

$i\text{LaAlO}_3$ 、 MgO 和 SrTiO_3 衬底上的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜输运和光诱导特性研究

谭兴毅, 金克新, 赵省贵, 陈长乐

(西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘要: 利用溶胶-凝胶(Sol-gel)法制备了 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO)靶材, 并采用脉冲激光沉积(PLD)的方法在 $\text{LaAlO}_3(100)$ 、 $\text{MgO}(100)$ 和 $\text{SrTiO}_3(100)$ 衬底上沉积了外延薄膜, 研究了衬底与薄膜之间的晶格不匹配度对 LSMO 薄膜输运和光诱导特性的影响。结果表明: 随着晶格不匹配度(考虑符号)的增加, 薄膜的相变温度升高, 而电阻率和光电导 $\Delta\rho$ 值则减小。在低温金属相, 光诱导致使电阻率降低; 高温绝缘相光诱导则使得电阻率升高, 在 MgO 和 SrTiO_3 衬底上薄膜的光电导 $\Delta\rho$ 具有极大值和极小值, 分析表明这一现象的出现可归结于双交换作用和极化子效应。

关键词: 锰氧化物薄膜; 晶格失配; 光诱导效应; 双交换作用; 极化子

中图分类号: TM271; O482

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)01-0168-04

钙钛矿稀土掺杂锰氧化物是电荷、自旋、轨道和晶格等多自由度耦合的强关联体系, 其能带结构与电子自旋密切相关, 包含了多种相互作用的竞争, 出现了特大磁电阻(CMR)效应、绝缘体-金属相变(IMT)等各种奇特的物理现象。为了深入认识这些效应产生的物理机制, 并期望真正实现其实际应用, 近年来国内外学者对此进行了大量的研究^[1-4]。对宽带系, 理论上通常采用 Zener 的双交换作用^[5]和 Jahn-Teller 效应^[6]以及极化子^[7]理论来定性解释。薄膜与衬底之间的晶格不匹配将导致材料的晶格常数发生很大的变化, 从而使薄膜的光电磁等物理性能发生改变。Pignard 等人^[8]研究了沉积在 $\text{LaAlO}_3(100)$ 、 $\text{MgO}(100)$ 和 $\text{SrTiO}_3(100)$ 衬底上 $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ 薄膜的形貌与磁阻之间的关系, 并指出衬底与薄膜间的晶格不匹配度越小, 薄膜具有越好的界面匹配; Koo 等人^[9]研究了沉积在不同衬底上 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的各向异性应力和磁电阻, 表明在低场作用下外界各向异性应力可以调节 LCMO 薄膜的磁电阻值。Hwang 等人^[10]研究了改变三价阳离子半径而引起的内应力效应, 发现三价阳离子平均半径减小时峰值电阻温度(T_p)减小; Mitchell 等人^[11]发现不同的 Sr 掺杂以及合成过程中氧处理所引起的晶格畸变对输运特性有明显的影响。但晶格不匹配对锰氧化物薄膜材料光诱导特性影响的研究几乎没有, 同时光诱导不仅可以改变体系的载流子浓度,

而且还可能引起体系中载流子自旋态的改变。因此, 晶格不匹配薄膜的光诱导特性的研究不仅对理解电子强关联体系中的凝聚态物理基本问题具有重要意义, 而且还可能发现在技术上有重要应用价值的物理效应。本研究利用 PLD 方法分别在 $\text{LaAlO}_3(100)$ 、 $\text{MgO}(100)$ 和 $\text{SrTiO}_3(100)$ 衬底制备了 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 外延薄膜, 研究了衬底晶格不匹配度对 LSMO 薄膜输运和光诱导特性的影响。

1 实验

按名义配比称取分析纯的 La_2O_3 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 然后溶于稀硝酸, 再加入适量的柠檬酸和聚乙二醇后水浴蒸干。将灼烧得到的 LSMO 粉末压成靶后在马弗炉中 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 24 h, 得到 LSMO 靶材, X 射线衍射表明靶材具有钙钛矿立方结构。利用波长为 248 nm 的 KrF 准分子脉冲激光器在 $\text{LaAlO}_3(100)$ 、 $\text{MgO}(100)$ 、 $\text{SrTiO}_3(100)$ 衬底上沉积薄膜(沉积中氧气压为 20 Pa, 基片温度为 $750\text{ }^\circ\text{C}$, 激光脉冲频率为 5 Hz), 并将所制备的薄膜在空气中 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下退火 2 h, 以提高薄膜的质量。利用日本理学公司的 D/MAX-rA 型 X 射线衍射仪测定薄膜的晶体结构。低温系统为带有石英窗口的液氮杜瓦系统, 其控温范围为 77~450 K。所用的激光为 LD 泵浦 Nd:YVO₄ 连续激光器, 其波长 $\lambda=532\text{ nm}$, 平均光密度为 40 mW。

收稿日期: 2008-01-26

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50331040, 50702046); 2007 年西北工业大学本科毕业设计(论文)重点扶持项目

作者简介: 谭兴毅, 男, 1982 年生, 硕士生, 西北工业大学理学院, 陕西 西安 710072; 通讯作者: 金克新, 电话: 029-88493979, E-mail: jinkx@nwpu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

空气中退火后薄膜的 XRD 图谱如图 1 所示。所用衬底为 (100) LaAlO₃、(100) MgO、(100) SrTiO₃ 单晶。从图 1 中可以看出, 薄膜在沉积过程中按照衬底的晶面取向生长, 具有较好的外延特征, 同时也可以明显地看到薄膜和衬底的衍射峰并不是完全重合, 二者之间存在小角劈裂, 这说明二者的结构, 特别是晶格常数并不是完全一致。定义晶格不匹配度为: $(d_{\text{Film}} - d_{\text{Substrate}})/d_{\text{Substrate}} \times 100\%$ (考虑正负号), 则薄膜的晶格常数与晶格不匹配度如表 1 所示。从表 1 可以看出, 晶格不匹配度按 MgO、SrTiO₃、LaAlO₃ 依次升高。

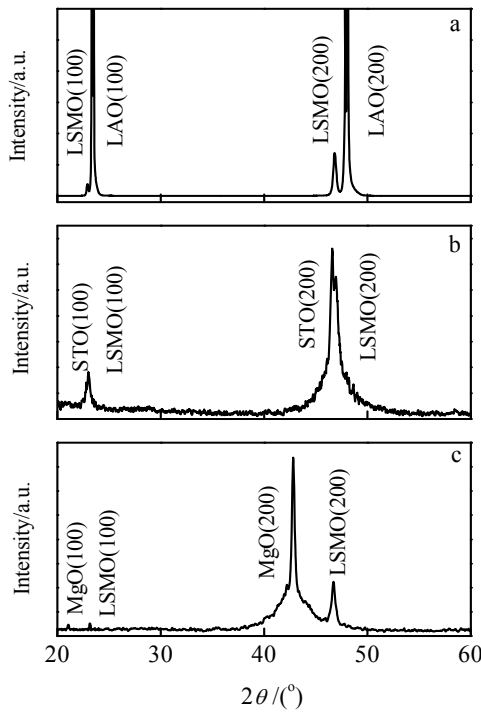


图 1 LSMO 薄膜的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of LSMO thin films on different substrates: (a) LaAlO₃, (b) SrTiO₃, and (c) MgO

表 1 不同衬底上薄膜的晶格常数和晶格不匹配度

Table 1 Lattice parameter and lattice mismatch on different substrates			
Substrate	(100)LaAlO ₃	(100)SrTiO ₃	(100)MgO
Lattice parameter, <i>c</i> /nm	0.38769	0.38668	0.38437
Lattice mismatch/%	1.98	-0.94	-8.88

2.2 输运和光诱导特性

薄膜具有典型的金属-绝缘体相变特性, 低温时为金属态; 高温时为绝缘态。同时发现薄膜与衬底的晶格不匹配度越小, 薄膜的相变温度越低(如图 2 所示)。由表 1 可以得出, 晶格不匹配度越大, 薄膜的晶格常数 *c* 也就越大, 由以下公式:

$$c = 2d \sin(\beta/2) \tag{1}$$

式中 β 为 Mn⁴⁺-O-Mn³⁺ 键键角, *d* 为 O-Mn 键键长。可见, *c* 值与 β 和 *d* 有关系, 而 A. Miniotas 等人^[12]通过对 LaCaMnO 薄膜的 X 射线衍射精细谱的研究指出 *d* 不随薄膜的内应力和厚度发生改变, 所以 *c* 增大只能使 β 随之增大。根据以下公式^[13]:

$$t_{\text{eff}} \propto \sin\left(\frac{\beta}{2}\right) / d_{\text{Mn-O}}^{\frac{7}{2}} \tag{2}$$

式中 *t*_{eff} 为转移积分, 可知双交换作用随面间晶格常数 *c* 增大而增强, 所以转变点温度按 MgO、SrTiO₃、LaAlO₃ 依次升高, 且电阻率依次降低。

对所有薄膜样品, 在金属态, 光诱导作用使电阻率增大, 而在绝缘态则使电阻率减小(如图 2 所示); 对同一基片上的薄膜样品, 光诱导作用则使电阻率温度曲线转变点向低温方向移动(如图 2 所示), 在 LaAlO₃ 和 SrTiO₃ 衬底上的薄膜由于光诱导作用较弱, 图中电阻率变化不明显。Anderson 等人^[14]指出巡游 *e_g* 电子在 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 之间的迁移率, 主要取决于转移积分 $t_{\text{eff}} = b \cos(\theta/2)$ (θ 相邻锰离子芯自旋间的取向夹角) 的值。本研究中所用的激光波长为 532 nm, 即光子的能量为 2.34 eV, 这一能量可以在薄膜中产生电子-空穴对, 根据 S. Satpathy^[15] 等人计算得知 O(2p) 电子

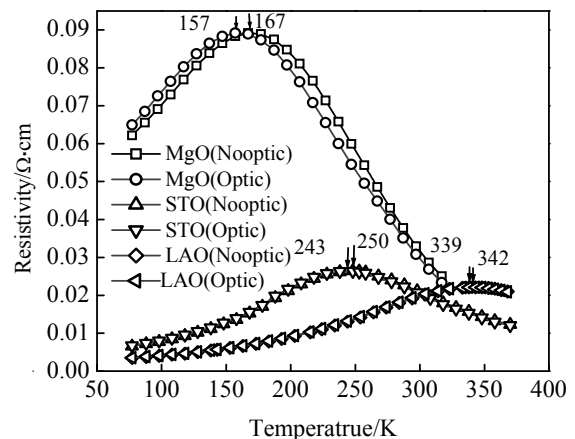


图 2 不同基片上的 LSMO 薄膜在光诱导作用下的电阻率与温度变化关系

Fig.2 Temperature dependence of resistivity on different substrates for the LSMO thin films with and without laser irradiation

的态密度大于 t_{2g} 电子的态密度, 所以电子-空穴对中的空穴与 $O(2p)$ 电子复合, 多余的电子则破坏了 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子的自旋关联作用, 从而减弱双交换作用, 使自旋系统产生退磁, 即在低温金属态光诱导作用导致邻位 Mn 离子间的自旋倾角变大, 假设光激发引起的邻位 Mn 离子间的自旋倾角的改变量相同 (同一实验条件), 为 δ ($\delta > 0$), 则转移积分改变量为:

$$b \cos\left(\frac{\theta}{2} + \frac{\delta}{2}\right) - b \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) = -2b \sin\left(\frac{\theta}{2} + \frac{\delta}{4}\right) \sin\left(\frac{\delta}{4}\right) \quad (3)$$

式中 $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \delta \leq \pi$, 所以有 $0 \leq \frac{\theta}{2} + \frac{\delta}{4} \leq \frac{3}{4}\pi < \pi$,

那么 $\sin\left(\frac{\theta}{2} + \frac{\delta}{4}\right) > 0$ 且 $\sin\left(\frac{\delta}{4}\right) > 0$, 因此 (3) 式为负值, 表明激光减弱了双交换作用。所以薄膜的金属性减弱, 电阻率升高, 转变温度向低温方向移动。在绝缘相 ($T > T_p$) 范围, 锰氧化物体系处于自旋无序化, 光诱导对电子自旋的影响小于自旋无序的热激活能, 而激光的激励可促使极化子形成跳跃电导, 即光生载流子效应, 宏观上体现为材料的电阻率减小。

图 3 为不同衬底上的 LSMO 薄膜 $\Delta\rho$ 与温度的关系。曲线从图 3 可以看出, $\Delta\rho$ 值按 MgO、SrTiO₃、LaAlO₃ 减小; 由前论述知 c 按 LaAlO₃、SrTiO₃、MgO 顺序依次减小, 根据公式 (1) β 也是依次减小, 由系统单电子带宽公式^[13]:

$$W_{TBA} \propto \cos(w) / d_{Mn-O}^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

式中 $w = (\pi - \beta)/2$, W_{TBA} 为系统单电子带宽, β 减小, 单电子带宽减小, 外界光辐照更容易使局域 Mn 离子的自旋系统发生退磁现象, 即光诱导作用导致邻位 Mn 离子间的自旋倾角的改变量 (δ) 变大, 由公式 (3) 可知, MgO 衬底上薄膜的 $\Delta\rho$ 最大。同时也可以看到, 沉积在 MgO(100) 和 SrTiO₃(100) 基片上薄膜的 $\Delta\rho$ 具有极大值和极小值, 即 $\Delta\rho$ 先随温度增加而增加, 达到极大值后减小, 减小到最小值后又开始上升。当温度低于转变温度时, 随着温度的升高, 薄膜的金属性减弱, 绝缘性增强, 即转移积分中的 θ 增大, 由公式 (3) 可知, 随着 θ 增大, $2b \sin\left(\frac{\theta}{2} + \frac{\delta}{4}\right) \sin\left(\frac{\delta}{4}\right)$ 先增加后减小, 即 $\Delta\rho$ 先增加后减小, 与上述试验结果吻合。当温度高于转变温度时, 极化子为受到声子散射较重的自由载流子^[16], 所以随着温度的升高, 光生载流子浓度增加, 表现为 $\Delta\rho$ 绝对值变大, 当温度进一步升高时, 声子散射增强使得载流子的平均自由程只相当于晶格间距, 载流子被局域化, 出现热激活跳跃电导

行为使得光生载流子浓度减小, 表现为 $\Delta\rho$ 绝对值减小。以上研究表明, 不同的基片导致薄膜的晶格常数和金属-绝缘相变温度 (T_p) 也不相同, 光诱导均可以使该体系产生退磁效应, 这对薄膜的潜在应用具有一定意义。

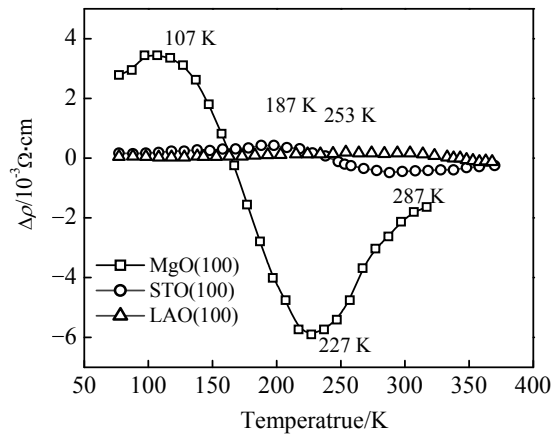


图 3 不同衬底上的 LSMO 薄膜 $\Delta\rho$ 与温度的关系曲线
Fig.3 Temperature dependence of the $\Delta\rho$ for different substrates of the LSMO thin films

3 结 论

薄膜的相变温度随薄膜与衬底之间的晶格不匹配度增加而升高, 而电阻率降低; 在金属态, 光诱导作用使电阻率增大, 而在绝缘态则使电阻率减小, 在 MgO 和 SrTiO₃ 衬底上的薄膜得到 $\Delta\rho$ 具有极大值和极小值, 且在 MgO 衬底上的薄膜出现最大 $\Delta\rho$, 利用双交换作用和极化子效应解释了光电导的 $\Delta\rho$ 变化规律。

参考文献 References

[1] Jin S, Tueffel T H, Fastnacht R A et al. *Science*[J], 1994, 264(5157): 413
 [2] Von Helmolt R, Wecker J, Holzapfel B et al. *Phys Rev Lett*[J], 1993, 71(14): 2331
 [3] Peng Zhensheng(彭振生), Guo Huanyin(郭焕银), Yan Guoqiong(严国清) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(2): 202
 [4] Chen Shuiyuan(陈水源), Lai Heng(赖恒), Xiao Yan(肖艳) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2003, 32(8): 615
 [5] Zener C. *Phys Rev*[J], 1951, 82(3): 403
 [6] Millis A J, Shraiman B I, Mueller R, *Phys Rev Lett*[J], 1995,

- 77(1): 175
- [7] Mott N. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*[M]. Clarendon Oxford:[S.I.], 1971
- [8] Pignard S, Zhang K Y, Leprince-wang Y *et al. Thin Solid Films*[J], 2001, 391: 21
- [9] Koo TY, Park S H, Lee K B *et al. Appl Phys Lett*[J], 1997, 71(7): 977
- [10] Hwang H Y, Cheong S W, Radaelli P G *et al. Phys Rev Lett*[J], 1995, 75(5): 914
- [11] Neumeier J F, Argyriou D N, Potter C D *et al. Phys Rev B*[J], 1996, 54(9): 6172
- [12] Minioas A, Vailionis A, Svedberg E B *et al. J Appl Phys*[J], 2001, 89(4): 2134
- [13] Medarde M, Mesto J, Lacorre P *et al. Phys Rev B*[J] 1995, 52(13): 9248
- [14] Anderson PW, Hasegawa H. *Phys Rev*[J], 1955, 100(2): 675
- [15] Satpathy S, Zoran Popovic S, Filip Vukajlovic R. *Phys Rev Lett*[J], 1996, 76(6): 960
- [16] Jeffrey Snyder G, Hiskes Ron, DiCarolis Steve *et al. Phys Rev B*[J], 1996, 53(21): 14434

Transport and Photoinduced Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Thin Films Deposited on MgO , SrTiO_3 , and LaAlO_3 Substrates

Tan Xingyi, Jin Kexin, Zhao Shenggui, Chen Changle
(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) target has been prepared by sol-gel method and the thin films of LSMO have been deposited on LaAlO_3 , SrTiO_3 , MgO substrates using the pulsed laser deposition technique. The transport and photoinduced properties of LSMO thin films on different substrates have been investigated. It is found that the phase transition temperature decreases and the electrical resistivity increases with decreasing the lattice distortion degrees for the films. The photoinduced properties show that laser induces the increase of electrical resistivity in metallic phase, and the decreases of electrical resistivity in insulating phase. The photoinduced resistivities ($\Delta\rho$) of films on the MgO and SrTiO_3 substrates have a maximum and a minimum due to the competition of double exchange effect and polaron effect.

Key words: manganite film; lattice distortion; photoinduced effect; double exchange effect; polaron effect

Biography: Tan Xingyi, Candidate for Master, Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China; Corresponding Author: Jin Kexin, Tel: 0086-29-88493979, E-mail: jinkx@mwpu.edu.cn