

La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃薄膜的输运特性和 光诱导效应*

金克新¹ 陈长乐¹ 王永仓¹ 赵省贵¹ 任 韧²
袁 孝³ 宋宙模¹

(1. 西北工业大学 2. 西安交通大学 3. 华中科技大学激光技术国家重点实验室)

摘 要 用磁控溅射方法制备了 La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ 薄膜,研究了薄膜的输运特性和光诱导效应。La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ 薄膜具有温度相变特征:低温为铁磁金属相,高温则为顺磁非导体相,相变温度 420 K。为铁磁金属相时,光诱导效应导致薄膜的电阻增大,在 360 K 电阻变化相对值的最大值约为 9.62%。根据双交换作用模型,激光导致顺磁非导体相小极化子的浓度增加,使电阻减小。

关键词 无机非金属材料,特大磁电阻效应,光诱导效应,双交换作用,小极化子理论

分类号 TB383, O482, O51

文章编号 1005-3093(2005)02-0185-04

Transport properties and laser-induced effect of the La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ film

JIN Kexin¹ CHEN Changle^{1**} WANG Yongcang¹ ZHAO Shenggui¹
REN Ren² YUAN Xiao³ SONG Zhoumo¹

(1. Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

2. School Science of Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

3. State Key Lab of Laser Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.60171034 and Natural Science Foundation of Shaanxi Province No.2001C21.

Manuscript received July 13, 2004; in revised form October 8, 2004.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(029)8493979,

E-mail: chencl@nwpu.edu.cn

ABSTRACT The phase transition from the metallic phase to the nonconductive phase occurred at 420 K in La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ thin film prepared by the magnetron sputtering method. The enhancement of the Curie temperature can be caused by the lattice mismatch between the thin film and the substrate. The laser-induced effect resulted in the resistance increase of the thin film in the metallic phase, and the maximum of the resistance relative change was about 9.62% at 360 K. These can be attributed to the double exchange effect and small polarons theory.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, CMR effect, laser-induced, double exchange effect, small polarons theory

* 国家自然科学基金 60171034、陕西省自然科学基金 2001C21 和西工大博士生创新基金 CX200323 资助项目。
2004 年 7 月 13 日收到初稿; 2004 年 10 月 8 日收到修改稿。

本文联系人: 陈长乐, 教授, 西安市 710072, 西北工业大学理学院应用物理系

稀土锰氧化物 REMnO_3 (RE 为稀土元素) 通常是具有反铁磁性的半导体或绝缘体. 稀土元素被二价碱土元素部分代替所形成的 $\text{RE}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A: Ca, Sr, Ba 等) 具有丰富而复杂的物理内涵^[1]. Jonker 等^[2,3] 研究了 $\text{RE}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 块体的磁性和基本输运特性, Morrish 等^[4] 研究了单晶结构形式的物理性能. 自从 1993 年在此类氧化物中发现了特大磁电阻效应^[5] 以来, 其潜在的应用前景使掺杂稀土锰氧化物成为国内外研究的热点^[6~8]. 理论上, 通常采用 Zener 双交换作用^[9] 和小极化子理论^[10] 定性解释特大磁电阻效应. 人们研究了不同掺杂的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的磁相结构^[11,12], 本文采用磁控溅射的方法制备 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 单晶薄膜, 并研究其输运特性和激光诱导电阻变化特性.

1 实验方法

利用固相反应法制备 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜的靶材. 将分析纯的 La_2O_3 、 SrCO_3 和 MnO_2 按名义配比充分混合, 多次研磨后将其在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 10 h. 再将粉末压成靶材, 在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 10 h. 用射频磁控溅射的方法沉积 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜, 宽度为 0.2 mm. 将其在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中退火 1 h, 以获得高质量的外延特性. 使用 $\text{LaAlO}_3(006)$ 单晶衬底, 以使薄膜和衬底之间具有较好的晶格匹配.

用日本理学公司的 D/MAX-rA 型 X 衍射仪测定薄膜的结构, 并用表面形貌仪 (surface profilometer) 测量薄膜的厚度. KYKY-Finder 型电子能谱仪对薄膜的成份进行分析. 银导电胶引出电极线, DT9208 型电阻表测量薄膜的电阻. 低温系统采用具有石英窗口的液氮杜瓦系统, 其控温范围为 $80\sim 450\text{ K}$, 实验中所用激光是 LD 泵浦 Nd: YVO₄ 连续激光器, 波长为 532 nm , 平均功率为 40 mW .

2 结果与讨论

在图 1 的图谱中只有一个衍射峰, 表明 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜与 LaAlO_3 基片具有基本一致的晶面取向, 其晶格不匹配度约为 4%, 因而薄膜具有较好的单晶外延结构. 所制备的薄膜厚度为 50 nm . 薄膜的成份分析表明 La、Sr 和 Mn 三者之间的原子比为 2.70: 2.59: 1. 由图 2 可见, 在整个温度范围内薄膜发生了金属-非导体相变, 其相变温度为图 2 中峰的温度 T_p , 约为 420 K , 其值高于块材样品的居里温度. 居里温度 T_c 与薄膜的晶格结构和失配度有关. c/a 的值越大, 居里温度越高; 且当不匹配度达到 1% 时, 其居里点温度升高 10%^[12]. $x=0.5$ 的材料居里点为 300 K 左右^[13], 薄膜的不匹配度为 4% 左右, 这样得到薄膜居里温度点为 420 K , 与实验的结果相符. 低于 420 K , 电阻随着温度的升高而增大. 图中实线所示为低温范围 ($T < 340\text{ K}$) 的拟合曲线, 其拟合公式为 $R = 55.8 + 0.0453 T^{3/2} + 0.00417 T^3$, 表明在低温范围双交换起主导作用^[14]. 当温度大于 420 K 时, 温度升高则电阻减小, 属于半导体或热激活小极化子跳跃电导行为. 根据双交换模型, 当温度低于 T_p 时, Mn^{3+} 离子中的 e_g 电子可以经过 O^{2-} 离子跳跃到 Mn^{4+} 离子上而形成金属性电导. 由于泡利不相容原理, 只有当发生跳跃的 e_g 电子和受主 Mn^{4+} 具有相同的自旋方向时才能使中介 O^{2-} 离子的 $2p$ 电子满足 Hund 定则. 因此, Mn 离子的自旋一致性将有利于双交换作用的发生, 使材料处于铁磁态的同时, 又表现为金属电导特性. 但随着温度的升高, 电子-声子耦合作用增强, e_g 电子的跃迁引起周围晶格畸变, 而畸变的晶格极化场对 e_g 电子来说又相当于势阱, 束缚了电子的运动, 从而使得材料的电阻随着温度升高而逐渐增加, 并形成尺寸小于晶胞大小的准粒子-小极化子. 当电子-声子耦合作用进一步加强时, 小极化子有效质量

增大, 势阱加深, 致使材料处于半导体或绝缘体. 图 3 是 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜在有激光和无激光作用时电阻 - 温度特性曲线的对比图. 在激光的作用下其电阻在低温 ($T < 250$ K) 区变化不大; 但在从金属态到半导体态过渡区 (250~400 K) 内, 电阻明显增加; 高温区变化又不明显, 在半导体态光照使样品的电阻率下降. 在激光作用下样品的峰值电阻温度点出现在 410 K, 与无激光作用时相比下降了 10 K. 薄膜在激光作用下电阻值升高, 转变温度降低. 图 4 表明, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜样品的光诱导电阻变化相对值随着温度的升高而逐渐增大, 在 360 K, 也就是在电阻温度曲线的拐点附近时达到最大值, 为 9.62%; 之后, 随着温度的增加迅速降低, 在居里温度点时, 其值过零点并随着温度的提高继续减小.

薄膜中 e_g 载流子和 t_{2g} 局域自旋强烈的铁磁耦合能 J ($3J/2 \approx 2$ eV) 可能超过 e_g 能带的一个电子的带宽^[15], 因此 e_g 能带劈裂成两个能带^[16]. 实验中所用的激光波长为 523 nm, 光子的

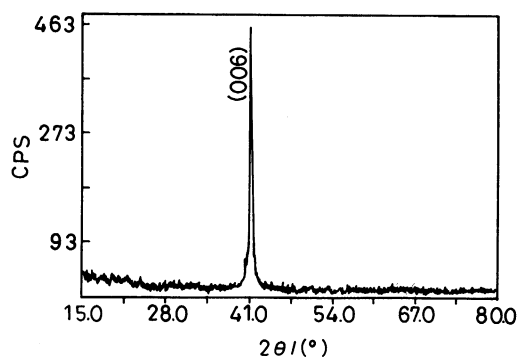


图 1 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜的 X 射线衍射图
Fig.1 XRD patterns of the $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ film

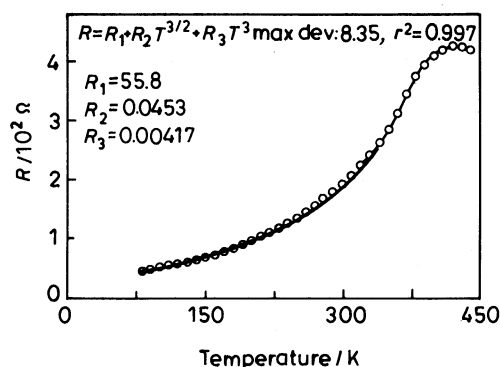


图 2 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜的电阻温度曲线
Fig.2 Dependence of resistance of the $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ film on temperature

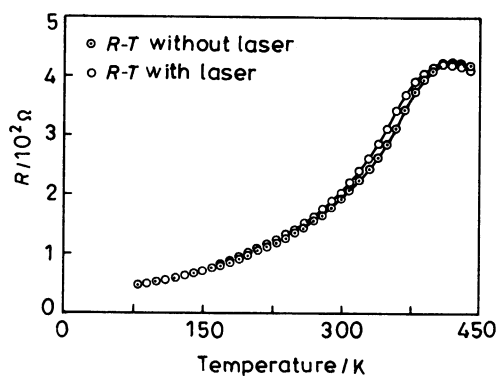


图 3 薄膜在激光作用下的 $R-T$ 曲线
Fig.3 Resistance-temperature curve of the thin film with laser

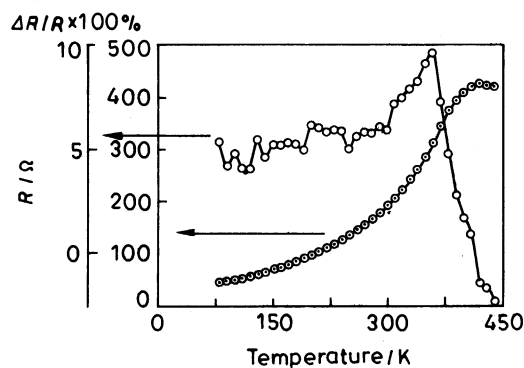


图 4 薄膜光照下电阻变化相对值与温度关系
Fig.4 Dependence of the resistance relative change in thin film on the temperature

能量 (2.34 eV) 大于 e_g 能带一个电子的带宽, 所以不能引起带内吸收, 会引起自旋向下电子的激发. 因此导带中自旋向下的电子会与禁带 t_{2g}^3 电子发生耦合引起自旋波^[17], 这导致相邻的锰离子间的自旋倾角变大. 由双交换作用可知, 这会使体系的电阻率上升^[18].

假设光激发引起相邻锰原子间自旋夹角的改变相同, 为 $\delta > 0$, 而 e_g 电子在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间的转移, 主要取决于转移积分 t_{ij} 的 θ_{ij} 大小^[18], $t_{ij} = t_{ij}^0 \cos(\theta_{ij}/2)$, θ_{ij} 为相邻锰离子之间的夹角. 当激发引起相邻锰原子间自旋夹角的改变 δ 时, 转移积分改变的百分数为:

$$[t_{ij}^0 \cos(\theta_{ij}/2 + \delta/2) - t_{ij}^0 \cos(\theta_{ij}/2)] / t_{ij}^0 \cos(\theta_{ij}/2) = -[1 - \cos(\delta/2) + \text{tg}(\theta_{ij}/2) \cdot \sin(\delta/2)]$$

由 $0 \leq \theta_{ij}/2$, $\delta/2 \leq 90^\circ$ 可知上式的结果为负值, 表明激光的作用减弱双交换作用. 随着 θ_{ij} 的增大, 转移积分改变的相对值也增大, 表明随着温度的升高, θ_{ij} 增大时光场对 e_g 电子在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间的转移影响的相对强度也增大. 因此, 在 360 K 可以得到最大的光致电阻变化相对值. 当温度继续升高, 极化子作用加强, 超过居里温度点后, 其变化相对值成为负值, 这可是激光的作用使半导体的载流子 (小极化子) 的浓度增加, 导致电阻减小.

3 结 论

用磁控溅射方法在 $LaAlO_3(006)$ 基片上制备的 $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ 薄膜, 在 420 K 发生铁磁金属相 - 顺磁非导体相相变. 在铁磁金属态, 激光作用导致薄膜电阻增加, 在 360 K 表现出相对变化的极大值. 根据双交换作用模型, 激光导致顺磁非导体相小极化子的浓度增加, 使电阻减小.

参 考 文 献

- 1 DAI Daosheng, XIONG Guangcheng, WU Sicheng, Progress in Physics, **17**, 201(1997)
(戴道生, 熊光成, 吴思诚, 物理学进展, **17**, 201(1997))
- 2 G.H.Jonker, J.H.van Santen, Physica, **16**, 337(1950)
- 3 J.H.van Santen, G.H.Jonker, Physica, **16**, 599(1950)
- 4 A.H.Morrish, B.J.Evans, J.A.Eaton, L.K.Leung, Can. J. Phys., **47**, 2691(1969)
- 5 R.Von Helmolt, J.Wecker, B.Holzapfel, L.Schultz, K.Samwer, Phys. Rev. Lett., **71**, 2331(1993)
- 6 T.Mertelj, D.Mihailovic, Z.Jaglicic, A.A.Bosak, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, Phys. Rev. B., **68**, 125112(2003)
- 7 LIU Yihua, ZHANG Ruzhen, WANG Jiancheng, YUE Longqiang, LUAN Kaizheng, MEI Liangmo, Chinese Journal of Materials Research, **15**, 540(2001)
(刘宜华, 张汝贞, 王建成, 岳龙强, 栾开政, 梅良模, 材料研究学报, **15**, 540(2001))
- 8 CHEN Changle, WANG Yuelong, WANG Shilin, JIN Kexin, Acta Photonica Sinica, **31**, 1149(2002)
(陈长乐, 王跃龙, 汪世林, 金克新, 光子学报, **31**, 1149(2002))
- 9 C.Zener, Phys. Rev., **81**, 440(1951); **82**, 403(1951)
- 10 G.A.Gehring, D.J.Coombes, J. Magn. Magn. Mater., **177**, 873(1998)
- 11 Y.Tokura, Y.Tomioka, J. Magn. Magn. Mater., **200**, 1(1999)
- 12 ZHANG Ruili, DAI Jianming, SONG Wenhai, MA Yongqing, YANG Jie, SUN Yuping, Science in China (Series G), **33**, 433(2003)
(张瑞丽, 戴建明, 宋文海, 马永青, 杨杰, 孙玉平, 中国科学 (G 辑), **33**, 433(2003))
- 13 A.M.Haghir-Gosnet, J.P.Renard, J. Phy. D: Appl. Phys., **36**, R127(2003)
- 14 M.J.Calderon, L.Brey, Phys. Rev. B., **64**, 140403(2001)
- 15 Y.Okimoto, T.Katsufuji, T.Ishikawa, A.Urushibara, T.Arima, Y.Tokura, Phys. Rev. Lett., **75**, 109(1995)
- 16 N.Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn., **63**, 3214(1994)
- 17 X.J.Liu, Yutaka Moritomo, Arao Nakamura, Hidefumi Asano, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L1233(2000)
- 18 P.W.Anderson, H.Hesegawa, Phys. Rev., **100**, 675(1955)