

摘要

本文立足于自旋电子学科学前沿,选用钙钛矿锰氧化物中具有最高居里温度(理论值大于 370K),有望实现室温器件的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 作为主要研究对象,首次采用与微电子技术相容的磁控溅射方法,制备出具有较好整流特性的 LSMO 基 p - n 结。该研究为新型功能锰氧化物基 p - n 结从基础研究转向实际应用开拓了新的方向。

本工作首先从选用研究较为成熟的单晶 Nb-SrTiO₃ 衬底入手,采用磁控溅射方法成功制备出高质量的 LSMO/Nb-SrTiO₃ p - n 结。研究结果表明其整流特性在 40-320K 较宽温度范围内几乎不依赖于温度发生变化,并同时发现锰氧化物本身的电磁学性能可以通过在 p - n 结界面处施加电场得到有效的调控。该研究探索了 LSMO 薄膜的最佳制备工艺条件,并同时深化了对锰氧化物基 p - n 结的理论认知。

从器件集成角度考虑,为了实现锰氧化物与传统半导体 Si 的集成。在以上工作基础上,利用单层 SMO 缓冲层实现了 Si (001) 衬底上具有 [110] 择优取向 LSMO 薄膜的成功制备。以此为基础,制备出具有较好整流特性的 LSMO/SMO/Si p - i - n 结与 LSMO/Si p - n 结,并对其电学性能进行了较为深入的研究。分别探讨了 SMO 绝缘层厚度与氧含量对其整流电学性能的影响。

在以上研究工作的基础上,选用传统半导体 Si 衬底,采用磁控溅射方法成功实现了具有巨磁电阻效应的 LSMO 与具有优异光电特性的 ZnO 的集成。获得了在 40-360K 较宽的温度范围内均具有较好整流特性的 LSMO/ZnO p - n 结。该研究表明新型功能 LSMO/ZnO p - n 结有望在实际的微电子领域得到应用。

关键词 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$; p - n 结; 磁控溅射; Si; ZnO

ABSTRACT

The paper is established in the advancing edge of spintronics, selectes Sr-doped manganites $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ as the main subject investigated ,which is very promising in room-temperature applications because it possesses the highest Curie temperature ($>370\text{K}$). By using magnetron sputtering technique which is compatible with microelectronic applications, LSMO based p - n junctions which have excellent rectifying characteristic were successfully prepared for the first time. The present results directly indicate that novel functional mangantie based p - n junctions could be transfer from experiment study to potential practical application.

Begin with the single crystal Nb-SrTiO₃ substrate, high quality LSMO/Nb-SrTiO₃ p - n heterostructure was prepared by magnetron sputtering technique successfully. The research results indicates that rectifying behavior is nearly independent on temperature over the temperature range from 40 to 320K. Electromagnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ could be modulated by the built-in electric field near the interface of the junction is also been observed. The study not only explored the best preparation condition for the LSMO film but also deepen the theory cognition of the manganite based p - n junctions.

As for the device application, it is important to integrate manganite with conventional semiconductor silicon (Si). (110) orientated LSMO films were successfully grown on Si (001) wafers using SrMnO_3 (SMO) as a template layer. Based on the above mentioned work, LSMO/SMO/Si p - i - n junction and LSMO/Si p - n junction which have excellent electrical property were prepared. The electrical property was studied profoundly, the effect of thickness of the insulator layer SMO and the oxygen content on the electrical rectifying characteristic were investigated.

On the foundation of the above research work, choosing the conventional semiconductor Si, integration of LSMO with ZnO by magnetron sputtering technique was successfully realized. Excellent rectifying characteristic was obtained over the temperature range from 40 to 360K. The present results indicate that the novel functional LSMO/ZnO p - n junction is expected to apply in microelectronic field.

Keywords $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$; p - n junction; magnetron sputtering; Si; ZnO

独 创 性 声 明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得北京工业大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名： 2006.5.2 付红云 日期： 2006.5.29

关于论文使用授权的说明

本人完全了解北京工业大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其它复制手段保存论文。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

签名： 付红云 导师签名： 王波 日期： 2006.5.29

第1章 绪论

被美国科学院、工程院列为 20 世纪影响世界进展的科技大事之一的巨磁电阻(GMR)效应^[1],不仅在基础科学研究而且在科技应用上显示出诱人的前景。巨磁电阻效应的研究和应用已导致自旋电子学新学科的诞生,美国自然科学基金会(NSF)提出:自旋电子学科的发展及应用将预示着第四次工业革命的到来。在微电子学中,电子只被看成电荷的载体,主要的探索内容是研究、控制和应用半导体数目不同的电子和空穴的输运特性。而在自旋电子学中,电子不再仅仅是电荷的载体,而且还是自旋的载体。这一新的自由度的加入,不仅大大丰富了电子学的研究内容,而且为大量新型自旋电子器件的诞生提供了可能。

20 世纪人类最伟大的创造之一是以晶体管与集成电路为标志的微电子学的诞生和发展,在其基础上发展起来的高科技应用彻底改变了世界的面貌。众所周知, $p-n$ 结作为基本的元器件在微电子学中有着举足轻重的作用。1998 年,日本大阪大学 Sugiura 等人选用具有庞磁电阻效应(CMR)的镧锰氧,首次制备出第一个具有整流特性的半导体氧化物 $p-i-n$ 结。镧锰氧化物的载流子浓度是组分、温度和外场的敏感函数,这意味着器件的特性可以根据应用的需要进行微调。因此由具有 CMR 效应的镧锰氧化物制备的镧锰氧化物基 $p-n$ 结,具有磁场调制、电场调制、光调制等一系列优异特性。更为重要的是,由氧化物所制备的 $p-n$ 结可以在较高温度下工作,这是传统的 $p-n$ 结所不能胜任的。因此,高质量锰氧化物基异质结构的研制成为自旋电子学中的一个重要领域。

本文立足于自旋电子学科学前沿,利用 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 丰富的磁学和电学特性,首次采用与微电子技术相容的,具有大面积沉积薄膜优点的磁控溅射方法,制备出具有较好整流特性的锰氧化物基 $p-n$ 结。

下面首先介绍与本文相关的镧锰氧化物的晶体结构、化学掺杂、电子结构及电输运特性,然后综述锰氧化物基 $p-n$ 结的研究进展与现状,结尾给出本论文的研究思路及论文结构。

1.1 镧锰氧化物的晶体结构

理想的 LaMnO_3 为 ABO_3 型钙钛矿结构,具有立方对称性,单胞的空间群为 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$,晶格常数 $a=0.3885\text{nm}$,如图 1-1(a) 所示。A 位的 La 离子位于立方晶胞

$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$,晶格常数 $a=0.3885\text{nm}$,如图 1-1(a) 所示。A 位的 La 离子位于立方晶胞

的顶点, B位的Mn离子位于体心, O离子位居面心, Mn与O离子构成八面体结构。实际的LaMnO₃往往受晶格失配的影响, Mn-O八面体将绕立方轴[001], [110], [111]转动以满足晶格自由能为极小, 从而分别畸变成四方(tetragonal), 正交(orthorhombic)或菱形(rhombohedral)对称性结构, 后两种对称结构如图1-1(b)、(c)所示。

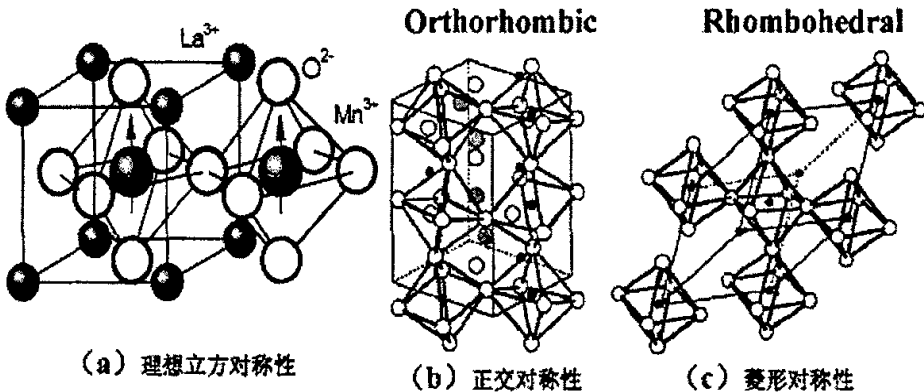


图1-1 LaMnO₃的晶体结构^[2]

Fig.1-1 Crystal structure of LaMnO₃

造成畸变的原因一个是Jahn-Teller(J-T)效应, 即: 锰原子3d⁴中的e_g电子使氧形成的八面体发生畸变而改变了Mn-O键的键长; 另一种可能性是由于A原子比B原子大, 使A-O层比B-O层原子直径之和有较大差别, 引起相邻层不匹配所致。通常用一个容忍因子*t*(tolerance factor)表示^[3]:

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O)$$

当*t*在0.75和1.00之间, 所形成的钙钛矿结构稳定, 其中*r_A*, *r_B*和*r_O*为相应离子的经验半径。对一些氧化物的计算结果为: LaMnO₃-0.89, SmMnO₃-0.86, (Pr,Nd)MnO₃-0.86, GdMnO₃-0.85, YMnO₃-0.83, CaMnO₃-0.91, SrMnO₃-0.99, BaMnO₃-1.05, PbMnO₃-1.01^[4]。许多研究表明, *t*对锰氧化物的磁性和输运性质有着明显影响。容忍因子*t*, 实质上影响的是Mn-O-Mn间键角^[5], 进而改变e_g电子的转移几率*t_{ij}*及居里温度*T_c*, *T_c*随<*r_A*>增加而增大^[6]。

用其他离子替换 LaMnO₃ 中的阳离子也将导致晶格失配和强化 J-T 畸变, 晶格失配度随掺杂量而改变, 晶格结构对称性也同时随之而变, 图 1-2 表明:

$\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 等的晶格对称性随 Mn^{4+} 含量增加, 由 O 经 R 变化到 C, 反映出掺杂 LaMnO_3 化合物的晶格结构随 x 增加, 从低对称性向高对称性转变的特点; 此外, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 这类化合物, 其晶体结构也受其他因素如温度、压力和外磁场等的影响。

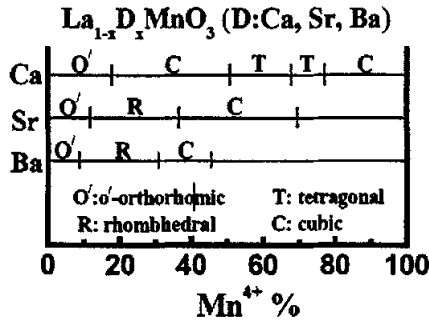


图1-2 低温下 $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 的结构相图^[2]

Fig.1-2 Structural phase diagram for $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ ($\text{D}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) at low temperature

1.2 镧锰氧化物的化学掺杂

镧锰氧化物母体为 LaMnO_3 , 其中 La 为 +3 价离子; 氧离子为 -2 价即 O^{2-} ; 为了保证化合物呈电中性, Mn 离子应为 +3 价 (Mn^{3+}), 离子组态为 $3d^4$, 为反铁磁绝缘体。然而将 LaMnO_3 中掺入二价离子 D ($\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$) 时, 其物理特性可显著改变。为了保证化合物呈电中性, 一定量二价离子的掺入要求相等数量的 Mn^{3+} 变为 Mn^{4+} 。换句话说, 当二价离子掺杂时, $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ 变成 $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{D}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-}$, 其实质为用二价离子取代三价离子等价于空穴掺杂, 因此, $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ 为 p 型半导体^[7]。空穴掺杂导致了 $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ 中锰离子呈混合价态, 导致了其物理特性的变化。 $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ 中锰离子的混合价态与其物理性能间的密切联系将在下面具体讨论。当三价离子被二价离子完全替代时, 形成的 DMnO_3 化合物同样为反铁磁绝缘体; 二价离子掺杂的 LaMnO_3 化合物的电磁性能会依赖于二价离子的掺杂数量发生巨大的变化。本文首选具有最高的居里温度 (理论值大于 370K), 有望实现室温器件的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 作为主要研究对象^[8]。

1.3 铜锰氧化物的电子结构及电输运特性

在空穴掺杂的铜锰氧化物中, Mn 离子是唯一的磁性离子, 在 MnO_6 八面体晶体场作用下, 其 3d 轨道分裂成高能的 e_g 和低能的 t_{2g} 轨道。3 个 Mn-3d 电子占据低能的 t_{2g} 能级, 其余的电子占据能量更高的 e_g 带。 MnO_6 八面体的 J-T 畸变又进一步消除了 e_g 和 t_{2g} 轨道的简并, 如图 1.3 所示。 t_{2g} 能级较为稳定, 能级上的电子受强关联作用而趋于局域化, 局域自旋 $S=3/2$; e_g 能级中的低能级, 由于与 O-2p 能级较为接近, 二者往往强烈杂化, 形成 σ^* 反成键能级。在未掺杂锰氧化物即母体 LaMnO_3 中, e_g 电子则趋于局域化而形成 Mott 绝缘体。在空穴掺杂锰氧化物中, e_g 能级出现了电子空位, e_g 电子便具有巡游特性而成为导电电子。

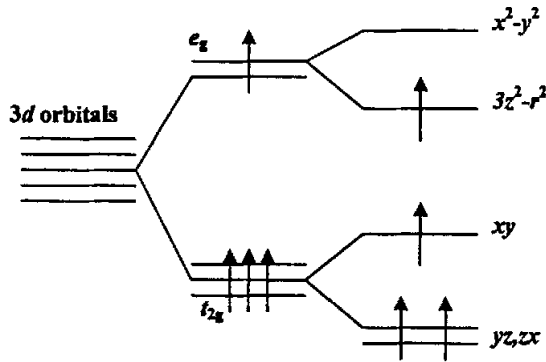


图 1-3 Mn 3d 轨道特征

Figure.1-3 The characteristic of Mn 3d orbital

空穴掺杂锰氧化物的导电特性可由 Zener^[9]等人提出的双交换理论给出解释, 下面具体介绍锰氧化物的电输运特性。根据 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 单晶的电阻温度曲线, 分 $T > T_c$ 的顺磁绝缘相和 $T < T_c$ 的铁磁金属相两部分来讨论铜锰氧化物的电输运性质, 如图 1-4 所示^[10]。该电阻温度曲线可由双交换模型给出很好的解释。其出发点是电子从一个 Mn 离子向相邻的 Mn 离子迁移时, 两个离子的磁矩如何取向才使系统能量最低。电子迁移之前的基态和迁移后的稳态分别描述为:

$$\varphi_1: \text{Mn}^{3+} \text{O}^{2-} \text{Mn}^{4+} \quad \varphi_2: \text{Mn}^{4+} \text{O}^{2-} \text{Mn}^{3+}$$

计算表明, 实现以上交换过程时体系的最低能量对应着锰离子自旋平行取向的情形。这一间接的交换作用也可表象地理解为: 当一个电子从左边的 Mn 离

子跳到O离子时，另一个电子同时从O离子跳到右边的Mn离子，因此被称为“双交换”，如图1-5所示。该机制直观的联系了电导与磁性，当Mn离子彼此铁磁性耦合时，将会提高 e_g 电子的迁移率。也就是说，对于掺杂锰氧化物，基态应当是铁磁金属态。当温度升高并接近或超过居里温度时，由于顺磁转变，锰氧化物的磁矩变得无序，减小了 e_g 电子迁移率，因此电导下降。

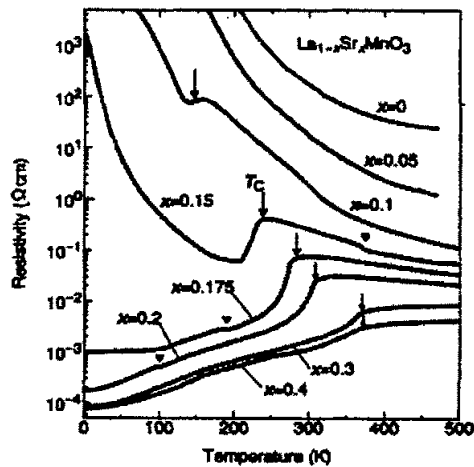


图1-4 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 单晶的电阻率随温度变化曲线，箭头所指为铁磁相转变临界温度^[10]

Fig.1-4 Temperatures dependence of resistivity for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ crystals. Arrows indicate the critical temperature for the ferromagnetic phase transition

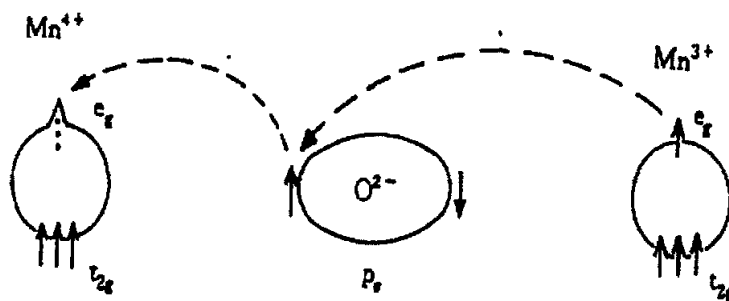


图1-5 Zener 的双交换模型^[9]

Fig.1-5 Zener Double-exchange model

但当仅考虑双交换机制时，理论计算结果与实验数据存在着很大差异，主

要表现为电阻率的计算值比实验值大几个数量级；对 T_c 的预测值($\sim 3480\text{K}$)比实验值大一个数量级；在 T_c 附近，理论计算所预测的金属-绝缘体转变温度 T_{M-I} 低于 T_c ；磁场下的电阻变化(CMR效应)与实验不完全相符；依据理论计算不能很好的解释掺杂作用。这说明对CMR效应的解释还必须考虑其他的机制，例如，Jahn-Teller效应，即电-声子相互作用^[11]。目前，尚没有一个完善统一的理论模型能够统一解释锰氧化物中复杂的电磁以及晶格的相互耦合产生的CMR效应等多种复杂的物理现象。

1.4 锰氧化物基 $p-n$ 结的研究进展与现状

众所周知， $p-n$ 结二极管作为基本的元器件在微电子学中有着举足轻重的作用。与传统的 Si、Ge 半导体 $p-n$ 结相比，锰氧化物基 $p-n$ 结因具有磁场调制、电场调制、光调制以及耐高温等一系列诱人的特性而成为人们关注的研究热点^[12-36]。

1998年，日本大阪大学的Sugiura等人选用具有CMR效应的锰氧化物，首次制备出第一个具有整流特性的 $p\text{-La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3/i\text{-SrTiO}_3/n\text{-La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{MnO}_3$ 半导体氧化物 $p-i-n$ 异质结^[12]，从此掀起了该领域的研究热潮。随后，Mitra等人选用电子掺杂和空穴掺杂的锰氧化物制备出 $p\text{-LaCaMnO}_3/i\text{-SrTiO}_3/n\text{-LaCeMnO}_3$ $p-i-n$ 异质结^[13-15]，并对其内部机理进行了深入的探讨与分析。然而，这种三层结构相对比较复杂，给制备工艺带来一定的难度。2002年，Tanaka等人在这方面做出了开创性的工作^[16,17]，他们在 n 型Nb掺杂的 SrTiO_3 (Nb-STO) 衬底上直接沉积一层 LaBaMnO_3 薄膜，制备出了具有较好整流特性的 $p-n$ 结。与前相比，这种结构要简单的多，大大减小了制备工艺的繁琐性。随后，中国科学院物理所孙继荣等人采用这种简单的结构，在这方面作出了一系列出色的工作^[18-27]。他们不仅对锰氧化物基 $p-n$ 结的电学性能进行了研究，同时也对其光生伏特效应以及其磁场调制效应进行了深入的探讨。然而，上述所有报道所采用的制备方法几乎均为脉冲激光沉积 (Pulse Laser Deposition, PLD) 技术。对于实际的微电子应用来说，磁控溅射技术能够实现大批量制备磁性及半导体薄膜，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，工艺上要优于PLD方法。

同时，应注意到上述所有报道所用衬底均为单晶的Nb-STO衬底，从器件集成角度考虑，如果能实现锰氧化物与传统半导体Si的集成，其意义将更为深远。

2005年中国清华大学Lang首次报道了采用PLD方法,制备出 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{yttrium-stabilized zirconia}/\text{Si } p-i-n$ 异质结^[33]。同年,中国科学院吕惠宾等人采用激光分子束外延技术首次制备出LSMO/Si $p-n$ 结,然而,他们仅对其光生伏特效应进行了研究^[34]。截至到目前为止,仍未有关采用磁控溅射方法制备Si基锰氧化物 $p-n$ 结的报道,而且该领域的研究仍处于探索阶段。

2003年,来自美国北卡罗莱纳州立大学的Tiwari等采用PLD技术制成了一种由 p 型锰氧化合物 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 和 n 型ZnO层构成的 $p-n$ 结^[35]。这种异质结构在20-300K的较宽温区内具有整流功能。LSMO是典型的具有CMR效应材料,而ZnO已经在光学及光电子学器件中得到广泛应用。Tiwari等人的工作为各具独特性能的两材料的集成应用提供了可能。2005年,Yan等人同样采用PLD方法,制备出 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.01}\text{O } p-n$ 结^[36]。该领域作为一个新兴领域有着重要的科学价值与应用前景,然而截至到目前,仍未有关进一步的研究报道。

1.5 研究思路与论文结构

综上所述,目前该领域的研究多集中在采用单晶的Nb-STO衬底,Si基LSMO $p-n$ 结与LSMO/ZnO $p-n$ 结的研究处于初步探索阶段。而且,几乎所有报道的锰氧化物基 $p-n$ 结所采用的制备方法均为PLD,然而PLD技术适合沉积小面积的薄膜,比较适于理论研究。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。因为磁控溅射具有与微电子应用相容的可大面沉积薄膜的优点^[37, 38]。基与此,本论文将该方向作为研究重点。采用迄今仍无人报道使用过的磁控溅射方法,选用具有最高居里温度(理论值大于370K),有望实现室温器件的首选材料的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 作为主要研究对象。

首先从研究较为成熟的单晶Nb-STO衬底入手,本文第三章主要集中在 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb-1wt\%-SrTiO}_3$ $p-n$ 结的制备及电学性能研究上。该研究确定了LSMO薄膜制备的最佳工艺条件,并深化了对锰氧化物基 $p-n$ 结的理论认知。在此基础上,第四章主要介绍Si基LSMO $p-n$ 结的制备与性能研究。首先从单层硅基LSMO薄膜的结构与性能入手,接下来对LSMO/Si与LSMO/Si锰氧化物基 $p-n$ 结的电学性能进行较为深入的探讨。最后,即本文第五章:采用磁控溅射方法,选用传统半导体Si衬底,制备出具有较好整流特性的LSMO/ZnO $p-n$ 结。该研究表明新型功能LSMO/ZnO $p-n$ 结有望从基础研究转向实际工业化应用阶段。

第2章 薄膜样品的制备及表征方法和原理

2.1 制备方法

就电子材料的应用而言,薄膜化是至关重要的一步。CMR 材料的薄膜研究一直受人们重视,最初引发 CMR 效应的研究热潮也是源于 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 等外延薄膜。与块材相比,高质量的外延薄膜一般具有更大的 CMR 效应和更广阔的应用前景。在铜锰氧化物的制备上,大部分小组采用 PLD 方法,特别是本文所涉及的锰氧化物基 $p-n$ 结,几乎全是用 PLD 技术制备,磁控溅射方法(magnetron sputtering technique)未见报道。下面首先介绍 PLD 和磁控溅射方法的基本原理及其优缺点。

2.1.1 PLD

PLD为一种用激光烧蚀靶材的真空沉积制膜技术,当高强度的激光经聚焦后作用到预先制备好的靶材上,作用的部位马上会产生瞬时高温,靶材表面将熔化

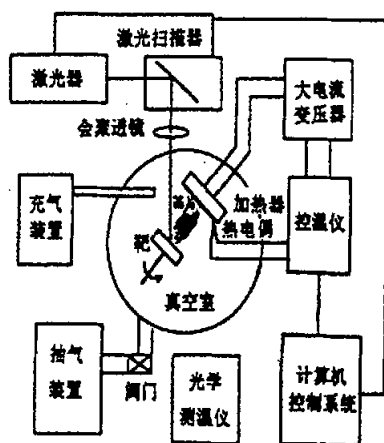


图 2.1 PLD 系统示意图

Fig.2.1 Schematic of PLD

并蒸发出包含大量分子,原子和离子的等离子体(常称为激光羽辉)。羽辉沿着垂直于靶面的方向运动到预先放置好的基片上,在适当的条件下实现薄膜的生长。其系统示意图如图2.1所示。

PLD 是近几年迅速发展起来的薄膜技术,基于其不易使化合物分馏的特点,因而可以制备与靶材(甚至含有易挥发元素)成分一致的多元化合物薄膜。因此,PLD 在制备多元化合物薄膜,特别是在氧化物薄膜的生长方面显示出独特

的优越性,成为倍受关注的制备技术。但是,PLD 也存在羽辉区域的局限性与蒸发粒子温度的非线性变化和质量的分布不均等主要缺点,而且伴有液滴沉积的现象,容易造成薄膜结构的不均匀性,严重影响电子的输运性能。而且高质

量、大功率的激光器价格始终居高不下。因此，目前国内外都已普遍认识到采用 PLD 制备薄膜成本过高的问题。

2.1.2 磁控溅射

磁控溅射基本原理是电子在电场作用下，加速飞向基片的过程中与氩原子发生碰撞。若电子具有足够的能量时，则电离出 Ar^+ 并产生电子。电子飞向基片， Ar^+ 在电场作用下加速飞向阴极(溅射靶)并以高能量轰击靶表面，使靶材发生溅射。在溅射粒子中，中性的靶原子或分子沉积在基片上形成薄膜，即完成镀膜。

磁控溅射法是 70 年代在射频溅射的基础上加以改进而发展起来的一种新型溅射镀膜法，它是在射频溅射装置的基础上改进电极结构，通常在靶阴极内侧装永久磁铁，并使磁场方向垂直于电场方向，以使用磁场约束带电粒子的运动。磁控溅射的原理如图 2-2 所示。

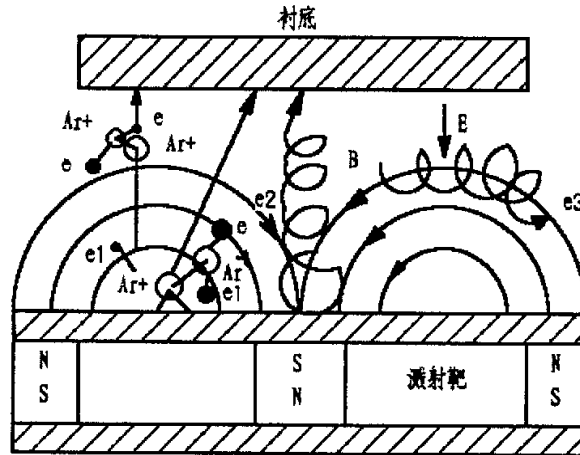


图2-2 磁控溅射工作原理

Fig.2-2 Principle of magnetron sputtering

由图 2-2 可见，电子 e 在电场 E 作用下，在飞向衬底的过程中与氩原子发生碰撞，使其电离出 Ar^+ 和一个新的电子 e ，电子飞向衬底， Ar^+ 在电场的作用下加速飞向阴极靶，并以高能量轰击靶表面，使靶材发生溅射。在溅射粒子中，中性的靶原子或分子则沉积在衬底上形成薄膜。二次电子 e_1 一旦离开靶面，就同时受到电场和磁场的作用。从物理学中可知，处在电场 E 和磁场 B 正交的电子，其运动方程为：

$$\frac{dv}{dt} = \frac{e}{m(E+V \times B)}$$

式中 e 和 m 分别是电子的电量和质量, 电子的运动轨迹是以轮摆线的形式沿着靶材表面向 $\vec{E} \times \vec{B}$ 的方向前进。二次电子在环形磁场的控制下, 运动路径不仅延长, 而且被束缚在靠近靶表面的等离子体区域内, 增加了同工作气体分子的碰撞几率, 在该区中电离出大量的 Ar^+ 离子用来轰击靶材, 从而实现了磁控溅射沉积速度高的特点。随着碰撞次数的增加, 电子的运动被束缚在一定的空间内, 从而大大的减少了电子在容器壁上的复合损耗。由于电子 e_i 每经过一次碰撞损失一部分能量, 经多次碰撞后, 电子 e_i 丧失了能量成为“最终电子”进入离阴极靶面较远的弱电场区, 最后到达阳极时已经是能量消耗殆尽的低能电子, 也就不再会使衬底过热, 因此衬底温度可大大降低。

磁控溅射制备薄膜的优点是薄膜与衬底之间的附着性好、结构致密、针孔少、表面平整且纯度较高、可以制备原子尺度的超薄型薄膜, 同时还可以与工业化生产相结合的优点。

影响射频磁控溅射的因素很多, 各种因素直接或交互作用影响薄膜的特性。根据众多文献的报道, 发现主要工艺参数有: Ar 与 O_2 气体流量比、溅射气压、衬底温度等。在本文中, 采用反应磁控溅射系统来制备薄膜, 通过一系列正交实验探索出磁控溅射沉积工艺中的最优沉积条件, 从而有效地实现了优化薄膜晶体结构、改善薄膜质量的目的。

2.1.3 本文所用磁控溅射设备介绍

本文采用的射频磁控溅射系统为本实验室设计的射频磁控溅射台, 采用SP-II型射频源及匹配器, 射频的工作频率为13.56MHz; 外加其它辅助装置(衬底加热, 控温仪等装置), 图2-3为溅射装置的结构示意图, 主要包括以下几大部分:

- (1) 真空系统
- (2) 射频功率源及匹配器
- (3) 溅射靶材
- (4) 衬底加热装置及温控系统
- (5) 气体气路及质量流量计
- (6) 冷却水

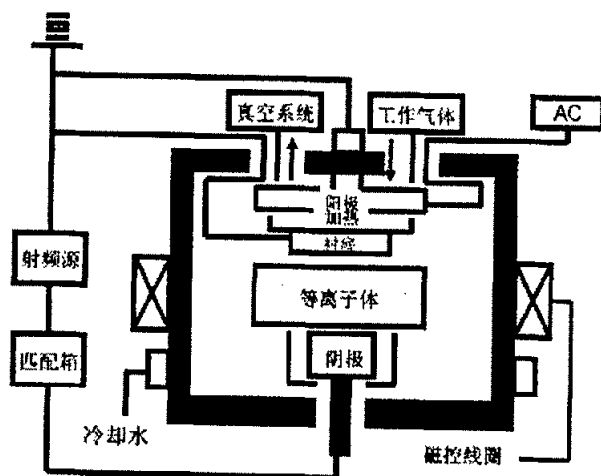


图2-3 JGL-450 射频磁控溅射系统示意图

Fig.2-3 Schematic of JGL-450 magnetron sputtering system

2.2 薄膜的结构表征与物理性能测量

2.2.1 薄膜的厚度测量

薄膜厚度是薄膜重要参数之一，它影响着薄膜的各种性能。本工作中主要采用触针法测量薄膜厚度，触针法需要制备台阶，基本原理是将细针触及表面并扫描，经过台阶即测得基片到薄膜表面的高度差。所用台阶仪是东京精密 Surfcom480A 表面粗糙仪，绘制图形由屏幕显示，并实时分析图形高度，平均高度，总和高度，表面平均粗糙度，面积及斜度等数据，操作简便，具有在 10cm 的范围达到 1nm 的位移分辨率。由于台阶的制备质量决定了测量厚度的准确性，理想的台阶应当边界清晰，在台阶两侧分别是膜面和衬底表面，薄膜的表面必须平整。

2.2.2 薄膜的结构分析

X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)是用来分析晶体结构的一种强有力的手段，也是一种最重要的无损分析工具。X 射线衍射对样品没有特别的要求，在衬底上沉积薄膜之后即可直接进行衍射分析。从衍射峰的角度位置可以判断薄膜外

延生长的取向关系。X射线对物质的穿透能力很强,因而需要足够的物质产生衍射,也就是说制备的薄膜必须达到一定厚度以上才能得到衍射信号。

利用X射线表征样品结构的方法很多,普通的 θ - 2θ 扫描技术可得到垂直于外延生长薄膜表面方向的信息。基本原理是用X射线照射放在测角仪中心的样品上,形成的衍射束由计数管接收。当样品转动 θ 角,计数管必须转动 2θ 角,记录仪与计数管同步转动,这样可绘出衍射峰强度随 2θ 变化的图谱。本文使用Bruker diffractometer (AXS D8ADVANCE)型X射线衍射仪,采用 θ - 2θ 扫描方式对样品进行了结构分析,辐射源为Cu-K α 射线($\lambda=1.5406\text{\AA}$)。

2.2.3 薄膜的光学性能测量

紫外光谱是电子光谱,使材料在吸收10~800nm光波波长范围的光子所引起分子中电子能级跃迁时所产生的吸收光谱。当光波照射到媒质界面时,必然会产生散射和折射,一部分光从界面散射,另一部分则透射入媒质。固体对光的吸收过程通常用折射率、消光系数和吸收系数来表征,其中吸收系数随光子能量的关系变化,可以给出固体能带带隙,带尾态的半宽度等信息。

本文利用SHIMADZU U7V-3101PC型紫外-可见分光光度计测试ZnO薄膜在紫外-可见光波段的透射和反射光谱。根据透射与反射光谱来分析薄膜透光性的好坏以及其由此推算其禁带宽度。

2.2.4 样品的电学性能测量

由于磁控溅射技术会导致所制备的薄膜严重缺氧,因此氧化锌薄膜一般呈现 n 型。为了确定氧化锌薄膜的导电类型及其载流子浓度的高低,对其进行了霍尔效应测量,测量仪器采用有色金属研究总院国瑞公司的霍尔测量仪。 p - n 结样品的电学性能测量采用Agilent E5273A型半导体测试仪与低温循环系统组建的电学性能测量装置。可进行常温的伏安特性曲线、变温的伏安特性曲线以及电阻与温度的关系曲线的测量,其测量温度允许变化范围为20K到400K,所允许的最大电流为0.2安培。其可用于测量 p - n 结的整流电学特性以及锰氧化物的电输运特性。

2.3 本章小结

本文采用磁控溅射方法完成样品制备,其优点是使用广泛,具有与微电子工业相容的可大面积沉积薄膜的优点。同时介绍了东京精密 Surfcom480 \AA 表面粗糙仪, Bruker

diffractometer (AXS D8ADVANCE)型 X 射线衍射仪, SHIMADZU U7V-3101PC 型紫外—可见分光光度计以及 Agilent E5273A 型半导体测试仪等结构, 光学, 电学性能表征方法。

第3章 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb-1wt\%SrTiO}_3$ p - n 结的制备与性能研究

3.1 引言

单晶Nb-STO衬底因具有与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,从而其成为制备新型功能锰氧化物基 p - n 结的首选材料。尽管采用单晶Nb-STO衬底制备锰氧化物基 p - n 结的报道已相当广泛,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。本文采用磁控溅射方法成功制备出整流特性不依赖于温度变化的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb-1wt\%SrTiO}_3$ (LSMO/Nb-STO) p - n 结,并同时发现锰氧化物本身的电磁性能可以通过在 p - n 结界面处施加电场得到有效调控。

3.2 样品的制备

试验所用靶材为通过将 La_2O_3 、 SrO 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100nm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0.5Pa;溅射功率为100W;衬底温度为800℃。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了原位1大气压高纯氧气下60分钟的退火处理,退火温度与沉积温度相同。采用Bruker AXS D8ADVANCE 型X射线衍射仪(XRD)与TSK-SURFCOM480A型表面粗糙度仪分别进行结构及厚度测量。电学性能测量采用Agilent E5273A型半导体测试仪。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 LSMO/Nb-STO p - n 结的结构研究

图3-1所示为LSMO/Nb-STO p - n 结的结构示意图。选用具有最高的居里温度(理论值大于370K),有望在室温下得到应用的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 作为 p 型半导体(理论值大于370K),有望在室温下得到应用的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 作为 p 型半导

体，铌掺杂的钛酸锶 ($\text{Nb-1wt\%-doped SrTiO}_3$) 作为 n 型半导体。电极材料选用 Ag，电学性能测试采用电流垂直于面内模式。

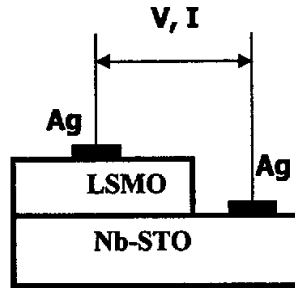


图 3-1 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb}_{1\text{wt\%}}\text{-SrTiO}_3$ p - n 结的结构示意图

Fig.3-1 Schematic structure of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb}_{1\text{wt\%}}\text{-SrTiO}_3$ p - n junction

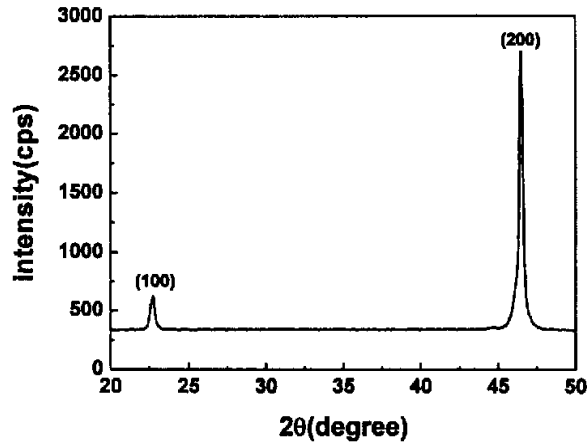


图 3-2 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb}_{1\text{wt\%}}\text{-SrTiO}_3$ p - n 结的 X 射线衍射图谱

Fig.3-2 XRD spectrum of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb}_{1\text{wt\%}}\text{-SrTiO}_3$ p - n junction

图 3-2 所示为 $\text{LSMO}/\text{Nb-STO}$ 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 0.390nm 和 0.388nm。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。图中的两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。

3.3.2 $\text{LSMO}/\text{Nb-STO}$ p - n 结电学性能研究

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（如图

3-1 所示), Ag/LSMO 与 $\text{Ag}/\text{Nb-STO}$ 两异质结的伏安特性曲线如图 3-3 所示。从图中可清晰看到, 其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了较好的欧姆接触, 从而可有效避免肖特基势垒的影响。

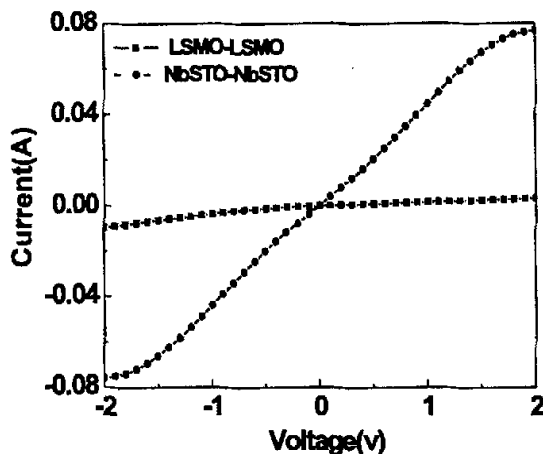


图 3-3 $\text{Ag}/\text{LSMO}/\text{Ag}$ 与 $\text{Ag}/\text{Nb-STO}/\text{Ag}$ 的伏安特性曲线

Fig.3-3 I-V curves of $\text{Ag}/\text{LSMO}/\text{Ag}$ and $\text{Ag}/\text{Nb-STO}/\text{Ag}$

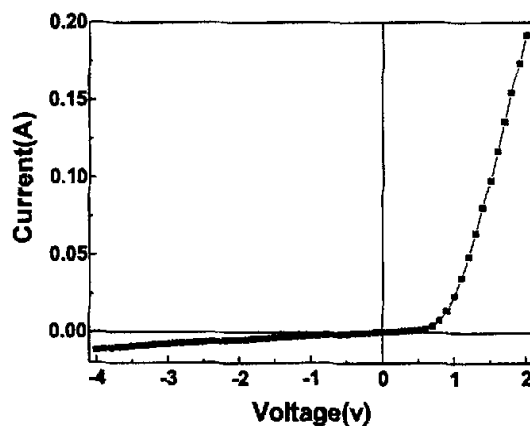


图 3-4 室温下测得的 $\text{LSMO}/\text{Nb-STO}$ p - n 结的伏安特性曲线, 其测试电压从 -4V 到 2V

Fig.3-4 I-V curve for $\text{LSMO}/\text{Nb-STO}$ p - n junction specially measured in an expanding scale of applied voltage at 300K

图 3-4 所示为室温 (300K) 下在施加较宽电压范围时所测得的 $\text{LSMO}/\text{Nb-STO}$ p - n 结的伏安特性曲线。从图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, 既开启电压点可得其扩散电势约为 0.5V。当反向电压为 -4V 时仍未击穿, 此时漏电流为 10mA, 电压为 2V 时的正向电流和反向电流比值达到 40。尤其令人惊喜的是, 与其它报道不同^[12-15], 本文在不引入任何绝缘层的情况下获得了很好的整流特性, 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 3-5 所示为 LSMO/Nb-STO $p-n$ 结在 40-320K 较宽温度范围内所测得的伏安特性曲线, 插图所示为扩散电势与温度的关系曲线。从图中可见, $p-n$ 结在 40-320K 较宽的温度范围内均具有较好的整流特性。令人欣喜的是所有的伏安特性曲线几乎均为彼此平行, 这意味着本文所制得的 $p-n$ 结除扩散电势随温度发生变化外, 整流特性几乎不依赖于温度发生变化。

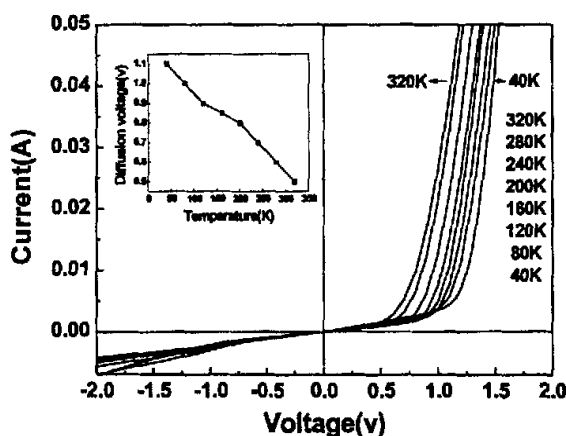


图 3-5 在较宽温度范围从 40-320K 测得的 LSMO/Nb-STO $p-n$ 结的伏安特性曲线。插图所示为扩散电势与温度的关系曲线

Fig.3-5 I-V curves of LSMO/Nb-STO $p-n$ junction in a wide temperature range from 40-320k. The inset shows the diffusion potential as a function of temperature

如插图 3-5 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。此试验现象也可归因于 LSMO 电子结构的变化, 图 3-6 给出了 LSMO 与 Nb-STO 的能带结构简图^[22]。

在空穴掺杂的锰氧化物中，三个 Mn 3d 电子填充局域的 t_{2g} 能带（图中未示出），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两个子带（ $e_{g\uparrow}$ 和 $e_{g\downarrow}$ ），费米能级位于 $e_{g\uparrow}$ 子带。因为简并的 n 型半导体 Nb-STO 的费米能级接近导带，所以 LSMO/Nb-STO 界面处会产生能量势垒。当结电压大于 V_c 时，这一能量势垒就会被克服，使电流急剧增加。 $e_{g\uparrow}$ - $e_{g\downarrow}$ 带隙随温度会发生变化。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+} 离子自旋间完全的平行或者反平行排列是不可能的，这意味着 e_g 电子所需改变其方向的能量损耗要减小。因此，随着温度的增加， e_g 能带间的带隙会减小。其结果，扩散电势随温度的增加而减小。

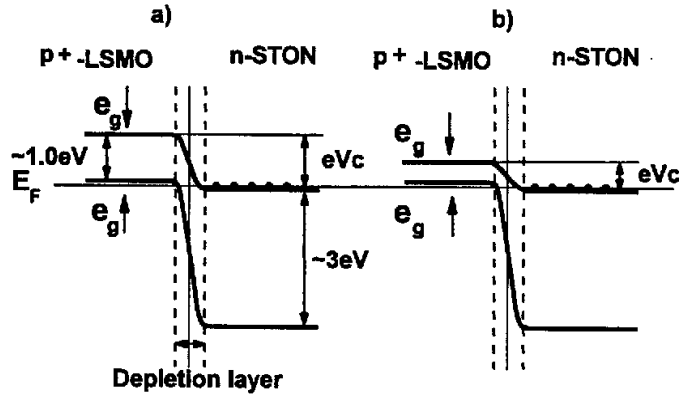


图 3-6 LSMO 与 Nb-STO 的能带简图 (a) $T=0$ (b) $0 < T < T_c$

Fig.3-6 Schematic diagrams for the band structure of LSMO and Nb-STO at

(a) $T=0$ and (b) $0 < T < T_c$

如图 3-5 所示，当施加小于 -2V 的反向电压时，在不同的温度下电流几乎以相同的速率缓慢减小，这意味着反向电阻较大而且其在不同的温度下几乎恒定不变。当所施加的正向偏压大于扩散电势时，不同温度下所测得的伏安特性曲线几乎是彼此平行的。当电压超过扩散电势时，电流急剧增加，这意味着导电电阻是很小的。图 3-7 给出了在较大的 50mA 正向电流下测得的电阻与温度的关系曲线。从图中可清晰看到在 40-320K 较宽的温度范围内导电电阻随温度的变化是相当小的，这反映了结电阻对温度较好的稳定性，即整流特性不依赖于温度发生变化。Tanaka 等人所报道的整流特性与温度有着很强的依赖关系；与之相比，本文所制备 LSMO/Nb-STO $p-n$ 结的整流特性有较大的提高^[16,17]，这一特性对于实际应

用将更为有利。

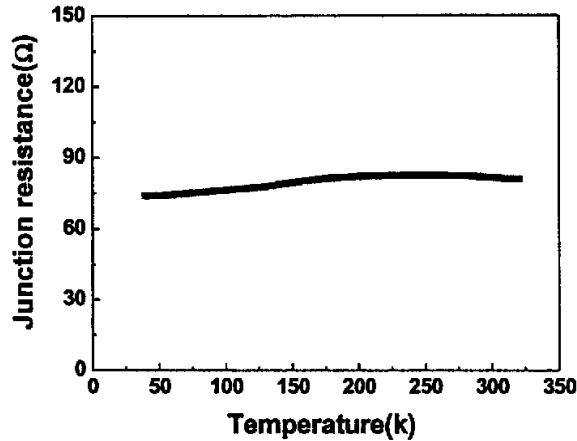


图 3-7 当施加 50 mA 正向电流时结电阻与温度的关系曲线

Fig.3-7 The temperature dependence of junction conductive resistance under an application of a large forward current $\sim 50\text{mA}$

3.3.3 外加电场对 LSMO 电磁性能影响的研究

从双交换机制考虑, 铜锰氧化物的铁磁-顺磁转变温度与金属-绝缘转变温度相近。锰氧化物最吸引人的特性是当温度接近于金属-绝缘转变温度时, 其对于磁场和电场调控的敏感性^[39-41]。因此, 铜锰氧化物的磁学特性可以通过观察金属-绝缘转变得到监控, 反之, 其金属-绝缘转变也可通过磁学特性得到监控^[16]。

图 3-8 所示为当正向电流分别为 1mA 和 50mA 时结电阻与温度的关系曲线。从图中可清晰看出, 当所施加的正向电流从 1mA 增加到 50mA 时, 结电阻急剧减小。与此同时, 金属-绝缘转变温度 T_P 从 200K 增加到约 250K。此结果与以前报道的相符^[16, 35]。根据空穴掺杂的锰氧化物的相图^[42], 空穴浓度的增加相当于增加了铁磁双交换作用, 导致了电阻率的降低与 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了其有效空穴浓度, 从而导致了其电磁学性能的改变^[16]。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。

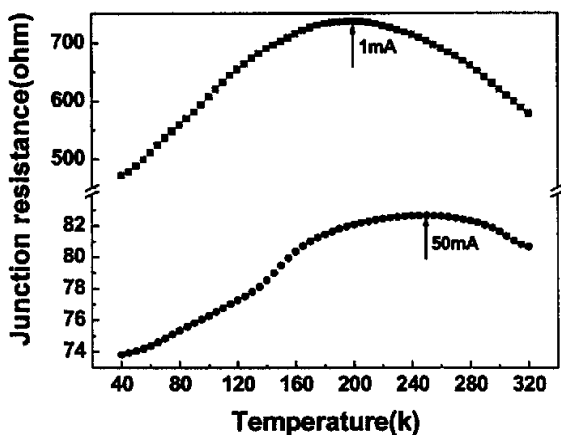


图3-8 施加正向电流分别为1mA和50mA时结电阻与温度的关系曲线

Fig.3-8 Temperature dependence of junction resistance under an application of forward current of 1mA and 50mA

3.4 本章小结

基于磁控溅射方法制备锰氧化物基 p - n 的重要意义,本章从选用研究较为成熟的Nb-STO衬底入手。采用磁控溅射方法,探索了LSMO薄膜的最佳制备工艺条件,制备出具有较好整流电学特性的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb-1wt\%SrTiO}_3$ p - n 。在对其电学性能研究的同时,发现锰氧化物本身的电磁性能可以通过在 p - n 结界面处施加电场得到有效调控。结果表明:

1. 采用磁控溅射方法,在不介入任何绝缘层的情况下成功制备出具有较好整流特性的LSMO/Nb-STO p - n 结,该实验结果意味着异质外延的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb-1wt\%SrTiO}_3$ p - n 结有望在实际的微电子领域得到应用。

2. 扩散电势几乎随温度的增加而线性减小。该现象可归因于LSMO电子结构随温度发生变化。随着温度的增加,其 e_g 能带间的带隙会减小。因此,扩散电势随温度增加而减小。

3. 在 40-320K 较宽温度范围内所测得的伏安特性曲线近乎彼此平行。这是由于在 40-320K 较宽的温度范围内导电电阻随温度的变化是相当小的,结电阻对温度较好的稳定性。因此导致整流特性不依赖于温度发生变化,这一特性对于实际应用将更为有利。

4. 不同正向电流下结电阻与温度的关系曲线表明, 由于外加电场减小或增加了镧锰氧化物的有效空穴浓度, 因此锰氧化物本身的电学与磁学特性可以通过在 p - n 结界面处施加电场得到有效调控。

第4章 Si基 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ p - n 结的制备与性能研究

4.1 引言

钙钛矿锰氧化物 $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Re}=\text{La}$ 、 Pr 等稀土元素, $\text{A}=\text{Ca}$ 、 Sr 、 Ba 等二价碱金属元素) 由于具有CMR效应, 在诸如磁场传感器、磁性存储器等信息技术领域具有广阔的应用前景, 从而成为自旋电子学的重要研究对象^[43,44]。尽管钙钛矿锰氧化物薄膜在单晶氧化物衬底如 SrTiO_3 , LaAlO_3 , NdGaO_3 和 Nb 掺杂的 SrTiO_3 上已经成功制备^[45-47], 然而在 Si 衬底上制备钙钛矿锰氧化物薄膜的相关研究报道却十分有限^[48,49]。随着材料制备技术的发展, 使得同微电子器件的主流集成趋势相符合的在传统半导体 Si 上外延生长钙钛矿氧化物薄膜的制备成为可能。从器件集成角度考虑, 在 Si 衬底上生长钙钛矿锰氧化物薄膜显得尤为重要, 因为在当代半导体工业中, Si 衬底是最重要的一种衬底材料。而且, 在 Si 衬底上外延晶态钙钛矿氧化物薄膜为以利用均一生长在半导体上的氧化物薄膜的各向异性响应特性为基础的全新的器件物理提供了一种可能^[50]。

本文采用射频磁控溅射方法, 利用单层SMO缓冲层实现了 Si (001) 衬底上具有[110]择优取向LSMO薄膜的成功制备。研究了衬底温度对LSMO薄膜结构的影响, 并对其电学性能进行了分析。在此基础上本文首次制备出具有较好整流特性的LSMO/SMO/ Si p - i - n 结与LSMO/ Si p - n 结, 对其电学性能进行了深入细致的研究与探讨。

4.2 Si基 LSMO 薄膜的结构及其电学性能研究

尽管在 Si 衬底上制备钙钛矿锰氧化物薄膜自1997年就有相关报道^[51-54], 然而, 现有报道多为采用多层缓冲层实现钙钛矿锰氧化物与 Si 的集成, 这种复杂的结构导致其制备工艺也相当的繁琐。截至到目前为止, 利用单层SMO作为缓冲层的研究迄今仍未有报道。LSMO为立方钙钛矿晶体结构, 其晶格常数为0.388nm(本文所提到的LSMO薄膜的晶面和晶向指数均按立方晶面指数标定^[55])。SMO是一种与LSMO具有相同晶体结构和相似晶格常数($a_{\text{SMO}}=0.381\text{nm}$)的绝缘体^[56], 有利于LSMO的外延生长, 避免大的晶格畸变, 从而达到提高材料性能的目的。因此, SMO有可能成为一种可实现钙钛矿庞磁电阻氧化物LSMO薄膜与 Si

集成的理想的缓冲层材料。本文采用单层SMO缓冲层实现了Si(001)衬底上具有[110]择优取向LSMO薄膜的成功制备。研究了衬底温度对LSMO薄膜结构以及外加电场对其电输运性能的影响。

4.2.1 Si基LSMO薄膜结构研究

样品制备分两步完成：第一步改变不同的衬底温度在Si(001)衬底上沉积不同厚度的SMO薄膜，第二步选用与SMO制备温度相同的衬底温度在SMO/Si异质结上沉积厚度约为120nm的LSMO薄膜。其它具体工艺参数同前所述。

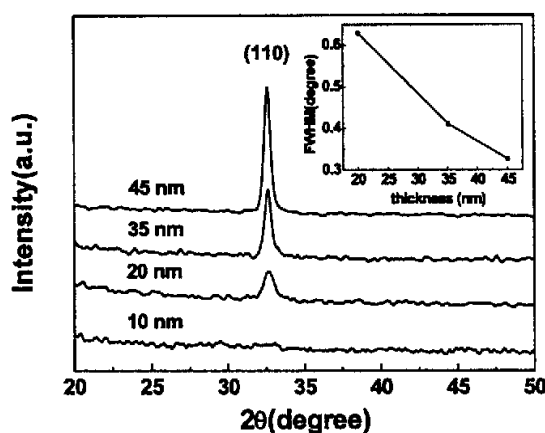


图 4-1 不同厚度 SMO 薄膜的 XRD 图谱（衬底温度为 800℃）。插图为半高宽与 SMO 薄膜厚度的关系图谱

Fig.4-1 XRD patterns of SMO films with the different thickness deposited at 800℃. Inset presents the FWHM as a function of thickness of SMO films

图 1 所示为沉积在 Si(001)衬底上的不同厚度的 SMO 薄膜的 XRD 图谱。从图中可见，不同厚度的 SMO 薄膜均仅在 32.5° 附近存在一个衍射峰，此衍射峰对应 SMO 的(110)晶面衍射，表明 SMO 为沿(110)面择优生长。Si 为金刚石结构，晶格常数为 0.357nm；SMO 为简单立方结构，晶格常数为 0.381nm^[56]。在 SMO/Si 异质结中 SMO 薄膜和 Si(001)衬底间的取向关系可以描述为： $(011)_{\text{SMO}} // (001)_{\text{Si}}$ 与 $[01\bar{1}]_{\text{SMO}} // [010]_{\text{Si}}$ ，也就是说 SMO 晶格沿着 Si(001)晶面的[001]晶轴旋转 45°。因为 SMO 和 Si 的晶格常数分别为 0.381nm 和 0.357nm，SMO 薄膜(001)的晶面间距 $d_{(001)}$ 与 Si 衬底(110)面的面间距 $d_{(110)}$ 几乎相等，所以如果 SMO 晶格绕着 Si(001)

表面[001]轴旋转 45° , SMO(001)晶面与 Si 的(001)表面失配度最小。此时, Si(110)(0.543nm)与 SMO(0.539nm)间的晶格失配度 $\delta_1=2(d_{(110)\text{Si}}-d_{(100)\text{SMO}})/(d_{(100)\text{SMO}}+d_{(110)\text{Si}})$ 仅为 0.78%。然而, Si(100)(0.543nm)与 SMO(0.381nm)间的晶格失配度 $\delta_2=2(3d_{(100)\text{SMO}}-2d_{(100)\text{Si}})/(3d_{(100)\text{SMO}}+2d_{(100)\text{Si}})$ 约为 5.45%, 与 δ_1 相比要大得多, 所以 SMO 在 Si(001)表面主要沿(110)取向生长。SMO 薄膜(110)面衍射峰的半高宽(FWHM)随薄膜厚度的增加而减小(如图 1 插图所示), 这意味着随着薄膜厚度的增加, 其结晶度有所提高, 晶体结构趋于完整。这里, 需强调指出当 SMO 厚度小到 10nm 时, 由于厚度很薄且晶粒较小导致其衍射信号很弱, 所以在图 4-1 中观察不到其(110)晶面衍射峰。

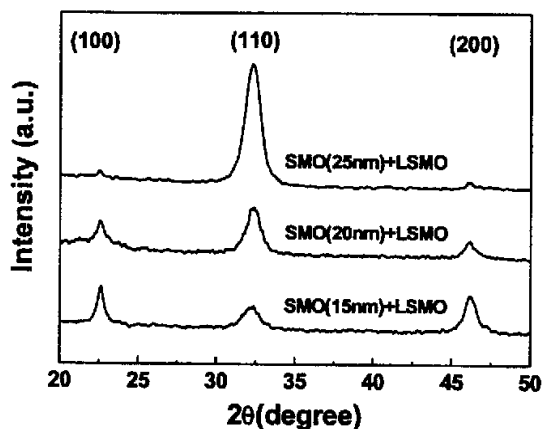


图 4-2 衬底温度为 700°C 时 LSMO/SMO/Si 异质结的 XRD 图谱

Fig.4-2 The XRD patterns of LSMO/SMO/Si heterostructures which deposited at 700°C

图 4-2 所示为衬底温度为 700°C 时 LSMO/SMO/Si 异质结的 XRD 图谱。当 SMO 厚度小于 20nm 时, 在 22.6° , 32.5° 和 46.2° 附近存在三个衍射峰, 分别对应于 LSMO 的(100),(110)和(200)晶面, 说明薄膜为多晶的。随着 SMO 厚度的增加, LSMO 的(100)和(200)面衍射峰的强度逐渐减弱。当 SMO 的厚度达到 25nm 时,(100)和(200)面的衍射峰几乎消失, (110)面衍射峰占据主导地位, LSMO 主要沿(110)面取向生长。SMO 与 LSMO 间的晶格失配度很小(1.18%), 所以 LSMO 主要趋向平行于 SMO 缓冲层的择优生长面生长。然而, 当 SMO 缓冲层的厚度小于 25nm 时, 由于其沿 (110) 面择优性不明显, 对 LSMO 薄膜择优取向生长的

“钉轧”作用不太明显；当缓冲层较厚时，厚度的增加强化了 SMO 缓冲层的择优取向特征，也相应提高了 SMO 缓冲层对 LSMO 薄膜择优取向生长的“钉轧”作用。沉积在厚度为 25nm 的 SMO 缓冲层上的 LSMO(110)衍射峰的半高宽(FWHM)为 0.72° ，利用谢乐公式计算其平均晶粒尺寸约为 10nm^[57]，与用激光刻蚀方法制备的沉积在 STO 单晶衬底上的 LSMO 薄膜的平均晶粒尺寸(70nm)^[58]相比要小很多。这可能是由于衬底温度较低时，薄膜的结晶度较差，所以将衬底温度升高到 800℃(其 XRD 图谱如图 4-3 所示)。

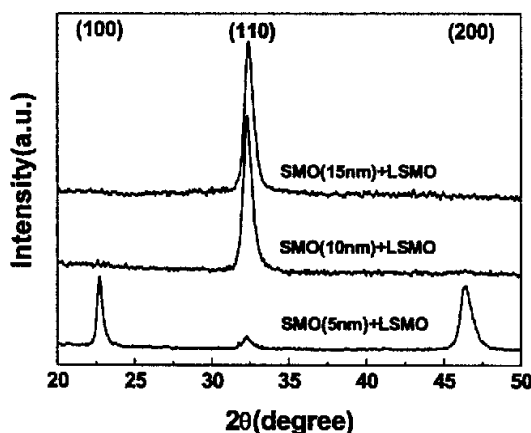


图 4-3 衬底温度为 800℃时 LSMO/SMO/Si 异质结的 XRD 图谱

Fig.4-3 The XRD patterns of LSMO/SMO/Si heterostructures deposited at 800℃

如图 4-3 所示，SMO 缓冲层的厚度与 LSMO 取向间的关系与前述吻合。然而，厚度仅为 10nm 的 SMO 缓冲层就可调构 LSMO 的择优取向，这与衬底温度为 700℃所需要的厚度（25nm）相比要小许多。这意味着随着衬底温度的升高，所需能够有效调控 LSMO 择优取向的 SMO 缓冲层的厚度将有所减小。当衬底温度为 800℃时，沉积在厚度为 10nm SMO 缓冲层上的 LSMO 薄膜的(110)晶面的衍射峰的半高宽为 0.47° 。与此相应，其平均晶粒尺寸约为 20nm，与衬底温度为 700℃相比，其结晶性得到改善。

然而，当衬底温度增加到 850℃时(图 4-4 所示为 LSMO/SMO/Si 异质结的 XRD 图谱)，SMO 缓冲层的厚度与 LSMO 取向间的关系与前述相符，但此时 SMO 缓冲层的厚度需要达到 15nm 时才可起到有效调构 LSMO 的择优取向的作用。当衬

底温度进一步增加到 900°C 时 (LSMO/SMO/Si 异质结的 XRD 图谱如图 4-5 所示), 从图中可见 (110) 晶面衍射峰的相对衍射强度明显减弱。SMO 厚度为 20nm 时仍有杂峰存在, SMO 缓冲层的厚度需要达到 30nm 时才可起到有效调构 LSMO 择优取向的作用, 同时注意到此时衍射峰强度较弱。

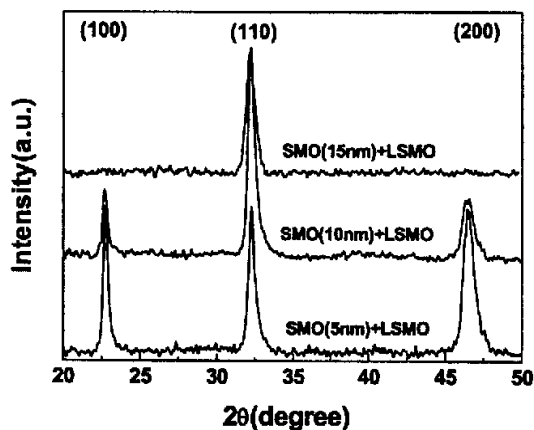


图 4-4 衬底温度为 850°C 时 LSMO/SMO/Si 异质结的 XRD 图谱

Fig.4-4 The XRD patterns of LSMO/SMO/Si heterostructures deposited at 850°C

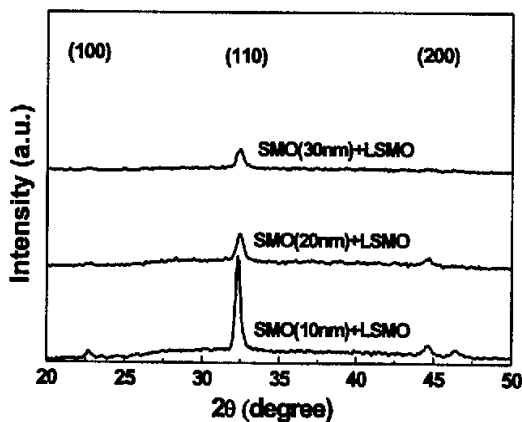


图 4-5 衬底温度为 900°C 时 LSMO/SMO/Si 异质结的 XRD 图谱

Fig.4-5 The XRD patterns of LSMO/SMO/Si heterostructures deposited at 900°C

上述实验现象可归因于: 衬底温度较低时, SMO 模板层的结晶性较差, 晶

体结构的不完整继而引起 LSMO 的择优取向性变差；然而，当衬底温度较高时，在界面处会发生强烈的反应与扩散^[50]，削弱了 SMO 的 (110) 取向性从而影响了 LSMO 生长的择优取向性。此结果证实了异质外沿生长不仅依赖于界面能^[59]，同样也与晶格失配度和沉积温度有着密切的关系。

4.2.2 外加电场对 LSMO 薄膜输运性能影响的研究

选取晶体结构较佳的衬底温度为 800℃，SMO 模板层厚度为 10nm 的 LSMO 薄膜对其电学性能进行研究。图 4-6 所示为上述 LSMO 薄膜当施加不同电流时所测得的电阻与温度的关系曲线。

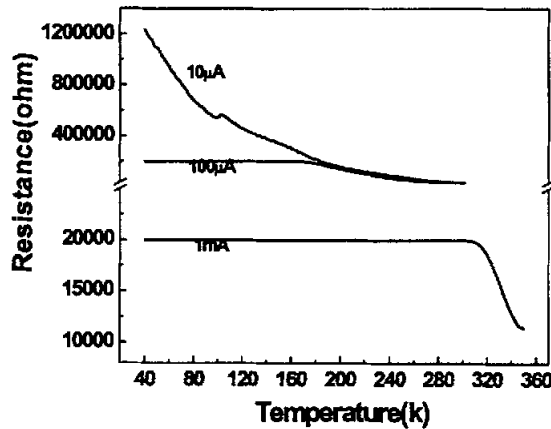


图4-6 沉积在Si衬底上的LSMO薄膜当施加不同电流时电阻与温度的关系曲线

Fig.4-6 Temperature variation of the resistance of LSMO film deposited on Si substrate under an application of different current

从图中可看到当所施加的电流很小，即为 10 μ A 时，LSMO 薄膜在整个温度范围内呈现出绝缘特性。随着电流的增加，即当电流达到 100 μ A 时，出现了金属到绝缘体的转变，此时转变温度约为 170K，同时注意到此时电阻显著降低。当进一步增大电流到 1mA 时，除电阻显著减小外，此时 LSMO 薄膜的金属到绝缘转变温度由 170K 增加到 315K。此实验结果与以前报道的相同^[61-64]。

值得注意的是，仅为 100 μ A 的电流就可以引起金属到绝缘的转变。该实验现象不能简单归为局域的焦耳热，因为焦耳热仅在大电流下即电流大于 50mA 时才能产生影响作用。外加电场对于 LSMO 薄膜输运特性的影响可归因于外加电场解

除了电荷的有序态^[61]。镧锰氧化物作为一个强电子关联体系，其自旋、电荷、轨道和晶格等自由度间的复杂相互作用导致了该体系产生磁有序（即自旋有序）、电荷有序、轨道有序及CMR效应等多种复杂的物理现象。其中电荷有序由电子间的库仑相互作用产生，其在晶格势场的作用下处于稳定状态。在外加电场的作用下，其电荷有序状态将会被解除，从而导致了其输运特性会随外加电场发生显著的变化。

Si 基 LSMO 薄膜结构与电学性能研究，确定了制备高质量 LSMO 薄膜的最佳工艺条件，并加深了对 LSMO 薄膜电学性能的认识，为制备高质量的 Si 基 LSMO p - n 结打下了坚实的基础。

4.3 LSMO/SMO/Si p - i - n 结制备与性能研究

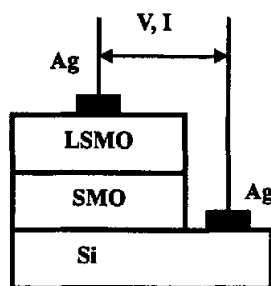


图 4-7 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrMnO}_3/\text{Si}$ p - i - n 结的结构示意图

Fig.4-7 Schematic structure of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrMnO}_3/\text{Si}$ p - i - n junction

在 Si 基 LSMO 薄膜结构与性能研究的基础上，为了避免电流隧穿现象，本文首先从 LSMO/SMO/Si p - i - n 结入手。在 4.2 节制备 LSMO 薄膜最佳工艺的基础上，选定衬底温度为 800°C ，固定 LSMO 厚度约为 100nm ，设定 SMO 绝缘层的厚度分别为 10nm 、 5nm 、 0nm ，制备出一系列的 LSMO/SMO/Si p - i - n 异质结。研究 SMO 绝缘层厚度对 LSMO/SMO/Si p - i - n 异质结电学性能的影响。

图 4-7 为 LSMO/SMO/Si p - i - n 结的结构示意图。仍选 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 作为 p 型半导体；绝缘层选用 SrMnO_3 ； n 型半导体选用电阻率约为 $5\text{--}10\ \Omega\cdot\text{cm}$ ，B 掺杂浓度约为 10^{16} 的传统半导体 Si 单晶，同时它也作为衬底材料使用。为了获得较好的欧姆接触，LSMO 与 Si 均选用银作为电极（如图 4-7 所示）。Ag/LSMO 与 Ag/Si 两异质结的典型伏安特性曲线如图 4-8 所示。从图中可清晰看到，两异质结的伏安特性曲线均呈线性，说明使用银电极实现了很好的欧姆接触。

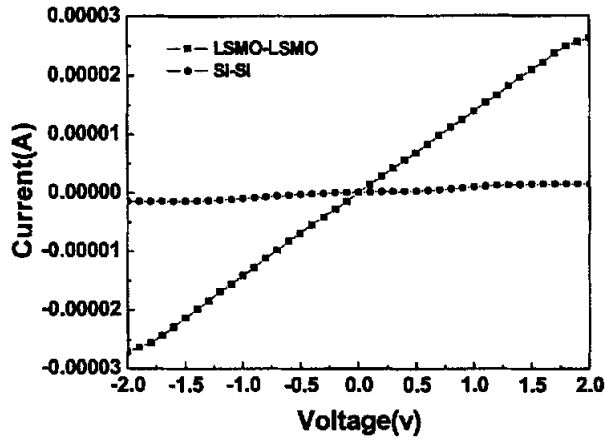


图 4-8 Ag/LSMO/Ag 与 Ag/Si/Ag 的伏安特性曲线

Fig.4-8 I-V curves of Ag/LSMO/Ag and Ag/Si/Ag

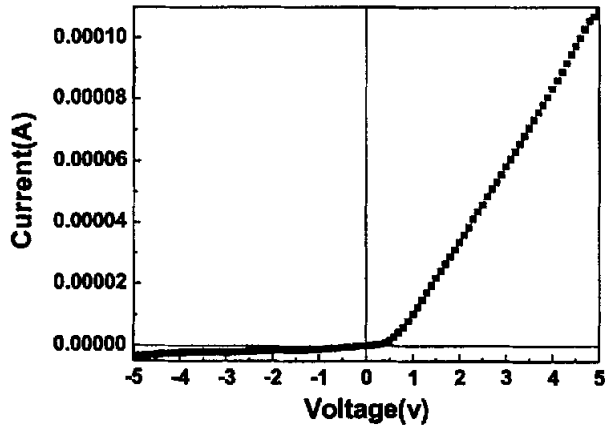
图 4-9 室温 (300K) 下测得的 LSMO/SMO/Si $p-i-n$ 结的伏安特性曲线Fig.4-9 I-V curve for LSMO/SMO/Si $p-i-n$ junction measured at room temperature (300K)

图4-9所示为室温(300K)下测得的SMO绝缘层厚度为10nm的LSMO/SMO/Si $p-i-n$ 结的伏安特性曲线,其测试电压范围是从-5V到+5V。从图中可见, $p-n$ 结呈现出优异的整流特性;反向电压为-5V时仍未击穿,此时漏电流仅为3.45 μ A;电压为5V时的正向电流和反向电流比值达到70;开启电压约为0.4V。

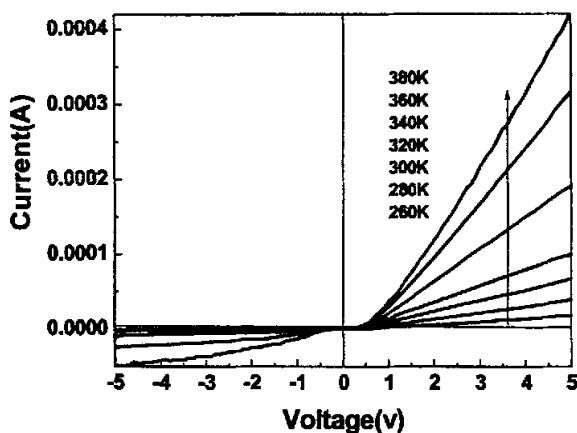


图 4-10 在较宽温度范围从 260-380K 测得的 LSMO/SMO/Si p - i - n 结的伏安特性曲线

Fig.4-10 I-V curves of LSMO/SMO/Si p - i - n junction in a wide temperature range from 260-380K

图4-10所示为LSMO/SMO/Si p - i - n 结变温伏安特性曲线。从图中可以看到， p - n 结在贯穿260-380K较宽的温度范围内均具有较好的整流特性。其伏安特性曲线在反向电压区与传统的Si p - n 结二极管相似，反向漏电流随温度的增加而缓慢增加。在正向偏压区，随着温度的增加，伏安特性曲线的斜率明显变的越来越陡峭。此现象不同于理论计算得到传统的Si p - n 结二极管的伏安特性曲线，其线型在正向偏压区几乎不依赖于温度发生变化。这主要是由于在SMO绝缘层中存在的载流子俘获现象所产生的。由于薄膜晶体结构处存在许多的缺陷，这些缺陷成为载流子俘获中心，俘获载流子的数目随着温度的降低而增加^[12]。因此，伏安特性曲线在较低温度时趋于平缓。因此，良好的结构是获得优异性能的关键，本文所制备薄膜的质量有待于进一步提高。从图4-10中也可发现，扩散电势随温度的增加而减小。260K时其扩散电势为0.5V，380K时其值降低到0.4V。该现象同样可以解释为在 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 e_g 能带间的带隙随温度增加而减小。

为了研究 SMO 绝缘层厚度对 LSMO/SMO/Si p - i - n 结电学性能的影响，进一步将 SMO 绝缘层厚度减小到 5nm 和 0nm 时，不同 SMO 绝缘层厚度的 LSMO/SMO/Si p - i - n 结的伏安特性曲线如图 4-11 所示。从图中可见，当缓冲层厚度为 5nm 时，其开启电压要比绝缘层厚度为 10nm 的高，并且当达到开启电压后，

其结电阻要大于绝缘层厚度为 10nm 的样品。这可能是由于当 SMO 绝缘层厚度为 5nm 时,其晶体结构较差,导致 SMO 绝缘层以及界面处存在许多的结构缺陷,这些缺陷增加了载流子俘获中心。然而,当不加 SMO 绝缘层时,正向导电电阻比 SMO 厚度为 10nm 的低许多,开启电压也最小。

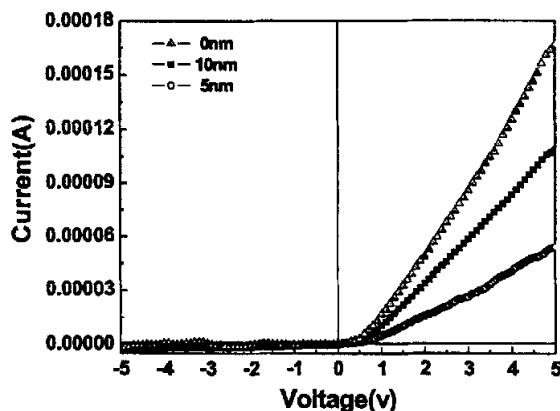


图 4-11 室温 (300K) 下测得的不同 SMO 缓冲层厚度的 LSMO/SMO/Si *p-i-n* 结的伏安特性曲线

Fig.4-11 I-V curve for LSMO/SMO/Si *p-i-n* junction with different thickness of SMO measured at room temperature (300K)

这是由于 Sugiura 等人选用的 *p* 型 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ 与 *n* 型 $\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{MnO}_3$ 均为重掺杂半导体,根据 *p-n* 结能带图可知,其中间耗尽区较窄。如果不加中间 STO 绝缘层,那么在施加很小的外加电压下电流将会发生隧穿,从而成为隧道结。然而,在本工作中:*n* 型 Si 的载流子浓度为 10^{16}cm^{-3} ,为轻掺杂半导体; $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的理论掺杂浓度虽然为 10^{21}cm^{-3} [16],然而由于缺陷的存在其载流子浓度远没有这么高,因此在不加绝缘层的情况下仍不会存在明显的隧穿电流现象。反之,由于 Si 与 SMO 及 SMO 与 LSMO 间较大的晶格失配将导致界面处晶格缺陷增多,从而导致不加 SMO 绝缘层的 LSMO/Si *p-n* 结的电学性能要优于 LSMO/SMO/Si *p-i-n* 结。下面将对 LSMO/Si *p-n* 结的电学性能进行细致的分析与研究。

4.4 LSMO/Si p - n 结制备与性能研究

在4.2节 LSMO 薄膜最佳制备工艺的基础上, 设定衬底温度为 800°C , 固定 LSMO 厚度为 100nm , 改变不同的退火工艺, 探讨了氧含量对 LSMO/Si p - n 结电学性能的影响并对 LSMO/Si p - n 结电学性能进行了深入细致的分析与研究。

图4-12所示为 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ /Si p - n 结的结构示意图, 其测量方式依然采用电流垂直于面内的模式。为了获得较好的欧姆接触, 电极材料仍选用银。Ag/LSMO与Ag/Si两异质结的典型伏安特性曲线如图4-13所示。Ag/LSMO和Ag/Si两异质结的伏安特性曲线均呈线性关系, 说明使用银电极实现了很好的欧姆接触。

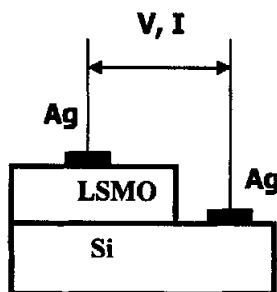


图 4-12 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ /Si p - n 结的结构示意图

Fig.4-12 Schematic structure of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ /Si p - n junction

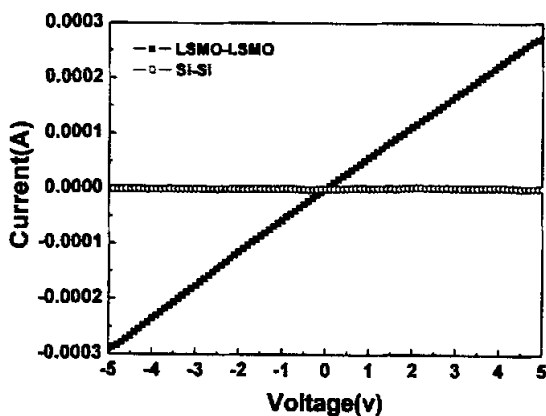


图 4-13 Ag/LSMO/Ag 与 Ag/Si/Ag 的伏安特性曲线

Fig.4-13 I-V curves of Ag/LSMO/Ag and Ag/Si/Ag

对于空穴掺杂的镧锰氧化物, 其磁性与电输运性能与 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的比值以及 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 与 O^{2-} 离子间的相互作用有着密切的依赖关系。锰氧化物的空穴掺杂量除可以通过二价离子如 Ca、Ba 和 Sr 的掺杂比例得到调控外, 也可通过氧计量比的改变得到调控。当薄膜成分固定时, 氧含量的多少决定了 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的比值, 而 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的比值又直接影响了电声子耦合以及双交换作用, 进而严重影响了薄膜的电磁学性能。因此, 近年来, 氧含量对锰氧化物电磁学性能影响一直成为人们关注的热点^[66-70]。然而, 到目前为止, 仍未见有关氧含量对锰氧化物基 p - n 结性能研究的报道。本文首次探讨了氧含量对锰氧化物基 p - n 结电学性能的影响。

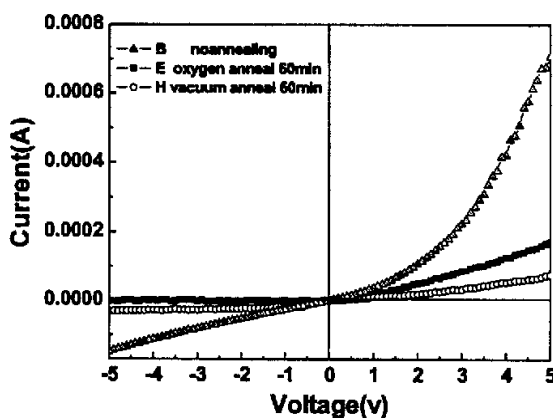


图 4-14 室温 (300K) 下测得的 LSMO/Si p - n 结的伏安特性曲线

Fig.4-14 I-V curve for LSMO/Si p - n junction measured at room temperature (300K)

为此, 分别将 LSMO 薄膜进行了氧气下原位退火 60 分钟、真空原位退火 60 分钟以及未经任何处理以获得不同氧含量的薄膜。图 4-14 所示为三者的伏安特性曲线。从图中可见, 未进行处理样品的反向漏电流要比其它两个退火样品的漏电流大许多, 这可能是因为退火改善了 LSMO 薄膜的晶体结构, 从而改善了其电学性能。将氧气下退火与真空退火样品的伏安特性曲线进行比较, 真空退火处理样品的伏安特性曲线几乎为对称的, 无整流特性存在, 然而氧气下退火样品的整流特性却较好。这是由于磁控溅射本身低的氧分压会导致薄膜在制备过程中普遍缺氧, 如果对样品再进行真空退火处理, 那么将导致薄膜严重缺氧, 最终会导致其半导体特性的消失。因此合适的氧含量是决定 LSMO/Si p - n 结电学性能好坏的关键。

进一步对氧气下退火样品的电学性能进行较为深入的分析。其在较宽电压范围下-5V 到+5V 测得的室温伏安特性曲线如图 4-15 所示。从图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，呈现出优异的整流特性。当反向电压为-5V 时仍未击穿，此时漏电流仅为 $1.3\mu\text{A}$ ；电压为 5V 时的正向电流和反向电流比值达到 80；开启电压约为 0.3V。

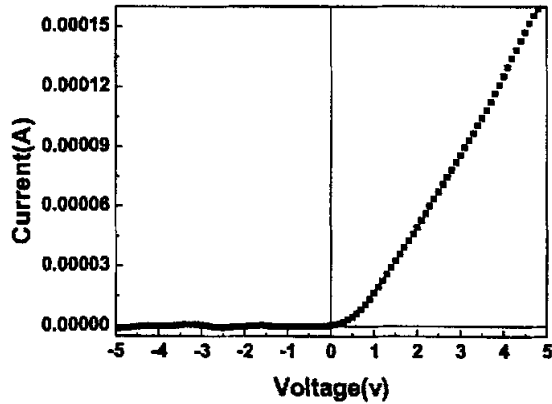


图 4-15 室温（300K）下测得的 LSMO/ Si p - n 结的伏安特性曲线

Fig.4-15 I-V curve for LSMO/ Si p - n junction measured at room temperature (300K)

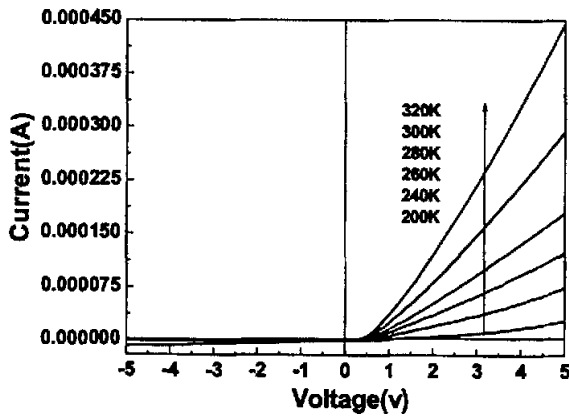


图 4-16 在较宽温度范围从 200-320K 测得的 LSMO/ Si p - n 结的伏安特性曲线

Fig.4-16 I-V curves of LSMO/ Si p - n junction in a wide temperature range from 200-320K

LSMO/ Si p - n 结伏安特性曲线与温度的依赖关系如图 4-16 所示。如图所示，

$p-n$ 结在贯穿200-320K较宽的温度区间内均呈现较好的整流特性。然而,随着温度的增加,在正向偏压区,伏安特性曲线的斜率很明显变的越来越陡峭,与此同时开启电压随温度的增加而减小。在反向电压区,反向漏电随温度的升高而缓慢增加。当施加正向电流时,结电阻与温度的关系曲线如图4-17所示。从图中可见,在200-320K的温度范围内,结电阻随温度的增加而减小。因此,伏安特性曲线随温度的增加而变得愈加陡峭。在较高温度下,载流子在一个很小的电压下就可以越过LSMO/Si $p-n$ 结界面处的能量势垒,因此其开启电压也随温度的增加而相应减小。

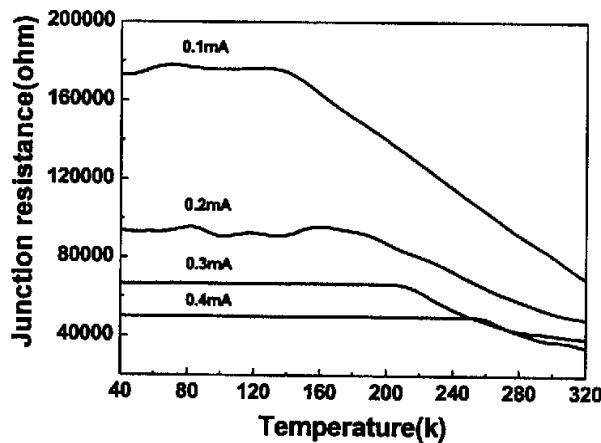


图4-17 施加不同正向电流时结电阻与温度的关系曲线

Fig.4-17 Temperature dependence of junction resistance measured under different forward current

为了进一步研究外加电场对锰氧化物本身电磁学性能的影响,分别测试了施加不同正向电流时结电阻与温度的关系曲线(如图4-20所示)。从图中可见,当所施加的电流为0.1mA时,结电阻约为17500ohm,金属-绝缘转变温度约为130K。当将电流增加到0.2mA时,其结电阻显著减小,降到9000ohm,金属-绝缘转变温度增加到约170K。当将电流进一步增加到0.3mA与0.4mA时,其结电阻随正向电流的增加进一步显著降低,同时其金属到绝缘转变温度随施加正向电流的增加而增加。当施加的电流达到0.4mA时,其金属-绝缘的转变温度达到255K。该实验结果说明锰氧化物的磁学或电学特性可以通过在 $p-n$ 结处施加电场得到调控。这主要是由于外加电场减小或增加了有效空穴浓度,从而改变了其载流子浓度,影

响了其双交换作用，从而最终引起了其电磁学性能的显著变化。

4.5 本章小结

1. 采用单层 SMO 缓冲层在传统的半导体 Si 上成功实现了庞磁电阻 LSMO 薄膜的制备并对其结构以及电学性能进行了研究。结果表明：选择合适的衬底温度是制备高质量 LSMO 薄膜的关键。LSMO 薄膜电学性能表征表明：在外加电场的作用下，其电荷有序状态将会被解除，从而导致了其输运特性会随外加电场发生显著的变化。

2. 采用磁控溅射方法成功制备出在 260-380K 较宽温度区间内均具有较好整流特性的 LSMO/SMO/Si p - i - n 结。结果表明：其整流电学特性与温度有着很强的依赖关系，伏安特性曲线随温度的降低逐渐趋于平缓。这主要是由于在 SMO 绝缘层中存在的载流子俘获现象所产生的。由于薄膜晶体结构处存在许多的缺陷，这些缺陷成为载流子俘获中心，俘获载流子的数目随着温度的降低而增加。因此，良好的结构是获得优异性能的关键，本文所制备薄膜的质量有待于进一步提高。

3. 不同 SMO 绝缘层厚度的 LSMO/SMO/Si p - i - n 结电学研究表明：在不加绝缘层的情况下仍不会存在明显的隧穿电流现象。反之，由于 Si 与 SMO 及 SMO 与 LSMO 间较大的晶格失配将导致界面出晶格缺陷增多，从而导致不加 SMO 绝缘层的 LSMO/Si p - n 结的电学性能要优于 LSMO/SMO/Si p - i - n 结。

4. 不同退火处理对 LSMO/ Si p - n 结的电学性能研究表明：退火改善了 LSMO 薄膜的晶体结构，从而改善了其整流电学特性。然而，真空退火处理将导致薄膜严重缺氧，最终会导致其半导体特性的消失，从而导致 LSMO/ Si p - n 结不存在整流电学特性。因此，氧含量对 LSMO/Si p - n 结电学性能有着至关重要的影响。

5. 氧气下退火样品具有最佳的整流电学特性：反向电压为 -5V 时仍未击穿，此时漏电流仅为 1.3 μ A；电压为 5V 时的正向电流和反向电流比值达到 80；开启电压约为 0.3V；在 200-320K 较宽温区内均具有较好的整流特性。该实验结果意味着 Si 基 LSMO p - n 结有望在未来的微电子器件领域得到应用。

第5章 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{ZnO}$ p - n 结的制备与性能研究

5.1 引言

LSMO 是典型的 CMR 材料, 而 ZnO 由于其优异的光电性能倍受人们关注。若能将此独具特性的两种材料组成 p - n 结, 那么该 p - n 结有望兼具两种材料的不同优异特性。2003 年, Tiwari 等人采用 PLD 技术制成 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{ZnO}$ p - n 结^[35]。然而, 他们所采用的是单晶的蓝宝石(Al_2O_3)衬底, 从器件集成角度考虑, 如果能在传统半导体 Si 衬底上制备出这种性能优异的 p - n 结, 那么其意义将更为深远。2005 年, Yan 等人采用 PLD 方法, 选用传统半导体 Si 衬底, 制备出 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.01}\text{O}$ p - n 结。该领域作为一个新兴领域有着重要的科学价值与应用前景, 然而截至到目前, 仍未有关进一步的研究报道。本文采用与微电子应用相容的, 具有大面积沉积薄膜优点的射频磁控溅射方法, 选用传统半导体 Si 衬底, 制备出较好整流特性的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{ZnO}$ p - n 结, 并对其电学性能进行研究。

5.2 ZnO 薄膜晶体结构及其光电性能研究

为制备高质量的 LSMO/ZnO 异质结, 本文首先从单层的 ZnO 薄膜入手。本实验所用 ZnO 靶材为纯度为 99.99% 的陶瓷靶。溅射功率固定为 100W, 溅射气体选用高纯 Ar 与 O_2 的混合气体。通过改变不同的工作气压, 衬底温度与氧分压, 探索工艺参数对其结构, 光学以及电学性能的影响。

5.2.1 工作气压对 ZnO 薄膜晶体结构与光学性能的影响

首先固定衬底温度 500℃, 氧分压 5%, 研究工作气压对 ZnO 薄膜晶体结构与光学性能的影响。图 5-1 所示为不同工作气压下 ZnO 薄膜的 XRD 图谱, 从图中可见不同工作气压下所制备的 ZnO 薄膜均在 34° 左右存在一个衍射峰, 此峰对应 ZnO 薄膜的 (002) 面衍射。除此峰外, 无其它衍射峰存在, 说明本文所制备的薄膜均为 (002) 面取向。插图左所示为溅射气压与衍射峰半高宽 (FWHM) 的关系图谱。从图中可见, FWHM 随溅射气压的增加而增加, 说明其结晶性随溅射气压的增加而变差。这主要是由于随着溅射气压的增加, 溅射粒子与工作气体碰撞的几率增大使散射程度大为增加, 因此靶材中被激发出的溅射粒子到达

衬底的几率也大大降低,从而降低了薄膜的沉积速率。另一方面,溅射粒子在沉积到基片过程中与氩原子多次碰撞而损失较多的能量,而粒子沉积前的能量降低会直接影响薄膜的致密度,附着力以及结晶度。插图右所示为溅射气压为 0.1Pa 时 ZnO 薄膜的摇摆曲线图谱。从图中可见,其摇摆曲线的半高宽仅为 0.3° ,薄膜的取向性较好。因此,本实验确定了射频磁控溅射沉积 ZnO 薄膜的最佳溅射工作气压为 0.1Pa。

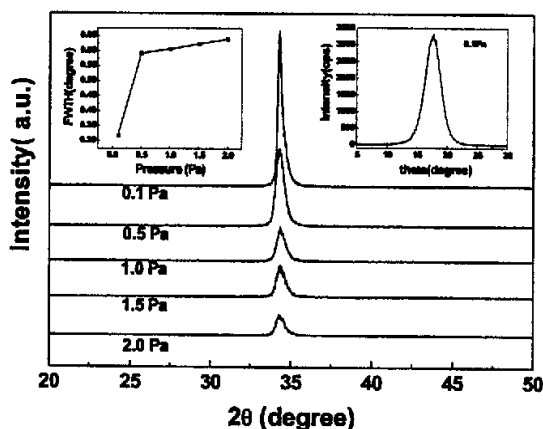


图 5-1 不同溅射气压下 ZnO 薄膜的 XRD 图谱。插图左所示为溅射气压与衍射峰半高宽的关系图谱,插图右所示为溅射气压为 0.1Pa 时 ZnO 薄膜的摇摆曲线图谱

Fig.5-1 XRD patterns of ZnO films prepared under different working pressure. The left inset shows the FWHM as a function of working pressure, the right inset shows the rocking curve of the ZnO film deposited at 0.1Pa

图 5-2 所示为不同溅射气压下所制备 ZnO 薄膜的透射光谱。从图中可以看出,不同溅射气压下所制备的 ZnO 薄膜在可见光范围内的透过率均在 80%以上,说明本文所制备的 ZnO 薄膜在可见光区域具有良好的光透过性能。图 5-3 所示为不同溅射气压下所制备的 ZnO 薄膜吸收系数的平方与光子能量的关系曲线图谱,将曲线做切线,其与横轴光子能量的交点即为薄膜的光学带隙值。从图中可见,不同溅射气压下所制备的氧化锌薄膜的光学带隙无较大差别,均在 3.25eV 左右,接近理论值 (3.36eV)。说明本文所制备的氧化锌薄膜光学性能较好。综合比较以上实验结果,最终确定最佳的溅射气压为 0.1Pa。

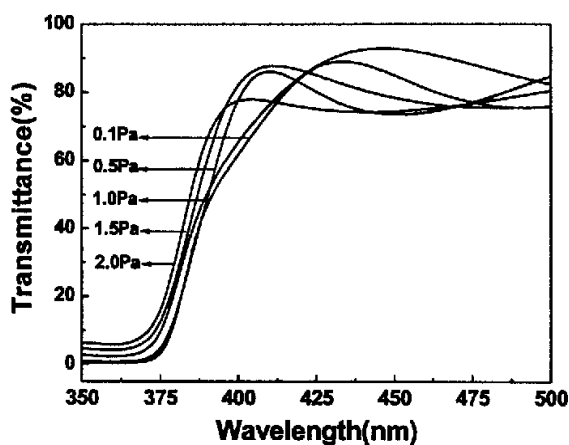


图 5-2 不同溅射气压下制备的氧化锌薄膜的透射光谱

Fig.5-2 Transmittance spectra (T) of ZnO films deposited under different sputtering pressure

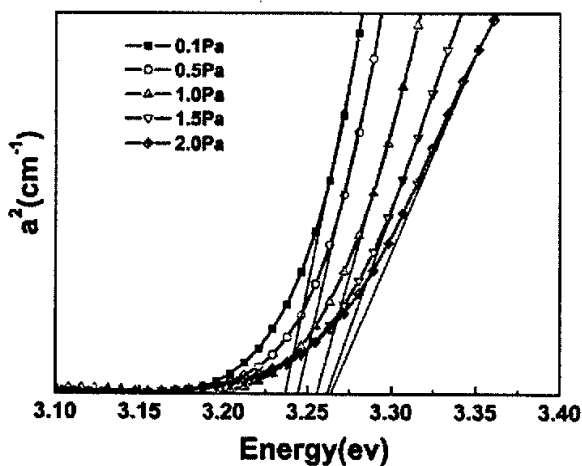


图 5-3 不同溅射气压下氧化锌薄膜吸收系数的平方与光子能量的关系曲线图谱

Fig.5-3 The plots of α^2 vs. energy for ZnO films deposited under different sputtering pressure

5.2.2 衬底温度对 ZnO 薄膜晶体结构与光学性能的影响

在确定最佳工作气压为 0.1 Pa 的基础上, 进一步改变衬底温度, 研究衬底温度对 ZnO 薄膜晶体结构以及光学性能的影响。图 5-4 所示为不同衬底温度下氧化锌薄膜的 XRD 谱图。

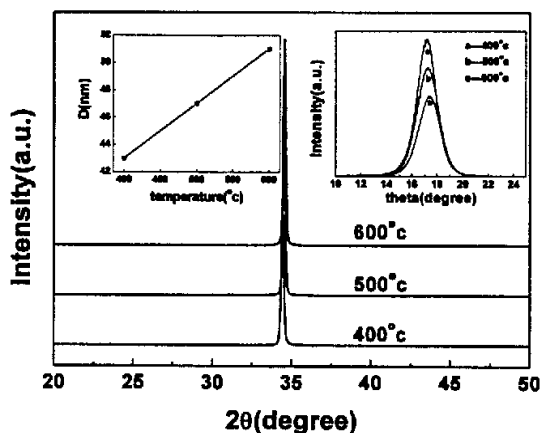


图 5-4 不同衬底温度下 ZnO 薄膜的 XRD 图谱。插图左所示为晶粒尺寸与衬底温度的关系曲线，插图右所示为不同衬底温度下 ZnO 薄膜的摇摆曲线图谱

Fig.5-4 XRD patterns of ZnO films prepared under different substrate temperature. The left inset shows the size as a function of substrate temperature, the right inset shows the rocking curve of the ZnO film deposited under various substrate temperature

从图中可见，不同沉积温度下所制得的薄膜均在 $2\theta=34.5^\circ$ 附近存在一个衍射峰，此峰对应 ZnO 薄膜的 (002) 面衍射。在 20° - 50° 较宽的衍射角度范围内除 (002) 衍射峰外没有其他的杂峰出现，说明本文所制备的 ZnO 薄膜具有较好的 c 轴取向性，由插图右所示的不同衬底温度下 ZnO 薄膜的摇摆曲线图谱进一步得到了证实。衬底温度为 600°C 时衍射峰的半高宽仅为 1.72° ， 400°C 时最大也仅有 1.99° 。Heying 等人^[71]曾报道过摇摆曲线半高宽的影响因素，认为 (002) 面 FWHM 主要受螺位错和刃位错的影响。据此，作者认为随着衬底温度的升高，螺位错和刃位错均减少，晶粒融合长大，因而 (002) 面 FWHM 减小，薄膜的择优取向度随衬底温度的升高而逐渐提高。

插图左所示为平均晶粒尺寸 D 与衬底温度的关系曲线，平均晶粒尺寸 D 由谢乐公式 $D=0.94\lambda/(w\cos\theta)$ [Å]，根据 (002) 衍射峰的峰位和半峰宽计算得到，其中 λ 为 X 射线波长（对于 Cu-K α ， λ 等于 1.5406\AA ）， w 为 θ - 2θ 扫描所得 (002) 衍射峰的半高宽。随着衬底温度的升高，薄膜的平均晶粒尺寸 D 逐渐变大，其结晶性不断提高。当衬底温度为 600°C ，其平均晶粒尺寸 D 可达 50nm ，这比文献^[72, 73]报道的大一倍左右。

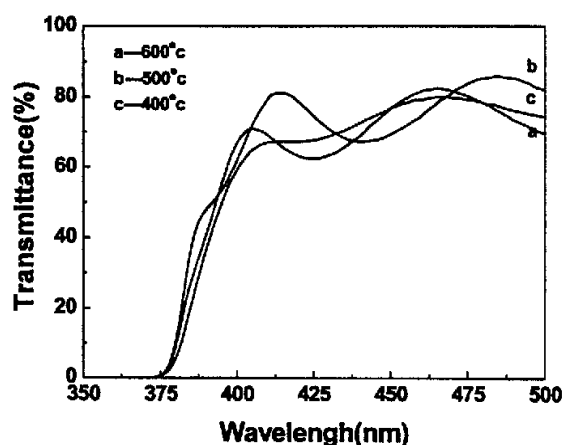


图 5-5 不同衬底温度下氧化锌薄膜的紫外透过光谱

Fig.5-5 Transmittance spectra (T) of ZnO films deposited under different substrate temperature

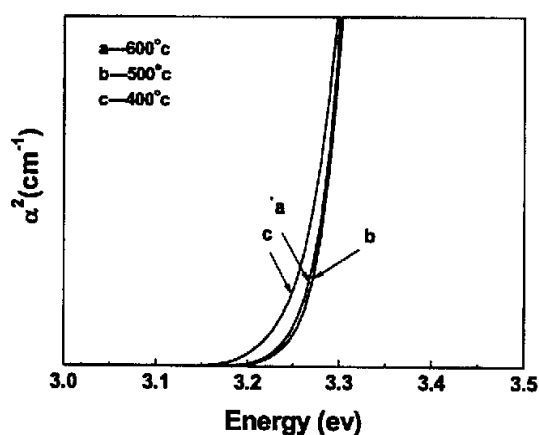


图 5-6 不同溅射气压下氧化锌薄膜吸收系数的平方与光子能量的关系曲线图谱

Fig.5-6 The plots of α^2 vs. energy for ZnO films deposited under different sputtering pressure

图 5-5 所示为不同衬底温度下 ZnO 薄膜的紫外透过图谱。不同衬底温度下所制得的 ZnO 薄膜在可见光区透过率无较大差别, 均在 80% 左右。说明本文所制备的薄膜在可见光区具有良好的透光性。图 5-6 所示为不同溅射气压下 ZnO 薄膜吸收系数的平方与光子能量的关系曲线图谱。从图中可见, 不同溅射气压下所制备的 ZnO 薄膜的光学带隙略有微小差别, 其值约在 3.25 eV 左右, 与理论

值相接近, 其光学性能较好。根据以上实验结果, 最终确定制备 ZnO 薄膜的最佳衬底温度为 600℃。

5.2.3 氧分压对 ZnO 薄膜晶体结构、光学以及电学性能的影响

在确定最佳的衬底温度为600℃的基础上, 进一步改变不同的氩气与氧气的气体流量比例即不同的氧分压, 研究氧分压对氧化锌薄膜的晶体结构、光学以及电学性能的影响。

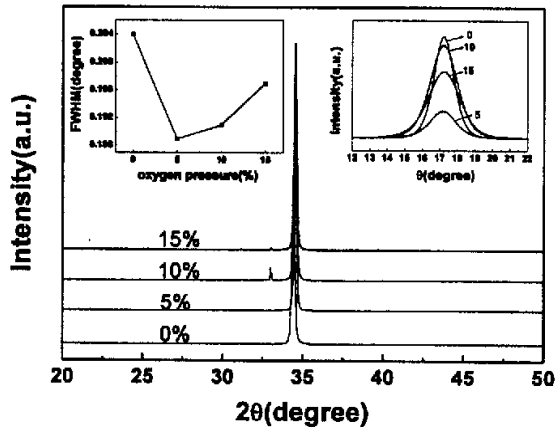


图 5-7 不同氧分压下 ZnO 薄膜的 XRD 图谱。插图左所示为衍射峰半高宽与氧分压的关系曲线, 插图右所示为不同氧分压下 ZnO 薄膜的摇摆曲线图谱

Fig.5-7 XRD patterns of ZnO films prepared under different oxygen pressure. The left inset shows the FWHM as a function of oxygen pressure, the right inset shows the rocking curve of the ZnO film deposited under various oxygen pressure

图5-7所示为不同氧分压下氧化锌薄膜的XRD谱图。从图中可见, 不同沉积温度下所得到的薄膜均在 $2\theta=34.5^\circ$ 附近存在一个衍射峰, 此峰对应氧化锌薄膜的(002)衍射峰。同时从图中可见氧分压为10%时, 在 32° 左右存在一个衍射峰, 此峰对应Si衬底的衍射。在 20° - 50° 较宽的衍射角度范围内除(002)衍射峰外无其它杂峰存在, 说明所制得的薄膜具有较好的c轴取向性, 这由插图右所示的不同氧分压下ZnO薄膜的摇摆曲线图谱进一步得到了证实, 不同氧分压下摇摆曲线的半峰宽均在 0.2° 左右, 取向性较好。

插图左所示为衍射峰半高宽与氧分压的关系图谱。从图中可得, 衍射峰半

高宽随氧分压的增加先减小后增加。当氧分压从0%增加到5%时,衍射峰的半高宽由 0.204° 减小到 0.189° 。然而,当继续增加氧分压到10%时,此时衍射峰半高宽增加到 0.192° 。进一步增加氧分压到15%时,此时衍射峰半高宽增大到 0.196° 。这是因为当氧分压为0%即没氧气通入,溅射气体全部为氩气时,轰击靶材的氩离子增多,使得游离态的Zn原子增多,导致氧气相对不足,从而影响了氧化锌薄膜的晶体结构,导致其衍射峰半高宽较宽。然而,当氧分压过大时,过多的氧将停留在晶界上,使晶粒尺寸减小,结晶质量下降,从而其衍射峰半高宽也会随氧分压的增加而增加,该实验结果与Zhou等人研究结果一致^[74]。

在研究氧分压对其晶体结构的影响的基础上,进一步对其光学性能进行表征。图5-8所示为不同氧分压下ZnO薄膜的紫外透过图谱,从图中可得薄膜在可见光区透过率均在80%左右,说明本文所制备的薄膜在可见光区具有良好的透光性。

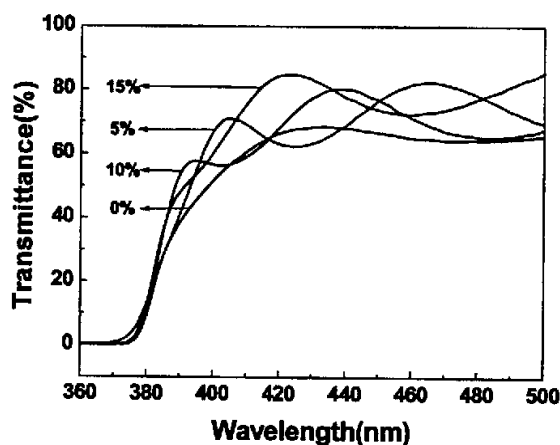


图 5-8 不同氧分压下氧化锌薄膜的紫外透过光谱

Fig.5-8 Transmittance spectra (T) of ZnO films deposited under different oxygen pressure

图 5-9 所示为不同氧分压下 ZnO 薄膜吸收系数的平方与光子能量的关系图谱。从图中可得,不同氧分压下所得 ZnO 薄膜的禁带宽度均在 3.26eV , 接近其理论能隙 3.36eV , 说明所制备 ZnO 薄膜的质量较好。

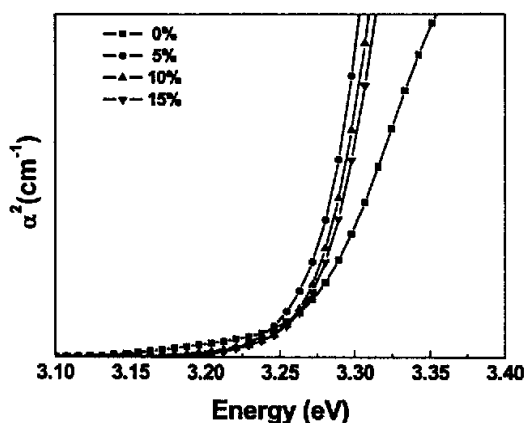


图 5-9 不同氧分压下氧化锌薄膜吸收系数的平方与光子能量的关系曲线图谱

Fig.5-9 The plots of α^2 vs. the energy for ZnO films deposited under different oxygen pressure

磁控溅射方法沉积薄膜会导致所制备的薄膜普遍缺氧, ZnO薄膜由于氧空位的存在较易呈现 n 型电导特性。为了准确确认所制备的ZnO薄膜的电导特性, 同时研究氧分压对氧化锌薄膜电学性能的影响, 本文进一步对其电学性能进行了研究。薄膜的电导类型、载流子浓度、载流子迁移率以及电阻率测试均在霍尔测试系统上进行, 采用范德堡方法制备样品, 测试温度为室温。为了避免衬底所带来的影响, 所测试样品均以绝缘的石英片作为衬底。

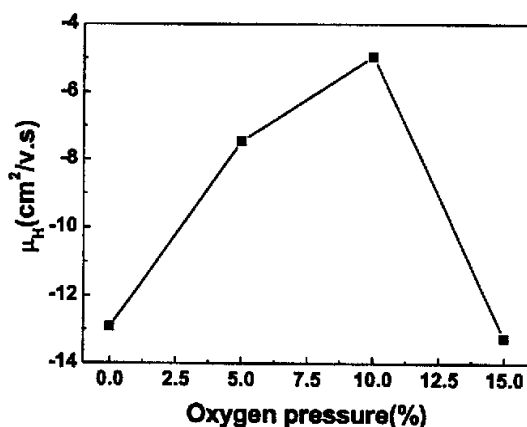


图5-10 迁移率与氧分压的关系图谱

Fig.5-10 Mobility as a function of oxygen pressure

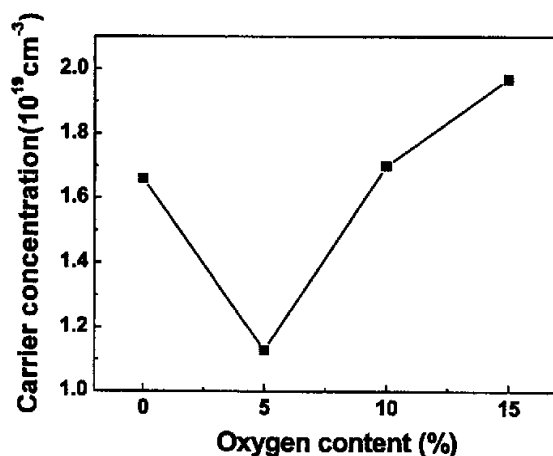


图5-11 载流子浓度与氧分压的关系图谱

Fig.5-11 Carrier concentration as a function of oxygen pressure

图5-10所示为迁移率与氧分压的关系图谱。从图中可得，当氧分压在0%到15%之间变化时，所得氧化锌薄膜的迁移率均为负值，说明所制备薄膜均呈现 n 型电导特性。图5-11所示为载流子浓度与氧分压的关系曲线，从图中可以看出不同氧分压下其载流子浓度几乎相近，均为 10^{19} cm^{-3} ，为重掺杂简并半导体。

综合以上实验数据，最终确定最佳的制备工艺条件为：工作气压0.1Pa，衬底温度600℃，氧分压5%。

5.3 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{ZnO } p\text{-}n$ 结的制备与性能研究

5.3.1 样品的制备

样品制备分三步完成：第一步在 Si (001) 衬底上制备附着力较好的 Pt 下电极，具体工艺步骤为：首先将 Si 衬底置于管式炉中在流动的氧气下于 800℃ 下保温 60 分钟；然后将 Si 片取出，磁控溅射方法制备厚度约为 200nm 的 Ti 层；之后在其上继续沉积厚度约为 300nm 的 Pt 层。制备结束后为了使下电极与衬底保持较好的附着力，将其置于 500℃ 下真空退火 30min。第二步选用上面所得的氧化锌薄膜的最佳工艺条件在沉积厚度约为 300nm 的氧化锌薄膜；最后选用与上述 LSMO 薄膜最佳制备工艺沉积厚度约为 150nm 的 LSMO 薄膜。

5.3.2 实验结果与讨论

图 5-12 所示为 LSMO/ZnO p - n 结的结构示意图。 p 型半导体选用 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ； n 型半导体选用在光学和光电子学器件中广泛应用的 ZnO。为了避免 Si 衬底对 LSMO/ZnO p - n 结性能的影响，选用 Pt 作为下电极。为实现良好的欧姆接触，同样选用银作为电极材料（如图 5-12 所示）。Ag/LSMO 异质结的伏安特性曲线如图 5-13 所示。从图中可清晰看到，其伏安特性曲线呈线性关系，说明使用银电极实现了很好的欧姆接触。

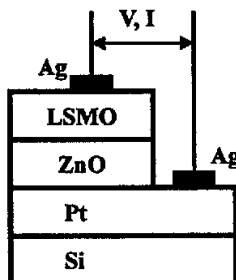


图 5-12 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{ZnO}$ p - n 结的结构示意图

Fig.5-12 Schematic structure of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{ZnO}$ p - n junction

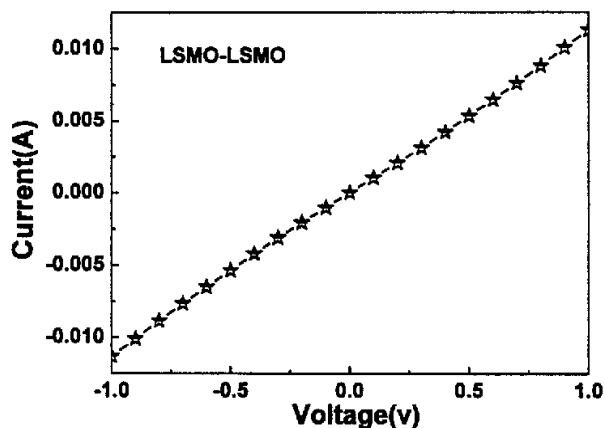


图 5-13 Ag/LSMO/Ag 的伏安特性曲线

Fig.5-13 I-V curves of Ag/LSMO/Ag

LSMO/ZnO p - n 结室温 (300K) 下的伏安特性曲线如图5-14所示。 p - n 结呈现出较好的整流特性: 当反向电压为-2V时仍未击穿, 此时漏电流仅为50mA; 电压为2V时的正向电流和反向电流比值达到20; 由正向电流开始迅速增加的点, 开启电压约为0.225V。

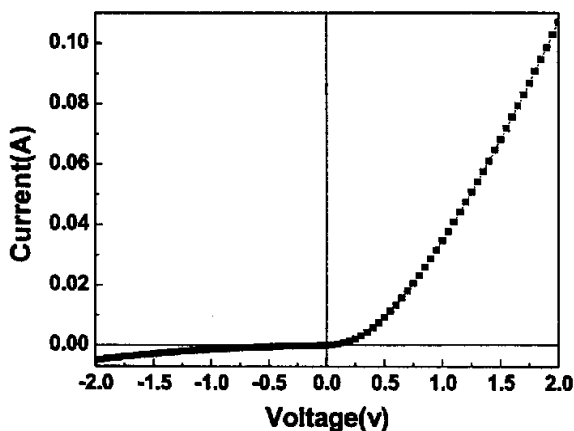


图 5-14 室温 (300K) 下测得的 LSMO/ZnO p - n 结的伏安特性曲线

Fig.5-14 I-V curve for LSMO/ZnO p - n junction measured at room temperature(300K)

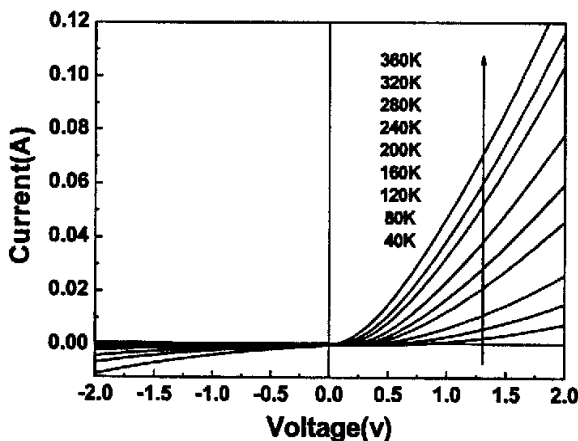


图 5-15 在较宽温度范围从 40-360K 测得的 LSMO/ZnO p - n 结的伏安特性曲线

Fig.5-15 I-V curves of LSMO/ZnO p - n junction in a wide temperature range from 40-360k

图5-15所示为LSMO/ZnO p - n 结在40-360K较宽温度范围内测得的伏安特性

曲线。从图中可以看到, $p-n$ 结在贯穿 40-360K 较宽的温度范围内均具有较好的整流特性。然而, 随着温度的降低, 伏安特性曲线的斜率趋于平缓。该实验现象与 LSMO/Si $p-n$ 结与 LSMO/SMO/Si $p-i-n$ 结相同。可能是由于晶格失配, 以及制备过程中存在较多的晶格缺陷所致。这些晶格缺陷成为载流子捕获中心导致其电阻显著增加, 从而其伏安特性曲线在低温时趋于平缓。

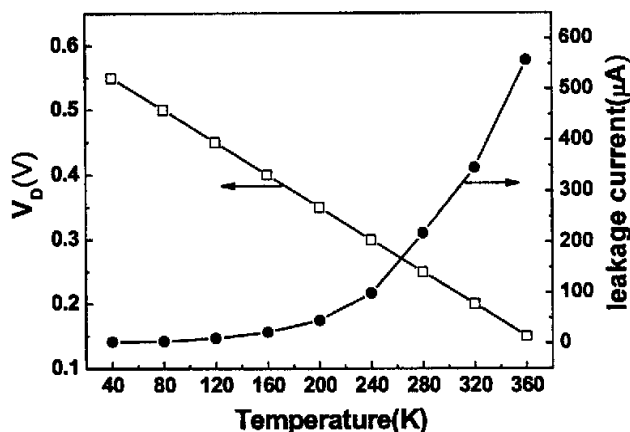


图 5-16 开启电压和漏电流与温度的关系图谱

Fig.5-16. Temperature dependence of rising voltage and leakage current of
LSMO/ZnO $p-n$ junction

从图 5-16 给出了开启电压与反向漏电与温度的关系曲线。从图中可以看到, 扩散电势随温度的增加而减小, 反向漏电随温度的增加而增加。根据 Richardson 效应, 随着温度的增加, 载流子在一个较小的外加电压下就可越过 $p-n$ 结的内建电势。因此, 扩散电势即开启电压随温度的增加而减小, 与此相应, 漏电流随之增加。同时, 结电阻也会随温度的增加而减小, 导致伏安特性曲线随温度的增加趋于陡峭。

图5-17所示为施加不同正向电流时, 结电阻与温度的关系曲线。从图中可见, 结电阻随施加电流的增加而显著减小。这是由于随外加电流的增加相应于增加了LSMO的有效空穴浓度, 从而导致其电阻的减小。从图中还发现在不同的正向电流下, 均呈现半导体特性, 无金属-绝缘转变发生。这可能是由于LSMO薄膜严重缺氧, 导致其在40-350K较宽温度范围内均呈现半导体特性。

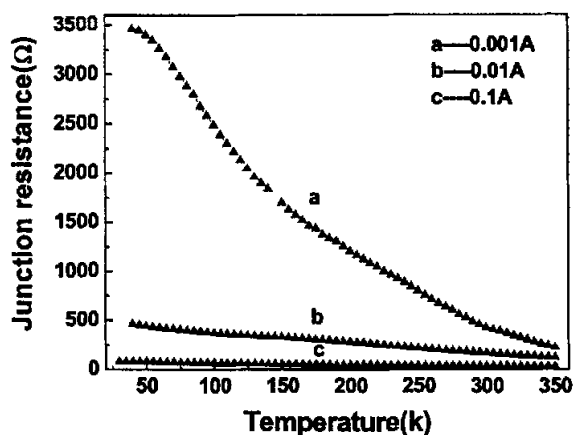


图5-17 施加不同正向电流时结电阻与温度的关系曲线。

Fig.5-17 Temperature dependence of junction resistance measured under various forward current.

5.4 本章小结

基于新型功能 $\text{LSMO}/\text{ZnO } p\text{-}n$ 结有望兼具 LSMO 的庞磁电阻特性与 ZnO 的光电特性，做为一个新兴领域目前仍然处于探索阶段，本章将其作为重点研究对象。在研究工作气压、衬底温度与氧分压对 ZnO 薄膜结构以及光学、电学性能影响的基础上。选择最优的制备工艺，采用磁控溅射方法，成功制备出具有较好整流特性的 $\text{LSMO}/\text{ZnO } p\text{-}n$ 结，并对其电学性能进行研究。主要结论如下所示：

1. 通过研究溅射工艺条件对 ZnO 薄膜结构以及光学、电学性能影响，最终确定最佳的工艺条件为：溅射气压 0.1Pa，衬底温度 600℃，氧分压 5%。

2. $\text{LSMO}/\text{ZnO } p\text{-}n$ 结在 40-360K 较宽的温度范围内均具有较好的整流特性。该研究表明新型功能 $\text{LSMO}/\text{ZnO } p\text{-}n$ 结有望在实际的微电子领域得到应用。

结 论

基于磁控溅射方法制备锰氧化物基 $p-n$ 的重要意义, 本工作首先从选用研究较为成熟的单晶 Nb-SrTiO₃ 衬底入手, 采用磁控溅射方法成功制备出高质量的 LSMO/Nb-SrTiO₃ $p-n$ 异质结。探索了 LSMO 薄膜的最佳制备工艺条件, 并同时深化了对锰氧化物基 $p-n$ 结的理论认知。在此基础上, 利用单层 SMO 缓冲层实现了 Si (001) 衬底上具有[110]择优取向 LSMO 薄膜的成功制备, 并首次制备出具有较好整流特性的 LSMO/SMO/Si $p-i-n$ 结与 LSMO/Si $p-n$ 结, 并对其电学性能进行了深入细致的分析与探讨。在以上研究工作的基础上, 选用传统半导体 Si 衬底, 首次采用磁控溅射方法成功实现了具有庞磁电阻效应的 LSMO 与拥有优异光电特性的 ZnO 的集成。

本论文主要研究结果如下:

1. 采用磁控溅射方法, 成功制备出具有较好整流特性的 LSMO/Nb-STO $p-n$ 结, 该实验结果意味着异质外延的 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/Nb-1wt%-SrTiO₃ $p-n$ 结有望在实际的微电子领域得到应用; 在 40-320K 较宽温度范围内所测得的伏安特性曲线近乎彼此平行, 说明整流特性不依赖于温度发生变化, 这一特性对于实际应用将更为有利; 不同正向电流下结电阻与温度的关系曲线表明, 由于外加电场减小或增加了镧锰氧化物的有效空穴浓度, 因此锰氧化物本身的电学与磁学特性可以通过在 $p-n$ 结界面处施加电场得到有效调控。

2. 采用单层 SMO 缓冲层在传统的半导体 Si 上成功实现了庞磁电阻 LSMO 薄膜的制备并对其结构以及电磁学性能进行了研究。结果表明: 衬底温度与晶格失配对于 LSMO 薄膜的异质外沿生长同样具有重要的影响作用, 选择合适的衬底温度是制备高质量 LSMO 薄膜的关键。LSMO 薄膜电学性能表征表明: 在外加电场的作用下, 其电荷有序状态将会被解除, 从而导致了其输运特性会随外加电场发生显著的变化。Si 基 LSMO 薄膜结构与电学性能研究, 确定了制备高质量的 LSMO 薄膜合适的工艺条件, 并加深了对 LSMO 薄膜的理论认知, 为制备高质量的 Si 基 LSMO $p-n$ 结打下了坚实的基础。

3. 采用磁控溅射方法成功制备出在 260-380K 较宽温度区间内均具有较好整流特性的 LSMO/SMO/Si $p-i-n$ 结。结果表明: 其整流电学特性与温度有着很强的

依赖关系, 伏安特性曲线随温度的降低逐渐趋于平缓。这主要是由于在SMO绝缘层中存在的载流子俘获现象所产生的。由于薄膜晶体结构处存在许多的缺陷, 这些缺陷成为载流子俘获中心, 俘获载流子的数目随着温度的降低而增加。因此良好的结构是获得良好性能的关键; 不同SMO绝缘层厚度的LSMO/SMO/Si $p-i-n$ 结电学研究表明: 在不加绝缘层的情况下仍不会存在明显的隧穿电流现象。反之, 由于Si与SMO及SMO与LSMO间较大的晶格失配将导致界面出晶格缺陷增多, 从而导致不加SMO绝缘层的LSMO/Si $p-n$ 结的电学性能要优于LSMO/SMO/Si $p-i-n$ 结。

4. LSMO/Si $p-n$ 结的电学性能研究表明: 退火改善了LSMO薄膜的晶体结构, 从而改善了其整流电学特性。然而, 真空退火处理将导致薄膜严重缺氧, 最终会导致其半导体特性的消失, 从而导致LSMO/Si $p-n$ 结不存在整流电学特性。因此合适的氧含量是决定LSMO/Si $p-n$ 结电学性能好坏的关键; 氧气下退火样品具有最佳的整流电学特性: 反向电压为-5V时仍未击穿, 此时漏电流仅为1.3 μ A; 电压为5V时的正向电流和反向电流比值达到80; 开启电压约为0.3V; 在200-320K较宽温区内均具有较好的整流特性。该实验结果意味着Si基LSMO $p-n$ 结有望在未来的微电子器件领域得到应用。

5. 研究了溅射工艺条件对结构以及光学、电学性能影响, 结果表明: 不同工艺条件对ZnO薄膜的光学性能无明显差异, 在可见光区域其透过率均在80%左右, 光学带隙均在3.25eV左右, 与理论值相当, 说明本论文所制备的ZnO薄膜光学性能较好; 通过工艺参数对其晶体的研究, 最终确定最佳的工艺条件为: 溅射气压0.1Pa, 衬底温度600 $^{\circ}$ C, 氧分压5%。

6. 首次采用磁控溅射方法, 实现了LSMO/ZnO $p-n$ 结与传统半导体Si的集成。结果表明: LSMO/ZnO $p-n$ 结40-360K较宽的温度范围内均具有较好的整流特性。该研究表明新型功能LSMO/ZnO $p-n$ 结有望在实际的微电子领域得到应用。

参考文献

- 1 National Research Council. [W. F. Brinkman, Study Chair]. Condensed Materials Physics, National Academy Press, Washington, D. C.1999,31~145
- 2 谈国太.Te掺杂CMR镧锰氧化物材料的物性研究. 中国科学院研究生院博士学位论文. 2003, 4~5
- 3 戴道生, 熊光成, 吴思诚. $RE_{1-x}T_xMnO_3$ 氧化物的结构, 电磁特性和巨磁电阻. 物理学进展.1997,17:201~220
- 4 V. A. Amelichev, B. Güttler, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, A. A. Bosak, and A. Yu. Ganin. Structural and chemical analysis of colossal magnetoresistance manganites by Raman spectrometry. Phys. Rev. B.2001,63:104430-1~104430-7
- 5 A. Maignan, C.Martin, G. Van Tendeloo, M. Hervieu and B. Raveau.Size mismatch: A crucial factor for generating a spin-glass insulator in manganites.Phys. Rev. B.1999,60:15214~19
- 6 H. Y. Hwang, S-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg. Lattice effects on the magnetoresistance in doped $LaMnO_3$. Phys. Rev. Lett.1995,75(5):914~17
- 7 Marcia Christine Robson. Low magnetic field, room temperature colossal magnetoresistance in manganite thin films. ProQuest Digital Dissertations.1999,38~40
- 8 R. Desfeux, S. Bailleul, A. Da Costa. Substrate effect on the magnetic microstructure of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ thin films studied by magnetic force microscopy. Appl Phys Lett. 2001,78:3681~3683
- 9 Zener C. Interaction between the d -Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. Phys.Rev. 1951, 82:403~405
- 10 A. Urushibara. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. Phys.Rev.B. 1995,51: 14103~14109
- 11 H. Röder, Jun Zang, A. R. Bishop. Lattice Effects in the Colossal-Magnetoresistance Manganites. Phys.Rev.Lett. 1996,76:1356~1359
- 12 Masanori SUGIURA, Kazuyuki URAGOU, Makoto NODA, Minoru TACHIKI and Takeshi KOBAYASHI .First demonstration of rectifying property of P - I - N heterojunctions fabricated

- by tri-layered semiconducting oxides.Jpn.J.Appl.Phys.Part 1. 1999,38:2675~2678
- 13 C.Mitra,P.Raychaudhuri,G.Kobornik etal. p-n diode with hole- and electron-doped lanthanum manganites.Appl.Phys.Lett. 2001,79:2408~2410
- 14 C.Mitra,G.Kobornik,K.Dorr etal. Magnetotransport properties of a room temperature rectifying tunnel junction made of electron and hole doped manganites.J.Appl.Phys. 2002, 91:7715~7717
- 15 C. Mitra, P. Raychaudhuri, K. Dorr, K.-H. Müller, L. Schultz, P.M. Oppeneer, S.Wirth. Observation of Minority Spin Character of the New Electron Doped Manganite $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ from Tunneling Magnetoresistance. Phys. Rev. Lett. 2003, 90 (1):017202-1~017202-4
- 16 H. Tanaka, J. Zhang, and T. Kawai, Giant Electric Field Modulation of Double Exchange Ferromagnetism at Room Temperature in the Perovskite Manganite/Titanate p - n Junction.Phys. Rev. Lett.2002,88:027204-1~027204-4
- 17 J. Zhang, H. Tanaka, and T. Kawai.Rectifying characteristic in all-perovskite oxide film p - n junction with room temperature ferromagnetism.Appl. Phys. Lett.2002,80:4378~4310
- 18 F.X.Hu, J.Gao, J.R.Sun, B.G.Shen. Good rectifying characteristic in p - n junctions composed of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Nb-STO}$.Appl.Phys.Lett. 2003, 82:1869~1871
- 19 J.R.Sun, C.M.Xiong, B.G.Shen, P. Y. Wang and Y. X. Weng. Manganite-based heterojunction and its photovoltaic effects. Appl.Phys.Lett. 2004,84:2611~2613
- 20 J.R.Sun, C.M.Li, H.K.Wong. strong magnetic-field effects in weak manganite-based heterojunction. Appl.Phys.Lett. 2004,84:4804~4806
- 21 J.R.Sun, C.H.Lai and H.K.Wong. Photovoltaic effect in $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{SrTiO}_3\text{-Nb}$ heterojunction and its oxygen content dependence. Appl.Phys.Lett.2004,85:37~39
- 22 J.R.Sun,C.M.Xiong,T.Y.Zhao,S.Y.Zhang,Y.F.Chen,and B.G.Shen. Effects of magnetic field on the manganite-based bilayer junction. Appl.Phys.Lett. 2004,84:1528~1530
- 23 J.R.Sun,B. G. Shen, Z. G. Sheng and Y. P. Sun. Temperature-dependent photovoltaic effects in the manganite-based heterojunction. Appl.Phys.Lett.2004,85:3375~3377
- 24 J.R.Sun, C. M. Xiong and B. G. Shen. Large magnetoresistance effects near room temperature in manganite heterojunction. Appl.Phys.Lett.2004,85:4977~4979

- 25 J.R.Sun, S. Y. Zhang, B. G. Shen and H. K. Wong. Rectifying and photovoltaic properties of the heterojunction composed of CaMnO_3 and Nb-doped SrTiO_3 . *Appl.Phys.Lett.*2005,86: 053503~053505
- 26 Z. G. Sheng, W. H. Song, Y. P. Sun, J. R. Sun and B. G. Shen. Crossover from negative to positive magnetoresistance in $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ - SrTiO_3 -Nb heterojunctions.*Appl.Phys.Lett.* 2005,87: 032501~032503
- 27 H. F. Tian, J. R. Sun, H. B. Lü, K. J. Jin, H. X. Yang, H. C. Yu, and J. Q. Li, Electrostatic potential in manganite-based heterojunctions by electron holography.*Appl.Phys.Lett.* 2005,87: 164102~164104
- 28 N. Nakagawa, M. Asai, Y. Mukunoki, T. Susaki, and H. Y. Hwang. Magnetocapacitance and exponential magnetoresistance in manganite-titanate heterojunctions.*Appl.Phys.Lett.* 2005,86:082504~082506
- 29 Tian-Yi Cai, Zhen-Ya Li. Effects of temperature on good rectifying characteristic of manganite-based p - n junction. *Appl.Phys.Lett.* 2005,86: 192511~192513
- 30 Takaki Muramatsu, Yuji Muraoka, Zenji Hiroi. Photocarrier injection and the I-V characteristics of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ heterojunctions. *Solid State Communications.* 2004,132 :351~354
- 31 A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, and Y. Tokura. Highly rectifying $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTi}_{0.9998}\text{Nb}_{0.0002}\text{O}_3$ p - n junction. *Appl.Phys.Lett.* 2005,86 :112508~112510
- 32 Y. M. Cui, L. W. Zhang, C. C. Wang, and G. L. Xie, C. P. Chen, B. S. Cao. Strain-assisted tunneling current through TbMnO_3/Nb -1 wt %-doped SrTiO_3 p - n junctions. *Appl.Phys.Lett.* 2005,86:203501~203503
- 33 P. L. Lang, Y. G. Zhao, B. Yang, X. L. Zhang, J. Li, P. Wang and D. N. Zheng. Magnetotransport and rectifying properties in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{yttrium-stabilized zirconia/Si}$ heterojunction. *Appl.Phys.Lett.*2005,87:053502~053504
- 34 Hui-Bin Lu, Kui-Juan Jin, Yan-Hong Huang, Meng He, Kun Zhao, Bo-Lin Cheng, Zheng-Hao Chen, Yue-Liang Zhou, Sou-Yu Dai, and Guo-Zhen Yang. Picosecond photoelectric characteristic in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ p - n junctions. *Appl.Phys.Lett.*2005,86: 241915~241917

- 35 Ashutosh Tiwai, C.Jin, D.kumar and J.Narayan .Rectifying electrical characteristics of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{ZnO}$ heterostructure. *Appl.Phys.Lett.* 2003,83:1773~1775
- 36 L.Yan, W.C.Goh, and C.K.Ong. Magnetic and electrical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3\text{-Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.01}\text{O}$ junctions on silicon substrates. *J. Appl. Phys.* 2000,97:103903~103905
- 37 E.S. Vlahov, T.I. Donchev, A.Y. Spasov, K. Dorr, K.A. Nenkov, A. Handstein, S. Pignard, H. Vincent. Structural and magnetotransport properties of magnetron sputtered $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films. *Vacuum.* 2003,69:249~253
- 38 E.S. Vlahov, K. Dorr, K.-H. Muller, K.A. Nenkov, A. Handstein, T.I. Donchev, A.Y. Spasov, G.D. Beshkov. Magnetoresistance of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films obtained by magnetron sputtering on different substrates. 2000,58:364~368
- 39 S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L.H. Chen, colossal magnetoresistance in La-Ca-Mn-O ferromagnetic thin films. *Science.* 1994,264:413~416
- 40 A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura. Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites. *Nature.* 1997,388:50~52
- 41 M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, and Y. Tokura. Visualization of the Local Insulator-Metal Transition in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Science.* 1998,280:1925~1928
- 42 J. Hemberger, A. Krimmel, T. Kurz, H.-A. Krug von Nidda, V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov, and A. Loidl. *Phys. Rev. B.* 2002,66:94410~94412
- 43 S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L.H. Chen, Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive LaCaMnO films. 1994,264:413~416
- 44 J. Fontcuberta, B. Martinez, A. Seffer, S. Pinol, J. L. Garcia-Munoz, and X. Obradors. Colossal Magnetoresistance of Ferromagnetic Manganites: Structural Tuning and Mechanisms. *Phys. Rev. Lett.* 1996,76:1122~1125
- 45 R. von Helmholt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer. Giant Negative Magnetoresistance in Perovskite $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ Ferromagnetic Films. *Phys. Rev. Lett.* 1993, 71:2331~2333
- 46 A. Goyal, M. Rajeswari, R. Shrekala, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, T. Boettcher, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan. Material characteristics of perovskite manganese oxide thin films for bolometric applications. *Appl. Phys. Lett.* 1997,71:2535 ~2537

- 47 Z. G. Sheng, W. H. Song, Y. P. Sun, J. R. Sun and B. G. Shen, Crossover from negative to positive magnetoresistance in $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ - SrTiO_3 -Nb heterojunctions. *Appl. Phys. Lett.* 2005,87:032501~032503
- 48 Pang-Jen Kung , D. B. Fenner, Daniel M. Potrepka , Joseph I. Budnick. Growth and characterization of magnetoresistive La-Ca-Mn-O films on Si(100) and Si(111) substrates. *Appl. Phys. Lett.* 2003,82:4295~4297
- 49 J. Fontcuberta, M. Bibes, B. Marti'nez, V. Trtik, C. Ferrater, F. Sa'nchez, and M. Varela. Epitaxial growth of magnetoresistive (00h), (0hh), and (hhh) $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films on (001)Si substrates. *Appl. Phys. Lett.* 1999,74:1743~1745
- 50 R. A. McKee, F. J. Walker, and M. F. Chisholm. Phys. Crystalline Oxides on Silicon: The First Five Monolayers. *Phys. Rev. Lett.* 1998,81:3014~3017
- 51 Z. Trajanovic, C. Kwon, M. C. Robson et al. Growth of colossal magnetoresistance thin films on silicon, *Appl Phys Lett.* 1996,69:1005~1007
- 52 D. Kumar, S. Chattopadhyay et al. Structural and magnetoresistance properties of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films on buffered silicon substrates. *Appl Phys Lett.* 2001,78:1098~1100
- 53 J.-H. Kim, S. I. Khartsev, and A. M. Grishin. Epitaxial colossal magnetoresistive $\text{La}_{0.67}(\text{Sr,Ca})_{0.33}\text{MnO}_3$ films on Si. *Appl Phys Lett.* 2003,82:4295~4297
- 54 A.K.Pradhan, S.Mohanty, Kai Zhang, J.B.Dadson, E. M. Jackson, D. Hunter, R. R. Rakhimov, and G. B. Loutts. Integration of epitaxial colossal magnetoresistive films onto Si(100) using SrTiO_3 as a template layer. *Appl. Phys. Lett.* 2005,86:12503~12505
- 55 A. M. Haghiri-Gosnet, J. Wolfman, B. Mercey, et al. Microstructure and magnetic properties of strained $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films. *J. Appl. Phys.* 2000,88:4257~4259
- 56 O.Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, D. E. Brown, R. Kruk, P. Prior, B.Pyles, and J. D. Jorgensen. Relationship between structural parameters and the Ne'el temperature in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) and $\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{MnO}_3$ ($y \leq 0.2$), *Phys. Rev. B.* 2001,64:134412~134414
- 57 Leonid V. Azaroff. Elements of X-ray Crystallography. McGraw-Hill, New York, 1968, 551~552
- 58 C. Kwon, M. C. Robson, K.-C. Kim, J. Y. Gu, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, Z. Trajanovic, M. Rajeswari, T. Venkatesan, A. R. Kratz, R. D. Gomez, and R. Ramesh. Stress-induced effects

- in epitaxial $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3$ films. *J. Magn. Magn. Mater.* 1997, 172:229~232
- 59 J.H. Van der Merwe. Crystal Interfaces. Part. Semi-Infinite Crystals. *J. Appl. Phys.* 1963, 34:117~119
- 60 H. L. Ju, J. Gopalakrishnan, J. L. Peng, Qi Li, G. C. Xiong, T. Venkatesan, R. L. Greene. Dependence of giant magnetoresistance on oxygen stoichiometry and magnetization in polycrystalline $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B.* 1995, 51:6143~6146
- 61 C.N.R. Rao, A.R. Raju, V. Ponnambalam, Sachin Parashar and N. Kumar. Electric-field-induced melting of the randomly pinned charge-ordered states of rare-earth manganates and associated effects. *Phys. Rev. B.* 1999, 61:594~598
- 62 S. Mercone, A. Wahl, Ch. Simon, and C. Martin. Nonlinear electrical response in a non-charge-ordered manganite: $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B.* 2002, 65:214428~214431
- 63 A. Wahl, S. Mercone, A. Pautrat, M. Pollet, Ch. Simon, and D. Sedmidubsky. Nonlinear electrical response in a charge/orbital ordered $\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.37}\text{MnO}_3$ crystal: The charge density wave analogy. *Phys. Rev. B.* 2003, 68:094429~094432
- 64 F. X. Hu, J. Gao, X. S. Wu. Controllable colossal electroresistance in $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ epitaxial thin films. *Phys. Rev. B.* 2005, 72:064428~064431
- 65 M. Sugiura, K. Uragou, M. Noda, and T. Kobayashi, Estimation of trap levels in SrTiO_3 epitaxial films from measurement of $(\text{LaSr})\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/(\text{LaSr})\text{TiO}_3$ *p-i-n* diode characteristics. *J. Appl. Phys.* 2001, 90:187~189
- 66 J. R. Sun, C. F. Yeung, K. Zhao, L. Z. Zhou, C. H. Leung, H. K. Wong and B. G. Shen. Strain-dependent vacuum annealing effects in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ films. *Appl. Phys. Lett.* 2000, 76:1164~1166
- 67 J. Li, C. K. Ong, J.-M. Liu, Q. Huang and S. J. Wang. Oxygen-deficiency-activated charge ordering in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ thin films. *Appl. Phys. Lett.* 2000, 76:1051~1053
- 68 V. G. Prokhorov, G. G. Kaminsky, V. A. Komashko, Y. P. Lee, J. S. Park and H. C. Ri. Oxygen-deficiency-activated phase transition in a long-aged $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ film. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80:2707~2709
- 69 S. H. Seo, H. C. Kang, H. W. Jang, and D. Y. Noh. Effects of oxygen incorporation in tensile $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_{3-\delta}$ thin films during ex situ annealing. *Phys. Rev. B.* 2005,

- 71:012412~012415
- 70 J. R. Sun, H. W. Yeung, H. Li, K. Zhao, H. N. Chan, and H. K. Wong. Oxygen content dependence of the transport property of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{CoO}_{3-\delta}$ film. J. Appl. Phys. 2001,90:2831~2833
- 71 Heying B, Wu X H, Keller S, et al. Role of threading dislocation structure on the X-ray diffraction peak widths in epitaxial GaN films. Appl Phys Lett.1996,68(5):643~645
- 72 A. Fouchet, W. Prellier, et al. Investigation of laser-ablated ZnO thin films grown with Zn metal target:A structural study. J. Appl. Phys.2004,96:3228~3230
- 73 M. K. Puchert, P. Y. Timbrell, and R. N. Lamb. Postdeposition annealing of radio frequency magnetron sputtered ZnO films. J. Vac. Sci. Technol. A .1996,14:2220~2224
- 74 Tong Zou, Hui Ye, Yong Zhu, et al.The effects of oxygen partial pressure and substrate temperature on the structural and optical properties of ZnO films. Proc. of SPIE Vol. 2005, 5644:326~334

攻读硕士学位期间发表的学术论文

1. **H.Y.Dai**, B. Wang, M. Zhang, R.Z. Wang, X.M. Song, Y.S. Du, H. Yan. Growth of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films on Si(001) using SrMnO_3 template layer. *Vacuum*. 2006, 80(8):914~917
2. 代红云, 王波, 王如志, 宋雪梅, 李彤, 朱满康, 严辉. 利用 SrMnO_3 缓冲层实现Si(001)衬底上 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜择优取向的生长. *中国科技论文在线*, 200510-145
3. **H.Y.Dai**, M. Zhang, T. Li, B. Wang, H. Yan. Good rectifying characteristic in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb-1wt\%-doped SrTiO}_3$ p - n junction prepared by magnetron sputtering technique. Revised by *Applied physical letters*.

致 谢

光阴似箭、岁月如梭，三载光阴转瞬即逝！在此凝聚着老师的心血，同学的帮助以及家人支持的论文完成之际，心中感慨颇多！诸多感动，在此化作深深谢意！

感谢我的导师王波教授：是王老师给了我来薄膜材料实验室深造的机遇，也是王老师在学习与生活上给予了我无私的帮助；王老师那严谨的治学态度、忘我的工作精神、正直的为人品格以及超强的动手能力都将永远是我学习的楷模！

感谢严辉教授三年来对我的悉心关心与指导。是严老师那渊博的学识与诲人不倦的教诲鞭策着我不断进取；严老师孜孜不倦的工作态度、丰富的科研经验及乐于奉献的科学精神使我受益终生！

感谢张铭老师在实验和理论分析方面给予我的具体指导，是张老师无私的辛勤付出才使得我的论文得以顺利完成！

感谢朱满康副教授、汪浩教授、侯育冬副教授、宋雪梅副教授、王如志老师在三年求学历程中给予我的诸多关心、帮助与支持。感谢有色金属研究总院国瑞公司在样品测试方面给与的无私帮助！

难忘在薄膜材料实验室度过的三载岁月，脑海中仍历历在目好心的同学们对我的诸多恩惠！感谢在学习与生活上给与我无私帮助的同学们，正是置身于这样一个团结友爱、互帮互助的团队，才使我在各方面都取得了长足的进步！

最后，我要特别地感谢我的父母与家人，多年来，是他们一直默默地奉献着，无怨无悔的支持着我的学业。也是他们那殷切的期盼才使得我有勇气克服无数的困难与挫折，迈向成功的彼岸！

代红云

于北京工业大学

2006年5月