

$(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_m(\text{BiFeO}_3)_n$ 超晶格结构的导电机理

朱晖文¹⁾ 姜平¹⁾ 王顺利¹⁾ 毛凌峰²⁾ 唐为华^{1)†}

1) (浙江理工大学物理系, 光电材料与器件中心, 杭州 310018)

2) (苏州大学电子信息学院, 苏州 215021)

(2010 年 2 月 24 日收到; 2010 年 3 月 22 日收到修改稿)

利用射频磁控溅射的方法在 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基片上制备了 $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_m(\text{BiFeO}_3)_n$ 超晶格结构. 对所制备的超晶格结构进行了 50—150℃ 温度范围内的电流-电压测试分析. 结果表明, 随着 BiFeO_3 薄膜的厚度减小, 温度的升高, $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_m(\text{BiFeO}_3)_n$ 超晶格结构的电流变大. 进一步根据介质导电模型对 $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_m(\text{BiFeO}_3)_n$ 超晶格结构的导电特性做了分析. 在温度较低或者电场较弱时, 所制备的 $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_m(\text{BiFeO}_3)_n$ 超晶格结构表现为欧姆导电, 而在高温, 高电场的情况下, 其导电行为由空间电荷限制电流机理主导.

关键词: 超晶格薄膜, 多铁, 空间电荷限制电流

PACC: 7300, 7780, 7220

1. 引言

多铁性材料不但具备各种单一的铁性(如铁电性、铁磁性), 而且通过铁性的耦合作用而具有一些新的复合效应, 使其在信息储存、自旋电子器件方面, 磁传感器以及电容-电感一体化器件方面都有极其重要的应用前景^[1-3]. 但是目前发现的多铁材料大多居里温度较低, 而 BiFeO_3 (BFO) 是少数室温下同时具有铁电性和反铁磁性的材料之一, 其在室温下同时具有两种结构有序, 铁电有序 ($T_c = 1103$ K) 和 G 型反铁磁有序 ($T_N = 643$ K)^[4], 因而被广泛研究. 已有关于 BiFeO_3 存储器应用等方面的报道^[5].

钙钛矿结构稀土掺杂锰氧化物 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$; $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 因其独特的电、磁及结构相变特性而受到科学界与工业界的广泛关注. 这类锰氧化物在各种记录装置、传感器、红外探测器中均有着广泛的应用前景^[6,7]. 我们以前的工作表明, 因为其结构相似, 可以制备出 BiFeO_3 晶体结构与钙钛矿结构稀土掺杂锰氧化物外延异质结

器件^[8]. 在此基础上研究铁磁/反铁磁/铁磁 (FM/AFM/FM) 三明治结构的隧道磁阻和隧道电阻^[9-11], 及其磁电耦合作用具有重要的理论和实际意义.

然而, 众所周知 BiFeO_3 有很大的漏电问题, 这也限制了其多方面的实际应用^[12-14]. 理论研究表明, BiFeO_3 的带隙宽度为 2.8 eV^[15], 因而漏电不是其本征特性, 应该是薄膜制备过程中的缺陷, 非化学计量比等因素造成的. 可以通过化学掺杂的方式来减小其漏电. 另外, Ranjith 等人^[16] 研究了 $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格, 发现其漏电也有很大程度的改善. 据我们所知, 目前国际上还没有关于 $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_m(\text{BiFeO}_3)_n$ 超晶格结构电学性质研究的报道. 在对 $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_m(\text{BiFeO}_3)_n$ 超晶格结构做进一步研究前有必要对其导电机理做深入的探讨.

本文在以前制备 $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_m(\text{BiFeO}_3)_n$ 超晶格结构工作的基础上^[8], 采用高纯 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 靶和 BiFeO_3 (BFO) 靶通过射频磁控溅射方法在 $\text{SrTiO}_3(001)$ 单晶衬底上制备出 $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_m(\text{BiFeO}_3)_n$ 超晶格结构, 测试在不同温度下的电流-电压曲线, 研究 $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_m$

* 国家自然科学基金 (批准号: 50672088) 和浙江省自然科学基金杰出青年研究团队 (批准号: R4090058) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: whtang@zstu.edu.cn

$(\text{BiFeO}_3)_n$ 超晶格结构的导电机理.

2. 实 验

采用合肥科晶公司制造的高纯 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 靶和 BiFeO_3 靶通过磁控溅射方法, 在 $5\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 大小的 $\text{SrTiO}_3(001)$ (STO) 单晶衬底上沉积单层 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 薄膜, 厚度 33 nm , 然后用硅片遮住一半 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 薄膜区域. 接着沉积相同周期厚度 (40 nm), 不同 LSMO 和 BFO 厚度的两种超晶格结构 (均为 10 个周期), 1) 20 nm (LSMO), 20 nm (BFO), 称为 L20; 2) 24 nm (LSMO), 16 nm (BFO), 称为 L24. 顶层再沉积单层

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 薄膜, 厚度也为 33 nm . 实验细节参见以前的工作^[8]. 最后在底层 LSMO (被硅片遮住部分) 和顶层 LSMO 上涂银导电胶做电极接触以进行电学测量. 电流-电压测试在 Keithley 4200 上进行.

3. 结果及讨论

3.1. 电流-电压特性

图 1 所示是测得的 L20 和 L24 样品的电流-电压关系曲线. 随着温度的上升, 两种样品的电流均变大.

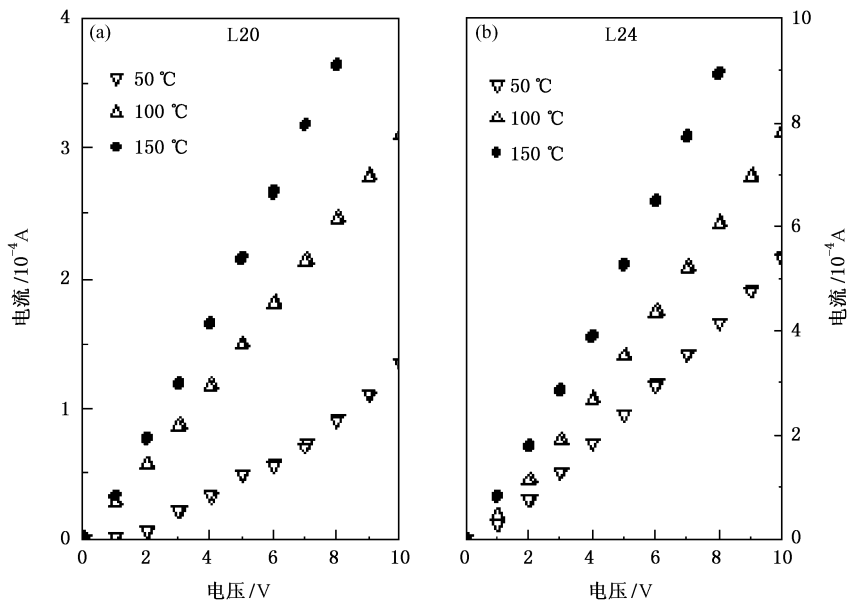


图 1 L20 和 L24 样品的电流-电压关系曲线 (a) 在 50, 100, 150 °C 下 L20 样品的电流-电压曲线, 随着温度的升高, 电流增大; (b) 在 50, 100, 150 °C 下 L24 样品的电流-电压曲线, 随着温度的升高, 电流也随之增大

超晶格结构的电阻可以等效成由若干个 LSMO 子层和 BFO 子层电阻组成的串联电路, 其总电阻可以用如下公式表示

$$R_{\text{总}} = nR_{\text{L}} + nR_{\text{B}} = n\rho_{\text{L}} \frac{L_{\text{L}}}{S} + n\rho_{\text{B}} \frac{L_{\text{B}}}{S},$$

其中 n 为薄膜子层层数, L 表示薄膜子层厚度, S 表示电极面积, ρ_{L} 和 ρ_{B} 分别表示 LSMO 子层和 BFO 子层的电阻率. ρ_{L} 和 ρ_{B} 都随着温度的升高而降低^[8], 因此, L20 和 L24 样品的总电阻也随之变小. 这样在一定的外加偏压下, 其电流也随着温度的升高而变大.

对比 L20 和 L24 样品的电流-电压关系曲线可以看到 L20 样品的电流比 L24 样品的电流小 (参见图 2). 由前述公式可知, L20 和 L24 样品的总电阻之差为

$$R_{\text{总L24}} - R_{\text{总L20}} = \frac{n\rho_{\text{L}}}{S} (L_{\text{L24}} - L_{\text{L20}}) + \frac{n\rho_{\text{B}}}{S} (L_{\text{B24}} - L_{\text{B20}}),$$

而 $(L_{\text{L24}} - L_{\text{L20}}) = -(L_{\text{B24}} - L_{\text{B20}})$, 这样, $\rho_{\text{L}} < \rho_{\text{B}}$ 就导致 L20 样品的总电阻大于 L24 样品的总电阻, 因而其电流较小.

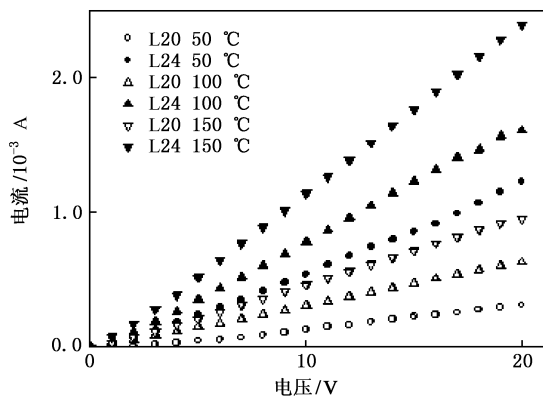


图2 在50,100,150℃下L20样品和L24样品的电流-电压的对比,L24样品的电流比同样温度下的L20样品的电流大

另外,也可以这样来理解这两个样品的电流差别.在高于290 K的时候, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 表现出 p 型半导体特性^[8],这样在BFO两边均是导电材料,而 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 和BFO之间是靠隧穿效应进行传输^[10].BFO越厚,隧穿越难,从而BFO较厚的L20样品的电流比L20样品的电流小.

进一步比较L20和L24样品的正、反向偏压的电流-电压关系可以看到,其反向的电流大于正向的电流,对于L24样品来说,这种差别更加明显(参见图3).如前所述,在高于290 K时, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 表现出 p 型半导体的特性,这样,在其与银电极之间就形成一个金属-半导体接触(参见图4,其中参数取自文献[15,17,18]等),在顶电极加负的偏压时,流经两个样品的电流相应较大,而在顶电极加正的偏压时电流较小,这两个超晶格结构样品表现出整流特性.对于BFO较薄的L24样品,因为隧穿难度较小,从而其正、反向的电流差别更明显.但是,两个样品的整流特性都比较弱.另外,此正、负偏压导致的电流差别还受 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 与BFO之间两个 p - n 结的影响,最后所得到的L20和L24样品的电流-电压关系是热电子、隧穿等多种效应的综合表现.

3.2. 导电机理分析

铁电薄膜的漏电分析对铁电薄膜的应用相当重要,也已经有了很长的历史.绝缘薄膜的导电机理主要有三种:肖特基机理(Schottky)^[19]、普尔-富兰克林机理(Poole-Frenkel)和空间电荷限制电流机理(space-charge-limited current)^[20,21].其中,肖特基机理是由于材料与电极界面势垒形成而导致的界

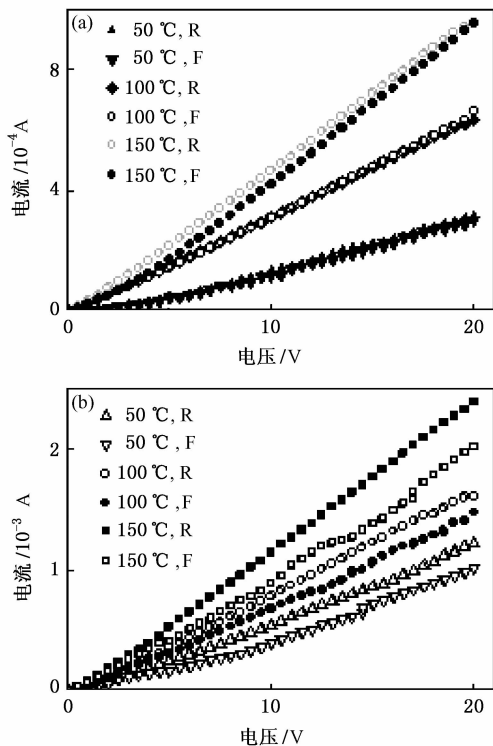


图3 (a)L20样品在温度为50,100,150℃时,正、负偏压下电流-电压的对比;(b)L24样品在温度为50,100,150℃时,正、负偏压下电流-电压的对比.F为顶电极相对底电极加正偏压;R为顶电极相对底电极加负偏压

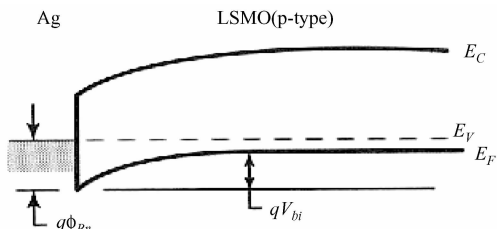


图4 Ag与LSMO形成金属-半导体接触的示意图.无外偏压情形,未按比例,图中各符号取通常意义.Ag的功函数为4.88 eV,LSMO的带隙大小为1 eV,电子亲和能为3.95 eV,其形成的势垒高度 $q\Phi_{Bn} = 0.07$ eV

面现象.而另外两种都起因于材料的体内^[22,23].在空间电荷限制电流机理中,电流-电压曲线可以分为三个阶段,当电场强度 E 较小时,它们受Ohm's law的限制, $I \propto J \propto E$,此时的导电主要由热电子所引起;当电场强度 E 为中等强度时它们受trap filled limit的限制, $I \propto J \propto E^\alpha$ (α 为正数),此时的电流-电压曲线上会有一个电流的陡峭上升;而当电场强度 E 更高时它们受Child's law的限制, $I \propto J \propto E^2$ ^[24,25].L24和L20样品的 $\ln I$ - $\ln V$ 曲线示于图5中.对于L24样品,在所加电压较大时,对不同温度所测的电流-电

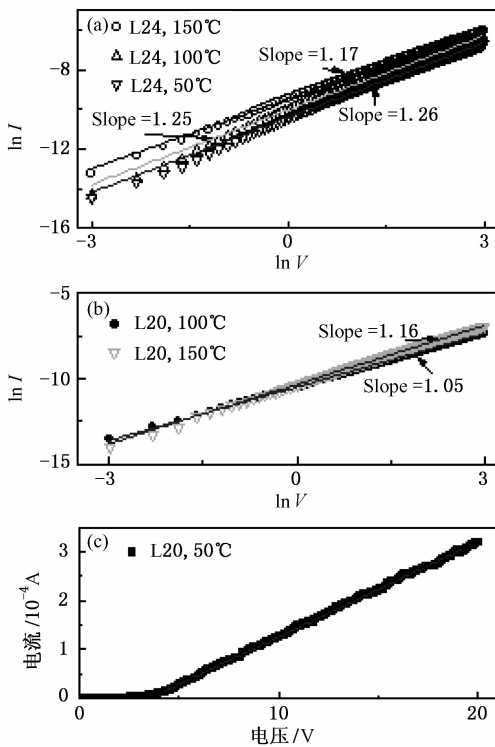


图5 (a) L24 样品在 50, 100, 150°C 下的 $\ln I$ - $\ln V$ 散点图, 直线为线性拟合曲线, 对应三个温度下的斜率分别为 1.26, 1.25 和 1.17; (b) L20 样品在 100, 150°C 下的 $\ln I$ - $\ln V$ 散点图, 直线为线性拟合曲线, 对应两个温度下的斜率分别为 1.05 和 1.16; (c) L20 样品在 50°C 下的电流-电压散点图, 直线为线性拟合曲线

压数据拟合, 其指数 α 均大于 1 但是小于 2. 这是受空间电荷限制电流机理主导的行为. 而 L20 样品中

的导电机理比较复杂. 在 150°C 时, 其指数 α 比 1 略大, 也是受空间电荷限制电流机理主导的行为. 在 100°C 时, 其指数 α 近似于 1, 是欧姆导电行为. 而在更低的 50°C 时, 在中等及较大的电压范围内, 是欧姆导电. 可以简单比较一下本文的样品和 Ranjith 等人关于 $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3$ 的工作^[16]. SrTiO_3 的带隙大小为 3.2 eV, 而 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 带隙大小约为 1 eV, 因而 $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3$ 的漏电流相对较小, 这也是可以预期的.

4. 结 论

利用射频磁控溅射的方法在 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基片上制备了 $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_m(\text{BiFeO}_3)_n$ 超晶格结构. 对所制备的超晶格结构进行了 50—150°C 温度范围内的电流-电压测试分析. 结果表明, $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_m(\text{BiFeO}_3)_n$ 的导电机理与 BFO 薄膜的厚度, 所加的电压以及温度等有关. 随着 BFO 薄膜的厚度减小, 温度的升高, 超晶格样品的漏电变大. 结合通常的介质导电模型对所测得的电流-电压数据进行分析, 可以看到温度和电场对其导电机理有很大影响. 在温度较低或者电场较弱时, 所制备的 $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_m(\text{BiFeO}_3)_n$ 超晶格结构表现为欧姆导电, 而在高温, 高电场的情况下, 其导电行为由空间电荷限制电流机理主导.

- [1] Ramesh R, Spaldin N A, 2007 *Nat Mater*, **6** 21
- [2] Fiebig M, Lottermoser Th, Frohlich D, Goltsev A V, Pisarev R V 2002 *Nature*, **419** 818
- [3] Wang K F, Liu J M, Ren Z F, *Multiferroicity, The coupling between magnetic and polarization*. arXiv:0908.0662v1, 2009.
- [4] Filippetti A, Hill N A 2001 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **236** 176
- [5] Singh S K, Ishiwara H, Maruyama K 2006 *Applied Physics Letters* **88** 262908
- [6] Tokura Y, Tomioka Y 1999 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200** 1
- [7] Prellier W, Lecoer P, Mercey B 2001 *Condensed Matter* **13** R915
- [8] Wang J W, Zhang Y, Jiang P, Tang W H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4199 (in Chinese) [王君伟, 张勇, 姜平, 唐为华 2009 物理学报 **58** 4199]
- [9] Bea H, Bibes M, Sirena M, Herranz G, Bouzheouane K, Jacquet E, Fusil S, Paruch P, Dawber M, Contour J P, Barthelemy A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 062502
- [10] Bea H, Bibes M, Cherifi S, Nolting F, Warot-Fonrose B, Fusil S, Herranz G, Deranlot C, Jacquet E, Bouzheouane K, Barthelemy A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 242114
- [11] Sheng J, Cai T Y, Guo G Y, Li Z Y 2008 *Journal of Applied Physics* **104** 053904
- [12] Qi X, Dho J, Tomov R, Blamire M G, MacManus-Driscoll, J L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 062903
- [13] Pabst G W, Martin L W, Chu Y H, Ramesh R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 072902
- [14] Wang C, Takahashi M, Fujino H, Zhao X, Kume E, Horiuchi T, Sakai S 2006 *Journal of Applied Physics* **99** 054104
- [15] Clark S J, Robertson J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 132903
- [16] Ranjith R, Prellier W, Cheah J W, Wang J, Wu T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 232905
- [17] Kudo T, Tachiki M, Kashiwai T, Kobayashi T 1998 *Japanese*

- Journal of Applied Physics*. **37** L999
- [18] Barik U K, Srinivasan S, Nagendra C L, Subrahmanyam A 2003 *Thin Solid Films* **429** 129
- [19] Simmons J G 1965 *Physical Review Letters* **15** 967
- [20] Dawber M, Rabe K M, Scott J F 2005 *Reviews of Modern Physics* **77** 1083
- [21] Scott J F 2006 *Journal of Physics: Condensed Matter* **18** R361
- [22] Nagaraj B, Aggarwal S, Song T K, Sawhney T, Ramesh R 1999 *Physical Review B* **59** 16022
- [23] Zubko P, Jung D J, Scott J F 2006 *Journal of Applied Physics* **100** 114113
- [24] Chaudhuri A R, Krupanidhi S B 2005 *Journal of Applied Physics* **98** 094112
- [25] Bose S, Krupanidhi S B 2007 *Applied Physics Letters* **90** 212902

Conduction mechanisms in $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_m(\text{BiFeO}_3)_n$ superlattice

Zhu Hui-Wen¹⁾ Jiang Ping¹⁾ Wang Shun-Li¹⁾ Mao Ling-Feng²⁾ Tang Wei-Hua^{1)†}

1) (Department of physics, Center for Optoelectronics Materials and Devices, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

2) (School of Electronics and Information Engineering, Soochow University, Suzhou 215021, China)

(Received 24 February 2010; revised manuscript received 22 March 2010)

Abstract

$(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_m(\text{BiFeO}_3)_n$ superlattices were grown in situ on $\text{SrTiO}_3(001)$ substrates by rf magnetron sputtering. The current-voltage measurements were performed under the temperature of 50—150°C for the superlattices specimens. The analysis showed that the leakage current increased with increasing the temperature or decreasing the BFO thickness in the samples. And the conduction mechanisms of the prepared $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_m(\text{BiFeO}_3)_n$ superlattices were analyzed according to common insulator conduction models. It exhibited that the space-charge-limited current were dominated in the as fabricated $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_m(\text{BiFeO}_3)_n$ superlattices in high temperature or high electrical field.

Keywords: superlattice, multiferroicity, space-charge-limited current(SCLC)

PACC: 7300, 7780, 7220

* Project supported by the Zhejiang Province National Funds for Distinguished Young Research Groups(Grant No. R4090058)

† Corresponding author. E-mail: whtang@zstu.edu.cn