

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ ($x = 0.2, 0.15, 0.04$) 异质 pn 结的整流特性*

李 彤 李 驰 平 张 铭 王 波 严 辉†

(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100022)

(2006 年 12 月 11 日收到, 2007 年 1 月 15 日收到修改稿)

采用磁控溅射法制备的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)/ TiO_2 异质 pn 结表现出很好的整流特性. 室温电流电压特性曲线显示随着 Sr 掺杂的增加, 扩散电压增大, 这可能由于 Sr 掺杂的增加导致载流子浓度增大所致. 电流电压变温特性曲线显示随着测量温度的降低, 扩散电压增大, 这可能由于随着测量温度的变化导致界面电子结构的变化所致. 值得提出的, 异质 pn 结电阻随温度变化曲线表现出单层 LSMO 的金属绝缘相变特性, 并且在低测量温度时表现出随着测量温度的降低结电阻增大, 这可能是由于宽带隙的 TiO_2 的引入导致.

关键词: 异质结, 整流特性, 庞磁阻

PACC: 7360F, 7320A, 7340L

1. 引 言

自从 1993 年 Helmut 等人^[1]发现 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 钙钛矿型铁磁薄膜室温下可达 60% 的巨磁电阻效应以后, 在全世界范围内人们都掀起了对钙钛矿巨磁阻锰氧化物薄膜的磁电子学的研究热潮. 不同类型和不同结构器件的探索工作也逐渐增多, 如肖特基结、铁磁隧道结、场效应管、pn 结^[2-10]等. 众所周知, pn 结在众多半导体器件中作为一个基本的元器件均有着广泛的应用. 与传统的半导体 pn 结相比, 由于锰氧化物对外加的电场、磁场和光等都有着极高的敏感性, 所以锰氧化物基 pn 结呈现出一些特有的特点, 如磁电、或光控制等特性^[2-10].

在本文中, 我们制备了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)/ TiO_2 异质 pn 结, 在这个异质 pn 结中 LSMO 载流子为空穴, 而 TiO_2 中的电子浓度被用于调制 LSMO. 选择 TiO_2 的理由: 1) 由于氧缺陷的存在本征呈现 n 型; 2) 与 LSMO 晶格失配较小, 有利于高质量界面; 3) 属于宽带半导体, 高温稳定^[11]; 4) 集多功能于一身的多功能器件. 在此, 我们着重研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)/ TiO_2 异质 pn 结中随不同 Sr 掺杂浓

度的整流特性. 需要强调的是我们采用的是磁控溅射方法, 这种方法适于大面积沉积并与电流微电子技术一致.

2. 实 验

2.1. 样品制备

利用磁控溅射方法, 在 $5\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 大小的 (001) LaAlO_3 单晶衬底上沉积 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.15, 0.04$) 的薄膜. LSMO 溅射功率为 100 W, 氩气和氧气混合气压为 1 Pa, 比率为 $\text{Ar}:\text{O}_2 = 4:1$, 沉积温度为 700°C , 沉积厚度 100 nm. 溅射完毕后, 保持温度不变, 在一个大气压流动氧气氛下原位退火 0.5 h. 然后, 改变氧氩比为 1/20, 将工作气压与功率分别调整为 0.5 Pa, 衬底温度 200°C , 继续沉积 70 nm 厚的 TiO_2 薄膜.

2.2. 性能表征

薄膜厚度是通过 TSK-SURFCOM 480A 型表面粗糙度仪测定, 利用 Bruker AXS (D8 ADVANCE) 型 X 射线衍射仪 (XRD, Cu 靶, $K\alpha = 1.5406\text{ \AA}$) 分析薄膜结

* 国家自然科学基金 (批准号 50502001, 60576012), 北京工业大学博士启动基金资助的课题.

† E-mail: hyan@bjut.edu.cn

构. 利用香港中文大学电子工程系的卢瑟福背散射 (RBS) 装置, 分析 LSMO 成分分布, 电学性的测量使用半导体参数分析仪 (Agilent 5270), 用 In 作电极, 并且薄膜与电极电流电压表现为欧姆接触.

3. 结果与讨论

3.1. 成分与结构分析

我们利用 RBS 测定不同 Sr 掺杂的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的薄膜成分. RBS 曲线都非常类似, 所以这里我们只给出一条典型曲线的测试结果, 如图 1(a) 所示为 $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{MnO}_3$ 薄膜的成分. 图 1(b) 显示了

制备在 LAO 衬底上 $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ XRD 图. 通过 XRD 分析, 可看出我们制备出的不同成分配比的 LSMO 薄膜均沿衬底 (001) 取向择优生长, 并在 43° 附近可看到一个明显的二氧化钛的衍射峰. 插图给出了不同 Sr 掺杂 LSMO (002) 衍射峰. 结果发现不同配比的 LSMO 衍射峰有明显移动. 当 Sr 掺杂增加时, LSMO 衍射峰向高角移动, 说明面内晶格常数减小, 即在垂直膜面方向的晶面间距减小. 造成这种现象的原因可能是随着小离子半径 Sr 掺杂量的增加, 同时导致了更多 Mn^{3+} 转变成 Mn^{4+} , Mn^{4+} 离子半径小于 Mn^{3+} 离子半径, 从而说明 Sr 掺杂的增加和小离子半径 Mn^{4+} 的增多, 共同导致的拉缩短了垂直膜面的晶格常数. 详细内容见文献 [12].

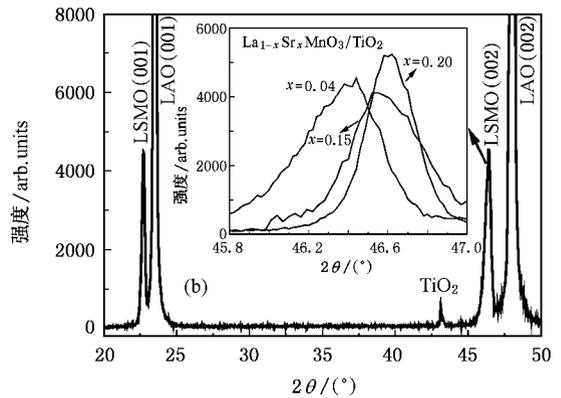
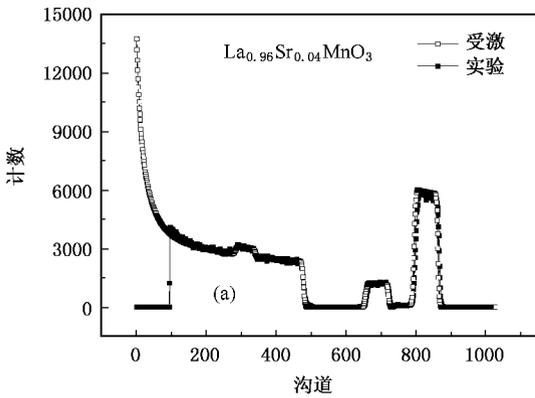


图 1 单层 $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{MnO}_3$ 薄膜 RBS 图 (a) 和 $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ 异质 pn 结的 X 射线衍射图, 插图 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ X 射线衍射图 (b)

3.2 I-V 特性曲线

图 2 给出了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.15, 0.04$) TiO_2 异质 pn 结 300K 的 I-V 整流特性图, 图 2 中上插图为样品结构与测试方式. 不同成分 LSMO/ TiO_2 pn 结都表现出较好的整流特性. 图 2 下插图给出了正向电压为 1V 时, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2; 0.15; 0.04$) TiO_2 异质 pn 结的扩散电压, 由图可知, 分别为 0.95 V, 0.52 V 与 0.18 V. 另外, 从图 2 还可看到, 加负向偏压时, 漏电流均较小. 根据传统半导体物理, 扩散电压的变化主要跟半导体带隙和载流子浓度有关, 扩散电压随着带隙的增大而增加, 随着载流子浓度的增大而增加 [13].

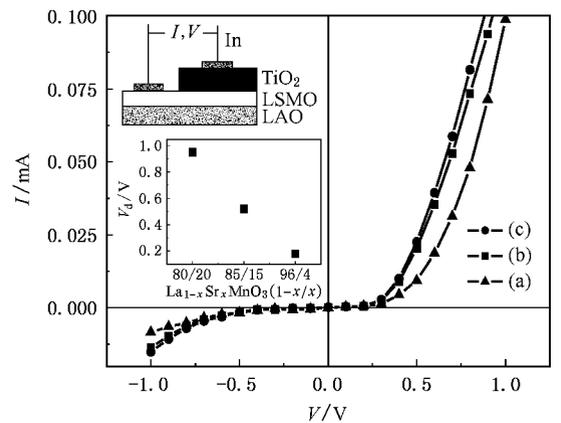


图 2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ 异质 pn 结 I-V 特性曲线 (a) $x = 0.2$, (b) $x = 0.15$ (c) $x = 0.04$ (上插图为电流电压测试模式; 下插图 为不同 Sr 掺杂的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ 异质 pn 结的扩散电压)

图 3 给出不同 Sr 掺杂 LSMO 的光学带隙的变化. 可以看到不同 Sr 掺杂 LSMO 的光学带隙的变化不大. 而随着 Sr 掺杂的增加, 空穴浓度增加, 载流子

浓度的增加相应的导致正向扩散电压增大. 这就解释上述扩散电压随 Sr 掺杂增加而增加的实验结果.

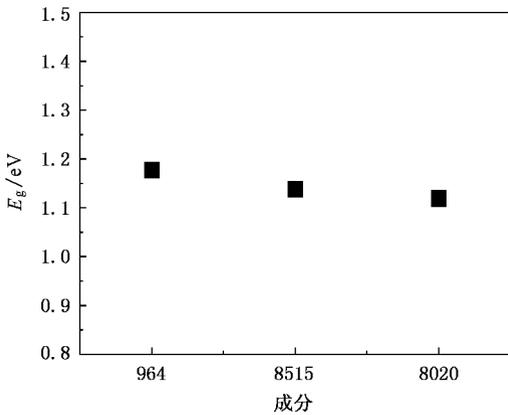


图 3 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 光学带隙

图 4 (a)为 $La_{0.96}Sr_{0.04}MnO_3/TiO_2$ 异质 pn 结的变温 $I-V$ 曲线测试结果. 该样品在为 120—320 K 的温度测量范围内均表现出明显的整流特性. 并且, 随着测试温度的降低, 扩散电压明显增大, 这种现象可通过能带结构的变化加以理解^[14—16]. 图 4 (b)为 pn 结能带结构示意图, 在空穴掺杂的锰氧化物中, 三个 Mn3d 电子填充局域的 t_{2g} 带. 剩余的 3d 电子占据 e_g 带. 随测量温度的升高, e_g 带间的自旋劈裂减小, 从而导致扩散电压随测量温度的升高而降低^[14—16].

3.3 LSMO/ TiO_2 异质 pn 结的电输运性能

图 5 和图 6 分别为不同 Sr 掺杂的单层 LSMO,

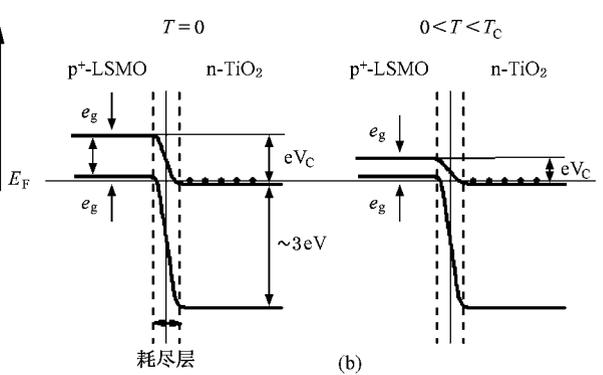
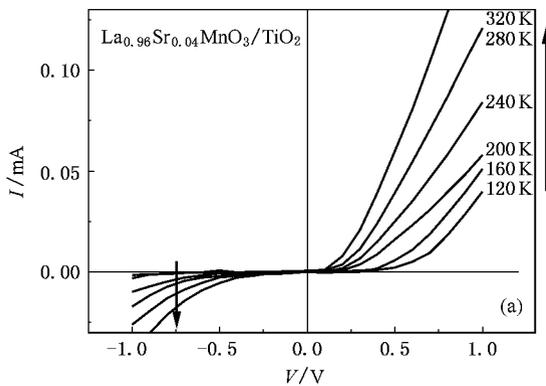


图 4 温度范围从 300 K 到 120 K $La_{0.96}Sr_{0.04}MnO_3/TiO_2$ 异质 pn 结变温 $I-V$ 特性曲线 (a) 温度变化时异质 pn 结能带结构 (b)

以及 LSMO/ TiO_2 结电阻随温度变化曲线. 单层 LSMO 三条曲线都表现出明显相变点. 我们知道单层 LSMO 庞磁阻效应来源于其金属绝缘相变点. 具体地说, 庞磁阻材料本质是由于双交换模型作用决定的. Sr 掺杂量等增加, 部分 Mn^{3+} 转变 Mn^{4+} , Mn 不等价离子通过 O 进行双交换作用增强, 提升了金属绝

缘相变点^[17]. 而图 6 中所示的不同掺杂 LSMO 与 TiO_2 构成的异质 pn 结电阻随温度变化所表现的相变点应该是来源于底层 LSMO 金属相变的影响, 也表现出随 Sr 掺杂量的增加, 金属绝缘转变点增大. 具体的说, 低 Sr 掺杂的 $La_{0.96}Sr_{0.04}MnO_3/TiO_2$ 异质 pn 结相变点 $170^\circ C$ 小于 $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3/TiO_2$ 异质 pn 结

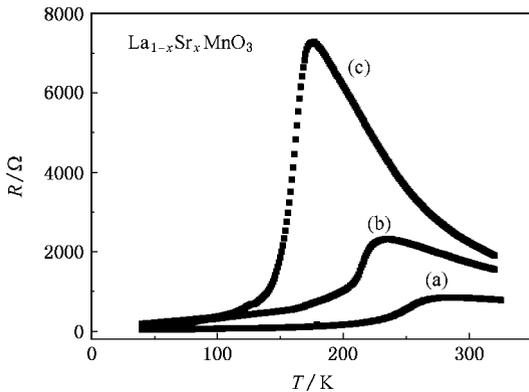


图 5 单层 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 电阻随温度变化曲线 (a) $x=0.2$, (b) $x=0.15$ (c) $x=0.04$

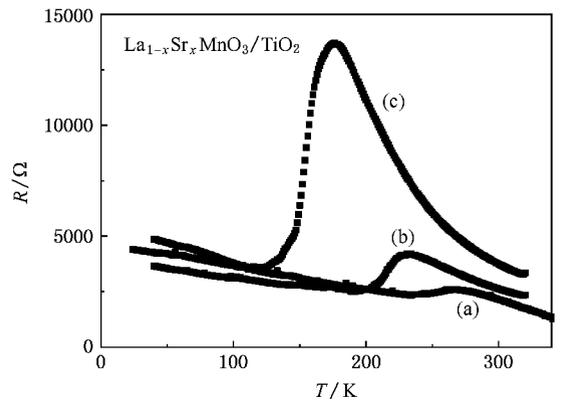


图 6 $La_{1-x}Sr_xMnO_3/TiO_2$ 异质 pn 结电阻随温度变化曲线 (a) $x=0.2$ (b) $x=0.15$ (c) $x=0.04$

相变点 230°C , 而 $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ 异质 pn 结相变点达 280°C . 除了出现了底层 LSMO 影响下异质 pn 结也出现相变点外, 在低于相变点的结电阻随温度又呈现上升趋势, 这是区别于单层 LSMO 的电阻温度变化的, 造成这个趋势的可能原因是 n 型 TiO_2 的引入.

4. 结 论

我们已经成功利用磁控溅射法在 LAO 衬底上制备 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ 异质结并且呈现很好的整流特性. 扩散电压的变化主要跟半导体带隙和载流子

浓度有关, 扩散电压随着带隙的增大而增加, 随着载流子浓度的增大而增加. 固定 TiO_2 , 带隙不变, 而 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 带隙也几乎不变. 但是 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 随着 Sr 掺杂的增加会明显增加, 进而导致异质结中扩散电压增加. 并且 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ 异质 pn 结扩散电压随着测量温度的升高而降低, 这主要是由于当测量温度变化时, 导致界面电子结构的变化. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ 异质 pn 结电阻随测量温度的降低呈现了单层 LSMO 表现的金属绝缘相变点. 而在低测量温度时表现出随着测量温度的降低结电阻增大, 这可能是由于 TiO_2 的引入导致.

- [1] von Helmolt R, Wecker J, Holzapfel B, Schultz L, Samwer K 1993 *Phys Rev. Lett.* **71** 2331
- [2] Asamitsu A, Tomioka Y, Kuwahara H, Tokura Y 1997 *Nature* **388** 50
Gao J, Shen S Q, Li T K, Sun J R 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4732
- [3] Fiebig M, Miyano K, Tomioka Y, Tokura Y 1998 *Science* **280** 1925
- [4] Zhang J, Tanaka H, Kawai T 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4378
- [5] Tanaka H, Zhang J, Kawai T 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 027204
- [6] Sun J R, Xiong C M, Zhao T Y, Zhang S Y, Chen Y F, Shen B G 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1528
- [7] Sun J R, Li C M, Wong H K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4804
- [8] Hu F X, Gao J, Sun J R, Shen B G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1869
- [9] Žutic I, Fabian J, Das Sarma S 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 066603
- [10] Van Esch A, Van Bockstal L, De Boeck J, Verbanck G, Van Steenberger A S, Wellmann R J, Grietens B, Bogaerts R, Herlach F, Borghs G 1997 *Phys. Rev. B* **56** 13103
- [11] Karunakaran B, Rajendra Kumar R T, Viswanathan C, Mangalaraj D, Narayandass Sa K, Mohan Rao G 2003 *Cryst. Res. Technol.* **38** 773
- [12] Li T, Wang B, Dai H Y, Du Y S, Yan H, Liu Y P 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 123505-1-123505-3
- [13] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2005 *Semiconductor Physics* (Beijing: Electronics Industry Press [in Chinese] 刘恩科、朱秉升、罗晋生 2005 半导体物理学(北京:电子工业出版社))
- [14] Cai T Y, Li Z Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 192511
- [15] Sun J R, Zhang S Y, Shen B G, Wong H K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 053503
- [16] Dagotto E, Hotta T. 2001 *Physics Reports* **344** 153
- [17] Urushibara A, Moritomo Y, Arima T, Asamitsu A, Kido G, Tokura Y 1995 *Phys. Rev. Lett.* **51** 14103

Rectifying characteristics of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ ($x = 0.2, 0.15, 0.04$) pn heterojunctions^{*}

Li Tong Li Chi-Ping Zhang Ming Wang Bo Yan Hui[†]

(College of Material Science and Engineering , Beijing University of Technology , Beijing 100022 , China)

(Received 11 December 2006 ; revised manuscript received 15 January 2007)

Abstract

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)/ TiO_2 pn heterojunctions have been successfully synthesized by RF magnetron sputtering and they exhibit good rectifying properties. The diffusion potentials increase with increasing Sr concentration , which may be attributed to the increased carrier concentration. And the diffusion potential increases with decreasing measurement temperature , which may have resulted from modification of the interface electronic structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ pn heterojunction with changing temperatures. It is worth noting that the metal-insulator(M-I) transition of LSMO can also be observed in pn heterojunctions and the increased sheet-resistance of pn heterojunctions at low temperature is related to the introduction of TiO_2 .

Keywords : heterojunction , rectifying property , colossal magnetoresistance

PACC : 7360F , 7320A , 7340L

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50502001 and 60576012)and the Beijing University of Technology Doctor Standup Foundation.

[†] E-mail : hyan@bjut.edu.cn