

La_{0.88}Te_{0.12}MnO₃/Si 异质结的整流和 光伏特性研究*

陈鹏 金克新[†] 陈长乐 谭兴毅

(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8月30日收到; 2010年9月27日收到修改稿)

采用脉冲激光沉积法制备了 La_{0.88}Te_{0.12}MnO₃ (LTMO)/Si 异质结, 该异质结具有光生伏特效应和良好的整流特性. 光生电压在 394 μs 的时间内很快增加到最大值然后逐渐减小. 在 $T = 80$ K 时, 光生电压的最大值大约是 13.7 mV. 随着温度的升高, 热涨落致使光生电压最大值总体呈现减小趋势, 而且是非线性减小, 这主要是由 LTMO 层发生金属绝缘体转变而导致的 LTMO 层能带结构的变化引起的.

关键词: 异质结, 光生伏特效应, 电子掺杂

PACS: 73.63.-b, 73.61.-r, 75.47.Lx, 73.40.-c

1. 引言

掺杂稀土钙钛矿锰氧化物 La_{1-x}A_xMnO₃ ($A = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$ 等) 显示出了特大磁电阻 (CMR) 效应^[1-3], 在高性能的磁传感和磁存储器件等方面具有潜在的应用前景, 这使得这种材料成了研究的热点之一. 同时随着不同类型和不同结构功能器件研究的逐步深入, 以锰氧化物为基的异质结也引起人们越来越多的关注^[4,5]. 事实上, 自从巨磁电阻效应被发现后不久, 人们就尝试制备了 La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃/SrTiO₃/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ 磁性 3 层隧道结, 它显示出了在低温下的磁电阻率 (MR) 可高达 1800%^[6]. Sugiura 等^[7]把上述异质结中的一层铁磁层用 n 型半导体 La_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ 代替, 得到了一种 p-i-n 结构的异质结, 这种结具有良好的整流特性. 之后, Tanaka 等^[8]去掉中间的绝缘层, 用 La_{0.9}Ba_{0.1}MnO₃ 和 Nb 掺杂的 SrTiO₃ 制成了 p-n 结构的异质结. 与传统半导体结相比, 以锰氧化物为基的异质结显示出了独特的性质, 如 p-n 结电流和电压的磁调制^[9], 光载流子的注入效应等^[10]. 近来, 许多研究者对这类异质结的光电效应进行了细致深入的研究, 如

Sun 等^[11]报道了 La_{0.29}Pr_{0.38}Ca_{0.33}MnO₃/SrNb_{0.005}Ti_{0.995}O₃ 结的光生伏特效应, Lu 等^[12]报道了 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/Si p-n 结的皮秒光电效应. 但是, 在这些报道中异质结基本上是由 p 型锰氧化物和 n 型衬底组成. 在稀土掺杂锰氧化物中, 如果掺杂 4 价的 Te 和 Ce 等元素, 则可能存在 n 型导电特性^[13], 并且已经有报道观察到了以 Ce 元素掺杂的锰氧化物为基的异质结的光生伏特效应^[14]以及光生电压的磁调制效应^[15]. 本文在 p 型 Si 衬底上制备了 La_{0.88}Te_{0.12}MnO₃ (LTMO) 薄膜, 并研究了 LTMO/Si 形成异质结的伏安特性和由调制脉冲激光辐照而产生非平衡空穴和电子的光生伏特效应.

2. 实验

用脉冲激光沉积方法在 p 型单晶 Si 衬底上沉积了 LTMO 薄膜. 为了避免在 LTMO/Si 界面形成非晶态的 SiO₂ 层, 在 Si 衬底放入真空室之前, 将清洗的 Si 衬底浸在 4% 的 HF 溶液中以除去表面可能存在的 SiO₂ 非晶层, 处理后 Si 衬底立即被送入沉积室中, 沉积室的真空度优于 5×10^{-5} Pa. 为避免重新氧化, 先在室温条件下沉积上初始的 LTMO 薄层, 然后

* 国家自然科学基金 (批准号: 61078057, 50702046)、西北工业大学基础研究基金 (批准号: NPU-FFR-JC200821, JC201048)、西北工业大学“翱翔之星”项目和 2009 年西北工业大学本科毕业设计重点扶持项目资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: jinkx@nwpu.edu.cn

在 0.5 Pa 的氧气氛下,将衬底加热至 780 °C 后继续生长,详细的制备条件见文献[16]. 在 LTMO 表面和 Si 表面涂上 Ag 电极,然后将样品放入带有石英窗的 Janis VPF 475 型液氮低温恒温器中,从 80 K 到 300 K 依次测量异质结的伏安特性和光生电压,其中测量光生电压的实验装置见文献[17]. 使用的光源是 Nd:YVO₄ 连续激光器,波长是 532 nm,功率为 200 mW. 激光用斩波器斩开成频率为 23.3 Hz 的光脉冲,并且用分光镜分开,一束光指向 UPD 200-UP 光电二极管,用来产生触发信号. 另一束光穿过石英窗指向样品表面. 用 Tektronix 数字示波器来采集触发信号和光电压信号.

3. 结果及分析

3.1. 薄膜结构分析

LTMO 薄膜的 X 射线衍射图谱如图 1 所示,LTMO 薄膜表现出了 (104), (012) 和 (024) 的晶面取向. 将图中各衍射峰以及相对强度与标准钙钛矿结构粉末 X 射线衍射 PDF 卡片比较,可知薄膜为多晶且具有钙钛矿菱方结构,空间群为 $R\bar{3}C$ [18,19].

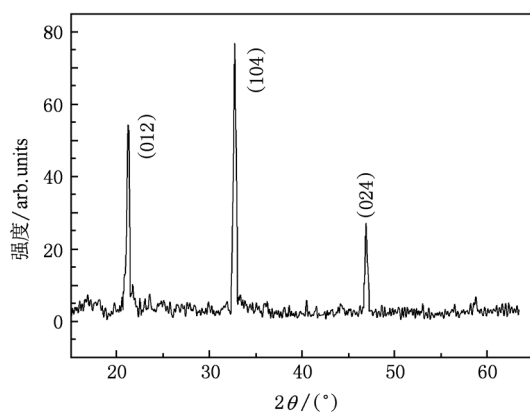


图 1 LTMO 薄膜的 X 射线衍射图谱

3.2. 薄膜的电阻-温度特性

使用四探针法测量了 LTMO 薄膜的电阻随温度变化的关系曲线,如图 2 所示. 由图中可以看到,LTMO 薄膜发生了金属—绝缘体相变,相变点的温度 (T_p) 大约为 140 K,这主要源于双交换作用和小极化子效应 [16].

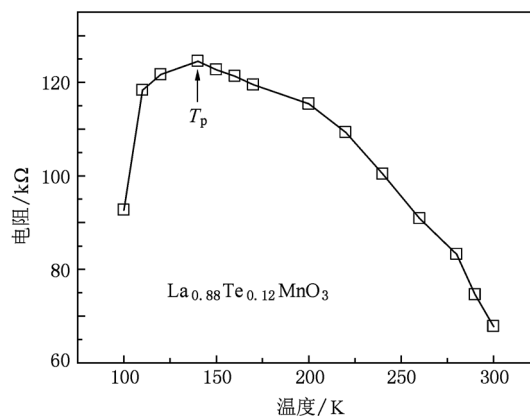


图 2 LTMO 薄膜的电阻-温度曲线. 箭头所指为发生金属绝缘体转变的温度 T_p

3.3. 异质结的整流特性

异质结在不同温度下的伏安 ($I-V$) 特性如图 3 所示. 定义电流由 Si 流向 LTMO 薄膜的压降为正偏电压. 在很宽的温度范围内都观察到了较理想的 p-n 二极管的整流特性,这与传统的半导体 p-n 结类似. 许多研究已经表明 LTMO 具有 n 型导电特性 [20,21], 因此在 n 型 LTMO 界面附近,空穴从 p 型 Si 流向相邻的 n 型 LTMO,并与电子复合,从而形成了正的空间电荷区. 相似地,在 p 型 Si 界面附近形成了负的空间电荷区. 这样,便在 Si 衬底和 LTMO 层之间形成了耗尽层,并在界面处形成了扩散势垒,以阻止载流子的进一步扩散. 若在该异质结两端加正偏电压 (p 型 Si 为正, n 型 LTMO 为负),则势垒降低,两侧的多数载流子通过 p-n 结向对方流动,形成大的正向电流;相反,若在该异质结两端加反偏电压,则势垒增高,只有少数载流子流过 p-n 结,形成很小的反向电流,从而表现出整流特性. 异质结的开启电压在 280 K 时为 1 V, 240 K 时为 1.17 V, 200 K 时为 1.84 V, 160 K 时为 2 V,可见开启电压随着温度降低而升高. 通常温度降低,异质结的界面势垒升高,需要更大的电压才能驱动载流子越过势垒,从而表现出开启电压增大 [22,23]. 此外图 3 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. 这主要是由于界面层对载流子的俘获作用,由于 Si 与 LTMO 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,这与 Sugiura 等 [7] 观察到的结果相似.

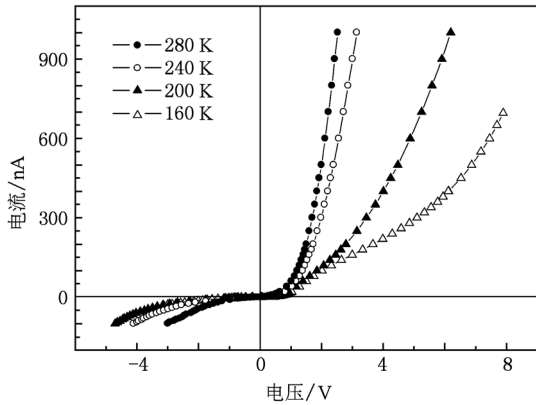


图3 异质结在不同温度下的伏安特性曲线

3.4. 异质结的光生伏特效应

光生电压信号随时间变化的关系曲线如图4所示. 光生电压在约 394 μs 的时间内增大到最大值 (U_p), 然后逐渐减小. 在 $T = 80, 290 \text{ K}$ 时光生电压的最大值分别是 13.7, 1.3 mV.

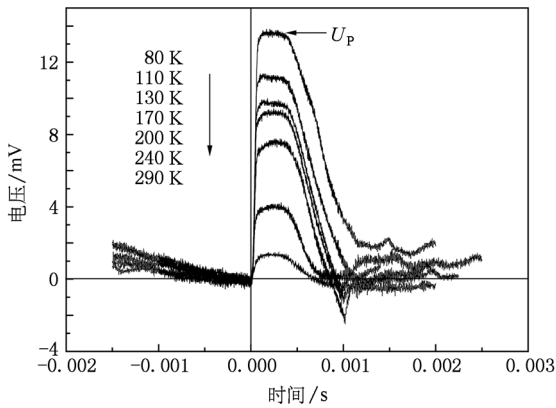


图4 在不同温度下光生电压随时间的变化曲线

当异质结被波长为 532 nm 的调制脉冲激光照射时, 由于稀土掺杂锰氧化物是一种窄禁带的半导体, 能隙约为 1 eV^[24,25], Si 的能隙大约为 1.12 eV, 二者均小于激光光子的能量 (2.34 eV), 因而在 LTMO 薄膜和 Si 衬底中就分别产生了空穴和电子. 图5为产生光电流的示意图, LTMO 价带上的电子吸收光子而跃迁到导带, 在价带中形成空穴, 在 LTMO 薄膜中的空穴具有较高的势能, 于是这些光生空穴流向具有较低势能的 Si 层, 与此同时, Si 层中的电子流动到 LTMO 薄膜中. 如上所述, 光电流的方向与 p-n 结反向电流的方向一致, 在 p-n 结开路的情况下, 将在结两端产生一定的光生电压. 光生

电压的上升时间在不同温度下几乎是相等的, 这也证实了光生伏特过程是起源于光电效应而不是激光的热效应.

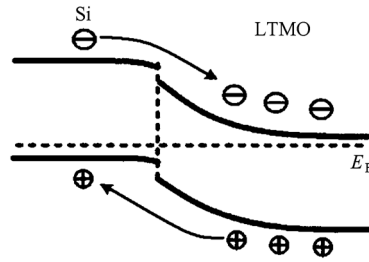


图5 异质结的能带示意图 箭头所指为薄膜被脉冲激光照射后产生的光生载流子的运动方向

光生电压最大值 U_p 随温度的变化如图6所示. 从总体上来看, 随着温度的升高 U_p 是单调减小的. 值得注意的是, 在温度低于 130 K 和高于 160 K 时, U_p 与温度基本上表现出线性关系, 而在 130 和 160 K 之间, 发生了转变, 这与 LTMO 薄膜的金属-绝缘体相变温度基本一致. 我们知道, 只有位于耗尽层附近或通过扩散运动到达耗尽层的光生载流子才对光生电压有贡献. 光生电压通常与以下两个因素有关, 就是光生载流子的累积和耗尽层的宽度. 当温度增加, 由于较强的热涨落, 光生载流子的积累就减少, 这将会导致光生电压的减小, 这与实验中观察到的结果是一致的. 同时伴随着金属-绝缘体转变, 锰氧化物发生了能带结构的变化, 即 LTMO 薄膜发生了自旋向上和自旋向下的次能带的分裂, 也就相当于带隙增加. 这有可能产生两种影响: 载流子浓度的变化和耗尽层厚度的变化, 其中耗尽层的厚度与扩散电势联系紧密, 扩散电势又由异质结的 LTMO 和 Si 之间能带的相对差异所决定^[26]. 因此,

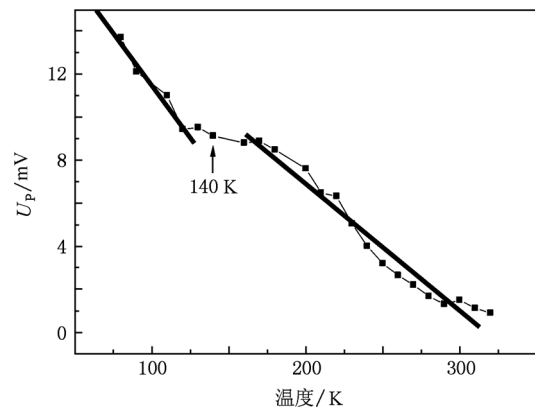


图6 光电压最大值随温度变化的曲线 箭头标出的温度是 LTMO 发生金属-绝缘体转变的温度

光生电压最大值随着温度的变化呈现出非线性关系.

4. 结 论

利用脉冲激光沉积法制备了 LTMO/Si 异质结, 该异质结显示出了良好的整流特性, 并且观察到了

体系的光生伏特效应. 随着温度的增加, 光生电压是非线性减小的. 分析表明这主要是由于 LTMO 层发生了金属-绝缘体转变, 从而导致 LTMO 层能带结构发生变化所引起的. 实验表明, 可以通过相变来控制光生伏特效应. 这对光电器件的研究及开发应用具有重要的意义且为其提供了新的思路.

- [1] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, Fastnacht R A, Ramesh R, Chen L H 1994 *Science* **264** 413
- [2] Fontcuberta J, Martínez B, Seffar A, Piñol S, García-Muñoz J L, Obradors X 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 1122
- [3] Wang J Q, Barker R C, Cui G J, Tamagawa T, Halpern B L 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 3418
- [4] Wang C, Liu Z L, Liu J M, Chen X M, Cui H Y, Xia C S, Yang Y, Lu W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 0502 (in Chinese)[王 堯、刘昭麟、刘俊明、陈雪梅、崔昊杨、夏长生、杨 宇、陆 卫 2008 物理学报 **57** 0502]
- [5] Yang F, Jin K J, Huang Y H, He M, Lu H B, Yang G Z 2010 *Chin. Phys. B* **19** 087301
- [6] Bowen M, Bibes M, Barthélémy A, Contour J P, Anane A, Lemaître Y, Fert A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 233
- [7] Sugiura M, Urugou K, Noda M, Tachiki M, Kobayashi T 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 2675
- [8] Tanaka H, Zhang J, Kawai T 2001 *Phys. Rev. Lett.* **88** 027204
- [9] Lu H B, Yang G Z, Chen Z H, Dai S Y, Zhou Y L, Jin K J, Cheng B L, He M, Liu L F, Guo H Z, Fei Y Y, Xiang W F, Yan L 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5007
- [10] Katsu H, Tanaka H, Kawai T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3245
- [11] Sun J R, Xiong C M, Shen B G, Wang P Y, Weng Y X 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2611
- [12] Lu H B, Jin K J, Huang Y H, He M, Zhao K, Cheng B L, Chen Z H, Zhou Y L, Dai S Y, Yang G Z 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 241915
- [13] Mitra C, Hu Z, Raychaudhuri P, Wirth S, Csiszar S I, Hsieh H H, Lin H J, Chen C T, Tjeng L H 2003 *Phys. Rev. B* **67** 092404
- [14] Sun J R, Lai C H, Wong H K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 37
- [15] Sheng Z G, Zhao B C, Song W H, Sun Y P, Sun J R, Shen B G 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 242501
- [16] Wang J Y, Chen C L, Gao G M, Han L A, Jin K X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6617 (in Chinese)[王建元、陈长乐、高国棉、韩立安、金克新 2006 物理学报 **55** 6617]
- [17] Jin K X, Zhao S G, Chen C L, Tan X Y, Jia X W 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 015001
- [18] Tan G T, Dai S Y, Duan P, Zhou Y L, Lu H B, Chen Z H 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 5480
- [19] Tan G T, Chen Z H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1702 (in Chinese)[谈国太、陈正豪 2007 物理学报 **56** 1702]
- [20] Tan G T, Dai S Y, Duan P, Zhou Y L, Lu H B, Chen Z H 2003 *Phys. Rev. B* **68** 014426
- [21] Tan G T, Chen Z H, Zhang X Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 379 (in Chinese)[谈国太、陈正豪、章晓中 2005 物理学报 **54** 379]
- [22] Liu L F, Lu 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]
- [23] Hu F X, Gao J, Sun J R, Shen B G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1869
- [24] Coey J M D, Viret M, von Molnár S 1999 *Adv. Phys.* **48** 167
- [25] Tokura Y 1999 *Colossal Magnetoresistive Oxides* (London: Gordon and Breach)
- [26] Sun J R, Shen B G, Sheng Z G, Sun Y P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3375

Rectifying behavior and photovoltaic effect in $\text{La}_{0.88}\text{Te}_{0.12}\text{MnO}_3/\text{Si}$ heterostructure^{*}

Chen Peng Jin Ke-Xin[†] Chen Chang-Le Tan Xing-Yi

(Shaanxi Key Laboratory of Condensed Matter Structures and Properties, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 30 August 2010; revised manuscript received 27 September 2010)

Abstract

The photovoltaic effect and the good rectifying behavior are observed in $\text{La}_{0.88}\text{Te}_{0.12}\text{MnO}_3$ (LTMO)/Si heterostructure fabricated by a pulsed laser deposition method. The photovoltage increases quickly to a maximum value at about 394 μs and then decreases gradually. The maximum photovoltage is about 13.7 mV at $T = 80$ K. The maximum photovoltage decreases with temperature increasing, which is attributed to the stronger thermal fluctuation. A nonlinear decrease of the maximum photovoltage in the photovoltages-temperature curve is observed, which is mainly caused by the change in the band structure of the LTMO layer due to the metal-insulator transition.

Keywords: heterostructure, photovoltaic effect, electron-doped manganites

PACS: 73.63.-b, 73.61.-r, 75.47.Lx, 73.40.-c

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61078057, 50702046), the Foundation for Fundamental Research (Grant Nos. NPU-FFR-JC200821, JC201048), the "Aoxiang Star" Project and the 2009 Graduation Project Major Support Project of Northwestern Polytechnical University of China.

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