

# La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜中的非欧姆行为研究\*

张春霞, 虞 澜, 张鹏翔

(昆明理工大学 光电子新材料研究所, 云南 昆明 650051)

**摘要:** 用四探针法对不同倾斜衬底 LaAlO<sub>3</sub> 上的 La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜进行了不同电流下的电阻温度关系测试, 发现了 3 个结果: ① 偏电流 > 1 mA 时, 焦耳热作用使电阻温度曲线的转变点温度下降; ② 偏电流 < 1 mA 时, 薄膜的转变点电阻随所加的偏电流的增加而减小, 这是对欧姆行为的偏离 (即非欧姆行为); ③ 这一偏离随衬底倾斜角度的增加而增加. 对经过氧气气氛高温退火的 La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜进行了测量, 发现峰值电阻及峰值电阻的变化明显减小. 初步分析的结果是: ① 大电流的加热效应是峰值温度偏移; ② 可能是晶界作为隧穿结导致了薄膜中的非欧姆行为.

**关键词:** 非欧姆行为; 超巨磁电阻; LCMO 薄膜

**中图分类号:** TB 43    **文献标识码:** A    **文章编号:** 0258- 7971(2004)05- 0417- 04

近些年来, 超巨磁电阻 (CMR) 材料引起人们极大的兴趣, 其中 La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜是研究较为广泛的材料之一<sup>[1,2]</sup>. 其巨大的磁电阻性质使人们想到了多方面的应用, 如磁存储、磁传感器<sup>[3]</sup>等. 在 La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜中利用新近发现的激光感生电压效应<sup>[4]</sup>和电阻温度关系中电阻对温度敏感的变化可以应用于红外探测<sup>[5,6]</sup>等. 我们在不同倾斜角度单晶 LaAlO<sub>3</sub> (LAO) 衬底上制备了 La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> (LCMO) 的薄膜, 在测量其电阻- 温度 ( $R-T$ ) 关系时, 发现测量的电阻与施加的偏电流不遵守欧姆定律 ( $I=V/R$ ) (如图 1), 我们称其为非欧姆行为. 本实验中我们测量并比较了不同倾角衬底上薄膜的非欧姆行为, 并进行了进一步的研究. 测量结果初步证明了引起非欧姆行为的因素可能是晶粒间界的电子隧穿<sup>[7]</sup>作用.

## 1 实 验

本实验中使用的薄膜为脉冲激光溅射法 (PLD)<sup>[8,9]</sup> 制备的 LCMO 薄膜, 制备条件除衬底倾角不同外, 其他条件都相同, 因此可以认为薄膜厚度基本一致. 衬底是倾角分别为 0°, 10°, 20° 的 LAO

衬底, 应用四探针法测量薄膜的温度- 电阻曲线. 图 2 中是 20° 倾角衬底的薄膜, 施加不同的偏电流 (10, 1, 0.1, 0.01 mA) 所得到的 1 组电阻- 温度曲线, 显示了 2 个基本的现象: 当施加的偏电流增大时, LCMO 薄膜的金属绝缘体转变温度  $T_{M-I}$  逐渐

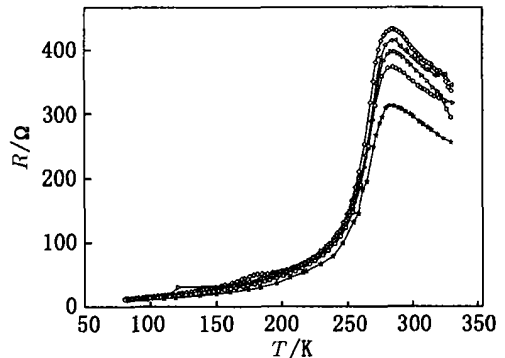


图 1 LaAlO<sub>3</sub> 衬底上 LaCaMnO<sub>3</sub> 薄膜上加不同恒流测量的电阻温度曲线

Fig.1 The  $R-T$  curves with different current of LaCaMnO<sub>3</sub> thin film grown on canted LaAlO<sub>3</sub> substrate

\* 收稿日期: 2003- 12- 23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10274026).

作者简介: 张春霞 (1975- ), 女, 河南人, 硕士, 主要从事材料学、LCMO 薄膜制备及性能方面的研究.

通讯联系: 张鹏翔, 教授, 昆明理工大学新迎校区光电子材料研究所, 650051.

向低温移动, 当偏电流  $> 1 \text{ mA}$  时,  $T_{M-1}$  移动尤为明显; 另一现象为偏电流从  $0.01 \text{ mA}$  到  $1 \text{ mA}$  的改变过程中, 峰值电阻不断地减小。

一般来说, 材料的电阻值为常数, 不随偏流的改变而改变, 材料的  $I-V$  曲线为一直线, 即欧姆行为。而 LCMO 薄膜材料的上述实验中, 却发现了测量的峰值电阻  $R_p$  随偏电流而变化, 我们称之为 LCMO 薄膜中的非欧姆行为。为了研究此非欧姆行为, 我们进行了不同倾角衬底上相同制备条件下的 LCMO 薄膜的电阻温度关系测试。

我们又对  $20^\circ$  倾斜衬底上的薄膜做了  $800^\circ\text{C}$ 、氧气氛下、2 h 后退火处理, 并进行了不同电流下的  $R-T$  曲线测试。发现退了火的薄膜的  $R-T$  曲线除了遵从前面的规律之外, 样品的转变点温度  $T_{M-1}$  有所升高, 这和文献报道是一致的。另外, 样品的电阻减小了许多, 非欧姆效应减小了许多。

表 1 为相同条件下制备的薄膜在同一条件下的不同倾角衬底上薄膜及经过退火  $20^\circ$  衬底上薄

膜的测量结果。如果  $1 \text{ mA}$  以下材料电阻的变化主要是隧道电阻贡献, 则  $\Delta R = R_p^{0.01 \text{ mA}} - R_p^{1 \text{ mA}}$  为隧道效应的贡献。

## 2 分析与讨论

从图 2 可以看出, 如果认为  $1 \sim 0.01 \text{ mA}$  恒流下的  $R-T$  曲线大致代表了真实的 LCMO 薄膜的电阻温度的关系, 那么  $10 \text{ mA}$  的曲线很明显是由于焦耳热效应。在此效应下样品的温度高于铂电阻的测量值。当测量温度  $T$  小于转变点  $T_{M-1}$  时, 焦耳热使材料的实际温度高于铂电阻指示值, 而实际温度的上升使电阻增大, 因此测量曲线在实际曲线的上方。当测量的温度高于转变点  $T_{M-1}$  时, 偏电流引起的焦耳热使电阻减小, 因此在  $T > T_{M-1}$  的区间, 施加恒流大电流 ( $10 \text{ mA}$ ) 的  $R-T$  曲线低于真实曲线。这样大电流下样品的  $T_{M-1}$  降低及电阻温度曲线的移动实际上是样品被偏电流加热的结果。

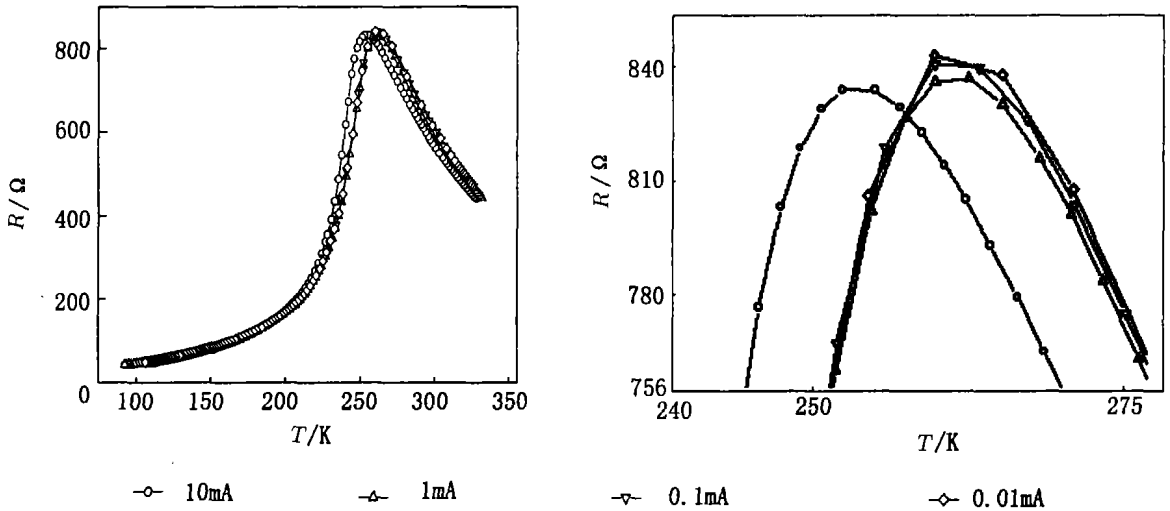


图 2 倾斜  $20^\circ$  衬底上 LCMO 薄膜的不同电流下的  $R-T$  曲线及其放大图像

Fig. 2 The  $R-T$  curves with different currents of LCMO thin film grown on  $20^\circ$  canted substrate and the fig. enlarged

表 1 不同倾斜角度衬底上薄膜的最大电阻值变化和最大电阻的相对变化

Tab. 1 The changes of  $R_p$  ( $\Delta R$ ) and the rate of the changes ( $\Delta R/R$ ) of the thin films grown on different canted substrates

	$\theta$	$10^\circ$		$20^\circ$		$20^\circ$ 退火后	
		1	2	1	2	1	2
$\Delta R/\Omega$	1	4.5	2	14	10	2.6	1.4
$\Delta R/R_{1 \text{ mA}}$	0.001 9	0.007 4	0.003	0.014	0.012	0.008	0.006
$R_p^{1 \text{ mA}}/\Omega$	539	606	654.6	980	835	304	234

由物理基础知识<sup>[10]</sup>可知,当含有缺陷、杂质时,样品的电阻与晶格振动、缺陷杂质弛豫时间有关,它们弛豫时间的关系为  $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_L} + \frac{1}{\tau_i}$ , 式子左边第 1 项为晶格振动的贡献,第 2 项为缺陷、杂质散射的贡献. 由于电阻率正比与  $\frac{1}{\tau}$ , 故样品的电阻率  $\rho = \rho_L + \rho_i$ , 一般来说,样品的本征电阻  $\rho_L$  与温度有关,而杂质缺陷引起的电阻  $\rho_i$  与温度无关. 我们这里考虑主要是  $\rho_i$  的影响,即薄膜中晶界、缺陷的影响.

隧穿效应是电子等载流子穿过能量大于其动能的势垒的现象. 一般来说,隧穿电流与外加电压有关<sup>[7]</sup>的. 外加电压越大,样品中电子隧穿的几率越大,表现出隧道结及整体材料的  $I-V$  曲线斜率增大,即样品电阻随外加电压的增大而变小,这与我们实验中峰值电阻随施加偏电流的增大而减小的结果是一致的,因此我们把  $R_p$  的非欧姆行为理解为电子隧穿效应. 据隧穿基础知识可知,当金属-绝缘体-金属隧穿结中的绝缘体层只有几个 nm 时,才会有隧穿效应<sup>[7]</sup>, 因此,在 LCMO 中有隧穿效应的晶界只是厚度很小(几个 nm)的那部分晶界. 已有报道<sup>[11]</sup>薄膜材料中晶粒间界对磁电阻影响很大,因此晶界在薄膜样品中具有特殊的作用. 曾有报道<sup>[12]</sup>,在倾斜衬底上生长的高温超导  $\text{YBaCuO}_7$  薄膜有自组织结构出现. 该结构是沿倾斜方向出现更多的晶界,而在垂直方向则很少,从而形成电阻的各向异性. 在我们的实验中由于是近似外延生长薄膜,其中会有许多晶界,其电阻远远大于晶粒的电阻. 由于倾斜衬底表面具有以原子单位的台阶,因而在倾斜方向的晶界数目要多于其垂直方向. 实验表明薄膜中倾斜方向的电阻值大于其垂直方向,而且电阻的相对变化也明显大于其垂直方向,因此隧穿理论与我们的实验是吻合的;此外,我们的实验结果还表明随衬底倾斜角度增加样品的电阻和电阻的相对变化也随着增加,具有一定的规律性. 这表明衬底倾角越大单位长度内的晶界越多,因此其隧穿电阻的贡献也越大.

在材料加工工艺中,退火对材料的性质有重要的改善. 对于  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  薄膜也有关于后退火的报道<sup>[13,14]</sup>,高温退火对薄膜性质有一定的改善. 但对于我们的实验,退火使氧进入薄膜,而且在高温下原子得以充分的移动,晶体中的应力得以释

放,晶体趋向于完整,晶界数目减少. 表现出样品峰值电阻值及其变化的减小、非欧姆行为的降低. 这与我们实验结果也是一致的. 这也从另一方面证明了薄膜中的晶界起到了隧穿结的作用,即非欧姆行为在一定程度上是由于晶界的隧穿效应.

### 3 结 论

我们通过对相同条件下生长的不同倾斜衬底上的 LCMO 薄膜的非欧姆行为测量,发现非欧姆行为随衬底倾角的增加而增加. 又对氧气氛下、高温退火的  $20^\circ$  衬底上薄膜进行了非欧姆行为的测量,发现非欧姆行为与薄膜整体电阻下降. 证实了这是薄膜中厚度较小的晶界具有的隧穿效应. 而且非欧姆行为的大小与作为隧穿结的晶界数目有关. 另外,由于 LCMO 复杂的结构,晶粒对非欧姆行为是否有贡献,则需要测量单晶样品,是我们目前所无法研究的.

### 参考文献:

- [1] JIN S, TIEFEL H, MCCORMACK M, et al. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive  $\text{La-Ca-Mn-O}$  films[J]. *Science*, 1994, 264(15): 413-415.
- [2] GONG Guo qiang, CANED C, GANG Xiao, et al. Colossal magnetoresistance of 1000000-fold magnitude achieved in the antiferromagnetic phase of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 67(12): 1783-1785.
- [3] XIONG G C. Giant magnetoresistance memory effect in  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  films[J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 67(20): 3031-3033.
- [4] LI X H, HABMEIER H U, ZHANG P X, et al. Anisotropy of thermoelectric properties in  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films studied by laser induced transient voltage[J]. *Solid State Communications*, 1999, 110(9): 473-478.
- [5] 顾梅梅, 张鹏翔, 李国栋. 超巨磁阻测辐射热仪[J]. *物理学报*, 2000, 49(8): 1567-1573.
- [6] LISAUSKAS A, KHARTSEV S L, GRICHIN A, et al. Tailoring the colossal magnetoresistivity:  $\text{La}_{0.7}(\text{Pb}_{0.63}\text{Sr}_{0.37})_{0.3}\text{MnO}_3$  thin film uncooled bolometer[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(5): 756-758.
- [7] 舒启清. 电子隧穿原理[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [8] DIJKKAMP D, VENKATESAN T, XU X D. Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high Tc bulk material [J]. *Appl Phys Lett*, 1987, 51(4): 619-621.

- [ 9 ] ZHANG P X, WANG J B, ZHANG G Y, et al. Laser induced voltage in CMR thin films and its device[ J]. Application Physica, 2001, C364—365: 656—658.
- [ 10 ] 黄 昆, 韩汝琦. 固体物理学[ M]. 北京: 高等教育出版社, 1988.
- [ 11 ] HWANG H Y, CHEONG S W, ONG N P, et al. Spin polarized intergrain tunneling in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  [ J]. Phys Rev Lett, 1996, 77( 10 ): 2 041—2 044.
- [ 12 ] HAAGE T, DJIANG Q, CARDONA M, et al. Direct scanning tunneling microscopy observation of non unit cell growth of  $\text{YBa}_2\text{CuO}_{7-\delta}$  thin films [ J]. Appl Phys Lett, 1996, 68( 17 ): 2 427—2 429.
- [ 13 ] LEE J C, YOU D G, YUB S Le, et al. Annealing effect on the magnetoresistance in  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  thin films grown on Si( 100) substrates [ J]. J Appl Phys, 2002, 91( 2 ): 221—223.
- [ 14 ] PIETAMBARAM S V, KUMAR D, SINGH R K, et al. Oxygen content and crystallinity in pulsed laser deposition lanthanum manganite thin films [ J]. Mat Res Soc Symp, 2000, 617( 20 ): 3 141.

## Nonohmic behavior in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ films

ZHANG Chuan-xia, YU Lang, ZHANG Peng-xiang

( Institute of Advanced Materials for Photoelectronics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China)

**Abstract:** In this experiment,  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  films grown on different canted  $\text{LaAlO}_3$  substrates were tested with different bias currents. The results found are: ① the temperature of the peak resistance decreases obviously due to the Joule heat effect when the current is larger than 1 mA; ② the maximum resistance in  $R-T$  curves is reduced with the current increasing when the current is less than 1 mA. This is a deviation from the Ohm's law (namely nonohmic behavior); ③ the nonohmic behavior become larger with the canted angle increasing. By analyzing, two results were obtained: ① Joule heat effect causes the transit temperature  $T_{M-1}$  to decrease; ② nonohm behavior in films is possibly caused by the grain boundaries as tunneling resistance junctions.

**Key words:** nonohm behavior; colossal magnetoresistance; LCMO film