

La_{0.33}Pr_{0.34}Ca_{0.33}MnO₃ 薄膜的应变效应*

赵华英 杨 欢 马继云 方 煦 M. Kamran 戴耀民 李明 赵柏儒 邱祥冈†

(中国科学院物理研究所超导国家重点实验室和北京凝聚态物理实验室, 北京 100190)

(2008 年 4 月 10 日收到, 2008 年 4 月 18 日收到修改稿)

采用脉冲激光沉积法分别在(100)LaAlO₃和(100)SrTiO₃基片上生长了La_{0.33}Pr_{0.34}Ca_{0.33}MnO₃薄膜,并通过磁测量和电输运测量对生长在不同基片上的La_{0.33}Pr_{0.34}Ca_{0.33}MnO₃薄膜的物性进行了研究.结果表明,基片和薄膜之间的压应力导致La_{0.33}Pr_{0.34}Ca_{0.33}MnO₃薄膜容易出现铁磁相,而电荷有序相则被抑制.基片和薄膜之间的张应力则导致La_{0.33}Pr_{0.34}Ca_{0.33}MnO₃薄膜容易出现电荷有序相,铁磁相被抑制.导致该现象的可能原因之一是应力使得晶格中Mn—O键角发生改变而引起双交换作用的改变.

关键词: 钙钛矿锰氧化物, 相分离, 电荷有序

PACC: 7170C, 7130, 7100, 7220M

1. 引 言

钙钛矿锰氧化物与氧化物高温超导体一样都属于强关联电子体系,由于其中电荷、晶格、自旋、轨道的相互作用而表现出丰富的物理现象,如超大磁电阻效应^[1]、电荷有序^[2]、电子相分离^[3-7]等,研究此类现象不仅对于理解强关联电子材料中一些基本的物理原理进而发展现有的固体物理理论框架十分重要,而且对于其未来可能的应用也具有十分重要的意义.实验中人们发现,由于电荷、晶格、自旋、轨道等各自由度之间的相互作用和相互竞争所导致的电荷有序和相分离与钙钛矿锰氧化物所表现出来的超大磁电阻效应密切相关.有一种观点认为,这种材料中的超大磁电阻效应是由于其中的电荷有序绝缘相与铁磁金属相之间的共存以及相互竞争而引起的.人们还发现晶体结构对电荷有序相产生影响, Jin等^[3]发现生长在LaAlO₃基片上的LaCaMnO₃薄膜的磁电阻效应受到薄膜厚度即应变的极大影响, Kuwahara等^[8]观察到Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃在进入电荷有序相之后,晶格常数发生了较大变化,在*a*、*b*轴方向增大,在*c*轴方向减小.该结果表明电荷有序与晶体结构密切相关,因而我们可以通过适当地对其施加压力来研究压力对电荷有序以及相分离的影

响.在外延生长的薄膜中,由于基片与薄膜的晶格之间的差异而导致薄膜受到不同程度的应力,因此,通过改变薄膜外延生长所采用的基片,就可以调节施加在薄膜材料上的应力,从而对其中所发生的电荷有序以及相分离现象进行研究.此前在La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃和La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃薄膜上的应力效应研究表明^[9,10],压应力有利于铁磁相的出现,从而导致薄膜电阻率减小,金属—绝缘体转变温度(*T_c*)增高,而张应力使得电荷有序相更容易稳定,从而导致*T_c*降低,电阻率增大.然而,关于薄膜中的应变效应,仍有许多问题尚待澄清.由于钙钛矿型锰氧化物薄膜一般具有更大的磁电阻效应,并且在器件的加工和应用上与块材相比也更具有优势,因而材料的薄膜效应是锰氧化物应用研究的热点和重点.另外,在薄膜中还普遍存在着与衬底相关的应变效应、表面效应、界面效应等,这些因素相互关联使得薄膜中的物理现象复杂而有趣^[11-15].因此,研究CMR锰氧化物薄膜中的应变效应不仅可以进一步揭示CMR锰氧化物的丰富物理内涵,而且对薄膜器件的制造也具有重要意义.

2. 样品的制备和结构分析

为了研究应力对超大磁电阻材料的电荷有序和相分离的影响,我们选取了La_{1-x-y}Pr_yCa_xMnO₃

* 国家自然科学基金(批准号 10474128, 10674168)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xgqiu@aphy.iphy.ac.cn

(LPCMO) 来进行研究. LPCMO 在钙钛矿锰氧化物中具有明显的相分离的迹象, 在很大一个温区内电荷有序绝缘相和铁磁金属相共存. 最近的研究结果发现^[16], 当把 LPCMO 光刻成具有微米尺寸量级的微桥后, 薄膜的电阻在金属绝缘体相变温度附近表现出十分尖锐的跳变, 且发生跳变的温度与桥的宽度有关, 此外, 该跳变还表现出随温度的不可逆性. 这些结果直接表明, LPCMO 中相分离的尺寸可以达到微米量级, 在此温区内电荷传导是通过渗透输运来完成的. 我们利用脉冲激光沉积 (PLD) 方法在单面抛光的 (100) LaAlO_3 (LAO) (100) SrTiO_3 (STO) 两种基片上以相同的成膜条件制备了 $\text{La}_{0.33}\text{Pr}_{0.34}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜. 在大量的实验摸索之后确定了如下的成膜工艺: 在把背底真空抽到优于 3.0×10^{-4} Pa, 然后按一定的速率把基片加热温度升到 780°C , 当温度稳定之后, 往真空腔内充入高纯氧气, 维持 48 Pa 的稳定流动氧压, 在此条件下脉冲激光沉积薄膜, 脉冲激光的能量密度为 2.0 J/cm^2 . 本文实验所用的薄膜的厚度为 80 nm. 在薄膜沉积结束后, 再在同样温度和氧压的情况下退火 2 h, 以减少氧缺陷, 通过热处理形成完好的相结构, 最后按一定的冷却速率降至室温. 这样生长出来的薄膜一般具有平整的膜面, 利用原子力显微镜测出 LAO 上生长的薄膜表面的均方根粗糙度 (RMS) 小于 30 \AA , STO 上生长的薄膜表面的均方根粗糙度 (RMS) 小于 10 \AA .

利用 X 射线衍射 (XRD) 对 LPCMO 的晶体结构进行了分析, 结果表明所得到的薄膜没有杂相, 具有良好的 c 轴外延取向. 表 1 给出了通过对 XRD 结果的计算得到的生长在两组不同基片上的薄膜的 c 方向晶格长度. 为了便于对比, 表中还列出了 LAO 基片和 STO 基片的晶格常数. 从表中可以看出, LAO 和 STO 的晶格参数分别为 3.788 \AA 和 3.905 \AA , 而 LPCMO 的晶格参数 $a = 3.840 \text{ \AA}$. 因此, 生长在 LAO 和 STO 基片上的薄膜分别受到压应力和张应力, 其 ab 面内的晶格常数要分别减小或增大, 而 c 方向的晶格常数则分别增大或减小. 计算得到的 (100) LAO 基片上 LPCMO 薄膜的 c 方向晶格常数是 0.391 nm , 而 (100) STO 基片上 LPCMO 薄膜的 c 方向晶格常数是 0.381 nm . 该结果表明, 在薄膜面内, 生长在 LAO 和 STO 上的 LPCMO 薄膜分别受到了张应力和压应力, 符合我们的预期. 因此, 通过比较这些薄膜的性质就可以得到 LPCMO 薄膜物性与其受到的应力之间的关系.

表 1 不同基片的特性, LPCMO 靶材以及在
不同基片上的 LPCMO 薄膜的 c 轴长度

材料	晶系	晶格常数/nm	失配度/%	薄膜 c 方向的晶格长度/nm
LPCMO 块材		0.384		
LaAlO_3 (100)	三方	0.3788	-1.4	0.391
SrTiO_3 (100)	立方	0.3905	1.6	0.381

3. 物性测试和结果

我们首先对成膜所使用的靶材的物性进行了研究. 图 1 所示的是用超导量子干涉磁强计 (SQUID) 测量得到的不同温度下 LPCMO 靶材的磁化曲线 ($M-H$). 在 230 K 时, 磁化强度随磁场增加而线性增加, 表现出顺磁性. 当温度为 150 K 时, 低场时磁化强度随磁场的增加而增加, 在磁场为 1.2 T 时出现向上的弯曲, 这是由于电荷有序绝缘相在磁场的作用下部分发生融化而成为铁磁金属相所引起的. 在磁场为 3 T 时磁化强度趋近饱和, 但是饱和磁化强度没有 10 K 和 80 K 时大, 此时是铁磁相和电荷有序相的共存, 铁磁相所占的比例未达到最大. 随着温度的进一步下降, 电荷有序相逐渐融化, 此时电荷有序相减小, 铁磁相所占比例增加. 当温度为 80 K 时, 磁化强度在低场时迅速增加, 可以看到在 1 T 磁场下, 磁化强度就几乎达到饱和. 当温度降到 10 K 时, 磁化强度也是在 1 T 磁场下达到饱和, 饱和磁化强度稍高于 80 K 的饱和磁化强度, 表明铁磁相仍在进一步增加.

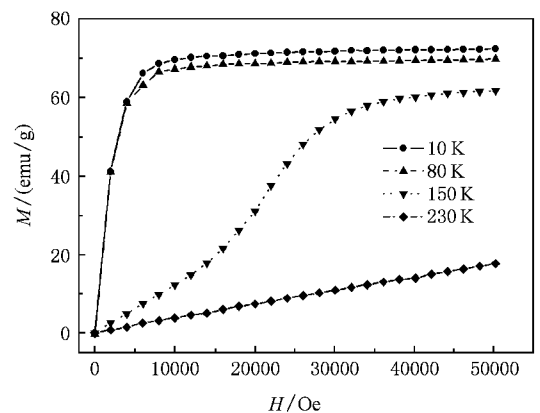


图 1 10, 80, 150 和 230 K 时 $\text{La}_{0.33}\text{Pr}_{0.34}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的磁化曲线

接着我们测量了靶材的热磁曲线 ($M-T$) 和零场电阻温度关系 ($R-T$) (图 2). $M-T$ 是在 MPMS-5

SQUID 磁强计中外加 0.01 T 磁场的条件下进行 R - T 测量采用标准的四引线法. 由图 2 可以看出, LPCMO 在 210 K 以上是顺磁相, 在 210 K 时进入电荷有序相, 此时电阻开始显著增加. 在 140 K 附近, 磁化强度急剧升高, 表明薄膜中铁磁相的增加和磁化. 相应地在 R - T 曲线出现一个拐点. 以上结果说明在 150 K 以下出现了铁磁金属相和电荷有序绝缘相的共存, 在发生金属—绝缘体转变以前, 铁磁金属相之间没有相互连通, 因而整体表现出绝缘体的性质, 即电阻率随温度的下降而上升. 随着温度的下降, 铁磁相逐渐增加, 在 125 K 时到达渗流模型所说的铁磁相之间互相连在一起的状态, 此时电阻率达到一个极大值. 然后, 随着温度的下降, 铁磁相进一步增加, 电阻率开始逐渐变小. 当磁化强度达到饱和时, 电阻率相对于峰值时的电阻率减小了近两个数量级.

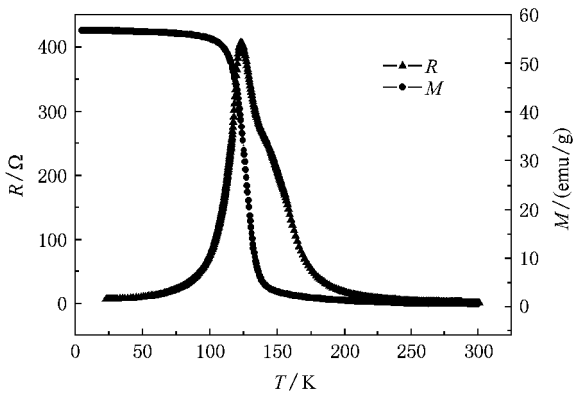


图 2 100 Oe 磁场下 $\text{La}_{0.33}\text{Pr}_{0.34}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 靶材的磁化强度和 0 场电阻随着温度的变化关系 (1 Oe = 79.58 A/m)

图 3 所示的是分别生长在 LAO 和 STO 基底上的 LPCMO 薄膜的 M - T 曲线, 测量时的外加磁场为 0.01 T. 可以看到, 相对于靶材来说, 居里温度升高了 30 K 左右, 但 M - T 曲线有了很大的展宽. 对于生长在 LAO 基底上的薄膜, 在 50 K 左右, M 就已经趋近饱和磁化强度. 对于 STO 基底上的薄膜, 在整个变温过程中仍未达到饱和磁化强度. 这表明在 STO 基底上生长的 LPCMO 薄膜, 绝缘的电荷有序相更容易稳定, 而铁磁金属相在某种程度上受到抑制. 此外, 我们还注意到生长在 STO 基底上的薄膜的磁化强度在 100 K 左右出现一个明显的向上的弯曲, 导致这一现象发生的可能原因是在低温系统下依然有一定数量的电荷有序相和铁磁相的共存, 当电荷有序相转变为铁磁相时, 系统中铁磁相和电荷有序相

存在着结构形变层, 这个形变层导致低温下磁化台阶出现.

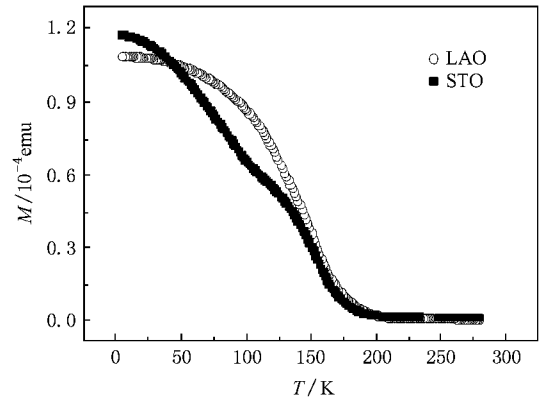


图 3 分别生长在 LAO 和 STO 上的 LPCMO 薄膜的磁化强度随着温度的变化关系

我们接着比较了生长在不同基底上薄膜的电阻率随温度变化曲线 (ρ - T). 图 4 和图 5 分别是在 0 T 和 1 T 条件下降温 and 升温所测得的生长在 LAO 和 STO 基底上 LPCMO 薄膜 ρ - T 曲线.

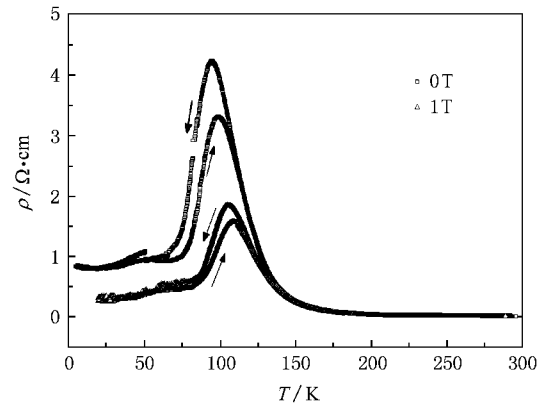


图 4 LAO 基底上的 LPCMO 薄膜在 0 T 和 1 T 时分别升温、降温时测得的电阻率随温度的变化曲线

从图 4 和图 5 看到, 生长在不同基底上的两组薄膜的 ρ - T 曲线都表现出典型的金属—绝缘体转变特性, 另外升温 and 降温测量表现出不可逆性. 一般来说, 这种不可逆性的出现与样品中的相分离有关^[17]. 升温时的电阻率小于降温时的电阻率的原因是升温测量时, 样品处于铁磁金属相, 此时的铁磁相在低温下被冻结, 因而铁磁金属相所占的比例要大于在相同温度下降温测量时的比例. 与靶材的结果相比, 在两种基底上生长的薄膜发生金属绝缘体转变的温度 (ρ - T 曲线中电阻率峰值处所对应的温度)

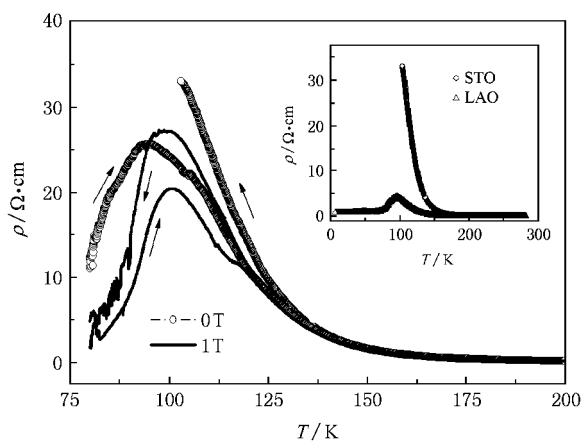


图5 STO 基片上的 LPCMO 薄膜在 0 T 和 1 T 时分别升温、降温时测得的电阻率随温度的变化曲线

都降低. 从不加磁场降温测量的结果进行对比可以发现(见图 5 插图), 生长在 STO 基片上的薄膜的电阻率远远高于同样条件下生长在 LAO 基片上的薄膜的电阻率. 在 LAO 基片上 0 T 时降温 and 升温测量 MIT 转变温度 T_{MI} 分别是 94.48 K 和 98.97 K, 在加 1 T 磁场的情况下, MIT 转变温度向高温区移动, 并且峰值电阻明显降低, 1 T 时降温 and 升温测量 MIT 转变温度 T_{MI} 分别是 105.51 K 和 109.52 K. 对于生长在 STO 基片上的薄膜, 在 0 T 降温测量时, 由于峰值电阻太高, 超出了测量范围而无法测量. 当在 0 T 升温 and 1 T 降温, 升温测量过程中, 我们发现 MIT 转变温度分别是 93.48, 99.52, 100.77 K, 明显低于在相同条件下在 LAO 基片上生长的薄膜的金属绝缘体转变温度. 通过对两组基片上的薄膜输运性质测量, 我们发现电荷有序绝缘态 (COI) 在 (100) STO 基片上更容易达到稳定, 与 Kuwahara 等人^[7]所观察到的结果类似.

4. 讨 论

综合以上实验结果, 我们发现在两种基片上生长的 LPCMO 薄膜度表现出随温度的不可逆性, 生长在 STO 基片上的薄膜的电阻率要远大于生长在 LAO 上的薄膜的电阻率, 并且, 生长在 STO 基片上的薄膜的金属绝缘体相变温度要低于生长在 LAO 上的薄膜的相应温度. 针对上面的实验现象, 一种可能的解释就是在 LAO 基片上, 电荷有序态变得更不稳定. 压应力对电荷有序态的破坏作用原因在于增大了 Mn—O—Mn 键角, 减小了 Mn—O 键长, 使 Mn—O 之间的电子云有更大的重叠, 根据双交换作用模型, 电子之间的交换积分

$$t = t_{ij} \cos\theta \quad (1)$$

增大, 双交换作用强度增大, 从而使电子的巡游性增强. STO 基片则反之. 根据 Babushkina^[18]的观点, 基片的应力改变了 $d_{\text{Mn-O}}$ 值和 Mn—O—Mn 键角, 从而改变了材料的容忍因子. 在 STO 基片上, 张应力的作用不仅加剧了 MnO_6 八面体的静态畸变, 同时也增强了 $J-T$ 效应带来的动态畸变, 造成了很强的电-声耦合, 从而导致材料容易稳定在电荷有序态, 呈现绝缘性.

5. 结 论

在 LAO 和 STO 基片上外延生长的 $\text{La}_{0.33}\text{Pr}_{0.34}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜分别受到压应力和张应力, 测量结果表明, 基片的应力对薄膜中电荷有序相的影响非常大. 在基片张应力作用下, 电荷有序相更容易稳定, 而压应力则有益于金属铁磁相. 导致这种应力效应产生的可能原因是 Mn—O 键发生的改变对双交换作用的影响.

- [1] Tokura Y, Tomioka Y 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 1
 [2] Rao C N R, Cheetham A K 1997 *Science* **276** 911
 [3] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, Fastnacht R A, Ramesh R, Chen L H 1994 *Science* **264** 413
 [4] Babushkina N A, Chistotina E A, Gorbenko O Yu, Kaul A. R, Khomskii D I, Kugel K I 2003 *Phys. Rev. B* **67** 100410-1
 [5] Morj S, Chen C H, Cheong S W 1998 *Nature* **392** 473
 [6] Tomioka Y, Asamitsu A, Kuwahara H, Moritomo Y, Tokura Y 1996 *Phys. Rev. B* **53** R1689
 [7] Yun J, Zhang J C, Cao G X, Wang S P, Jing C, Cao S X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1914 (in Chinese) 俞 坚、张金仓、曹桂新、

- 王仕鹏、敬 超、曹世勋 2006 *物理学报* **55** 1914]
 [8] Kuwahara H, Tomioka Y, Asamitsu A, Moritomo Y, Tokura Y 1995 *Science* **270** 961
 [9] Koo T Y, Park S H, Lee K B, Jeong Y H 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 977
 [10] Kwon C, Robson M C, Kim K C, Gu J Y, Lofland S E, Bhagat S M, Trajanovic Z, Rajeswari M, Venkatesan T, Kartz A R, Gomez R D, Ramesh R 1997 *J. Man. Magn. Mater.* **172** 229
 [11] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, O'Bryan H M, Chen L H, Ramesh R 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 557
 [12] Rao R A, Lavric D, Nath T K, Eom C B, Wu L, Tsui F 1999 *J.*

- Appl. Phys.* **85** 4794
- [13] Aarts J , Freisem S , Hendrinkx R , Zandbergen H W 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2975
- [14] Zandbergen H W , Freisem S , Nojima T , Aarts J 1999 *Phys. Rev. B* **60** 10259
- [15] Biswas A , Rajeswari M , Srivastava R C , Li Y H , Venkatesan T , Greene R L 2000 *Phys. Rev. B* **61** 9665
- [16] Zhai H Y , Ma J X , Gillaspie D T , Zhang X G , Ward T Z , Plummer E W , Shen J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 167201
- [17] Kiryukhin V , Kim B G , Podzorov V , Cheong S W , Koo T Y , Hill J P , Moon I , Jeong Y H 2000 *Phys. Rev. B* **63** 024420
- [18] Babushkina N A , Belova L M , Gorbenko O Yu , Kaul A R , Bosak A A , Ozhogin V I , Kugel K I 1998 *Nature* **391** 159

Stress-induced effects in epitaxial $\text{La}_{0.33}\text{Pr}_{0.34}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ films^{*}

Zhao Hua-Ying Yang Huan Ma Ji-Yun Fang Xu M. Kamran Dai Yao-Min
Li Ming Zhao Bai-Ru Qiu Xiang-Gang[†]

(*National Laboratory for Superconductivity , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences and Beijing
National Laboratory for Condensed Matter Physics , Beijing 100190 , China*)

(Received 10 April 2008 ; revised manuscript received 18 April 2008)

Abstract

$\text{La}_{0.33}\text{Pr}_{0.34}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films have been grown on (100) LaAlO_3 and (100) SrTiO_3 substrates by pulsed laser deposition, and the physical properties of those thin films have been studied through magnetic and electric transport measurements. The results show that compressive strain between the film and substrate favors the formation of the ferromagnetic metallic phase while suppressing the charge ordered insulating phase. On the contrary, tensile strain tends to enhance the ferromagnetic metallic phase while eliminating the charge ordered insulating phase. The reason could be that the strain induces change in the Mn-O bonding angle in the crystal lattice and thus modify the double exchange interaction.

Keywords : perovskite manganite , phase separation , charge ordering

PACC : 7170C , 7130 , 7100 , 7220M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10474128 , 10674168).

[†] Corresponding author. E-mail : xgqiu@aphy.iphy.ac.cn