

# 超巨磁电阻材料 $\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 薄膜 输运性质的研究\*

刘 伟<sup>†</sup> 陈晋平 管 炜 熊光成 阎守胜

(北京大学物理学院, 北京 100871)

(2003 年 4 月 15 日收到, 2003 年 6 月 25 日收到修改稿)

对  $1/f$  噪声缺口的超巨磁电阻  $\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  薄膜样品从 10K 到室温的热电势值进行了测量, 热电势为负值, 低温下随温度线性变化, 表现为金属扩散热电势, 在 150K 开始急剧减小, 过渡到与温度  $T$  成反比的变化关系, 与小极化子模型相符. 结合在电阻极大温度附近对电阻和  $1/f$  噪声行为的讨论, 对于发生在电阻极大温度附近的相变过程, 结果支持源于相分离的逾渗模型.

关键词: 稀土锰氧化物, 热电势, 逾渗模型

PACC: 7215J, 7530K

## 1. 引 言

具有钙钛矿结构的锰氧化物  $A_{1-x}B_x\text{MnO}_3$  ( $A$  为 La, Pr 等三价稀土元素,  $B$  为 Ca, Sr 等二价碱土元素) 超巨磁电阻材料, 由于在基础研究和应用上的重要性, 是人们十分关注的材料体系, 在实验和理论方面均有多方面的研究<sup>[1-9]</sup>. 巨磁电阻材料在温度升高时, 一般从低温下的金属相转变到高温下的半导体相, 电阻在某一温度  $T_p$  达到峰值, 同时在与  $T_p$  相近的转变温度  $T_c$  经历从铁磁相到顺磁相的转变. 巨磁电阻效应发生在  $T_p$  附近的温度区间, 材料在这一区间所发生的物理过程和相变的性质尤其引人注目, 但目前, 转变过程的机理仍然是有待解决的物理问题. 在这方面最近提出的逾渗模型得到了广泛的关注<sup>[10]</sup>, 在  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  体系中, 逾渗模型已得到在不同温度下电子显微镜图像观察的支持<sup>[11]</sup>. 在  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$  中发现的随机电报噪声现象也表明了相分离造成的弱连接导电通道的存在<sup>[12, 13]</sup>. 我们最近报道了在  $\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  薄膜中电阻峰值温度  $T_p$  以下约 5K 处通过实时噪声涨落测量发现的噪声缺口现象<sup>[14]</sup>, 并提供了一些可能的解

释, 为了进一步判断不同解释的正确性, 为对  $\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  中发生的相变过程有更多的了解, 我们从 10K 到室温区间对同一样品的热电势行为做了测量, 和电阻及  $1/f$  噪声不同, 热电势是零电流输运系数, 可以给出材料内禀的性质, 不受晶界缺陷等的影响, 并有助于对相变类型的了解. 本文的实验结果, 并结合  $1/f$  噪声涨落的行为, 对材料电阻、热电势随温度的变化进行讨论. 对于  $T_p$  附近的转变过程, 本文结果支持源于相分离的逾渗模型.

## 2. 实验方法

本文所用  $\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  薄膜厚度为 200nm, 是在  $0.25\text{cm} \times 1\text{cm}$  矩形单晶  $\text{LaAlO}_3$  (100) 衬底上采用激光脉冲淀积的方法制作的, 靶材用常规的固态反应方法制作, 淀积温度为  $700^\circ\text{C}$ . 样品在淀积完成后在  $700^\circ\text{C}$  和  $2.7 \times 10^{-3}\text{Pa}$  的真空度下保温 30min, 然后冷却至室温.  $x$  射线结果表明样品为取向生长的薄膜,  $c$  轴垂直于薄膜表面, 详见文献 [15].

电阻率的测量采用标准四引线方法, 引线是在样品上镀银, 然后再用钢焊上去的. 热电势测量采用直流微分法, 测量区间从 10K 到室温, 在每一个温

\* 教育部博士点基金(批准号 2000000146)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: Liu-wei@pku.edu.cn

度点 样品两端的温差  $\Delta T$  在 0 到约 1K 范围内连续改变,并同时测量样品两端的电压差  $\Delta V$ ,从  $\Delta V/\Delta T$  中扣除铜引线的贡献后可得到该温度点样品的热电势.热电势测量用的铜引线是在样品两端镀银电极上压钨包裹的方法连接在样品两端的,数 mm 长的引线和钨接触可以保证引线和样品的接触点与样品两端温度一致,接触电阻小于  $1\Omega$ .在液氮温度以下,作为热电势测量参考材料的铜线,由于声子曳引效应,热电势数值较大,且随温度明显变化,并敏感于材料所受的应力和所含杂质的状况.利用超导材料超导态热电势为零的性质,在 100K 以下,用 Tl-2212 膜对测量所用铜引线的热电势值进行了标定.

1/f 噪声的测量方法参见文献 [14].

### 3. 实验结果和讨论

图 1 为样品的电阻温度曲线,表现出巨磁电阻材料典型的金属半导体转变行为,从图中还可以看出降温过程和升温过程的电阻温度曲线存在明显的回滞,降温过程的峰值温度  $T_p$  为 167K,升温过程为 170K.和 Rajeswari 等报道的  $\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  外延膜的结果相比<sup>[16]</sup>,本文所用样品在接近于  $T_p$  金属相一侧  $R(T)$  的变化要陡得多,假如取从金属相区到电阻峰值的电阻变化的 80% 来定义转变宽度,本文所用样品为 20K, Rajeswari 等所用样品为 62K.其原因可能是本文激光淀积衬底温度要比他们的  $625^\circ\text{C}$  更高一些,同时还在淀积温度下退火了 30min,因此样品有更好的均匀度.样品在低温下电阻的金属行为可表示为

$$R = R_0 + R_2 T^2 + R_{4.5} T^{4.5} \quad (1)$$

其中  $R_0$  为剩余电阻,  $R_2$  项为电子-电子散射项,  $R_{4.5}$  项来源于电子-磁子散射的贡献<sup>[17]</sup>,拟合的结果如图 1 中低温部分虚线所示,与实验结果吻合得很好,由此得到剩余电阻为  $242\Omega$ ,计及样品的尺寸后,得到  $10^{-3}\Omega\text{cm}$  量级的小的剩余电阻率,约在 80K 以上,样品偏离 (1) 式给出的低温行为.

在高温下的电输运机理由小极化子激活跳跃模型描述,电阻温度关系为<sup>[11]</sup>

$$R = C \text{Exp}(E_s/k_B T), \quad (2)$$

其中  $C$  为常数,  $E_s$  为小极化子跳跃能.如图 1 中插图所示,对于本文所用样品,  $\ln(R/T)$  随  $1000/T$  的变化在高温区呈很好的线性行为.用 (2) 式拟合实验结果,得到样品的小极化子跳跃能  $E_s$  为 114.2 meV.

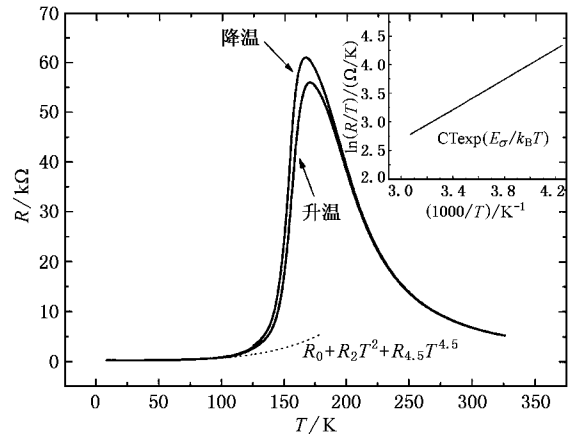


图 1  $\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  的电阻温度曲线,虚线是低温区间用  $R = R_0 + R_2 T^2 + R_{4.5} T^{4.5}$  拟合的结果,插图中高温段  $\ln(R/T)$  随  $1000/T$  的变化呈很好的线性行为

随着温度的降低,  $R(T)$  约在 233K 开始偏离小极化子电导输运行行为.对于半导体区的电输运过程,还可考虑的是 Mott 的变程跳跃 (VRH) 模型<sup>[18]</sup>,模型给出的电阻温度函数为  $\ln R \sim T^{-1/4}$ .和测得的  $R(T)$  行为相比有明显的差别,这一模型不能用来描述我们的结果.

样品从 10K 到室温,热电势随温度的变化如图 2 所示,在低温下热电势为负值,数值较小,约几个  $\mu\text{V/K}$  和温度大体呈线性关系,随  $T \rightarrow 0$  而趋于 0,符合一般金属在低温下扩散热电势  $S_d \propto T$  的行为<sup>[19]</sup>.实验没有观察到声子曳引对热电势的贡献, Kim 等对  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  热电势的测量发现<sup>[2]</sup>,当 Ru 的掺杂量  $x \geq 0.04$  时,声子曳引峰消失,他们解释为 Ru 的掺入在样品中诱导出铁磁金属态,使样品成为金属和绝缘体的混合体,类似于浓合金的情形,抑止了声子曳引的贡献.声子曳引峰通常出现在  $\Theta_D/5$  ( $\Theta_D$  为德拜温度)处,在这里,应在 80K 左右,已接近相转变区,声子曳引的贡献也可能因相分离而消失.在超巨磁电阻材料低温热电势的论文中,有的观察到非扩散项的贡献<sup>[20]</sup>,也有未观察到的<sup>[21]</sup>.总之,声子曳引有时贡献很小的原因还不是十分清楚.高温顺磁相的小极化子热电势行为类似于半导体,由热激活的载流子决定,与温度  $T$  成反比<sup>[22]</sup>,即

$$S = \frac{k_B}{e} \left[ \frac{E_s}{k_B T} + b \right], \quad (3)$$

其中  $b$  是常数,由  $T \rightarrow \infty$  时的载流子的组态熵决定.将样品的热电势  $S$  对  $1000/T$  做图,如图 2 中的插图所示,在高温段成线性关系,可以得到相应的小极化

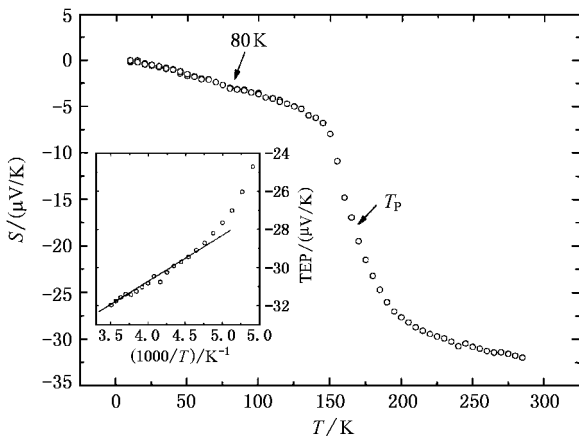


图2  $\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  的热电势  $S(T)$  行为(插图所示为高温区  $S(1000/T)$  的结果)

子在相邻晶格畸变间热激活跳跃能  $E_s$  为  $2.21\text{meV}$ , 对于处于半导体相的锰氧化物,  $E_s$  的大小一般在几个到十几个  $\text{meV}$ , 远小于  $E_\sigma$ <sup>[2, 20, 23]</sup>, 是小极化子输运机理的重要证据<sup>[1, 24]</sup>. 在能隙半导体中  $E_\sigma = E_s$ , 而在小极化子情况下  $E_\sigma = E_s + E_b/2$ ,  $E_b$  是极化子的束缚能, 大小一般在几十到  $200\text{meV}$  之间<sup>[1, 2, 25]</sup>. 样品的热电势  $S$  在  $150\text{K}$  左右开始急剧下降, 这个温度高于电阻行为偏离(1)式的温度  $80\text{K}$ , 在出现噪声缺口的  $153\text{—}158\text{K}$  温度区间内, 热电势由低温相向高温相连续过渡, 没有观察到任何特殊行为, 同时对比降温 and 升温过程的热电势也没有发现回滞现象.

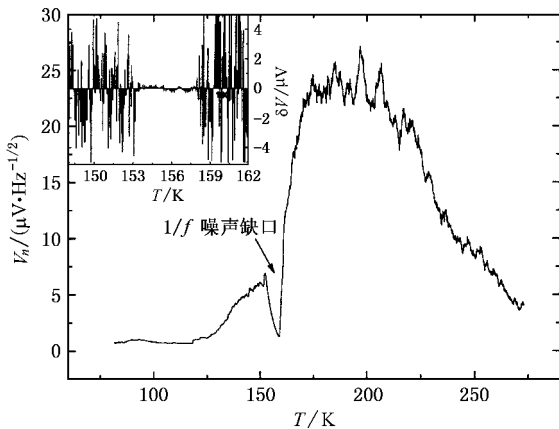


图3 在  $f = 10\text{Hz}$  测得的样品  $1/f$  噪声强度  $V_n(T)$  随温度的变化结果(插图给出了出现  $1/f$  噪声缺口区域电压涨落的绝对值  $\delta V(T)$  的数据)

当在样品中有一个稳定的直流电流  $I$  通过时, 样品两端的电压  $V$  在一个平均值  $\bar{V}$  附近涨落, 在低

频下这种涨落属电压噪声谱密度近似和频率呈反比的  $1/f$  噪声. 为讨论方便, 在图 3 中给出相关的结果. 即在中心频率  $f = 10\text{Hz}$ , 带宽  $\Delta f = 250\text{mHz}$  下, 噪声电压  $V_n$  随温度的变化, 以及  $T_p$  附近实时记录样品在  $10\text{Hz}$  的涨落强度, 观察到的宽度约  $5\text{K}$  的噪声缺口, 即发现了  $1/f$  噪声缺口的现象, 详见文献<sup>[14]</sup>.

近来 Alexandrov 和 Bratkovsky 在双极化子理论的基础上考虑极化子和局域自旋之间的相互作用<sup>[9, 26]</sup>, 对  $T_p$  附近的相变级数进行了讨论. 他们定义了一个无量纲的束缚能  $\delta \equiv \Delta/J_{\text{pd}}S$ , 其中  $\Delta$  为极化子对的束缚能,  $J_{\text{pd}}$  是  $p$  空穴和  $\text{Mn}^{3+}$  的  $d$  电子的交换作用,  $S$  为  $\text{Mn}^{3+}$  的  $d$  电子自旋  $z$  分量, 当  $\delta$  小于他们的理论给出的临界值  $\delta_c$  时, 为二级相变, 否则电导和磁化率的行为会出现不连续的跳跃, 为一级相变. 按照他们的理论, 在我们以前有关噪声缺口的文章<sup>[14]</sup>中, 由本文所用样品的  $R(T)$  曲线估计的参数  $\delta$  和相应掺杂的临界值  $\delta_c$  很接近, 鉴于  $R(T)$  曲线同时出现的明显热回滞, 相变温区有电阻陡峭下降, 以及  $1/f$  噪声在  $T_p$  附近有热回滞并呈现缺口等特征, 在文献<sup>[14]</sup>中认为在相变区出现的这些现象和一级相变是不矛盾的. 但本文得到的热电势结果随温度变化的行为, 包括在  $T_p$  附近, 均十分正常, 并未出现 Damay 报道的在  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  中与一级相变相关的热电势回滞现象<sup>[27]</sup>, 与明显属于二级相变的  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  无热电势回滞, 无数值上的跃变一致<sup>[28]</sup>.

从热电势测量的结果, 并结合电阻和  $1/f$  噪声测量的结果, 对于在  $T_p$  附近发生的物理过程, 我们比较倾向于基于相分离基础上的逾渗模型. 随着温度的下降, 在相变过程中电阻率高的顺磁相中形成了随机分布的铁磁相小区域, 导电性好的铁磁相逐渐连接起来形成了逾渗通路<sup>[29]</sup>, 电阻和  $1/f$  噪声都敏感于逾渗通路上少量电阻高的半导体相的出现, 在物理现象上表现出电阻的热回滞和  $1/f$  噪声的缺口<sup>[12—14]</sup>.

和电测量电压降主要降在高阻区不同, 热电势测量时样品上并无电流通过, 重要的是样品上的温度降, 由于热量在相当大程度上是由晶格(声子)传导的, 因而, 在样品中温差大体均匀分布, 并不敏感于导电通路上少量高阻区的存在. 在温度  $T_p$  以下, 反映的是导电性好的占主要的铁磁相热电势行为, 热电势给出的是体性质, 是一种随温度平均的变化,

这可以解释热电势开始明显下降的温度要高于电阻行为,偏离(1)式的温度,在出现噪声缺口的区间上也没有出现热电势的回滞及其他异常.对呈现出  $1/f$  噪声缺口的  $\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  样品,特别是在相变附近的行为给出了较为合理的解释.

## 4. 结 论

我们研究了此前发现有  $1/f$  噪声缺口的  $\text{Pr}_{2/3}$

$\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  薄膜样品从 10K 到室温下的热电势行为,热电势在铁磁相表现出金属性的行为,在顺磁相的行为可以用小极化子的模型来解释,在电阻极大温度  $T_p$  附近,热电势的测量没有发现热回滞现象.在出现噪声缺口的温区,热电势从铁磁相转换到顺磁相,连续过渡,没有观察到其他异常行为.对于发生在电阻峰值温度  $T_p$  的物理过程,本文的结果,结合此前对  $1/f$  噪声测量的结果,支持源于相分离的逾渗模型.

- [ 1 ] Jaime M and Salamon M B 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11914
- [ 2 ] Kim J S *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **66** 224427
- [ 3 ] Gu M M, Zhang P X and Li G Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1567 (in Chinese) [ 顾梅梅, 张鹏翔, 李国桢 2000 物理学报 **49** 1567 ]
- [ 4 ] Zheng P, Chen Z J, Wang N L, Wang Y P *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 655 (in Chinese) [ 郑 萍, 陈兆甲, 王楠林等 2002 物理学报 **51** 655 ]
- [ 5 ] Guo G H, Wu Y, Zhang H B *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 608
- [ 6 ] Rong C B, Zhang H W, Zhang J *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 708 (in Chinese) [ 荣传兵, 张宏伟, 张 健等 2003 物理学报 **52** 708 ]
- [ 7 ] Guo G H and Levitin R Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1838 (in Chinese) [ 郭光华, Levitin R Z 2000 物理学报 **49** 1838 ]
- [ 8 ] Zenner C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
- [ 9 ] Alexandrov A S and Bratkovsky A M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 141
- [ 10 ] Bastiaansen P J M and Knops H J F 1998 *J. Phys. Chem. Solids* **59** 297
- [ 11 ] Uehara, Mori S, Chen C H and Cheong S W 1999 *Nature* **399** 560
- [ 12 ] Raquet B *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4485
- [ 13 ] Merithew R D *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 3442
- [ 14 ] Wei J, Liu W, Guan W, Xiong G C and Yan S S 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 11821
- [ 15 ] Xiong G C *et al* 1996 *Solid State Commun.* **97** 17
- [ 16 ] Rajeswari M *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 851
- [ 17 ] Chatterjee S *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **61** 6106
- [ 18 ] Fisher B, Patlagan L and Reissner G M 1996 *Phys. Rev. B* **54** 9359
- [ 19 ] Frank J B, Petter A S, Carl L F and Denis G 1976 *Thermoelectric Power of Metals* (New York: Plenum Press) p23
- [ 20 ] Jaime M, Salamon M B and Pettit K 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1576
- [ 21 ] Hundley M F and Neumeier J J 1997 *Phys. Rev. B* **55** 11511
- [ 22 ] Salamon M B 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 583
- [ 23 ] Zhao G M *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **62** R11949
- [ 24 ] Palstra T T M *et al* 1997 *Phys. Rev. B* **56** 5104
- [ 25 ] De Teresa J M *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **58** R5928
- [ 26 ] Alexandrov A S and Bratkovsky A M 1999 *J. Phys. : Condens. Matter* **11** 1989
- [ 27 ] Damay F *et al* 1998 *J. Magn. Magn. Mater.* **184** 71
- [ 28 ] Hejtmánek J, Jiráček Z and Maryško M 1999 *Phys. Rev. B* **60** 14057
- [ 29 ] Mayr M *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **86** 135

# Transport properties of colossal magnetoresistance of $\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ film \*

Liu Wei Chen Jin-Ping Guan Wei Xiong Guang-Cheng Yan Shou-Sheng

( *Department of Physics , Peking University , Beijing 100871 , China* )

( Received 15 April 2003 ; revised manuscript received 25 June 2003 )

## Abstract

Measurements of the thermopower were carried out , from room temperature down to 10K , on the colossal magnetoresistance ( CMR ) thin films of the  $\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  ( PSMO ) sample , which showed a dramatic reduction in the  $1/f$  noise spectrum reported previously. At low temperatures , the thermopower is negative and shows metallic diffusion behavior of linear temperature dependence. As the temperature goes up near 150K , the thermopower reduces dramatically to show the behavior of  $1/T$  temperature dependence , which is consistent with the prediction of the small polaron model for the high temperature phase of CMR materials . Compared with the temperature dependence of the resistance and the property of the  $1/f$  noise near the phase transition peak , the conclusion can be reached that the percolation-typed phase separation exists in the phase transition temperature region.

**Keywords** : manganites , thermopower , percolation model

**PACC** : 7215J , 7530K

\* Project supported by the Doctoral Foundation of the National Ministry of Education of China ( Grant No. 2000000146 ).