

Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃/Si 异质结输运特性和整流特性研究*

万冀豫 金克新 谭兴毅 陈长乐[†]

(西北工业大学凝聚态结构与性质陕西省重点实验室, 西安 710072)

(2010 年 2 月 1 日收到; 2010 年 3 月 5 日收到修改稿)

利用固相反应法制备 Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ (PCMO) 靶材, 并采用脉冲激光沉积法 (PLD) 在 n 型 Si (111) 基片上沉积 PCMO 外延薄膜, 研究了薄膜的输运特性及薄膜与 Si 衬底形成异质结的整流特性. 结果表明: 在 80—300 K 温度范围内, PCMO 薄膜的阻温关系符合变程跳跃模型, 随着温度的升高表现出从一维到二维再到三维的转变, 分析认为可能源于轨道自由度对电子输运特性的影响. PCMO/Si 异质结在磁场作用下整流特性得到改善, 且在正向电流方向出现从正磁电阻到负磁电阻的过渡.

关键词: Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃, Si, 整流, 正磁电阻

PACC: 7360, 7215G, 7340

1. 引 言

钙钛矿结构锰氧化物 R_{1-x}A_xMnO₃ (R 为 La, Pr, Y 等三价稀土离子, A 为 Ca, Sr, Ba 等二价碱金属离子) 系列材料是电荷、自旋、轨道与晶格等多自由度强烈耦合的关联体系, 其能带结构与电子自旋自由度密切相关, 表现出丰富的物理现象^[1-5], 其中 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 离子在特定的化学组分比例时, 特别是 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 离子为特定值, 如 Mn³⁺: Mn⁴⁺ = 1: 1, 1: 2, 3: 5 等时, Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 离子会自发的在晶体内部有序排列而形成电荷有序^[6-8]. 1999 年, Martin 等人对锰氧化物电荷有序态做了系统的研究, 给出 Pr_{1-x}Ca_xMnO₃, Pr_{1-x}Sr_xMnO₃, Sm_{1-x}Ca_xMnO₃ 等锰氧化物相图^[9]. 同年, Fiebig 等人研究了 Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ 中掺杂浓度、光场对电荷有序态的影响^[10]. 近年来, 稀土掺杂钙钛矿结构锰氧化物的电荷有序现象又重新受到人们的重视^[11-13]. 现代半导体器件大部分以 Si 为基础, 考虑到实际的技术应用, 研究锰氧化物与 Si 的集成更具潜在的意义. 目前, 已有采用单晶 Si 衬底制备锰氧化物基 p-n 结的相关研究报道,

例如, Lord 等人研究了 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/Si 异质结在不同温度下的整流特性^[14]. 何萌等采用 SrO 和 SrTiO₃ 作为缓冲层在 Si (100) 上成功生长了 La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x = 0. 1, 0. 2, 0. 3) 薄膜, 在室温下观测到较好的整流特性^[15]. 刘丽峰等在 La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃/Si 的异质结中观察到良好的整流特性^[16]. 现有研究均集中在碱土低掺杂锰氧化物系列材料和 Si 形成的异质结方面, 而对于 Si 与电荷有序态锰氧化物形成异质结特性的研究鲜有报道. 本文采用脉冲激光沉积的方法在 n 型 Si 衬底上沉积 Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ (PCMO) 薄膜, 研究了 PCMO 薄膜输运特性和 p-n 结的整流特性.

2. 实 验

采用固相反应法制备 PCMO 多晶靶材, 即按名义组分称取分析纯的 Pr₆O₁₁, CaCO₃ 和 MnO₂, 充分研磨混合均匀, 在空气中 1300℃ 烧结成靶材. 采用波长为 248 nm 的 KrF 准分子脉冲激光器在 n 型 Si (111) 基片上沉积薄膜. 薄膜沉积条件为: 基片温度为 750℃, 氧气压强为 20 Pa, 脉冲激光能量 150 mJ,

* 国家自然科学基金 (批准号: 50702046), 西北工业大学基础研究基金 (批准号: NPU-FFR-JC200821) 和西北工业大学“翱翔之星”项目资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: chencl@nwpu.edu.cn

频率为 4 Hz. 薄膜沉积完成后, 750°C 原位退火 2 h, 以提高外延膜的质量. 利用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪测定块材和薄膜的晶体结构. 将薄膜放入美国 Shi-Apd Cryogenics 公司的制冷机控温装置的低温样品固定端, 在 80—300 K 的温度范围内测量薄膜样品的电阻温度关系及不同温度下的伏安特性.

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构

图 1 为 PCMO 薄膜和靶材的 X 射线衍射图谱. 将图中各衍射峰位以及相对强度与标准 X 射线 PDF 卡片进行对比, 可以看出靶材呈菱形钙钛矿结构, 没有杂相出现; PCMO 薄膜仅有一个 (002) 峰出现, 表明沉积的 PCMO 薄膜在 (002) 方向上择优生长; 其中 SiO_2 为 Si 在镀膜过程中氧化产生, 在这里可以充当绝缘层. 从 XRD 数据可以计算出在 (002) 方向上 PCMO 薄膜的晶格常数 $a_{\text{film}} = 0.2696 \text{ nm}$, PCMO 靶材的晶格常数 $a_{\text{bulk}} = 0.2697 \text{ nm}$. 薄膜晶格畸变定义为 $(a_{\text{bulk}} - a_{\text{film}}) / a_{\text{bulk}} \times 100\%$, 则此薄膜在生长中的晶格畸变仅为 0.3‰.

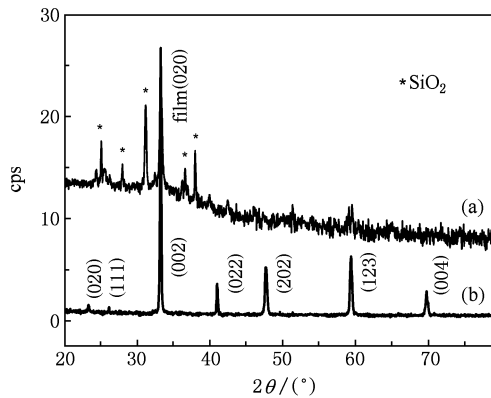


图 1 薄膜(a)和靶材(b)的 XRD 图谱

3.2. 伏安特性

PCMO 薄膜在不同温度下 $I-V$ 曲线如图 2 所示, 从图中可以看出在不同温度下, $I-V$ 曲线均呈现非线性变化. $I-V$ 曲线可以用简单的指数关系表示

$$I \propto V^n, \quad (1)$$

其中 n 为不同温度下的拟合指数. 通过数据拟合可得 80, 130, 180 K 下的 n 值分别为 2.20, 2.14, 1.87. 可以看出拟合系数随温度的升高逐渐非线性减小,

但变化不大. 这表明薄膜的晶胞生长较好, 仅在晶粒间存在少量 PCMO 晶界缺陷^[17].

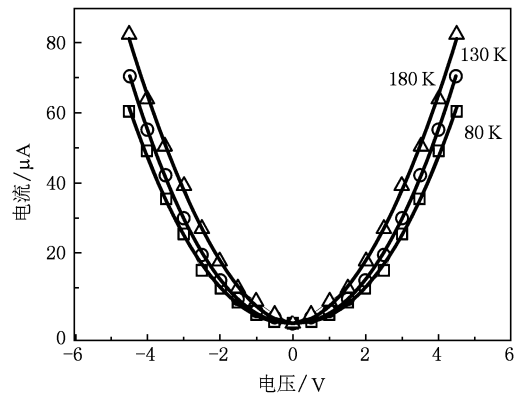


图 2 PCMO 薄膜在 80 K, 130 K, 180 K 时的 $I-V$ 曲线

3.3. 输运特性

图 3 为薄膜的电阻随温度变化的曲线. 由图 3 (a) 所示的实验曲线可以看出在整个温度区间 PCMO 薄膜的电阻率随温度升高而减小, 没有发现转变点. 根据变程跃迁理论公式

$$R(T) = R_0 \exp(T_0/T)^{1/(d+1)}, \quad (2)$$

其中 R 为系统电阻值, R_0 为前置系数, T_0 为特征温度, d 为系统的维数^[18]. 将 PCMO 薄膜的输运特性分别在三个区间进行讨论, 在 80—150 K 的温度范围内, 薄膜的输运特性与一维变程跃迁模型即 $T^{1/2}$ 规律符合得很好 (如图 3(b)). 在 150—230 K 的范围内, 薄膜的输运特性与二维变程跃迁模型即 $T^{1/3}$ 规律符合得很好 (如图 3(c)). 在 230—300 K 的温度范围内, 薄膜的输运特性与三维变程跃迁模型即 $T^{1/4}$ 规律符合得很好 (如图 3(d)). 这一结果与 Martin 等关于 PCMO 的相图^[9] 一致. 通常认为 PCMO 薄膜表现出电荷无序相^[9] 和两种电荷有序相, 即高温下的 CO1 相和低温下的 CO2 相^[19]. 在低温下, 薄膜为 CE 型自旋-电荷-轨道有序态, 其自旋在 c 方向上呈现反铁磁排列, 在 ab 面内形成“之”字形铁磁链, 链间又呈反铁磁; Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 在 ab 面上交替排列, 在 c 方向上的排列完全重合; 且 Mn^{3+} 的 $3d_z^2$ 轨道两种取向在 ab 面内产生 1×2 的超结构^[20], 在 Mn^{3+} 的 $3d_z^2$ 间隔排列的方向上 e_g 受到限制, 于是表现为一维定域化. 随温度的升高, Mn^{3+} 的 $3d_z^2$ 轨道产生的 1×2 超结构所引起的轨道有序解体, e_g 电子在 ab 面内两个方向上受到限制, 表现为二维定域化. 由于轨道有序在锰氧化物输运特性中

起的作用较大,因而输运特性也发生明显的改变. 温度进一步的升高, c 方向上长程的电荷有序消失,

电子的运动进一步受到抑制,表现为三维定域化.

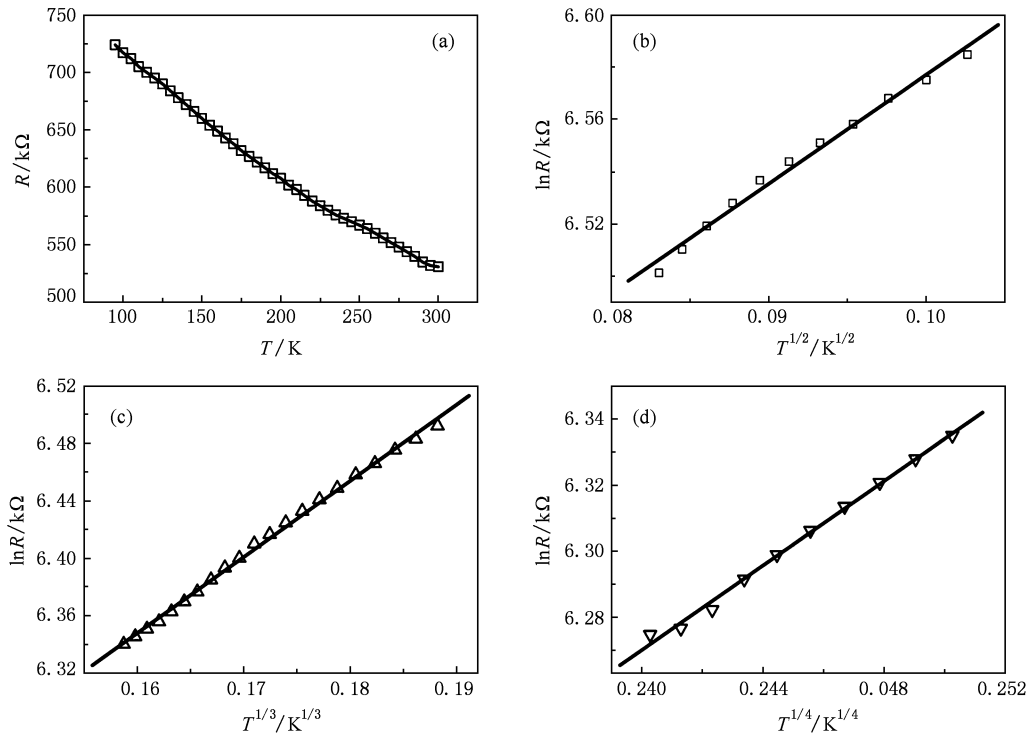


图3 (a) 为 PCMO 薄膜的温度电阻曲线; (b), (c), (d) 分别为 $\ln R-T^{-1/2}$, $T^{-1/3}$, $T^{-1/4}$ 曲线

3.4. 面间整流特性

图 4 为 PCMO/Si 的异质结在常温 (300 K) 的伏安特性曲线, 其中定义电流从 PCMO 流入 Si. 从图中可以看出, 未加磁场时, 异质结的伏安特性曲线在加正向电压和反向电压时, 明显不对称, 表现出整流特性. 当外加磁场 (0.2 T, 0.4 T) 时, 异质结的

伏安曲线不对称性增大, 整流特性增强. 随着磁场的增大, 异质结正向导通电压减小, 反向漏电流减小. 磁电阻 MR 定义为

$$\text{MR} = (R_H - R_0) / R_0, \quad (3)$$

其中 R_H 和 R_0 分别代表磁场下和零场下的电阻. 加负向偏置电流时, 异质结仅表现正磁电阻, 且 MR 随电流的增大而减小 (如图 5). 加正向偏置电流时, MR 随电流的增大而减小, 且出现从正磁阻到负磁阻的过渡现象 (如图 5). 根据 Jin 等人对 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{SrNb}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$ p-n 结的解释^[21], 可以将此结构分为 PCMO 层, PCMO 耗尽区, Si 耗尽区和 Si 衬底层 (如图 6 所示). 对空穴型掺杂的 PCMO 层, e_g 电子主要占据能量较低的多数自旋带 $e_g^1 \uparrow$ 带, 但此多数自旋带依然是未充满的, 所以更高的能带中几乎没有电子填充. 当 PCMO 与 Si 形成异质结时, n 型 Si 中电子扩散进入 PCMO, 在界面附近形成空间电场及电子浓度低的 Si 耗尽区和空穴浓度低的 PCMO 耗尽区. 由 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 相图知 $x=0.5$ 时为反铁磁相, 磁性很弱, 属于弱洪特定则. 根据弱洪特定则, $t_{2g} \downarrow$ 和 $e_g^1 \uparrow$ 之间的能隙要比 $e_g^1 \uparrow$ 和 $e_g^2 \uparrow$ 间的小^[22], 因此 PCMO 耗尽区中当扩散电子填满 $e_g^1 \uparrow$ 能

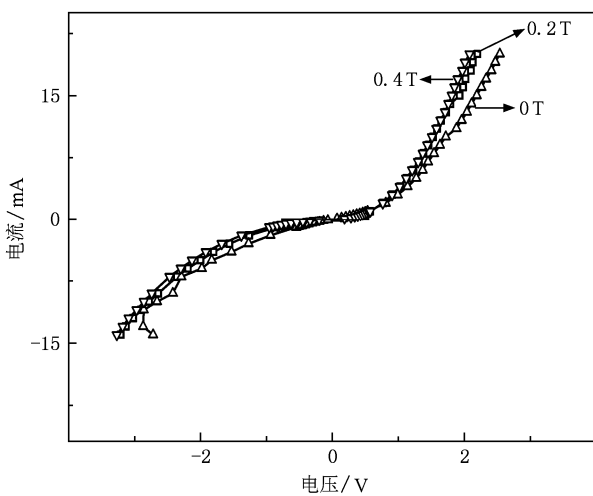


图4 常温下 0—0.4 T 的 PCMO/Si 异质结 I - V 曲线

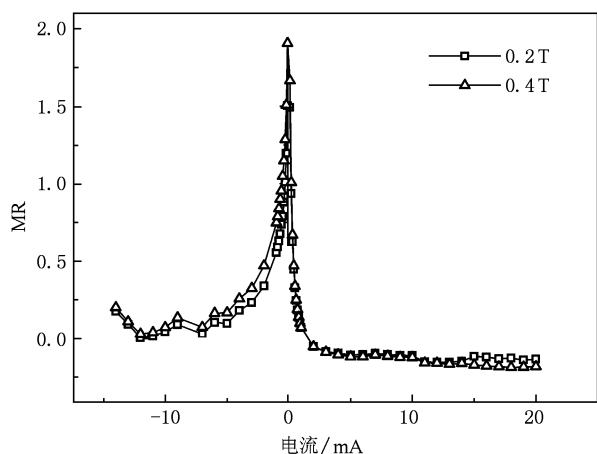


图5 常温下 0.2 和 0.4 T 的 PCMO/Si 异质结的 MR 随电流变化曲线

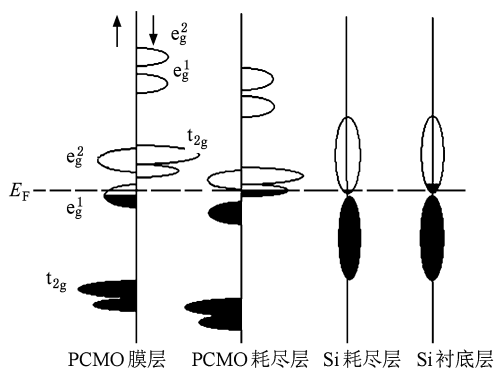


图6 PCMO 异质结能带结构示意图

带后,就会填充 $t_{2g} \downarrow$ 能带,其中 $t_{2g} \downarrow$ 为少数载流子,当外加磁场时,自旋 \uparrow 的能态降低, $t_{2g} \downarrow$ 和 $e_g^1 \uparrow$ 之间的能隙增大,抑制 Si 中电子向 PCMO 耗尽区中扩散,使空间电场强度减小,从而降低正向导通电压.由于 PCMO 的电阻比 Si 大的多,所以在此异质结中电子在 PCMO 区的运输对结的电阻起主导作用.

实验结果可以这样解释,PCMO 耗尽区中电子部分的填充 $t_{2g} \downarrow$ 能带(如图 6 所示).当加负偏置电流时,PCMO 层中电子能量上升,电子将从 PCMO 层跃迁至 PCMO 耗尽区.当外加磁场时, $e_g^2 \uparrow$ 能带下降, $t_{2g} \downarrow$ 能带上升.随偏置电流增大,电子同时进入 $e_g^2 \uparrow$ 与 $t_{2g} \downarrow$ 能带, $e_g^2 \uparrow$ 运输产生的负磁阻^[23]与 $t_{2g} \downarrow$ 运输产生的正磁阻^[23]相互抵消,使正磁阻减小.当加正向偏置电流时,情况相反,电子将流出 PCMO 耗尽区,使 $t_{2g} \downarrow$ 电子减少, $e_g^1 \uparrow$ 电子在运输中起的作用逐渐增加,从而削弱正磁阻效应.随偏置电流增大,少数载流子 $t_{2g} \downarrow$ 电子将完全消失,使此异质结回复到正常锰氧化物的负磁阻,出现从正磁阻到负磁阻的过渡现象.锰氧化物能带的自旋劈裂,导致能态密度减小,所以仅有部分自旋极化载流子参与运输;且 PCMO 中电荷有序进一步抑制载流子的运输,使其正向电流比一般硅基异质结的要小,所以 PCMO/Si 异质结的整流特性并不像一般硅基底异质结那样好,但其低场下磁致效应依然有广阔的应用前景.

4. 结 论

采用脉冲激光沉积法在 n 型 Si(111) 基片上制备了 PCMO 薄膜,在 80—300 K 的温度范围内,变程跳跃模型与薄膜的运输特性曲线相当好地符合,并且模型出现可能来自于轨道自由度对运输特性的影响引起的从一维到二维再到三维的转变. PCMO/Si 的异质结在磁场作用下整流特性得到改善,且在正偏置电流条件下出现从正磁阻到负磁阻的过渡现象,为锰氧化物的实用化提供了实验依据.同时,磁场下的磁致整流特性,为实现锰氧化物与传统半导体材料的有效结合提供了有益的尝试.

- [1] Salamon M B, Jaime M 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 583
 [2] Von Helmolt R, Wecker J, Holzapfel B, Schultz L, Samwer K 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2331
 [3] Jin K X, Chen C L, Wang S L, Wang Y L, Wang Y C, Song Z M 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 1537
 [4] Zhang N, Ding W P, Tan X L, Xu Y L, Xing D Y, Du Y W 1998 *Chin. Phys.* **7** 361
 [5] Zhao K, Huang Y H, Lü H B, He M, Jin K J, Chen Z H, Zhou Y L, Cheng B L, Dai S Y, Yan G Z 2005 *Chin. Phys.* **14** 420

- [6] Goodenough J B 1955 *Phys. Rev.* **100** 564
 [7] Chen C H, Cheong S 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 4042
 [8] Li R W, Sun J R, Wang Z H, Chen X, Zhang S Y, Shen B G 2000 *Chin. Phys.* **9** 630
 [9] Martin C, Maignan A, Hervieu M, Raveau B 1999 *Phys. Rev. B* **60** 12191
 [10] Fiebig M, Miyano K, Satoh T, Tomioka Y, Tokura Y 1999 *Phys. Rev. B* **60** 7944
 [11] Schlottmann P 2009 *Phys. Rev. B* **80** 104428

- [12] Wang S P, Zhang J C, Cao G X, Yu J, Jing C, Cao S X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 367 (in Chinese) [王仕鹏、张金仓、曹桂新、俞坚、敬超、曹世勋 2006 物理学报 **55** 367]
- [13] Li X J, Wang Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6482 (in Chinese) [李晓娟、王强 2009 物理学报 **58** 6482]
- [14] Lord K, Hunter D, Williams T M, Pradhan A K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 052116
- [15] He M, Lü H B, Huang Y H, Zhao K, Tian H F, Xiang W F, Chen Z H, Zhou Y L, Jin K J, Li J Q, Yang G Z 2005 *Sci. China, Ser. G* **35** 625 (in Chinese) [何萌、吕惠宾、黄延红、赵昆、田焕芳、相文峰、陈正豪、周岳亮、金奎娟、李建奇、杨国桢 2005 中国科学 G **35** 625]
- [16] Liu L F, Lü H B, Dai S Y, Chen Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2342 (in Chinese) [刘丽峰、吕惠宾、戴守愚、陈正豪 2005 物理学报 **54** 2342]
- [17] Jin K X, Zhao S G, Chen C L 2009 *Physica B* **404** 1515
- [18] Yan S S 2000 *Fundamentals of Solid State Physics* (Beijing: Peking university press) p312 (in Chinese) [阎守胜 2000 固体物理基础(北京:北京大学出版社) 第312页]
- [19] Tokunaga Y, Lottenmoser T, Lee Y, Kumai R, Uchida M, Arima T, Tikura Y 2006 *Nat. Mater* **5** 937
- [20] Coey J M D, Viret M, Molnar S V 1999 *Adv. Phys.* **48** 167
- [21] Jin K J, Lu H B, Zhou Q L, Zhao K, Cheng B L, Chen Z H, Zhou Y L, Yang G Z 2005 *Phys. Rev. B* **71** 184428
- [22] Zhou T F, Li G, Wang N Y, Wang B M, Li X G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 232508
- [23] Xiong C M, Zhao Y G, Xie B T, Lang P L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 193507

Transport and rectification properties of $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{Si}$ heterojunction *

Wan Ji-Yu Jin Ke-Xin Tan Xing-Yi Chen Chang-Le[†]

(Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 1 February 2010; revised manuscript received 5 March 2010)

Abstract

$\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (PCMO) is been prepared by a solid-state reaction technique, and the thin film of PCMO is deposited on an n-type silicon substrate by a pulsed laser deposition method. Experimental results indicate the transport character of the film may be consistent with the variable range hopping model in a temperature range of 80—300 K, but it changes from one-dimension to two-dimensional and then turns three-dimensional with temperature increasing. It may be attributed to the effect of orbit order on the transport characteristics. The PCMO/Si heterojunction possesses good rectification property under a magnetic field, and at a positive voltage the heterojunction shows its magnetoresistance to have a remarkable transition from positive to negative.

Keywords: $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, Si, rectifying property, positive magnetoresistance

PACC: 7360, 7215G, 7340

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50702046), NPU Foundation for Fundamental Research (Grant No. NPU-FFR-JC200821) and NWPU "Aoxiang Star" project.

[†] Corresponding author. E-mail: chencl@nwpu.edu.cn