effect of Ti layer on such a modulation is disclosed by contrast to Au/Y₂CeFe₅O₁₂. The occurrence of oxygen ion migration is confirmed via the characterization for the change of electrical resistance of multilayer structure under the effect of electric field. The oxygen ion migration is the mechanism of electric-field control of magneto-optical effect. This prototype device offers a new way to develop electric-field tunable magneto-optical devices.

Key words materials; magneto-optical materials; magneto-optic switching; oxygen ion migration; yttrium iron

收稿日期: 2018-01-25; 收到修改稿日期: 2018-02-08

基金项目: 国家自然科学基金(61475031, 51522204)、中央高校基本科研业务费专项资金(ZYGX2014Z001)、高等学校学科创新引智计划(B13042)、四川省青年科技基金(2015JQ0014)

作者简介: 朱银龙(1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事电场调控材料磁性与可重构磁光器件方面的研究。

E-mail: ylzhu@std.uestc.edu.cn

导师简介: 毕磊(1982—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事磁性氧化物薄膜与集成磁光器件方面的研究。

E-mail: bilei@uestc.edu.cn(通信联系人)

garnet; electric-field control of magnetism

OCIS codes 160.3820; 310.6845; 230.3810; 250.6715

1 引言

铈掺杂钇铁石榴石 $Y_2CeFe_5O_{12}$ (简称为 Ce:YIG) 磁光材料因其优良的磁光性能, 被广泛应用于光隔离器、光环行器、磁光开关等器件中^[1-3]。通常情况下, 磁光器件的磁光效应通过大电流产生一定强度的磁场来实现调制, 但大电流的存在不可避免地会引入焦耳热, 导致器件能耗高、尺寸大等问题^[2,4-7]。Huang 等^[2]利用 Au 薄膜制备成环形电磁铁, 实现了光传播路径可重构的集成光学环形器。但是, 由于实验使用了约 200 mA 的大电流, 电磁铁产生了 40 mW 的功耗, 且器件工作时必须保持该电流, 产生了较大的能耗。若用电场替代电流, 可显著减小电流, 从而减小由大电流产生的焦耳热, 因而降低器件功耗, 提高器件集成度。利用电场调控磁性是自旋电子学与多铁性材料领域研究的前沿热点之一^[7-13]。

在电控磁器件研究中, 基于电场驱动离子迁移控制材料磁性的新机制具有功耗低、幅度大等优点, 吸引了学者们广泛的研究兴趣^[14-20]。例如, Lu 等^[14]利用离子液体中的电场驱动 H^+ 与 O^{2-} 插入与脱离 $SrCoO_{2.5}$, 实现了弱铁磁性绝缘体 $HSrCoO_{2.5}$ 、铁磁性金属 $SrCoO_{3-\delta}$ (δ 为平均每个 $SrCoO_3$ 分子中氧空位的数量)、反铁磁性绝缘体 $SrCoO_{2.5}$ 三相之间的转变。在 Co/GdO_x (x 为 O 原子数与 Gd 原子数之比) 中, Bauer 等^[15]通过操控 GdO_x 中的 O^{2-} 进入与脱离 Co 层, 使 Co 发生了氧化与还原反应, 调控了 Co 的磁各向异性性能, 显著降低了器件功耗。然而, 目前自旋电子学领域的研究主要聚焦于磁性金属, 对磁性氧化物薄膜的研究较少, 且基于离子液体的调控方法难以与固态的半导体工艺兼容。磁性氧化物薄膜在磁光器件中有广泛应用, 利用电场实现其磁性的调控对于降低器件功耗、增加器件的调控自由度、丰富器件功能等有重要意义。此外, 在新的材料体系中, 探索基于离子迁移机制的电控磁光效应等新物理有助于发展新型可重构的磁光器件。在基于 Co/GdO_x 异质结中 O^{2-} 迁移调控 Co 磁性这一研究中^[15], 研究者主要关注电场驱动氧离子进入和脱离 Co 薄膜对金属 Co 磁性的调控作用。若将 GdO_x 换为磁性氧化物薄膜, 并将磁性金属替换为易被氧化还原的非磁性金属, 便可将基于氧离子迁移调控金属磁性的方法拓展至磁性氧化物的磁光

性能调控。通过调控磁性氧化物中的氧离子含量, 继而改变磁性离子 d 或 f 壳层上的电子数, 便能调控与该离子相关的电子偶极跃迁过程, 从而实现磁光效应的电场调控^[3]。

基于上述思想, 本文针对在磁光器件中广泛应用的 Ce:YIG 磁性氧化物薄膜, 构建了 Au/Ti/Ce:YIG 多层结构器件。通过电场驱动 Ti/Ce:YIG 异质结中的氧离子迁移, 制备出了一种可重构的磁光器件。在 Au/Ti/Ce:YIG 这一新的器件结构中, 系统研究了电场调控磁光克尔效应(MOKE)现象, 通过分析器件电阻在外加电场下的响应特性, 证实了氧离子迁移过程的发生。最后, 基于氧离子迁移模型解释了磁光效应可被电场调控的机理。基于离子迁移机制的电场调控磁光效应方法为发展电场可调磁光器件提供了一种新途径。

2 实验方法

采用脉冲激光沉积(PLD)镀膜方法在 p 型重掺杂 B 离子的 (100) 取向的单晶 Si 基片上制备 $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) 与 Ce:YIG 薄膜。激光器为 KrF 准分子激光器 (Compex Pro 205, Coherent 公司, 美国), 波长为 248 nm。YIG 薄膜生长的工艺参数为: 基片温度 400 °C, O_2 气压 0.7 Pa, 靶材到基片距离 5.5 cm, 激光能量面密度 2.0 J/cm², 激光频率 10 Hz, 沉积速率约 5.8 nm/min。沉积完成后, 在 0.7 Pa 的 O_2 氛围中, 以 10 °C/min 速率降至室温。将样品置于快速退火炉中退火使薄膜结晶, 退火时氧气气压为 266 Pa, 退火过程是以 25 °C/s 的升温速率升至 850 °C 并保温 180 s, 再自然降温^[21]。将退火后的样品转移到 PLD 腔体内, 以 YIG 为种子层生长 Ce:YIG。Ce:YIG 薄膜生长的工艺参数为: 基片温度 650 °C, O_2 气压 1.3 Pa, 靶材到基片距离 5.5 cm, 激光能量面密度 2.5 J/cm², 激光频率 10 Hz, 沉积速率约 7.5 nm/min; 沉积完成后, 在真空中保温 30 min, 再以 5 °C/min 速率降至室温^[21]。进而将样品转移至磁控溅射设备, 制备 Ce:YIG 上的 Au/Ti 薄膜。采用阴影掩模板法制备 Au/Ti 电极。其中 Ti 薄膜采用射频磁控溅射制备, 其制备工艺参数为: 功率 100 W, 氩气 0.5 Pa, 沉积速率约 5.0 nm/min。在不破坏真空的条件下, 通过直流磁控溅射制备 Au 薄膜。Au 薄膜制备的工艺参数为:

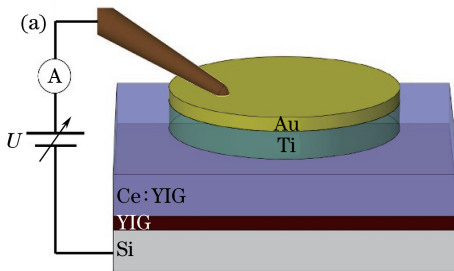
功率 50 W, 氩气 1 Pa, 沉积速率 1.0 nm/s。

利用 X 射线衍射仪 (XRD-7000, Shimadzu 公司, 日本) 测试薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 图谱; 利用透射电子显微镜 (Titan Themis 200, FEI 公司, 美国) 与能谱仪 (Quantax 1.9, Bruker, 美国) 测试薄膜的厚度与元素分布; 利用半导体器件分析仪 (B1500A, Keysight, 美国) 施加电压, 测试器件电流。通过表面磁光克尔效应 (MOKE) 测试系统测试磁光效应, 其工作在室温, 采用功率为 0.95 mW、波长为 635 nm 的半导体激光器, 激光入射角为 40° 。

3 结果与讨论

3.1 器件结构与材料表征

器件结构如图 1(a) 所示, 采用重掺杂的单晶 Si



基片作为底电极, 其中 U 为电压源的电压值, A 为电流表。沉积在 Si 基片上的 Au/Ti 薄膜用于实现探针与 Si 基片间的良好电接触。样品大小为 $1\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$, Au/Ti 圆柱形电极的直径约为 $500\text{ }\mu\text{m}$ 。图 1(b) 所示为 Ce:YIG/YIG/Si 的 XRD 扫描图谱, 其中 θ 为半衍射角。表明 Ce:YIG 与 YIG 的结晶性好, 均为具有石榴石型晶体结构的纯相多晶薄膜。

图 2 所示为 Au/Ti/Ce:YIG/YIG/Si 多层结构断面的扫描透射电子显微镜 (STEM) 图与能谱仪 (EDS) 面扫描图。由图 2 可知, 各层薄膜的粗糙度小, 界面清晰, 元素分布均匀, Si 上有一层 3.5 nm 厚的 SiO_2 钝化层。Au、Ti、Ce:YIG、YIG 四层薄膜的厚度分别为 7.0, 5.4, 50.2, 57.6 nm。Ti 层中存在部分 O 元素, 可能来自 Ce:YIG 层。

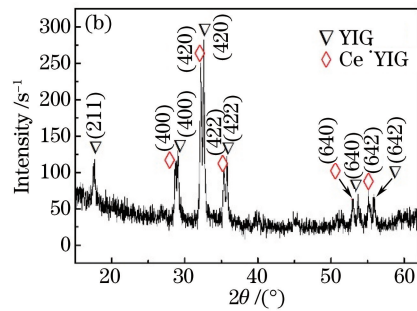


图 1 (a) 器件结构示意图; (b) Ce:YIG/YIG/Si 多层薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 (a) Schematic of device structure; (b) XRD patterns of Ce:YIG/YIG/Si multilayer films

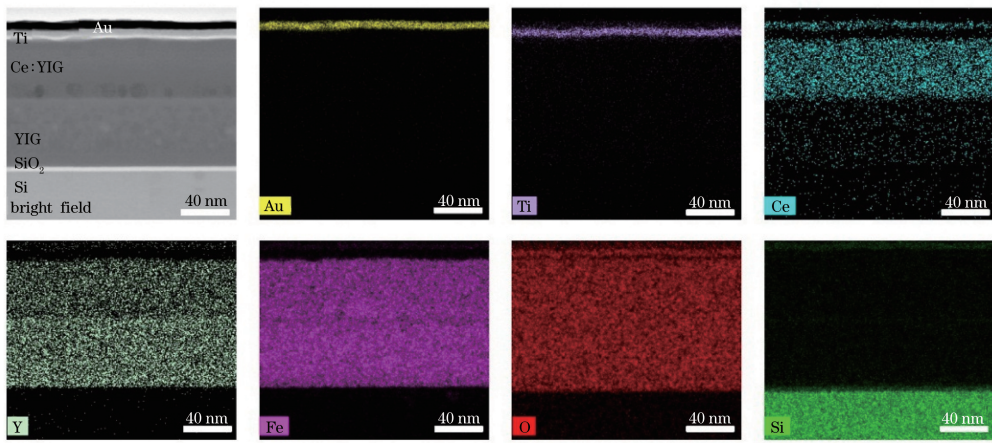


图 2 Au/Ti/Ce:YIG/YIG/Si 多层结构断面的 STEM 图与各元素的 EDS 面扫描图

Fig. 2 Cross-sectional STEM image of Au/Ti/Ce:YIG/YIG/Si multilayer structure and EDS area-scanning maps of all elements

3.2 电场调控磁光克尔效应现象

电场对器件纵向磁光克尔效应 (LMOKE) 的调控作用如图 3 所示, 其中 H 为磁场强度, $1\text{ O}_e = 79.58\text{ A/m}$ 。电压 U 的参考方向选择为从 Au 指向 Si, 当 U 为正 (负) 时, 电场由 Ti 指向 Ce:YIG (Ce:YIG 指向 Ti)。图 3(a) 所示为克尔旋转角 Φ_K

在一系列正电压作用下增大的过程。首先施加电压 +1 V, 持续 300 s, 撤去电压后测试克尔旋转角; 再依次施加 +1.50, +2.00, +2.50 V, 分别持续 300 s, 饱和磁光克尔旋转角 Φ_K^s 从初始状态的 $10.5\text{ }\mu\text{rad}$ 逐渐增大至 $13.1\text{ }\mu\text{rad}$, 较初始的 Φ_K 增大了 25%。图 3(b) 所示为同一个器件的 Φ_K 在一系列负电压作

用下减小的过程。施加电压 -1.00 V , 持续 300 s , 撤去电压后测试 Φ_K ; 再依次施加 $-1.25, -1.50,$

$-2.00, -2.50\text{ V}$, 分别持续 300 s , Φ_K 逐渐减小至 $8.1\text{ }\mu\text{rad}$, 较加过正电压后的 Φ_K 减小了 39% 。

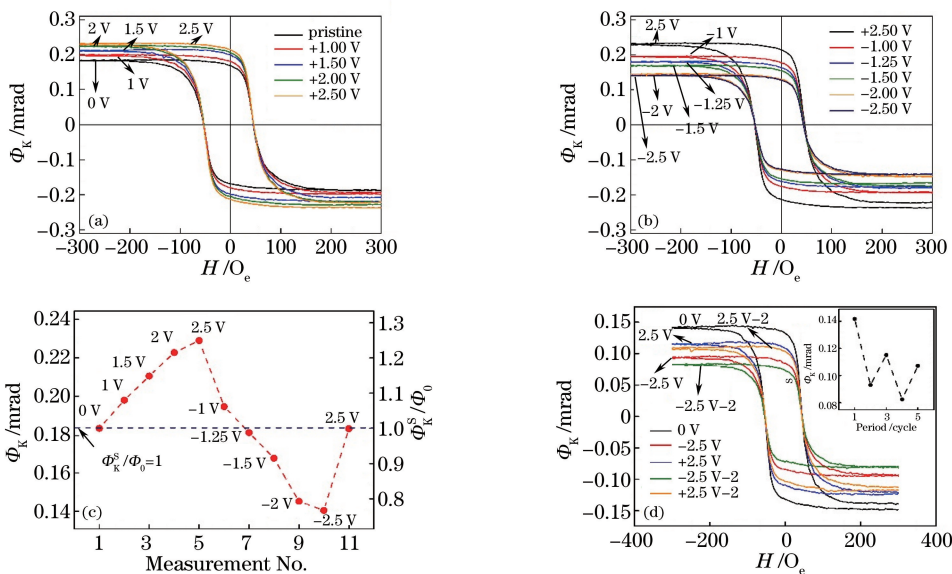


图 3 施加一系列(a)正电压和(b)负电压后测得的 Φ_K - H 回线;(c)饱和磁光克尔旋转角 Φ_K^s 与器件端电压 U 的关系;(d) 电场开关 MOKE 的可重复性, 插图为饱和 MOKE 的循环特性
Fig. 3 Φ_K - H loops measured after application of a series of (a) positive and (b) negative voltages; (c) saturation Kerr rotation angle Φ_K^s as a function of applied voltage U ; (d) repeatability of electric field switching MOKE, inset is cycle performance of saturation MOKE

图 3(c)中横轴为施加的器件端电压 U , 左纵轴为饱和磁光克尔旋转角 Φ_K^s 的数值, 右纵轴中 Φ_0 为初始状态的饱和磁光克尔旋转角。逐渐改变器件端电压 U 的幅度, Φ_K^s 可被连续调节, 且电压极性决定了 Φ_K^s 变化的方向。在 Co 金属的 MOKE 电场调控的研究中, 电场改变了 Co 的矫顽力 H_c [15], 而本文在 Au/Ti/Ce: YIG 新材料体系中发现饱和克尔旋转角能被电场调控, 但 H_c 保持不变。克尔旋转角在

被负偏压削弱后能被 $+2.5\text{ V}$ 正偏压增强, 这一现象证实了电场对器件的磁光效应调控是一个可逆的过程。因为磁光效应的测试是在撤去电压后进行的, 所以电场对器件的磁光效应调控是非易失性的。交替采用 $+2.5\text{ V}$ 和 -2.5 V 的电压, 均施加 300 s , 调控材料的磁光效应, 结果如图 3(d) 所示, 其中插图为饱和 MOKE 的循环特性。图 3(d) 表明电场可多次开关 MOKE, 证明了调控的可重复性。

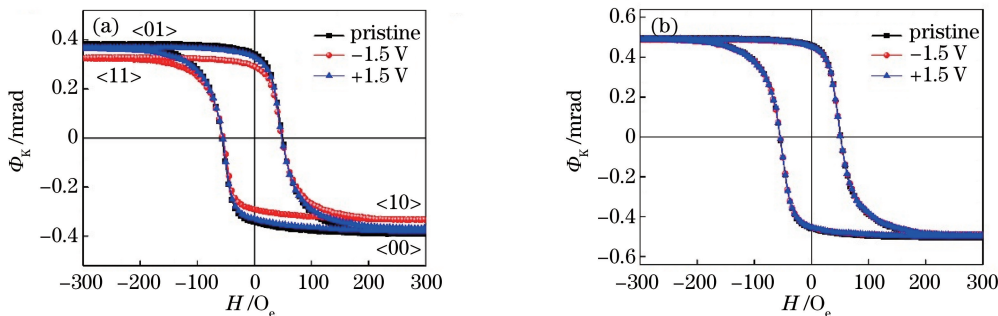


图 4 (a) Au/Ti/Ce: YIG/YIG/Si 和 (b) Au/Ce: YIG/YIG/Si 的 Φ_K - H 回线在电场下的变化

Fig. 4 Variations of Φ_K - H loops of (a) Au/Ti/Ce: YIG/YIG/Si and (b) Au/Ce: YIG/YIG/Si under electric fields

上述实验表明磁光效应的增大与减小由电压的极性决定, 故由漏电流产生的热量不可能是改变磁光效应的原因。但器件 MOKE 的变化可能是由电场引起的 Ti/Ce: YIG 界面电子浓度的变化导致的。为了证明电子并不能导致该变化, 制备了 Au/Ce: YIG/

YIG/Si 器件作为对照。图 4(a)、(b) 所示分别为 Au/Ti/Ce: YIG/YIG/Si 和 Au/Ce: YIG/YIG/Si 器件在电场作用下的磁光效应变化。图 4(a) 表明器件初始状态的饱和磁光克尔角为 $384.8\text{ }\mu\text{rad}$; 在施加 -1.5 V 电压、持续 300 s 于 Au/Ti/Ce: YIG/YIG/Si 器件后, 饱

和磁光克尔角减小至 $326.7 \mu\text{rad}$;在施加 $+1.5 \text{ V}$ 电压、持续 300 s 后,饱和磁光克尔角增强至 $369.1 \mu\text{rad}$ 。在 1.5 V 电压作用下,饱和磁光克尔角的变化幅度达 $58.1 \mu\text{rad}$,相对于初始状态的变化率为 15.1% ,对应的能耗为 $0.66 \text{ nJ}/\mu\text{m}^2$,响应时间为 300 s 。能耗 $E = \int I dt / S$,其中 I 为电流, t 为时间, S 为电极面积。对 $\text{Au}/\text{Ce}:\text{YIG}/\text{YIG}/\text{Si}$ 器件施加相同的电压和时长,其MOKE没有变化,如图4(b)所示,故电场对其无调控作用。然而,在外加电压作用下,两个器件中在顶电极和 $\text{Ce}:\text{YIG}$ 界面的电子浓度都会发生变化,故该对照实验证明了电子在 $\text{Ti}/\text{Ce}:\text{YIG}$ 界面的积累与耗尽不能引起磁光效应的改变,漏电流感应出的磁场也不会对磁光效应产生影响,电控磁光效应现象与 Ti 层密切相关。

图4(a)也说明了该器件可作为四态存储器,即一个器件可存储两个比特,实现四种存储状态。将器件的存储状态记为 $\langle AB \rangle$, A 、 B 比特可分别由电场和磁场这两个自由度控制,实现 0 和 1 之间的转换。将加电前且在正向磁场下磁化至饱和的器件的克尔旋转角记为状态 $\langle 00 \rangle$;反转磁场方向,克尔旋转角变为正值,存储状态变为 $\langle 01 \rangle$;然后施加电压 -1.5 V 使克尔旋转角减小,存储状态变为 $\langle 11 \rangle$;再反转磁场方向,克尔旋转角变为负值,存储状态变为

$\langle 10 \rangle$;施加 $+1.5 \text{ V}$ 使克尔旋转角增大,存储状态回到 $\langle 00 \rangle$ 。由于电场和磁场是相互独立的自由度,四个状态间可以任意切换。与仅用磁场调控的磁光存储器相比,四态存储器的集成度可以增大一倍且功耗更小。

3.3 电场调控阻变现象的离子迁移本质

在施加电场时,器件电阻随时间的变化关系如图5(a)、(c)所示,约前 60 s 器件电阻在加电后会迅速增大,这是由介质弛豫过程引起的^[22]。介质的弛豫时间可近似为电阻变化速率趋近于一恒定值时的起始时间。图5(b)、(d)所示为电阻变化速率随时间的演化关系,插图绘制出了弛豫时间对电压的依赖关系。在正电压作用下,随着电压幅度从 1 V 增大至 2.5 V ,弛豫时间从 30.8 s 显著减小至 4.6 s ,如图5(b)中的插图所示。在负电压作用下,随着电压幅度从 1 V 增大至 2.5 V ,弛豫时间从 84.8 s 减小至 1.4 s ,如图5(d)中的插图所示。图5(a)中 $60 \sim 300 \text{ s}$ 区域表明,在 $+1 \text{ V}$ 的较低电压下,电阻随时间的延长而缓慢减小。随着电压从 $+1 \text{ V}$ 逐渐增大至 $+2.5 \text{ V}$,电阻随时间的延长而缓慢增大。图5(c)中 $60 \sim 300 \text{ s}$ 区域电阻的变化与图5(a)的相反,即在 -1 V 电压作用下,电阻随时间的延长而缓慢增大,而在 -2 V 与 -2.5 V 作用下,电阻随时间的延长而缓慢减小。

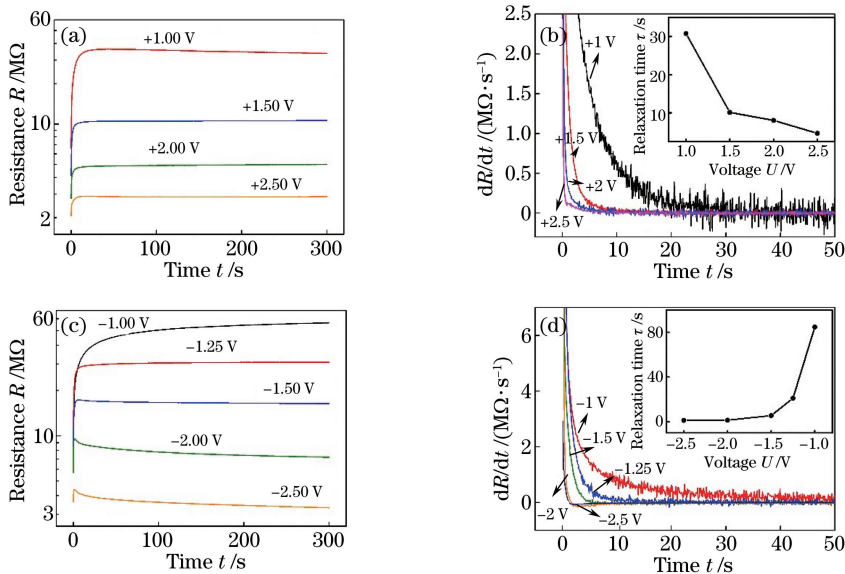


图5 (a)正和(c)负电压下的器件电阻 R 随时间 t 的演化;(b)正和(d)负电压下电阻变化速率 dR/dt 随时间 t 的演化,插图为弛豫时间 τ 与电压 U 的关系

Fig. 5 Device resistance R versus time t under (a) positive and (c) negative voltages; resistance variation rate dR/dt versus time t under (b) positive and (d) negative voltages, inset depicts voltage U dependence of relaxation time τ

通过分析产生弛豫现象的原因,提出了氧离子迁移模型,以解释弛豫时间对电场强度的依赖性及弛豫过程结束后电阻在电场作用下的变化。由离子迁移引起的空间电荷是产生弛豫现象的原因之一。离子在电场中迁移时,会被束缚在电极附近或微观结构畸变区等位置,形成空间电荷层^[22]。因此,弛豫现象暗示了器件中可能存在离子迁移。Meyer等^[23]认为,在导电金属氧化物/隧穿氧化物结构中,氧离子在两层薄膜中的交换导致的电子隧穿势垒的变化是电阻变化的原因。在 Au/Ti/Ce:YIG 结构中,低电场下氧空位等缺陷的含量变化对载流子浓度的影响是导致电阻变化的原因,而在高电场下氧离子交换对隧穿势垒的调制主导了电阻变化。氧离子迁移对 Au/Ti/Ce:YIG 能带的影响如图6所示。图6(a)、(b)、(c)所示分别为初始状态、加正电压后、加负电压后的器件能带图与氧元素分布。施加正电压初期阶段,如图5(a)中0~60 s区域所示,Ce:YIG中的 O^{2-} 在电场作用下发生漂移运动,进入Ti层。Ti层中的 O^{2-} 与Ce:YIG中电离后的氧空位 V_O^{\bullet} 形成空间电荷层,产生与外加电压极性相反的内建电压,对应的内建电场为 E_{bi} ,如图6(b)所示,电介质内部的实际电压小于外加电压,故由外加电压与电流之比计算出的电阻增大,产生弛豫现象。随着Ti层中 O^{2-} 浓度的增大与Ce:YIG中 O^{2-} 浓度的减小, O^{2-} 浓度梯度形成,这为 O^{2-} 的扩散运动提供了动力,其迁移回Ce:YIG^[24-25]。当由外电场驱动的 O^{2-} 漂移运动与由浓度梯度驱动的 O^{2-} 扩散运动达到平衡时,空间电荷层逐渐稳定,吸收电流衰

减完全,弛豫过程结束。由离子跃迁模型推导出的离子漂移速率与外电场的关系^[23]为

$$\nu_D = \nu d \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \times \left[\exp\left(\frac{|z|e_0 d E}{2k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{|z|e_0 d E}{2k_B T}\right) \right], \quad (1)$$

式中 ν 为离子尝试跃迁的频率, d 为跃迁距离, E_A 为离子跃迁需克服的势垒, k_B 为 Boltzmann 常数, T 为温度, $|z|$ 为离子所带电荷数, e_0 为电子电量, E 为外加电场强度。由(1)式可知,由于 O^{2-} 在高电场下的漂移速率大,形成空间电荷层的时间短,故由空间电荷决定的弛豫时间变短。

电介质弛豫过程结束后(约60 s后),器件漏电流的变化开始显现出来,如图5(a)中60~300 s区域所示。 O^{2-} 进入Ti层后,会与Ti层发生反应,使Ti层中的 O^{2-} 浓度逐渐减小,扩散运动削弱, O^{2-} 进一步从Ce:YIG中漂移进入Ti层中,使空间电荷层的内建电压保持不变,但 TiO_x 的生成与Ce:YIG中的未电离的氧空位 V_O 使器件的漏电导发生变化。在+1 V的较低电压下,迁移进入Ti层的 O^{2-} 较少, TiO_x 中 x 值较小,对器件电阻的影响较小;Ce:YIG中未电离的氧空位 V_O 作为施主杂质发生电离,增大了电子浓度,减小了Ce:YIG的电阻,使总电阻降低。随着电压逐渐增大至+2.5 V,Ti层被氧化的程度增大,电子的隧穿势垒增大^[23],如图6(b)所示, TiO_x 漏电导减小。 TiO_x 层电阻的变化对器件总电阻的变化起主导作用,总电阻逐渐增大。

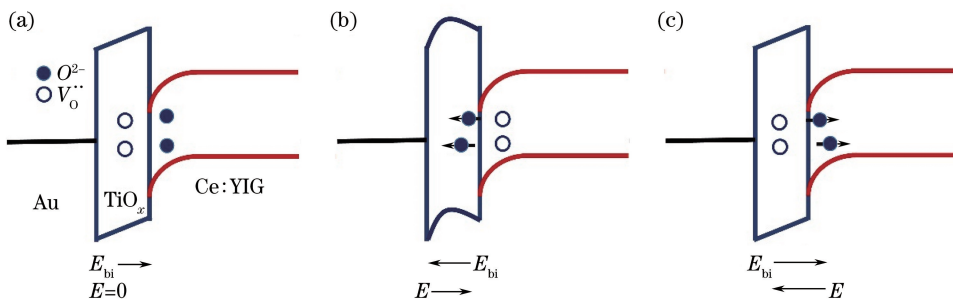


图6 (a)初始状态和(b)加正电压后及(c)加负电压后的 Au/Ti/Ce:YIG 的能带图与氧分布

Fig. 6 Energy bands and oxygen distributions of Au/Ti/Ce:YIG (a) in pristine state, (b) after application of a positive voltage and (c) after application of a negative voltage

施加负电压使电场反向后, TiO_x 中的 O^{2-} 通过漂移运动迁移回Ce:YIG,出现反向分布的空间电荷,产生与外加电压相反的内建电压,电流衰减,电阻增大,如图5(c)中60 s以前的区域所示。随着 TiO_x 中 O^{2-} 的减少与Ce:YIG中 O^{2-} 浓度的增加,

O^{2-} 浓度梯度促使 O^{2-} 通过扩散作用迁移回 TiO_x 中。当扩散运动与漂移运动达到平衡时,弛豫过程结束。随着电场幅度的增大, O^{2-} 漂移速率增大,空间电荷层建立时间缩短,故弛豫时间减小。Ce:YIG中 V_O 被 O^{2-} 占据, O^{2-} 浓度减小,扩散运动被削弱,

O^{2-} 进一步从 TiO_x 中漂移进入 $Ce:YIG$ 中, TiO_x 中 O^{2-} 含量的减小与 $Ce:YIG$ 中 V_O 含量的减小开始主导器件电阻的变化, 如图 5(c) 中 100~300 s 区域所示。在 -1 V 电压作用下, O^{2-} 迁移量小, TiO_x 的 O^{2-} 减少对总电阻的影响较小, 而 $Ce:YIG$ 中 V_O 的减少降低了 $Ce:YIG$ 的漏电导, 从而增大了总电阻。当电压逐渐增大至 -2.5 V 时, TiO_x 中 O^{2-} 含量较大幅度减小, 电子隧穿势垒显著降低^[23], 如图 6(c) 所示, TiO_x 的漏电导增大。 TiO_x 层电阻的减小量超过了由 $Ce:YIG$ 漏电导降低引起的总电阻增量, 故总电阻减小。 综上可知, 弛豫时间与外加电压的关系是由氧离子的漂移速率与电场间的关系决定的, 漏电导的变化是由 $Ti/Ce:YIG$ 中氧离子分布的变化导致的, 二者证明了器件中 O^{2-} 迁移现象的发生。

3.4 电场调控 MOKE 的机理

为了阐明器件磁光效应的电场调控机理, 考虑

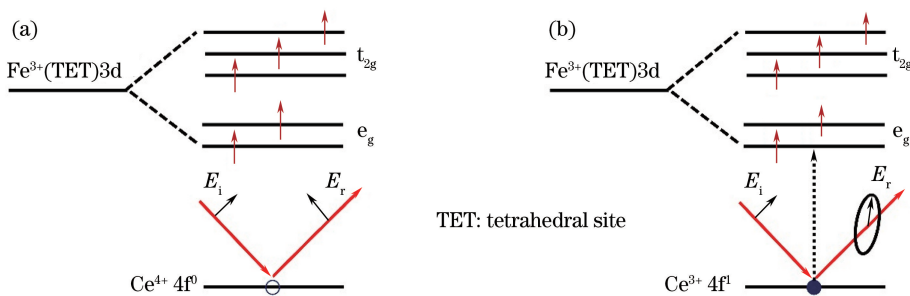


图 7 (a) Fe^{3+} 3d 能级与 Ce^{4+} 4f 能级示意图; (b) Fe^{3+} 3d 与 Ce^{3+} 4f 能级及 $Ce(4f) \rightarrow Fe(3d)$ 电子偶极跃迁示意图

Fig. 7 (a) Energy level diagram of Fe^{3+} 3d and Ce^{4+} 4f; (b) energy level diagram of Fe^{3+} 3d and Ce^{4+} 4f as well as schematic of $Ce(4f) \rightarrow Fe(3d)$ electric dipole transition

基于 $Ce:YIG$ 中 Ce 元素的价态与磁光效应机理, 氧离子迁移模型能解释电场调控 $Ce:YIG$ 磁光克尔旋转角的机制。图 7 所示为 Ce 离子价态变化对 MOKE 的影响, 其中 E_i 为入射光的电场强度, E_r 为反射光的电场强度。 Fe^{3+} 五重简并的 3d 轨道在氧四面体晶体场作用下会分裂为两组轨道。 t_{2g} 为能量高于分裂后的 5 个轨道的平均能量的三个轨道, e_g 为能量低于分裂后的 5 个轨道的平均能量的两个轨道。 在负电压作用下, 部分被氧化的 Ti 层中的 O^{2-} 会迁移至 $Ce:YIG$ 中, 使 Ce^{3+} 失去 $4f^1$ 电子变为 Ce^{4+} , 减小了 $Ce:YIG$ 的克尔旋转角, 如图 7(a) 所示。 在正电压作用下, $Ce:YIG$ 中的 O^{2-} 进入 Ti 层中生成了 TiO_x , $Ce:YIG$ 产生了更多的 Ce^{3+} , $Ce(4f) \rightarrow Fe(3d)$ (四面体位) 电子偶极跃迁增多, 从而增大了 $Ce:YIG$ 的克尔旋转角, 如图 7(b) 所示。 若没有 Ti 层, $Ce:YIG$ 中的 O^{2-} 只能迁移至

$Ce:YIG$ 磁光效应的来源。在光子能量为 1~2.5 eV 的区域内, Ce 元素取代 Y 元素后, 产生了由 Ce^{3+} 的 4f 轨道到占据四面体位置的 Fe^{3+} 的 3d 轨道这一新的电子偶极跃迁, 这是 $Ce:YIG$ 的磁光效应强于 YIG 的原因^[26]。 X 射线吸收谱 (XAS) 测试结果表明, 在 $Ce:YIG$ 薄膜中同时存在 Ce^{3+} 与 Ce^{4+} , 并且 X 射线磁圆二色性 (XMCD) 测试直接证明了 Ce^{3+} 的 $4f^1$ 电子转移至占据四面体的 Fe^{3+} 的 3d 轨道, 产生了 +4 价的 Ce 离子与 +2 价的 Fe 离子^[27]。 基于第一性原理的计算结果表明, $Ce:YIG$ 中的氧空位增大了 Ce^{3+} 的含量^[28], 增强了 $Ce:YIG$ 的磁光效应。 尽管理论研究已证明了氧空位对 $Ce:YIG$ 磁光效应的增强作用, 但研究者一般通过改变制备 $Ce:YIG$ 的氧气气压来增强磁光效应, 薄膜制备好后, 磁光效应是固定不变的。 这里所提出的用电场操控制备 $Ce:YIG$ 磁光效应的方法, 对可重构器件的制备有重要意义。

$Au/Ce:YIG$ 界面, O^{2-} 仍然在 $Ce:YIG$ 中, 故对 Ce 离子价态的调控作用会很小, 且不能表现出非易失性。 基于氧离子迁移模型推导出的克尔旋转角与电压极性的关系、现象的非易失性、 Ti 层的重要性均与实验结果一致, 证明了氧离子迁移模型的正确性。

4 结 论

研究了 $Au/Ti/Ce:YIG$ 磁光克尔效应的电场调控现象与机理。在 1.5 V 电压作用下, 饱和磁光克尔角的变化幅度达 $58.1 \mu rad$, 相对于初始状态的变化率为 15.1%, 对应的能耗为 $0.66 nJ/\mu m^2$, 响应时间为 300 s。 这种调控具有可逆性与非易失性, 且器件工作在室温。 Ti 层对磁光克尔效应有重要影响, 含有 Ti 层的器件的吸收电流弛豫时间随电压的增大而减小。 吸收电流弛豫时间对电场的依赖关系与漏电导的变化证实了氧离子迁移的发生。 基于氧离

子迁移模型,解释了磁光效应的电场调控机理。该电场可重构的磁光器件的磁光效应对电场的响应速度较慢,未来可采用加热等方法增大离子迁移率,或通过优化 Ce:YIG 薄膜工艺以增强其离子导电性等方法增大器件速度。该器件的全固态结构易与半导体工艺兼容。电场驱动氧离子迁移具有低功耗、非易失、调控幅度大等特性,该电场可重构的磁光器件在四态磁光存储器等领域具有良好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Bi L, Hu J, Jiang P, *et al.* On-chip optical isolation in monolithically integrated non-reciprocal optical resonators[J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(12): 758-762.
- [2] Huang D N, Pintus P, Zhang C, *et al.* Dynamically reconfigurable integrated optical circulators [J]. *Optica*, 2017, 4(1): 23-30.
- [3] Zvezdin A K, Kotov V A. *Modern magneto-optics and magneto-optical materials* [M]. Bristol: CRC Press, 1997.
- [4] Huang D N, Pintus P, Zhang C, *et al.* Electrically driven and thermally tunable integrated optical isolators for silicon photonics[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2016, 22(6): 4403408.
- [5] Cai W, Xing J H, Yang Z Y, *et al.* Mechanism analysis of Faraday effect based on magneto-optic coupling [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(6): 062601.
蔡伟, 邢俊晖, 杨志勇, 等. 基于磁光耦合的法拉第效应机理分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(6): 062601.
- [6] Liu M, Howe B M, Grazulis L, *et al.* Voltage-impulse-induced non-volatile ferroelastic switching of ferromagnetic resonance for reconfigurable magnetoelectric microwave devices [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(35): 4886-4892.
- [7] Matsukura F, Tokura Y, Ohno H. Control of magnetism by electric fields [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(3): 209-220.
- [8] Shiota Y, Nozaki T, Bonell F, *et al.* Induction of coherent magnetization switching in a few atomic layers of FeCo using voltage pulses [J]. *Nature Materials*, 2012, 11(1): 39-43.
- [9] Tsymbal E Y. Spintronics: Electric toggling of magnets[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(1): 12-13.
- [10] Wang K L, Kou X, Upadhyaya P, *et al.* Electric-field control of spin-orbit interaction for low-power spintronics [J]. *Proceedings of the IEEE*, 2016, 104(10): 1974-2008.
- [11] Zhang N, Zhang B, Yang M Y, *et al.* Progress of electrical control magnetization reversal and domain wall motion[J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(2): 027501.
张楠, 张保, 杨美音, 等. 电学方法调控磁化翻转和磁畴壁运动的研究进展[J]. *物理学报*, 2017, 66(2): 027501.
- [12] Yang Z, Zhang Y, Zhou Q Q, *et al.* Electric-field control of magnetic properties of Fe₃O₄ single-crystal film investigated by micro-magnetic simulation [J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(13): 137501.
杨芝, 张悦, 周倩倩, 等. Fe₃O₄ 单晶薄膜磁性电场调控的微磁学仿真研究[J]. *物理学报*, 2017, 66(13): 137501.
- [13] Dong S, Liu J M, Cheong S W, *et al.* Multiferroic materials and magnetoelectric physics: Symmetry, entanglement, excitation, and topology [J]. *Advances in Physics*, 2015, 64(5): 519-626.
- [14] Lu N P, Zhang P F, Zhang Q H, *et al.* Electric-field control of tri-state phase transformation with a selective dual-ion switch [J]. *Nature*, 2017, 546(7656): 124-128.
- [15] Bauer U, Yao L, Tan A J, *et al.* Magneto-ionic control of interfacial magnetism [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(2): 174-181.
- [16] Gilbert D A, Grutter A J, Arenholz E, *et al.* Structural and magnetic depth profiles of magneto-ionic heterostructures beyond the interface limit[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12264.
- [17] Radaelli G, Petti D, Plekhanov E, *et al.* Electric control of magnetism at the Fe/BaTiO₃ interface[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3404.
- [18] Qiu X P, Narayanapillai K, Wu Y, *et al.* Spin-orbit-torque engineering via oxygen manipulation [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(4): 333-338.
- [19] Newhouse-Illige T, Liu Y H, Xu M, *et al.* Voltage-controlled interlayer coupling in perpendicularly magnetized magnetic tunnel junctions [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15232.
- [20] Bi C, Liu Y H, Newhouse-Illige T, *et al.* Reversible control of Co magnetism by voltage-induced oxidation [J]. *Physical Review Letters*, 2014, 113(26): 267202.
- [21] Zhang Y, Wang C T, Liang X, *et al.* Enhanced magneto-optical effect in Y_{1.5}Ce_{1.5}Fe₅O₁₂ thin films

- deposited on silicon by pulsed laser deposition [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 703: 591-599.
- [22] Chen J D, Liu Z Y. Dielectric physics[M]. Beijing: China Machine Press, 1982: 217-219.
陈季丹, 刘子玉. 电介质物理学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1982: 217-219.
- [23] Meyer R, Schloss L, Brewer J, *et al.* Oxide dual-layer memory element for scalable non-volatile cross-point memory technology [C]. *Proceedings of 9th Annual Non-Volatile Memory Technology Symposium*, 2008: 54-58.
- [24] Meyer R, Liedtke R, Waser R. Oxygen vacancy migration and time-dependent leakage current behavior of $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(11): 112904.
- [25] Larentis S, Nardi F, Balatti S, *et al.* Resistive switching by voltage-driven ion migration in bipolar RRAM-part II: modeling[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2012, 59(9): 2468-2475.
- [26] Gomi M, Furuyama H, Abe M. Strong magneto-optical enhancement in highly Ce-substituted iron-garnet films prepared by sputtering [J]. *Journal of Applied Physics*, 1991, 70(11): 7065-7067.
- [27] Vasili H B, Casals B, Cichelero R, *et al.* Direct observation of multivalent states and $4f \rightarrow 3d$ charge transfer in Ce-doped yttrium iron garnet thin films [J]. *Physical Review B*, 2017, 96(1): 014433.
- [28] Liang X, Xie J L, Deng L J, *et al.* First principles calculation on the magnetic, optical properties and oxygen vacancy effect of $\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(5): 052401.