薄膜厚度对 La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃/TiO₂ 异质 pn 结 的整流特性的影响*

李 形1,2,* 裴志军1 孙守梅1 马兴兵1 冯立营1 张 铭2 严 辉2

(1 天津工程师范学院电子工程系,天津 300222)(2 北京工业大学材料科学与工程学院 薄膜实验室,北京 100022)

摘要:采用磁控溅射法制备的 La_{0.85} Sr_{0.15} MnO₃ (100nm;50nm;17nm)/TiO₂ (70nm)异质 pn 结表现出明显的整流特性,其中 La_{0.85} Sr_{0.15} MnO₃ (100nm)/TiO₂ 异质 pn 结所呈现的整流特性相对较好,同时发现该整流特性在很宽的测量温度范围 (80~320K)内存在.通过拟合发现,所有样品都呈现很大的串联电阻,并且串联电阻对整流特性有很大的影响.变温电流电压特性曲线显示随着测量温度的降低,结电压增大,这可能是由于随着测量温度的变化导致界面电子结构的变化.应该指出的是,La_{0.85} Sr_{0.15} MnO₃/TiO₂ 异质 pn 结结电阻随温度变化曲线显示出单层 LSMO 所特有的金属绝缘相变特性,并且在低温测量时,结电阻随着测量温度的降低而增大,这个变化趋势也同拟合后的串联电阻变化趋势相似.

关键词:异质结;整流;庞磁电阻 EEACC: 2530 中图分类号: O475 文献标识码:A 文章编号: 0253-4177(2008)09-1794-05

1 引言

近些年来,过渡金属氧化物因其巨大的磁阻效应受 到了重视^[1~5].在这些氧化物中, 庞磁阻材料, 因 La_{1-x}A_xMnO₃(A:Ca,Sr,Ba,etc.)具有优良性能而受 到了格外的重视.早期文献报道载流子浓度对庞磁阻材 料的电学和磁学性能起着重要影响.异质 pn 结可以提供 一种方式通过界面电子结构对载流子进行调制.至今,已 有很多庞磁阻基异质 pn 结研究工作的报道^[6~12].

我们制备了 La_{0.85} Sr_{0.15} MnO₃ (LSMO)/TiO₂ 异质 pn 结,在这个异质 pn 结中 LSMO 载流子为空穴,而 TiO₂ 中的电子密度被用于调制 LSMO.选择 TiO₂ 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^[13];(4)集多功能于一身.在此,我们着 重研究了 LSMO/TiO₂ 异质 pn 结中随着 LSMO 厚度不同的整流特性.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

利用磁控溅射方法,在 5mm×10mm 大小的(001) LaAlO₃ 单晶衬底上沉积厚度分别为 100,50 和 17nm 的 La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ 薄膜.LSMO 溅射功率为 100W,氩 气和氧气混合气压为 1Pa,比率为 Ar: O₂ = 4:1,沉积 温度为 700°C.溅射完毕后,保持温度不变,在一个大气 压的流动氧气氛下原位退火 30min.然后,改变氧氩比 为 1/20,将工作气压与功率分别调整为 0.5Pa,衬底温

2008-03-06 收到,2008-04-23 定稿

度 200℃,继续沉积 70nm 厚的 TiO₂ 薄膜.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 α =0.15406nm)分析薄膜结构.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,电学性质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

采用 RBS 测定了 LSMO 的薄膜成分.图1(a) 所示 LSMO 薄膜的成分为 La_{0.85} Sr_{0.15} MnO₃.图1(b) 显示 了制备在 LAO 衬底上 LSMO (100nm)/TiO₂ XRD 图.通过 XRD 分析可看出,我们制备出的不同厚度的 LSMO 薄膜均沿衬底的(001)取向择优生长,并在 43°附 近可看到一个明显的 TiO₂ 的衍射峰.插图给出了不同 厚度 LSMO(002)衍射峰.结果发现随着 LSMO 厚度的 增加,LSMO(002)衍射峰有明显移动.结果显示了随着 LSMO 沉积厚度的增大,衍射峰移向大的衍射角,说明 面外晶格常数减小,在其他已发表的文章中也报道过类 似的现象^[14].

图 2 给出了 LSMO(100nm; 50nm; 17nm)/TiO₂ (70nm)pn结 300K 的 *I-V* 整流特性,其中图 2 上插图 为样品结构与测试方式.不同厚度的 LSMO/TiO₂ pn 结都表现出明显的整流特性.评价二极管整流特性好坏 的一个标准是比较 *I*(+nV)/*I*(-nV),即固定某一电压 比较该电压正反向加载时相应的电流.从图 2 可以推出 LSMO(17nm; 50nm; 100nm)/TiO₂ pn 结中固定 1V 电

^{*}天津工程师范学院科研启动基金资助项目(批准号:KYQD07002)

[†]通信作者.Email:ltspring@sohu.com



图 1 单层 La_{0.85} Sr_{0.15} MnO₃ 薄膜 RBS 图 (a) 和 La_{0.85} Sr_{0.15} MnO₃ (100nm)/TiO₂ 异质 pn 结的 X 射线衍射图 插图为 La_{0.85} Sr_{0.15} MnO₃ (002) X 射线衍射图 (b)

Fig. 1 RBS spectra of $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ thin film (a) and XRD pattern of $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ (100nm)/TiO₂ heterostructure and the inset is the (002) LSMO diffraction peak with thickness of 17,50 and 100nm, respectively (b)

压所对应的电流比分别为 2.3,2.5 和 8.0. 进而可以看 出,LSMO(100nm)/TiO₂ pn 结展现出相对较好的整流 特性.通常来说,当加载正向电压一定时,电流迅速增 加,通过对迅速增加的电流作切线,与 X 轴相交的电压 值为结电压. 根据图 2 中 I-V 特性很难直接区别出 LSMO (100nm;50nm;17nm)/TiO₂ 异质 pn 结的结电 压. 根据文献[15,16],可以利用公式 J = J_s × $\exp\left(\frac{qV-IR}{nkT}\right)$ (公式中参数参见文献)对图 2 中的 *I-V* 曲线进行拟合,拟合获得的参数如表1所示.从表1可 以看出,所有样品所呈现的串联电阻都很大.根据半导 体器件物理得知^[17],串联电阻是直接影响理想 pn 结直 流 I-V 特性的重要因素,并且串联电阻的主要贡献是薄 层电阻.本文制备的样品是在保持其他条件不变情况 下,改变 LSMO 的厚度测量 LSMO/TiO₂ 的直流 I-V 特性.而我们知道单层 LSMO 的电阻随着沉积厚度的 增加而降低.众所周知,单层 LSMO 庞磁阻效应来源于 双交换模型作用, Mn 八面体的 Jahn-Teller 效应作为重 要因素影响着双交换模型作用.不同厚度 LSMO 与衬 底存在不同的应力,就会直接影响 Jahn-Teller 效应.薄 的 LSMO 沉积厚度,将会造成 LSMO 与衬底之间的较 高应力,进而会产生较大的 Jahn-Teller 效应,相应地会 削弱不等价 Mn 离子通过 O 之间进行双交换作用,增大 电阻^[8,18],而单层 LSMO 是构成薄层电阻的重要组成.



图 2 温度为 300K,不同厚度 LSMO/TiO₂ 异质 SiC 结 *I-V* 特性曲线(插 图为电流电压测试模式) 曲线 a:17nm; 曲线 b:50nm; 曲线 c: 100nmFig. 2 *I-V* curves of LSMO/TiO₂ heterostructure at 300K with LSMO thickness of 17nm (curve a), 50nm (curve b), 100nm (curve c), respectively The inset illustrate the schematic of the samples.

正如表1所示,随着LSMO沉积厚度的降低,拟合出的 串联电阻增大.比较图2和表1可知,串联电阻对整流 特性确有很大影响,所以非常有必要去除串联电阻,重 新拟合出图2中*I-V*特性曲线.图3为去除串联电阻后 重新拟合出的*I-V*特性曲线.图3显示加载正向1V偏 压时,LSMO(100nm;50nm;17nm)/TiO₂异质pn结结 电压分别为 0.623,0.784 和 0.798V.LSMO(50nm; 17nm)/TiO₂异质 pn 结结电压非常接近,而且比 LSMO(100nm)/TiO₂异质 pn 结的结电压要大.

表 1 根据公式
$$J = J_{s} \exp\left(\frac{qV - IR}{nkT}\right)$$
 拟合出的参数 J_{s} , n 和 R

Table 1 List of the simulated parameters of J_s , *n* and *R* simulating by the equation of $J = J_s \exp\left(\frac{qV - IR}{nkT}\right)$

厚度/nm	100	50	17
п	4.766	5.940	6.061
$J_{\rm s}/({\rm mA/cm^2})$	0.3	0.2	0.2
R/Ω	460	1840	3600



图 3 温度为 300K,去除串联电阻后重新拟合的不同厚度 LSMO/TiO₂ 异质 pn 结 *I-V* 特性曲线 曲线 a:17nm; mdt b:50nm; mdt c:100nmFig. 3 Simulated *I-V* curves of LSMO/TiO₂ heterostructures with different thickness of LSMO films without considering the effective resistance curve a:17nm; curve b:50nm; curve c:100nm



图 4 温度范围从 320K 到 80K, LSMO (100nm)/TiO₂ 异质 pn 结变温 *I-V* 特性曲线(a)和温度变化时异质 pn 结能带结构(b)

Fig. 4 I-V curves of LSMO(100nm)/TiO₂ heterostructure with varying temperatures from 320 to 80K (a) and the schematic diagram of the band structure for the heterostructure at different temperatures (b)

图 4(a) 给出了在 80~320K 测量温度范围内 $LSMO(100nm)/TiO_2$ pn 结的 *I-V* 特性曲线,结果发现 LSMO(100nm)/TiO₂ pn 结在很大的测量温度范围内 表现出明显的整流特性.并且,随着测试温度的降低,结 电压明显增大,这种现象可通过能带结构的变化加以理 解.由图 4(a)可知,随着测试温度的降低,正向结电压 明显增大.这一点可以从能带结构的调制来理解,见图 4(b)^[16]. 在空穴掺杂的 Mn 化物中,3 个 Mn3d 电子局 域于 t_{2g}带.剩余的 3d 电子占据两个 e_g带(自旋向上的 e_{g} ↑ 带和自旋向下的 e_{g} ↓ 带,并且二者的能量高于 t_{2g} 带),而在 eg带的自旋劈裂能是随测量温度的升高而降 低,结果就导致了结电压随测量温度的升高而降 低^[19,20]. 这种现象是其他 Mn 氧化物基 pn 结的典型行 为,在我们其他工作中也报道过相似的结果^[21].同时我 们还发现当测量温度小于 120K 时, LSMO/TiO2 pn 结 的整流特性明显削弱,这可能是由串联电阻导致的.我 们对图 4(a)中不同测量温度下的 I-V 特性利用公式 J $= J_{s} \exp\left(\frac{qV - IR}{nkT}\right)$ 分别进行拟合,拟合的串联电阻结 果如图 5 所示.图 5 显示,在 80 和 120K 条件下的拟合 串联电阳明显增大,而图 4(a)显示相应温度下的整流 特性相较于其他温度的整流特性也是明显削弱.前面也 曾经提到过串联电阻的大小对 I-V 特性曲线线性有很 大影响,而在80和120K条件下的拟合串联电阻陡然增



图 5 根据公式 $J = J_{s} \exp\left(\frac{qV - IR}{nkT}\right)$ 对图 4(a)分别进行拟合产生的串 联电阻 R

Fig. 5 Simulated parameters of *R* in Fig. 4 (a) using the equation of $J = J_s \exp\left(\frac{qV - IR}{nkT}\right)$

大,一定程度上说明了 *I-V* 特性曲线线性迅速变差的原因.

图 6 为 LSMO(100nm; 50nm; 17nm)/TiO₂ 异质 pn 结电阻随温度变化的曲线,插图为 LSMO(100nm; 50nm; 17nm)/TiO₂ 异质 pn 结金属绝缘相变点.结果显 示 LSMO(100nm; 50nm; 17nm)/TiO₂ 异质 pn 结金属 绝缘相变点分别为 220,205 和 184K. 众所周知,单层 LSMO 庞磁阻效应来源于其金属绝缘相变点.而单层 LSMO 表现出的相变点来源于双交换模型作用^[22]. 图 6 显示 LSMO(100nm; 50nm; 17nm)/TiO₂ pn 结电阻随 温度变化呈现出类似单层 LSMO 的金属绝缘相变点, 这种现象归因于底层 LSMO 的影响.随着 LSMO 厚度 的降低,LSMO/TiO₂ pn 结的金属绝缘相变点也表现出 降低趋势.除了出现了底层 LSMO 影响下结相变点外, 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.



图 6 不同厚度 LSMO/TiO₂ 异质 pn 结电阻随温度变化曲线(插图为 LSMO(100nm;50nm;17nm)/TiO₂ 异质 pn 结金属绝缘相变点) 曲线 *a*:17nm;曲线 *b*:50nm;曲线 *c*:100nm

Fig. 6 Temperature dependence of the sheet resistances of $LSMO/TiO_2$ heterostructures as a function of LSMO thickness of around 17nm(curve a), 50nm(curve b), 100nm(curve c), respectively The inset is the M-I transition temperature of the heterostructure with LSMO thickness.

根据图 5 变温 *I-V* 曲线进行拟合后的结果,发现串 联电阻随着测量温度的降低而增大,这个趋势和图 6 中 的结电阻的整体变化趋势是一致的,但同时注意到二者 仍存在区别.同样根据半导体器件物理^[17],串联电阻的 另一重要构成是接触电阻,我们认为二者间的差别可能 是接触电阻造成的,但具体机理仍需探讨.

4 结论

我们成功地利用磁控溅射法在 LAO 衬底上制备出 不同厚度 La_{0.85} Sr_{0.15} MnO₃ / TiO₂ 异质结. 电学性能显 示所制备的样品均呈现明显的整流特性,并且 La0.85- $Sr_{0.15}MnO_3(100nm)/TiO_2$ 的整流特性在测量温度从室 温降到 80K 后仍保持. 根据拟合结果发现, 串联电阻对 整流特性有很大影响.尤其是低温拟合串联电阻的陡然 增大解释了在该温度下 I-V 特性曲线的明显削弱. La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃/TiO₂ 异质 pn 结结电压随着测量温度 的升高而降低,这主要是由于测量温度变化时,导致界 面电子结构的变化. La_{0.85} Sr_{0.15} MnO₃ / TiO₂ 异质 pn 结 电阻随测量温度降低呈现出单层 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, 而变温拟合串联电阻的变化趋势与之 类似,恰恰说明了结电阻的主要贡献来自于串联电阻中 薄层电阻,但是二者仍然存在一定差别,我们认为是串 联电阻中接触电阻所致,但仍有待于进一步探讨.

参考文献

- Asamitsu A, Moritomo Y, Tomioka Y, et al. A structural phase transition induced by an external magnetic field. Nature, 1995, 373:407
- [2] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, et al. Colossal magnetoresistance in La-Ca-Mn-O ferromagnetic thin films. Science, 1993, 264: 413
- $\begin{bmatrix} 3 \end{bmatrix}$ Tiwari A, Rajeev K P. Electron tunneling experiments on La_{0.7}-A_{0.3} MnO₃ (A = Ca, Sr, Ba). Phys Rev B, 1999, 60, 10591
- [4] Zhang J, Tanaka H, Kawai T, et al. Rectifying characteristic in all-perovskite oxide film p-n junction with room temperature ferromagnetism. Appl Phys Lett, 2002, 80: 4378
- [5] Tiwari A, Rajeev K P, Narayan J, et al. Low temperature electrical transport in La_{1-x} Nd_xNiO₃-D. Solid State Commun, 2002, 121:357

- [6] Katsu H, Tanaka H, Kawai T, et al. Photocarrier injection effect on double exchange ferromagnetism in (La,Sr)MnO₃/SrTiO₃-Nb heterostructure. Appl Phys Lett,2000,76:3245
- [7] Tanaka H, Zhang J, Kawai T, et al. Giant electric field modulation of double exchange ferromagnetism at room temperature in the perovskite manganite/titanate p-n junction. Phys Rev Lett, 2002, 88:027204
- [8] Sun J R, Xiong C M, Zhao T Y, et al. Effects of magnetic field on the manganite-based bilayer junction. Appl Phys Lett, 2004, 84: 1528
- [9] Sun J R, Li C M, Wong H K, et al. Strong magnetic-field effects in weak manganite-based heterojunction. Appl Phys Lett, 2004, 84;4804
- [10] Hu F X, Gao J, Sun J R, et al. Good rectifying characteristic in pn junctions composed of La_{0.67} Ca_{0.33} MnO_{3-δ}/Nb-0. 7wt%-doped SrTiO₃. Appl Phys Lett, 2003, 83:1869
- [11] Žutic I, Fabian J, das Sarma S, et al. Spin-polarized transport in inhomogeneous magnetic semiconductors: theory of magnetic/ nonmagnetic p-n junctions. Phys Rev Lett, 2002, 88:066603
- [12] Van Esch A, van Bockstal L, de Boeck J, et al. Interplay between the magnetic and transport properties in the III-V diluted magnetic semiconductor Ga_{1-x}Mn_xAs. Phys Rev B,1997,56:13103
- [13] Karunagaran B, Kumar R T R, Viswanathan C, et al. Optical constants of DC magnetron sputtered titanium dioxide thin films measured by spectroscopic ellipsometry. Cryst Res Technol, 2003, 38:773
- [14] Li Tong, Wang Bo, Dai Hongyun, et al. Annealing effect on the structural and magnetic properties of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ films. J Appl Phys,2005,98;123505-1
- [15] Angeloni M, Balestrino G, Boggio N G, et al. Suppression of the metal-insulator transition temperature in thin La_{0.7} Sr_{0.3} MnO₃ films.J Appl Phys,2004,96;6387
- [16] Cai Tianyi, Li Zhenya. Effects of temperature on good rectifying characteristic of manganite-based p-n junction. Appl Phys. Lett, 2005,86:192511
- [17] Liu Shulin. Semiconductor device physics. Beijing: Publishing House of Electronics Industry,2005(in Chinese)[刘树林.半导体 器件物理.北京:电子工业出版社,2005]
- [18] Lu H B, Dai S Y, Chen Z H, et al. High sensitivity of positive magnetoresistance in low magnetic field in perovskite oxide p-n junctions. Appl Phys Lett, 2005, 86:032502
- [19] Sun J R, Zhang S Y, Shen B G, et al. Rectifying and photovoltaic properties of the heterojunction composed of CaMnO₃ and Nbdoped SrTiO₃. Appl Phys Lett, 2005, 86:053503
- [20] Dagotto E. Hotta T. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. Physics Reports.2001.344.1
- [21] Li Tong, Zhang Ming, Song Xuemei, et al. Rectifying characteristics of $La_{1-x} Sr_x MnO_3/TiO_2 (x = 0.2, 0.15, 0.04)$ heterostructures. J Appl Phys, 2006, 100, 063711-1
- [22] Tiwari A, Jin C, Kumar D, et al. Manganite-based heterojunction and its photovoltaic effects. Appl Phys Lett, 2005, 84, 2611

Effect of Thickness on the Rectifying Properties of La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃/TiO₂ Heterostructures*

Li Tong^{1,2,†}, Pei Zhijun¹, Sun Shoumei¹, Ma Xingbing¹, Feng Liying¹, Zhang Ming², and Yan Hui²

(1 Department of Electronics Engineering, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China)
(2 Laboratory of Thin Film Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ (LSMO)/TiO₂ heterostructures are synthesized by RF magnetron sputtering with different LSMO thicknesses. The rectifying properties of the junctions are related to the LSMO thickness and good rectifying properties appear in the LSMO(100nm)/TiO₂ junction. Furthermore, an excellent rectifying characteristic is presented over a relatively wide temperature range for LSMO(100nm)/TiO₂ heterostructures. All samples exhibit a huge effective resistance, which plays an important role in the *I-V* curves as well as the rectifying properties. The diffusion potential of the heterostructures decreases as the measurement temperature increases, which is attributed to the modulation of the interface electronic structure of LSMO/TiO₂ heterostructures. The metal-insulator (M-I) transition of LSMO also appears in the heterostructures and the increased sheet-resistance of heterostructures at low temperature is related to the introduction of effective resistance.

Key words: heterostructure; rectifying; CMR EEACC: 2530 Article ID: 0253-4177(2008)09-1794-05

^{*} Project supported by the Scientific Research Foundation of the Tianjin University of Technology and Education (No. KYQD07002)

[†] Corresponding author. Email.ltspring@sohu.com Received 6 March 2008, revised manuscript received 23 April 2008