

双层锰氧化物薄膜的制备及其物理性质*

茶丽梅^{1)†} 张鹏翔^{1)†} H. U. Habermeier^{2)†}

¹⁾ 昆明理工大学光电子材料研究所, 昆明 650051)

²⁾ Max-plank-Institute, FKF, Stuttgart, Germany)

(2002 年 5 月 13 日收到, 2002 年 7 月 15 日收到修改稿)

用脉冲激光沉积(PLD)方法成功地制备了双层钙钛矿结构的 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.32$) 单相薄膜. 这种薄膜生长在具有不同晶格参数的两种衬底上. 测量发现, 两种衬底上生长的 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.32$) 薄膜具有迥然不同的金属-绝缘体转变温度 T_{M-1} 及其他物性. 界面应力的研究表明这是衬底晶格常数不同引起膜内应变的结果. 在衬底的压应力下, 薄膜的电阻-温度曲线的峰值 (T_{M-1}) 向高温移动且电阻率 (ρ) 下降. 相反, 对于衬底张应力下的薄膜, T_{M-1} 下降, ρ 上升. 这些结果可以用双交换模型做很好的解释.

关键词: CMR, 双层锰氧化物薄膜, PLD, 应力

PACC: 7570P, 8115I, 6855

自从 20 世纪 50 年代磁电阻(MR)效应在混合价态锰氧化物中被发现以来, 人们已在这个领域做了许多研究. 为了解释这类材料在零磁场和非零磁场下电阻的巨大差异, 许多模型被相继提出, 诸如双交换作用模型, John-Teller 畸变, 电荷有序, 自旋有序等等^[1-5]. 当然, 这些模型都有一定的局限性, 对于超巨磁电阻(CMR)效应的机理, 还需要做进一步的深入地研究与探索.

为了研究 CMR 机理, 也为了合成适用的自旋电子学材料, 最近, 人们对双层锰氧化物的合成和性质研究产生了巨大兴趣. 从晶体结构上, 双层锰氧化物属于 Ruddlesden-Popper 家族, 结构通式为 $(R, A)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$, R, A 分别代表三价稀土元素和二价碱土元素. 当 $n = 1, 2, 3$ 及 ∞ 时, 分别对应单层, 双层, 三层及无限层结构, 如图 1 所示^[6,7]. 双层锰氧化物是由两层金属性的锰氧八面体和绝缘性的镧氧层堆砌而成. 很明显, 与无限层锰氧化物相比, 双层锰氧化物在输运性质上具有更大的各向异性. 人们还发现, 掺杂水平有微小不同时, 物质的磁结构有很大变化^[8]. 这些性质在读写磁头, 自旋阀器件, 激光感生电压以及超巨磁阻测辐射热仪(CMR Bolometer)中有很大的应用价值^[9-13]. 但是由于晶体结构的复杂性, 制备高质量的双层薄膜在技术和工艺上遇到种种困难. 迄今为止, 世界上仅有几个小组能够制备出双层

锰氧化物薄膜^[14-17].

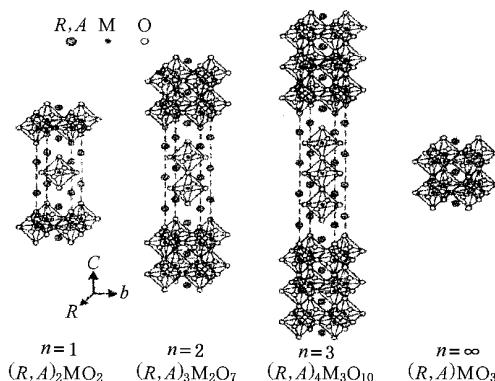


图 1 Ruddlesden-Popper 家族

我们成功地运用脉冲激光沉积(PLD)方法在不同的衬底上制备了混合价态双层锰氧化物薄膜 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (简记为 3-2-7 系列). 取背景气氛为氧气和氩气, 薄膜能在 900°C 的衬底上良好的沉积、生长. 这一制备条件不同于至今能制备出 3-2-7 系列薄膜的其他小组的方法. 具体实验步骤如下: 用 KrF_2 准分子激光器对烧好的多晶靶材进行脉冲激光照射, 激光器的工作参数为: 能量密度为 $1.9-2\text{J}/\text{cm}^2$, 重复频率为 2Hz , 波长为 248nm . 溅射过程中衬底温度保持在 900°C , 外围气体为 50Pa 的氩气. 溅射结束后, 背景气氛换为 10^4Pa 的氧气, 并使薄膜于其

* 云南省自然科学基金(批准号: 1999E0003Z)资助的课题.

† 通讯联系人.

中冷却至室温.

在此条件下,厚度为 200—305nm 的单相薄膜都良好地生长于 SrTiO₃(001)和 NdGaO₃(110)两种衬底上.我们用超导量子干涉仪(SQUID)测量多晶和薄膜的磁化率.对薄膜样品进行光刻,镀电极(Cr/Au)后,用通常的四引线法测量其电阻和磁电阻,外加磁场强度从 0T 到 7T.

图 2 是 La_{1.36}Sr_{1.64}Mn₂O₇(x = 0.32)块材的磁化率-温度曲线.从图 2 可知,块材的顺磁-铁磁转变温度(T_c)约为 120K.图 3 是生长于 SrTiO₃(001)和 NdGaO₃(110)的 3-2-7 系薄膜的 XRD 图,它们分别显示出一系列的(00l)和(hh0)的峰,l,h 均为整数,且均能在块材的 XRD 中找到对应的峰,这说明所制备的薄膜都是良好的单相膜.

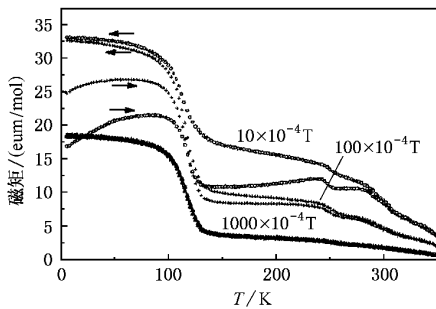


图 2 La_{1.36}Sr_{1.64}Mn₂O₇(x = 0.32)多晶靶材的磁化率曲线,箭头指示温度升降,数字标明测量磁化率时所施加的磁场

图 4 (a) (b)和图 5 (a) (b)分别是生长于 SrTiO₃(001)和 NdGaO₃(110)上薄膜的电阻率-温度及磁电阻率-温度曲线,测量的都是薄膜的面内电阻.从图 4 (a) (b)中可以看出,在高温区,两块薄膜都显示出绝缘体行为,在一段低温区内,它们都表现出金属行为,在更低的温度下(约小于 30K),则又显示出绝缘体行为,电阻依温度的降低而急剧上升.尽管大体上电阻温度变化有相同趋势,两块薄膜的金属-绝缘体转变温度(T_{M-1})却有明显的区别:生长于 SrTiO₃(001)上的薄膜的 T_{M-1} 为 78K,而 NdGaO₃(110)上的薄膜却达到 150K 的温度.同时,我们发现它们的电阻率也有较大的区别,T_{M-1} 高的薄膜(NdGaO₃(110)衬底)在零场下的电阻率峰值约为 0.38Ω·cm,而 T_{M-1} 低的薄膜(SrTiO₃(001)衬底)的电阻率则高出 50 余倍.在磁电阻曲线中,我们可以看出(001)取向的薄膜的磁电阻率极值为 -95%,而取向为(110)的薄膜的磁电阻率极值为 -56%,达到极值的温度均在 70K 附近.

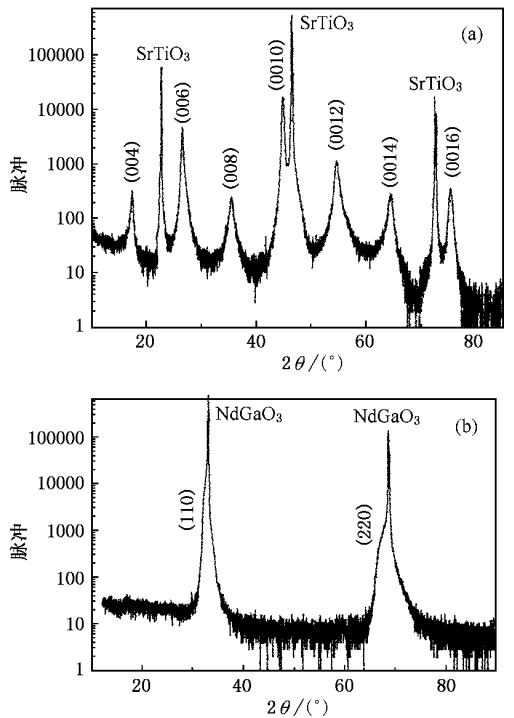


图 3 生长于 SrTiO₃(001) (a)和 NdGaO₃(110) (b)上 La_{1.36}Sr_{1.64}Mn₂O₇ 薄膜的 x 射线衍射图

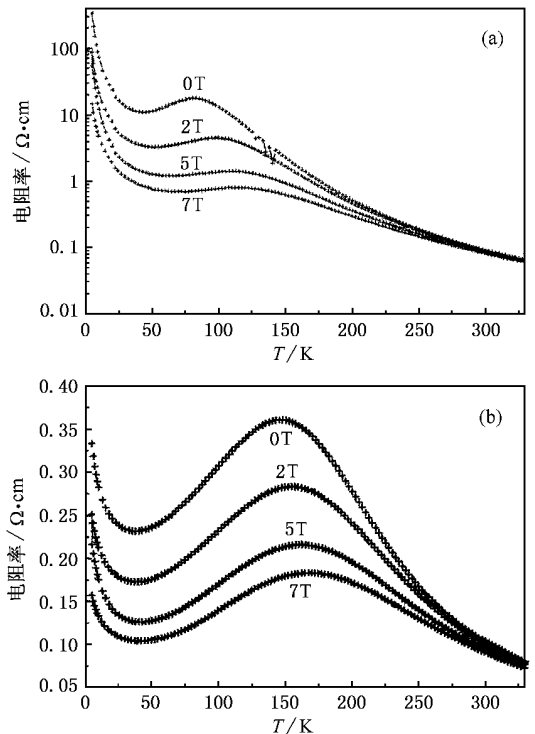


图 4 生长于 SrTiO₃(001) (a)和 NdGaO₃(110) (b)上 La_{1.36}Sr_{1.64}Mn₂O₇ 薄膜的电阻率-温度曲线,线上的数字标明测量时施加的磁场强度,单位为 T

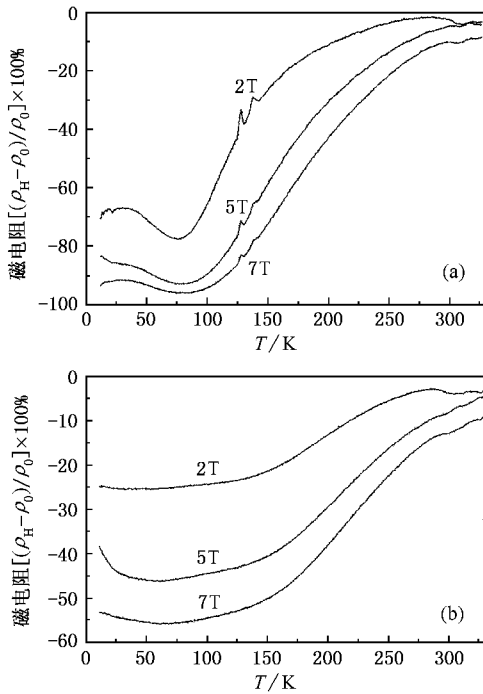


图5 生长于 $\text{SrTiO}_3(001)$ (a) 和 $\text{NdGaO}_3(110)$ (b) 上 $\text{La}_{1.36}\text{Sr}_{1.64}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 薄膜的磁电阻率-温度曲线

由两块薄膜的磁化率-温度测量可知,与块材的 T_C (约 120K) 相比,薄膜的顺磁-铁磁转变温度(约 70K)要低得多。

同一制备条件下在不同的衬底上生长的不同取向的 $\text{La}_{1.36}\text{Sr}_{1.64}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 薄膜在性质上有着如此明显的差异,是必须理解和研究分析的。

根据布拉格公式

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (1)$$

$$1/d = [(\lambda/a)^2 + (\lambda/b)^2 + (\lambda/c)^2]^{1/2}, \quad (2)$$

表1 衬底,薄膜及大块多晶的晶格参数比较和应力类型

衬底类型	衬底参数/nm	薄膜参数/nm	多晶参数/nm	失配度	应力类型
$\text{NdGaO}_3(110)$	$a_{\text{NdGaO}_3} = 0.3848$	$a = 0.3853$	$a = 0.3855$	$\delta < 0$	压应力
$\text{SrTiO}_3(001)$	$a_{\text{SrTiO}_3} = 0.3895$	$c = 1.9967$	$c = 2.0230$	$\delta > 0$	张应力

分析了生长在不同衬底上的薄膜及其所受的应力之后,我们可以进一步研究不同应力对交换作用以及电子运输的影响。根据 Zener 的双交换模型,当薄膜受到压应力时,平均晶格常数变小, $\text{Mn}-\text{O}$ 键的键长缩短, Mn 离子与 O 离子之间的电子云交叠程度上升,双交换作用增强,导致电阻率下降,金属-绝缘体转变温度上升,这正是生长于 $\text{NdGaO}_3(110)$

以及关于混合价态双层锰氧化物多晶晶格参数的经验公式^[18]

$$a = b = 0.38446 + 0.0072610x \text{ (nm)}, \quad (3)$$

$$c = 2.08646 - 0.183210x \text{ (nm)}, \quad (4)$$

其中 λ 为 x 射线的波长, d 为晶面间距, θ 为衍射峰角度, h, k, l 是晶面指数, a, b, c 是单胞在三个方向的长度, x 为掺杂浓度。结合多晶 XRD 图,我们可以算出 $\text{La}_{1.36}\text{Sr}_{1.64}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 多晶靶材的 $a(b)$ 轴晶格常数,拟合^[19]后为 0.3855nm;同样可得 c 轴晶格常数为 2.0230nm。同理,根据 x 射线衍射图 $\chi(a)$ (b), 我们得到生长于 $\text{SrTiO}_3(001)$ 上薄膜的单胞的 c 轴晶格常数为 1.9967nm, 而生长于 $\text{NdGaO}_3(110)$ 上的薄膜的单胞的 $a(b)$ 轴晶格常数为 0.3853nm。就是说,生长于 $\text{SrTiO}_3(001)$ 衬底上的薄膜在 c 轴方向被压缩,而 a, b 轴则被拉伸;相反,在 $\text{NdGaO}_3(110)$ 衬底上的薄膜则于 a, b 方向被压缩。

由衬底和其上生长物之间的失配度的定义^[20]

$$\delta = (m - n)/n \times 100\%, \quad (5)$$

其中 m 为衬底晶格常数, n 为衬底上生长物的晶格常数。我们可算出 $\delta_{\text{SrTiO}_3(001)} > 0$ 以及 $\delta_{\text{NdGaO}_3(110)} < 0$ 。当 $\delta > 0$ 时,一定厚度的薄膜的晶格常数小于衬底的晶格常数,薄膜受到张应力; $\delta < 0$ 时,一定厚度的薄膜受到压应力。在假设原胞体积不变的条件下,对比衬底,薄膜与多晶的晶格常数,可推知不同的衬底会使生长于其上的薄膜的晶格参数在一定的厚度内与多晶有所偏离,如表 1 所示。由于薄膜的晶格参数介于其生长的衬底和多晶之间,对于同一种物质,亦可根据多晶与衬底之间的失配来估计生长于该衬底上的薄膜所受的应力类型(δ 值不同,但正负相同,即应力类型相同)。

上薄膜的情况;而当薄膜受到张应力时,如生长于 $\text{SrTiO}_3(001)$ 上的薄膜,单胞在 ab 面内的晶格变大, ab 面内 $\text{Mn}-\text{O}$ 键的键长伸长, Mn 离子与 O 离子之间的电子云交叠程度下降,双交换作用减弱,导致 ab 面内电阻率上升,金属-绝缘体转变温度下降。

虽然应力对 ab 面内 $\text{Mn}-\text{O}$ 键的键长和键角都有影响,键长和键角共同决定着 e_g 电子的带宽

$W^{[21-23]}$, 它决定着双交换作用的强弱, 且被定义为

$$W = \cos\omega (d_{\text{Mn-O}})^{-5},$$

其中 ω 为面内 Mn—O—Mn 键的倾角, 为 Mn—O—Mn 键补角的 1/2, $d_{\text{Mn-O}}$ 为 Mn—O 键键长. 在同一种应力下, 假设原胞体积不变, 键长与键角有着同样的变化趋势, 但对单电子带宽有着相反的影响, 因此, 双交换作用的强弱, 最终由两者中占优势的一方来决定. 从本实验中, 我们可以推出, 在双层锰氧化物薄膜中, ab 面内 Mn—O 键键长是决定双交换作用及 ab 面内电阻率等其他物理性质的主要因素.

总之, 我们在两种不同的衬底上成功地制备了

双层锰氧化物薄膜. 相同成分, 相同制备工艺下两种薄膜表现出输运性质的不同. 受压应力的薄膜有高的金属-绝缘体转变温度和较低的电阻率; 相反, 张应力下的薄膜则显示出低的金属-绝缘体转变温度和较高的电阻率. 这些输运性质上的差异, 可以用双交换模型予以定性解释. 我们的工作还表明通过调整衬底与材料间晶格的失配度, 可以人为地影响和控制这类薄膜的输运性质.

感谢德国 Max-Planck-Institute-FKF 研究所对双方合作的支持.

- [1] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **81** 440
- [2] Tokura Y and Tomioka Y 1999 *J. Mag. Mag. Mat.* **200** 1
- [3] Salamon M B and Jaime M 2001 *Rev. Modern. Phy.* **73** 1
- [4] Coey J M D, Viret M and Von Molnar S 1999 *Advances in Physics* **48** 167
- [5] Millis A J, Darling T and Migliori A 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 1588
- [6] Maeno Y, Hashimoto K, Yoshida K, Nishizaki S, Fujita T *et al.* 1994 *Nature* **372** 532
- [7] Mitchell J F *et al* 1997 *Phys. Rev. B* **55** 63
- [8] Kimura T and Tokura Y 2000 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30** 451
- [9] Habemeier H U, Li X H and Zhang P X 2000 *Mat. Ras. Soc. Symp. Proc.* **602** 225
- [10] Li X H, Habemeier H U and Zhang P X 2000 *J. Magn. Mag. Mat.* **211** 232
- [11] Habemeier H U, Li X H, Zhang P X and Leibold B 1999 *Solid State Comm.* **110** 473
- [12] Gu M M, Zhang P X, Li G Z 2000 *Acta Phys. sin.* **49** 1573 [in Chinese] 顾梅梅、张鹏翔、李国祯 2000 物理学报 **49** 1573]
- [13] Shen F, Xu Q Y *et al* 2002 *Acta Phys. sin.* **51** 1855 [in Chinese] [沈 峰、徐庆宇等 2002 物理学报 **51** 1855]
- [14] Konishi Y, Kimura T, Izumi M, Kaawasaki M and Tokura Y 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3004
- [15] Hayakawa J, Asano H and Matsui M 1999 *J. Magn. Soc. Japan* **23** 1141
- [16] Asano H, Hayakawa J and Matsui M 1997 *Jap. J. Appl. Phys.* **36** L104
- [17] Lian G J, Li Y M, Kang J F *et al* 1999 *Acta Phys. sin.* **48** 1917 [in Chinese] 连贵君、李亚美、康晋峰等 1999 物理学报 **48** 1917]
- [18] Chi E, Hong K, Kwon Y *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **60** 12867
- [19] Warren B E 1968 X-ray diffraction 66 - 73, Addison-Wesley publish company
- [20] Matthews J W, Epitaxial growth edited in 1975
- [21] Radaelli P G, Jannone G *et al* 1997 *Phys. Rev. B* **56** 8265
- [22] Raychaudhuri P, Nukherjee S *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 5718
- [23] Praus R, Leibold B, Gross G M and Habemeier H U 1999 *Appl. Surf. Science* **32** 138

The preparation and properties of bilayer manganite films ^{*}

Cha Li-Mei¹) Zhang Peng-Xiang¹) H. U. Habermeier²)

¹) *Institute of Advanced Material for Photoelectronics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China*

²) *Max-Planck-Institute, FKF, D-70569, Stuttgart, Germany*

(Received 13 May 2002 ; revised manuscript received 15 July 2002)

Abstract

The bilayer manganite film $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.32$) were successfully prepared by pulsed laser deposition (PLD) method. By controlling the parameters of deposition, the fabricated films are of single phase and grown well on two kinds of substrates with different lattice constants. After measurements of transport property, it is found that there is 80K difference between the two cusp temperatures in resistivity-temperature curves (T_{M-1}) of the two films grown on $\text{SrTiO}_3(001)$ and $\text{NdGaO}_3(110)$. At the same time, the resistivity of the film on $\text{SrTiO}_3(001)$ is 50 times higher than that of the film on $\text{NdGaO}_3(110)$. We studied the influence of the interface strain and found that the lattice mismatch between substrate and film is the main reason of the above observations. Tensile strain decreases T_{M-1} with increasing resistivity and compressed strain has an opposite effect. Using double exchange model by Zener, we found that these results can be explained qualitatively.

Keywords : colossal magneto-resistance, bilayer manganite thin film, PLD, strain

PACC : 7570P, 8115I, 6855

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Yunnan Province, China (Grant No. 1999E0003Z).