

磁控溅射法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb}_{0.01}\text{SrTi}_{0.99}\text{O}_3$ 异质 p-n 结的整流特性研究

陆 然, 张 铭, 代红云, 严 辉

(北京工业大学, 北京 100022)

摘 要: 采用磁控溅射方法, 首次在 n 型 $\text{Nb}_{0.01}\text{SrTi}_{0.99}\text{O}_3$ 单晶衬底上成功制备出 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb}_{0.01}\text{SrTi}_{0.99}\text{O}_3$ 异质 p-n 结。电学性能测试表明, 该异质结在 40~320 K 温度范围内均表现出较好的整流特性, 且扩散电势随温度升高而降低。这是由于耗尽层厚度在热扩散作用下逐渐变薄以及温度对界面电子结构调制作用的共同结果。随外加正向偏置电流的增加, 提高 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜中的空穴浓度, 增强其双交换作用, 使金属-绝缘转变温度从 200 K 升高至约 250 K。

关键词: p-n 异质结; 整流特性; 磁控溅射

中图分类号: O471.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)02-0299-04

钙钛矿结构氧化物(ABO_3)属于典型的强关联电子体系, 涵盖了一系列重要的物理性质, 如介电、铁电、压电、热电、光电、超导、庞磁电阻(CMR)光学非线性等特性和效应。尤其是具有 CMR 效应的钙钛矿锰氧化物材料, 可表现出强烈的结构、磁性和电性关联, 能够观察到电荷有序、轨道有序、电磁相分离等丰富的物理现象。近些年来, 随着 CMR 效应等现象的发现, 钙钛矿锰氧化物材料的研究已成为科学研究的前沿课题, 无论是新材料的探索和研究, 还是相关理论研究, 都取得很大的进展。若将钙钛矿锰氧化物与不同类型的同一性质或不同性质的氧化物叠层外延在一起构成异质结结构, 有可能研制出可集成光、磁、电各种特殊功能的新型功能性器件, 如肖特基结^[1,2]、场效应管^[3]、隧道结^[4,5]、p-n 结^[6-11]等; 若与锗、硅^[12]等叠层外延在一起, 即可实现功能器件与大规模集成电路的集成和一体化。因此, 高质量锰氧化物基异质结构的研制已成为自旋电子学的一个重要研究领域。

掺杂的镧锰氧化物 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO)是具有 CMR 效应和空穴导电特性的 p 型材料^[13,14], $\text{Nb}_{0.01}\text{SrTi}_{0.99}\text{O}_3$ (Nb-STO)单晶衬底是具有电子导电特性的 n 型材料, 因其具有与 LSMO 相似的晶体结构和晶格常数, 并且其半导体特性较易通过 Nb 掺杂量的改变得到调控, 从而使其成为制备新型功能锰氧化物基 p-n 结的首选材料。尽管已有采用单晶 Nb-STO 衬底制备锰氧化物基 p-n 结的相关研究报道^[10], 但是到

目前为止几乎所有报道所采用的制备方法均为脉冲激光沉积(PLD)技术。然而, 对于实际的微电子应用来说, 磁控溅射技术要优于脉冲激光沉积方法, 因为其具有与微电子技术相容的可大面积沉积薄膜的优点。在本研究中, 将介绍 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb}_{0.01}\text{SrTi}_{0.99}\text{O}_3$ (LSMO/Nb-STO)庞磁电阻 p-n 结的制备和 p-n 结整流特性。

1 实 验

1.1 试样制备

试验所用靶材为将 La_2O_3 、 SrCO_3 和 MnO_2 粉末按所要求的化学计量比均匀混合, 并经高温烧结而成的陶瓷靶。利用磁控溅射方法, 在(100)Nb-STO 衬底上沉积厚度约 100 nm 的 LSMO 薄膜, 溅射气体采用高纯 Ar 和 O_2 , 二者按质量流量比 16:4 混合; 工作气压为 0.5 Pa; 溅射功率为 100 W; 衬底温度为 800 °C。为了弥补磁控溅射沉积中由于较低的氧分压所导致的薄膜中氧含量的不足, 薄膜沉积后对其进行原位 0.1 MPa 大气压高纯氧气下 60 min 的退火处理, 退火温度与沉积温度相同。

1.2 性能表征

采用 Bruker AXS D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪与 TSK-SURFCOM480Å 型表面粗糙度仪分别进行结构及厚度测量。采用 Agilent E5273A 型半导体测试仪进行电学性能测试。

2 结果与讨论

收稿日期: 2008-01-23

基金项目: 国家自然科学基金(60576012); 北京市拔尖创新人才选拔计划(20061D0501500199)和北京市优秀人才培养计划资助基金

作者简介: 陆 然, 女, 1982 年生, 硕士研究生, 北京工业大学材料科学与工程学院薄膜实验室, 北京 100022, 电话: 010-67392733, E-mail: luran125@emails.bjut.edu.cn

2.1 结构分析

图 1 所示为 LSMO/Nb-STO p-n 结的 X 射线衍射图谱。Nb-STO 衬底与 LSMO 薄膜均为立方钙钛矿结构，晶格常数分别为 0.390 和 0.388 nm。由于其相同的晶体结构与相近的晶格常数，因此 LSMO 薄膜完全按照衬底取向生长。图中的 2 个衍射峰分别对应于钙钛矿 ABO_3 相的(001)面和(002)面衍射。除此以外没有其它杂峰存在，表明所制备的薄膜为纯相。

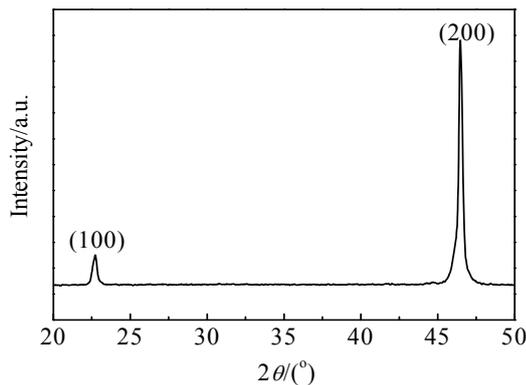


图 1 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/Nb_{0.01}SrTi_{0.99}O_3$ p-n 结的 X 射线衍射图谱
Fig.1 XRD spectrum of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/Nb_{0.01}SrTi_{0.99}O_3$ p-n junction

2.2 整流特性

为了获得较好的欧姆接触，LSMO 与 Nb-STO 均选用银作为电极材料，Ag/LSMO 与 Ag/Nb-STO 两异质结的伏安特性曲线如图 2 的插图所示。伏安特性曲线在整个测试电压范围内基本呈线性，说明使用银电极实现较好的欧姆接触，从而可有效避免肖特基势垒的影响。

图 2 所示为室温(300 K)下在施加较宽电压范围时所测得的 LSMO/Nb-STO p-n 结的伏安特性曲线。从中可清晰看到，其伏安特性曲线在正向电压和反向电压下是极其不对称的，p-n 结呈现出优异的整流特性，其伏安特性曲线线形与传统半导体 p-n 结二极管相似。在开启电压前电流随电压增加缓慢增加，当到达开启电压后电流急剧增加。由正向电流开始急剧增加的点，即开启电压点可得其扩散电势约为 0.5 V。当反向电压为 -4 V 时仍未击穿，此时漏电流为 10 mA，电压为 2 V 时的正向电流和反向电流比值达到 40。尤其是，与其它报道不同^[9]，在不引入任何绝缘层的情况下获得很好的整流特性，这说明所制备的 p-n 结不存在严重的隧穿电流与界面扩散现象。

图 3 为在 40~320 K 不同温度下测量的伏安特性曲线。由图明显可见：伏安特性曲线彼此几乎平行，说明 p-n 结在较宽的温度范围内均具有较好的整流特性；如图 3 的插图所示，扩散电势几乎随温度的增加而线性减小。这可以解释为在 p-n 结中由于热扩散作用其耗尽层随温度的增加而逐渐变薄，也可归因于 LSMO 电子结构的变化，已知在空穴掺杂的锰氧化物中，3 个 Mn 3d 电子填充局部的 t_{2g} 能带，其余的电子占据 e_g 能带。根据洪德耦合规则， e_g 能带会进一步劈裂成自旋向上和自旋向下的 2 个子能带($e_{g\uparrow}$ 和 $e_{g\downarrow}$)，费米能级位于 $e_{g\uparrow}$ 子带中。在 $e_{g\uparrow}$ - $e_{g\downarrow}$ 能带之间存在带隙，且带隙宽度随温度会发生变化，当 Mn^{4+} 离子偏离完全的铁磁性平行排列时， e_g 电子与 Mn^{4+} 离子自旋间不可能实现完全的平行或者反平行排列，这意味着 e_g 电子改变其自旋方向而消耗的能量要减小。因此，随着温度的增加， e_g 能带间的带隙会减小。其结果也导致扩散电势随温度的增加而减小。

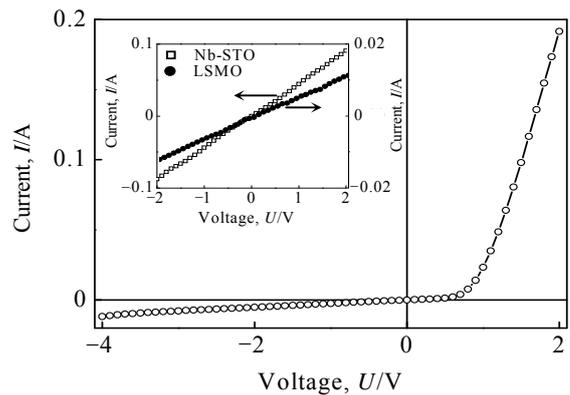


图 2 室温下测得的 LSMO/Nb-STO p-n 结的伏安特性曲线(插图 为 Ag/LSMO/Ag 与 Ag/Nb-STO/Ag 的伏安特性曲线)

Fig.2 I - V curve for LSMO/Nb-STO p-n junction specially measured in an expanding scale of applied voltage at 300 K; the inset shows a schematic illustration of the heterojunction sample and I - V curves of Ag/LSMO/Ag and Ag/Nb-STO/Ag at 300 K

2.3 LSMO/Nd-STO 异质 p-n 结的电输运性能

图 4 为正向电流为 1 mA 和 50 mA 时结电阻与温度的关系曲线。从图 4 中可清晰看出，当所施加的正向电流从 1 mA 增加到 50 mA 时，结电阻急剧减小。同时，金属-绝缘转变温度 T_p 从 200 K 升高到约 250 K。此结果与以前报道的相符^[10]。根据空穴掺杂锰氧化物的相图^[15]，空穴浓度的增加相当于增

加了铁磁双交换作用, 导致电阻率的降低与 T_p 的增加。LSMO 层电学、磁学性能的改变可归因于施加的电场减少或增加其有效空穴浓度, 从而导致其电磁学性能的改变^[10]。该实验结果表明, 锰氧化物本身的磁学或电学特性可以通过在 p-n 结界面处施加电场得到有效调控。

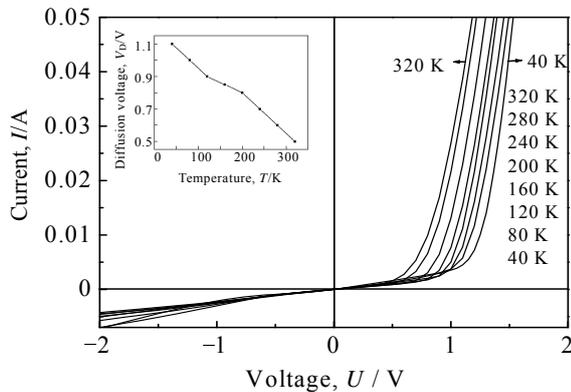


图3 40~320 K 测得的 LSMO/Nb-STO p-n 结的伏安特性曲线 (插图所示为扩散电势与温度的关系曲线)

Fig.3 I-V curves of LSMO/Nb-STO p-n junction in a wide temperature range from 40~320 K

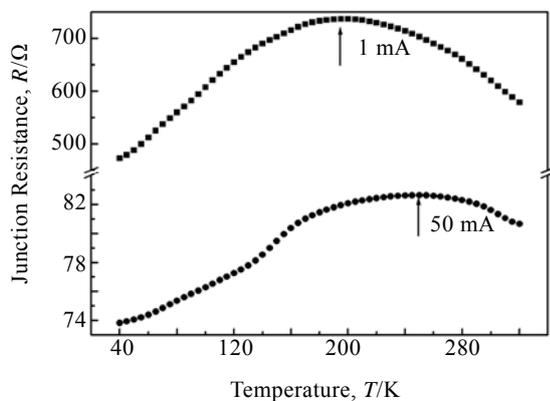


图4 正向电流为 1 mA 和 50 mA 时的结电阻与温度的关系曲线

Fig.4 Temperature dependence of junction resistance at the forward currents of 1 mA and 50 mA on the heterojunction

3 结 论

1) X 射线衍射显示 LSMO 薄膜为沿单晶衬底 [100] 取向的择优生长。

2) 电学性能测试表明, 该异质结在室温表现出优

异的整流特性: 扩散电势约为 0.5 V; -4 V 时的漏电流小于 10 mA; ± 2 V 时的正、反向电流比值(I_+/I_-) 超过 40。

3) 变温测试表明, LSMO/Nb-STO p-n 结在 40 到 320 K 温度范围内均可表现出不依赖于温度变化的较好的整流特性。由于耗尽层厚度在热扩散作用下逐渐变薄以及温度对界面电子结构的调制, 导致异质结扩散电势随温度的增加而减小。

4) 随外加正向偏置电流的增加, 结电阻下降而金属-绝缘转变温度(T_p)从 200 K 升高到约 250 K, 这主要是由于正向偏置电流增强了 LSMO 的双交换作用, 从而使结电阻下降而使 T_p 升高。

参考文献 References

- [1] Shimizu T, Gotoh N, Shinozaki N *et al. Appl Surf Sci*[J], 1997, 117/118: 400
- [2] Suzuki S, Yamamoto T, Suzuki H *et al. J Appl Phys*[J], 1997, 81(10): 6830
- [3] News D M, Misewich J A, Tsuei C C *et al. Appl Phys Lett*[J], 1998, 73(6): 780
- [4] Jin Kexin(金克新), Chen Changle(陈长乐), Zhao Shenggui(赵省贵) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(8): 1362
- [5] Yu Dunbo(于敦波), Feng Jiafeng(丰家峰), Du Yongsheng(杜永胜) *et al. Acta Phys Sin*(物理学报)[J], 2005, 54: 4903
- [6] Watanabe Y. *Phys Rev B*[J], 1998, 57(10): R5563
- [7] Watanabe Y. *Phys Rev B*[J], 1999, 59(17): 11 257
- [8] Kudo A, Yanagi H, Ueda K *et al. Appl Phys Lett*[J], 1999, 75(18): 2851
- [9] Mitra C, Raychaudhun P, Kobernik G *et al. Appl Phys Lett*[J], 2001, 79(15): 2408
- [10] Tanaka H, Zhang J, Kawai T. *Phys Rev Lett*[J], 2002, 88(2): 027 204
- [11] Li Tong(李 彤), Li Chiping(李驰平), Zhang Ming(张 铭) *et al. Acta Phys Sin*(物理学报)[J], 2007, 56: 4132
- [12] Liu Lifeng(刘丽峰), Lü Huibin(吕惠宾), Dai Shouyu(戴守愚) *et al. Acta Phys Sin*(物理学报)[J], 2005, 54: 2343
- [13] Helmolt R, Wecker J, Holzapfel B *et al. Phys Rev Lett*[J], 1993, 71(14): 2331
- [14] Jin S, Tiefel T H, McCormack M *et al. Science*[J], 1993, 264: 413
- [15] Hemberger J, Krimmel A, Kurz T *et al. Phys Rev B*[J], 2002, 66: 94 410

Rectifying Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb}_{0.01}\text{SrTi}_{0.99}\text{O}_3$ p-n Heterojunction Synthesized by Magnetron Sputtering

Lu Ran, Zhang Ming, Dai Hongyun, Yan Hui
(Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: The $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb}$ -1wt%-doped SrTiO_3 p-n junction fabricated by the magnetron sputtering technique exhibits excellent rectifying characteristics over the temperature range from 40 to 320 K, nearly independent of the temperature. The modulated electromagnetic property of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ is also achieved by the built-in electric field near the interface of junction. The diffusion potential decreases almost linearly with increasing the temperatures. It can be understood by considering a picture that the depletion layer in p-n junction becomes thinner and thinner with the increase of temperature due to the thermal diffusion effect. In addition, this phenomenon is also attributed to the variation of the electronic structure of LSMO with temperature increasing. The junction resistance decreases sharply when the applied forward current increases from 1 mA to 50 mA while the insulator-metal transition temperature T_p increases from around 200 K to 250 K due to the strength enhancement of the ferromagnetic double-exchange interaction.

Key words: p-n heterostructure; rectifying properties; magnetron sputtering

Biography: Lu Ran, Candidate for Master. Laboratory of Thin Film Materials, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, P. R. China, Tel: 0086-010-67392733, E-mail: luran125@emails.bjut.edu.cn