

# 巨磁电阻材料 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 与半导体 Si 组成的二极管的整流特性

刘丽峰 吕惠宾 戴守愚 陈正豪<sup>†</sup>

(中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100080)

(2004 年 9 月 27 日收到, 2005 年 1 月 24 日收到修改稿)

掺杂锰氧化物  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  薄膜被直接沉积在 n 型硅基片上, 构成 p-n 结. 这种 p-n 结在很宽的温度范围内都有很好的整流特性. 研究表明, 这种 p-n 结的结电阻对低磁场敏感, 在  $3 \times 10^{-2}\text{T}$  的磁场下, 磁电阻可达 70%. 磁电阻的正负依赖于温度, 磁电阻的大小可通过加在 p-n 结上的电压调节.

关键词: p-n 结, 掺杂锰氧化物, 硅, 巨磁电阻

PACC: 7570P, 7340L

## 1. 引 言

1994 年 Jin 等人<sup>[1]</sup>观察到掺杂锰氧化物的电阻率在磁场作用下可下降几个数量级, 自此超大磁电阻效应 (CMR) 一词诞生, 而掺杂锰氧化物也因此成为科技界的研究热点<sup>[2-4]</sup>. 掺杂锰氧化物有望在磁记录、磁探测、磁传感器等方面得到重要的应用. 为了开发掺杂锰氧化物材料的应用价值和探索 CMR 的物理机理, 各国学者用掺杂锰氧化物制备了多种 p-n 结. 例如 Mitra<sup>[5]</sup>发现在电子型掺杂的  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$  和空穴掺杂的  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  之间加入绝缘层  $\text{SrTiO}_3$ , 降低隧穿电流,  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  三明治结构可显示整流特性. Tanaka 等人<sup>[6]</sup>在 Nb 掺杂的  $\text{SrTiO}_3$  (SNTO) 导电衬底上直接生长  $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$  薄膜构成 p-n 结, 未加绝缘层, 也观察到了显著的非对称  $I-V$  特性曲线, 并发现电场对该 p-n 结的双交换铁磁性有很大的调制作用. 最近, Lü 等人在  $\text{La}_{1-x}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{SNTO}$  p-n 结中观察到磁场对  $I-V$  特性曲线有很大的调制作用<sup>[7]</sup>. 这些工作主要选择在 SNTO 导电衬底上生长掺杂锰氧化物, 这是因为他们的晶体结构相似, 晶格匹配较好, 比较容易制备出高质量的异质结构. 但主流半导体器件是以硅为基础的, 所以为了实际的技术应用, 研

究如何在硅上集成掺杂锰氧化物就很重要. 曾有文献报道在硅上生长掺杂锰氧化物, 但关于硅和掺杂锰氧化物构成 p-n 结的报道则几乎没有. 我们利用激光分子束外延设备在硅上直接沉积  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  (LSMO) 薄膜, 通过对其  $I-V$  特性研究, 发现  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{Si}$  具有很好的整流效应. 进一步的测量表明, 该 p-n 结对磁场很敏感,  $3 \times 10^{-2}\text{T}$  磁场下磁电阻高达 70%, 并且在居里温度以下显示负的磁电阻, 居里温度以上显示正的磁电阻.

## 2. 样品制备

本实验中所用  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  的陶瓷靶是用传统的固相反应法烧结而成的. n 型硅片先分别在酒精、丙酮中用超声清洗, 然后经稀释了的 HF 酸腐蚀去除表面的氧化物. 处理后的硅片立即被送入真空度为  $10^{-5}\text{Pa}$  的外延室中. 为避免重新氧化, 硅片温度迅速升至  $450^\circ\text{C}$ , 然后在硅表面沉积 4 个原胞层厚的  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  之后, 向真空室内通入高纯氧至  $3 \times 10^{-1}\text{Pa}$ . 将硅片加热至  $780^\circ\text{C}$  后再继续生长  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  薄膜. 实验所用激光器是 Lambda Physik 公司生产的 XeCl 准分子激光器. 其工作参数为: 重复频率 3Hz, 能量密度约为  $1\text{J}/\text{cm}^2$ , 波长 308nm, 脉宽 20ns. 薄膜的厚度约为 170nm.

<sup>†</sup>E-mail: zhchen@aphy.iphy.ac.cn

### 3. 实验结果与讨论

图 1(a) 是 LSMO 薄膜的 x 射线衍射图 (XRD). 从图上可以看出, LSMO 薄膜主要沿 (110) 方向, 但也有 (100) (111) 取向. 从 XRD 数据可以得到 LSMO 的晶格常数为 0.389nm, 稍大于块材立方结构晶格常数 0.386nm. 晶格常数的增大说明薄膜中存在张应力. 图 1(b) 是用扫描电镜测得的薄膜表面形貌图. LSMO 以晶粒形式存在, 晶粒的尺度大约是 90nm. 可以看出晶粒的排列并非完全无序, 而是有一定择优取向的.

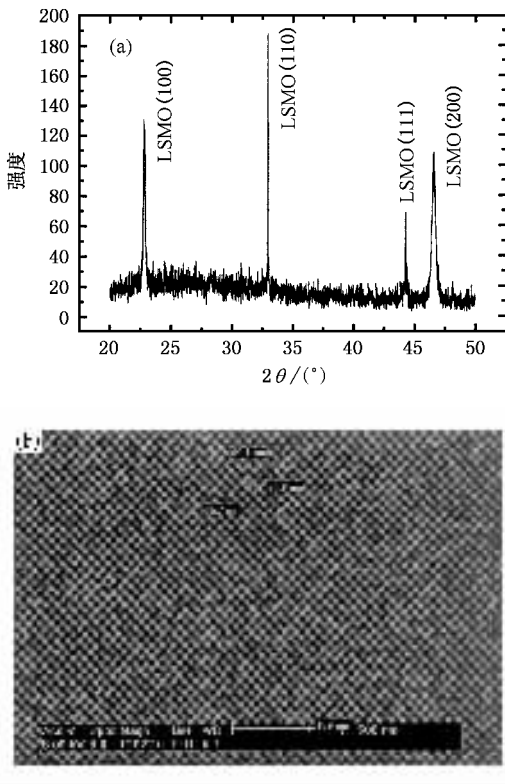


图 1 生长于 Si(001) 上  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  薄膜的 x 射线衍射图 (a) 和扫描电镜图 (SEM) (b)

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{Si}$  结的  $I-V$  特性曲线测量采用的是加电压, 测量电流. 电流垂直通过 p-n 结. 电流, 电压值都用 Keithly 2400 表测量. 电极 Nb 与薄膜及 Si 衬底间都是欧姆接触. 图 2 给出了不同温度的  $I-V$  特性曲线. 为了清楚起见, 图中只给出了四个温度下的测量结果. 可以清楚的看出在很宽的温度范围内, 该样品都显示出了很好的整流特性. 其内建电势在 280K 时为 1V. 图 2 中的  $I-V$  曲线表明随着温度降低, 内建电势随之升高. 这可从传统的 p-n 结理论得

到解释. 根据异质结理论, 内建电势可表示为

$$eV_D = \epsilon(\chi_p + \epsilon_{sp} - (E_{Fp} - E_{vp})) - (\chi_n + (E_{Cn} - E_{Fn})), \quad (1)$$

其中  $V_D$  是内建电势,  $\chi_p, \chi_n$  分别是 p, n 型半导体的电子亲和势,  $\epsilon_{sp}$  为 p 型半导体的带隙,  $E_{Fp} - E_{vp}$  为 p 型半导体费米面与价带顶的距离,  $E_{Cn} - E_{Fn}$  为 n 型半导体费米面与导带底的距离. 由于 LSMO 与 Si 都为重掺杂,  $E_{Fp} - E_{vp}$  和  $E_{Cn} - E_{Fn}$  都比较小, 而  $\chi_p - \chi_n$  也比较小, 大约为 0.5eV. 因此, 内建电势主要取决于 p 型半导体的带隙  $\epsilon_{sp}$ . 根据半导体能隙的经验公式,  $\epsilon_{sp}$  随温度降低而增大, 因此内建电势变大. 此外图 2 中的  $I-V$  曲线还有一个特点, 就是正向部分的斜率随温度降低而变小. 这与 Sugiura 等人<sup>[8]</sup>观察到的结果相似. 根据他们的计算结果, 这主要是由于界面对载流子的俘获作用. 由于 Si 与 LSMO 晶格失配较大, 在界面处有较多缺陷, 致使部分载流子被缺陷俘获. 温度越低, 载流子被俘获的越多, 从而使得  $I-V$  曲线正向部分的斜率随温度降低而变小.

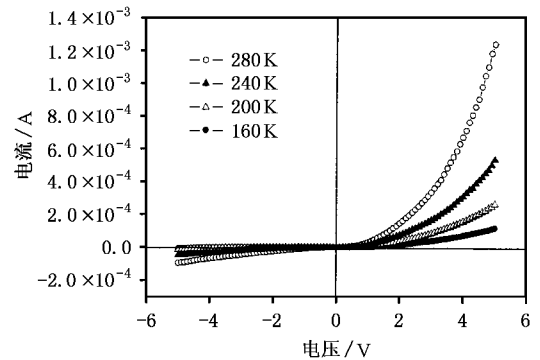


图 2 不同温度下  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{Si}$  p-n 结的  $I-V$  特性曲线

磁场对  $I-V$  曲线的调制效应是在超导量子干涉仪 (SQUID) 上测量的. 图 3(a) 给出的是温度为 180K 时的测量结果. 可以看出, 加磁场后,  $I-V$  曲线向电压升高的方向移动, 即结电阻增大 (结电阻定义为  $R_{\text{junction}} = V/I$ ), 该 p-n 结在 180K 显示正磁阻效应. 该 p-n 结的另外一个突出特点是对低磁场敏感, 加 0.03T 的磁场  $I-V$  曲线就有明显的移动, 而磁场加至 5T 后,  $I-V$  并没有进一步更大的移动, 表明结电阻在高场下达到稳定状态. 这里定义磁电阻为  $MR = (R(0) - R(H))/R(0)$ . 外加磁场为 0.03T 时结的磁电阻作为电压的函数画在图 3(a) 的插图中. 很明显样品的磁电阻依赖于电压, 反向电压下的磁电阻很小, 在正向电压下, 磁电阻随电压先增大, 后又减

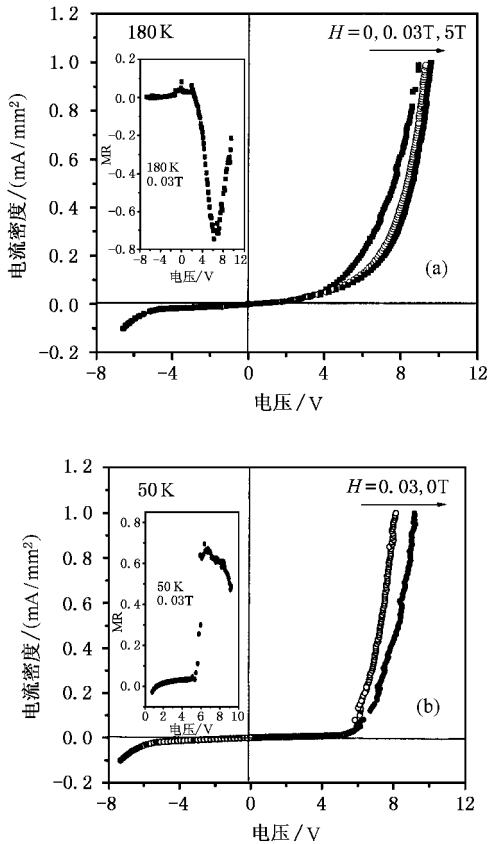


图3 (a)温度为 180K 时,零场,0.03T,5T 磁场下  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{Si}$  p-n 结的  $I$ - $V$  特性曲线(插图为 0.03T 磁场下结磁电阻随电压的变化曲线)(b)温度为 50K 时,零场,0.03T 磁场下  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{Si}$  p-n 结的  $I$ - $V$  特性曲线(插图为 0.03T 磁场下结磁电阻随电压的变化曲线)

小,最大可达 74%。图 3(b)给出的是 50K 时的测量结果。这时显示负磁电阻效应,加磁场后,结电阻变小, $I$ - $V$  曲线向电压减小的方向移动。插图是在低磁场 0.03T 磁电阻与电压的变化关系曲线。随电压升高,磁电阻也是先变大,后变小,最大值为 66%。我们研制的  $\text{LSMO}/\text{Si}$  p-n 结在这样小的磁场下(0.03T)显示出这样大的磁电阻效应(70%左右),这对实际的技术应用是很重要的。众所周知,从实际应

用角度看,巨磁电阻材料的一个主要缺点就是需要加数个特斯拉的磁场才能产生较大的磁电阻效应。而许多可能的应用都要求材料对于低场有很好的响应。所以这种  $\text{LSMO}/\text{Si}$  p-n 结有很好的应用前景。此外,该 p-n 结的磁电阻明显依赖于电压,因此有可能开发出新的类似于晶体管的器件,利用电压来调节磁电阻。最后,该 p-n 结的磁电阻依赖温度,在居里温度( $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  的居里温度是 145K)以上显示正磁电阻,在居里温度以下显示负磁电阻,这与通常掺杂锰氧化物显示负磁电阻不同。这种现象 Li 等<sup>[9]</sup>,Sun 等人<sup>[10]</sup>在他们制备的 p-n 结中也曾观察到过。所以这不是一种偶然现象。目前对此类 p-n 结特性的物理机理还没有令人满意的解释。对于第一个特点,即磁电阻对低场敏感,有人认为这是一种晶粒间的交换耦合作用<sup>[11]</sup>。百分之几个 T 的磁场不可能对双交换作用产生很大影响,只可能对晶粒表面的磁化强度或磁畴的运动有影响。因此低磁场的磁电阻可能来源于晶粒表面的自旋极化隧穿效应和晶界处自旋依赖的电子散射。可以想见,晶粒越小,低磁场效应越明显,这已被实验证实<sup>[11]</sup>。我们样品的晶粒大小为纳米量级,因此低磁场效应很明显。对于磁电阻对电压和温度的依赖,无疑,硅与 LSMO 界面的电学、磁学性质起着关键作用<sup>[12,13]</sup>。严谨的解释需要对界面 LSMO 的电子结构进行更深入的研究。

## 4. 结 论

综上所述,我们在 n 型硅上直接沉积 p 型 LSMO 薄膜,构成了 p-n 结。该 p-n 结在很宽的温度范围内具有很好的整流特性。结电阻对低磁场敏感,  $3 \times 10^{-2}$  T 的磁场下,磁电阻可高达 70%。磁电阻的正负依赖于温度,居里温度以上,显示正磁电阻,以下显示负磁电阻。磁电阻的大小可通过电压调节。该 p-n 结具有很好的应用前景。

- [1] Jin S *et al* 1994 *Science* **264** 413  
 [2] Duan P, Tan G T, Dai S Y, Chen Z H, Zhou Y L and Lü H B 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 206K [in Chinese] 段 苹、谈国太、戴守愚、周岳亮、吕惠宾 2003 物理学报 **52** 2061  
 [3] Tan G T, Chen Z H and Zhang X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 379 [in Chinese] 谈国太、陈正豪、章 2005 物理学报 **54** 379

- [4] Cha L M, Zhang P X and Habermier H U 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 498 [in Chinese] 茶丽梅、张鹏翔、Habermier H U 2003 物理学报 **52** 498  
 [5] Mitra C *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2408  
 [6] Tanaka H, Zhang J and Kawai T 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 027294  
 [7] Lü H B *et al* 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 137

- [ 8 ] Sugiura M *et al* 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 2675
- [ 9 ] Lü H B *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5007
- [ 10 ] Sun J R *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1528
- [ 11 ] Fontcuberta J *et al* 1998 *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **356** 1577
- [ 12 ] Sun J Z *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1008
- [ 13 ] Ziese M *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **57** 2963

## Rectifying characteristics of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{Si}$ p-n diodes

Liu Li-Feng Lü Hui-Bin Dai Shou-Yu Chen Zheng-Hao<sup>†</sup>

( *Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics ,Institute of Physics ,Chinese Academy of Sciences ,Beijing 100080 ,China* )

( Received 27 September 2004 ; revised manuscript received 24 January 2005 )

### Abstract

Simple p-n diodes have been fabricated by direct growth of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  thin films on n-type silicon substrates. These junctions exhibit good rectifying characteristic in a wide temperature range from 50 to 280K. Large magnetoresistance up to 70% was observed in a low field of  $3 \times 10^{-2}\text{T}$  in these junctions. The junction magnetoresistance depends on bias and temperature.

**Keywords** : p-n junction , manganites , silicon , colossal magnetoresistance

**PACC** : 7570P , 7340L

<sup>†</sup>E-mail :zhchen@aphy.iphy.ac.cn