

Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ 薄膜光诱导电阻变化特性研究*

赵省贵¹⁾ 金克新^{2)†} 罗炳成²⁾ 王建元²⁾ 陈长乐²⁾

1) (西安科技大学理学院, 西安 710054)

2) (西北工业大学凝聚态结构与性质陕西省重点实验室, 西安 710072)

(2011年4月24日收到; 2011年6月23日收到修改稿)

分别采用固相反应和脉冲激光沉积的方法制备了电荷-轨道有序态锰氧化物 Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ 块材和多晶薄膜, 研究了薄膜在光诱导作用下的电阻变化特性. 实验结果表明该薄膜在整个测量温度范围内表现出了半导体型导电特性. 利用变程跳跃模型拟合电阻温度关系可知, 其电荷有序态转变温度为 70 K. 激光作用致使薄膜电阻减小, 当激光功率度为 40 mW/mm² 时, 最大光致电阻相对变化值可达 99.8%, 且在 8 s 的时间内达到了平衡态, 温度对其影响很小; 当激光功率度为 6 mW/mm² 时, 获得的最大光致电阻相对变化值为 44%, 而且时间常数随温度的升高而增大, 这主要是由于光诱导和热扰动共同作用的结果.

关键词: 电荷-轨道有序, 输运特性, 光诱导作用

PACS: 75.47.Lx, 72.40.+w, 73.50.-h

1 引言

具有钙钛矿结构的稀土掺杂锰氧化物 $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (其中 R 为稀土元素, A 为碱土元素) 自从上世纪 90 年代发现特大磁电阻 (colossal magnetoresistance, CMR) 效应以来^[1,2], 一直成为各国科学家们关注和研究的焦点, 并随着人们对钙钛矿结构氧化物这一强电子关联体系认识和理解的不断深入, 推动了一门崭新的科学——自旋电子学的诞生和发展. 研究表明稀土掺杂钙钛矿结构锰氧化物具有丰富的相图和与众不同的电磁性能, 同时它也是电荷、自旋、轨道和晶格等自由度强烈耦合的体系, 这些自由度之间的动态平衡导致材料体系出现相应的相和物理特性. 对于窄带隙稀土掺杂锰氧化物, 当其掺杂比例为 0.5 时, 体系将出现电荷有序相, 这是一个很重要的物理现象, 一直是凝聚态物理研究领域的热点问题之一, 人们通常认为其源于混合价 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子在实空间的周期排列, 而且往往也伴随着轨道有序和反铁磁转变的出现, 尤其是当掺杂比例为 0.45 时, 稀土掺杂锰氧化物体系具有相对稳定

的电荷/轨道有序相, 这时体系处于临界状态, 存在电荷-轨道有序绝缘体相和双交换作用支持的铁磁金属相两相之间的相互竞争, 施加任何一个物理场, 比如磁场, 会彻底改变体系中各个自由度之间的平衡, 从而改变体系的相和物理性能^[3-5]. 另一方面, 光诱导作用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, 诱导光致退磁效应^[6,7]. 近年来国内外学者对稀土掺杂钙钛矿结构锰氧化物体系的光诱导效应进行了广泛的研究. 比如 Takubo 等人^[8,9] 在 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ 系列薄膜中发现了持久且可恢复的光诱导绝缘—金属转变和金属—绝缘转变. Matsubara 等人^[10] 研究了 Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ 中超快光诱导的自旋和电荷动力过程. Beyreuther 等人^[11] 研究了氧缺陷 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_{3-\sigma}$ 薄膜的光诱导特性, 表明可见光辐照可使薄膜从绝缘体转变为金属态. Hu 等人^[12] 研究了 $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜的光电导效应, 结果表明在降温过程中, 样品表现出瞬态光电导效应, 而在升温过程中, 样品则表现出持久光电导效应. Hu 等人^[13] 研究了 Si 基片上生长的 $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ 薄膜在磁场

* 国家自然科学基金 (批准号: 51172183, 61078057 和 50702046), 陕西省教育厅科研计划项目 (批准号: 2010JK673), 西北工业大学基础研究基金 (批准号: NPU-FFR-JC200821 和 JC201048) 和西北工业大学“翱翔之星”项目资助的课题.

† E-mail: jinkx@nwpu.edu.cn

和光作用下的电输运特性,表明可见光辐照可以调制其相变温度. 鉴于稀土掺杂钙钛矿结构锰氧化物光诱导效应深入的物理内涵和潜在的应用前景,本文以电荷-轨道有序态锰氧化物多晶薄膜 $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ (GSMO) 为研究对象,对其在连续光作用下的电阻变化特性和弛豫过程进行了深入的分析 and 探讨.

2 实验

利用传统固相反应法制备了 GSMO 多晶样品,按照化学计量配比将分析纯的 Gd_2O_5 , SrO 和 MnO_2 混合,并进行了充分的研磨,然后在 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下空气环境中灼烧三次,每次为 20 h ,最终烧结成所需的靶材. 采用脉冲激光沉积的方法在单晶 $LaAlO_3$ (LAO)(100) 基片上制备了相应的薄膜样品. 所用 KrF 准分子脉冲激光器的波长为 248 nm ,能量为 135 mJ ,频率为 2 Hz ,背景真空度优于 $5 \times 10^{-5}\text{ Pa}$,沉积过程中氧气压强为 10 Pa ,衬底温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$. 为了提高薄膜的质量和消除内在的应力,将所制备的薄膜在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中退火 2 h . 利用 SpecEI-2000-VIS 型椭圆光谱测厚仪测量了薄膜的厚度大约是 110 nm . 利用荷兰帕纳科公

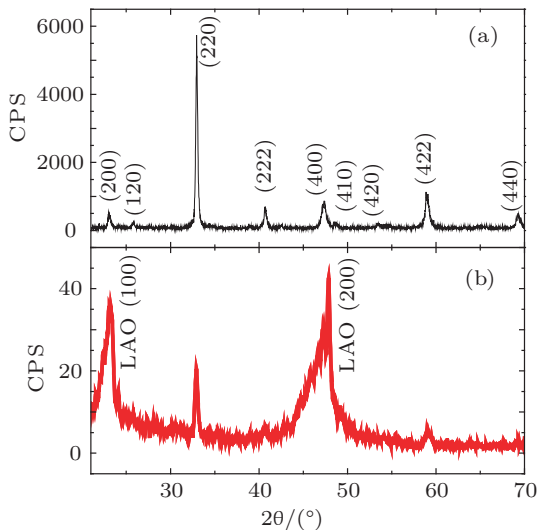


图1 GSMO 靶材和薄膜的 XRD 衍射图谱 (a) 为靶材; (b) 为薄膜

司的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪测定了薄膜和块材的晶体结构. 将薄膜放入 Janis 制冷机控温装置的低温样品固定端,其测试温度范围为 $20\text{--}300\text{ K}$. 样品的光诱导电阻测量系统已在文献 [14] 中进行了详细的叙述. 激励薄膜所用激光光源由 LD 抽运 Nd:

YV04 连续激光提供,波长为 532 nm ,平均功率密度为 6 和 40 mW/mm^2 ,为了使系统达到热平衡状态,排除热效应的影响,在测量过程中,每两个数据点的采集时间间隔至少为 10 min .

3 结果及分析

图 1 为 GSMO 靶材和薄膜的 X 射线衍射图谱. 将图中各衍射峰位以及相对强度与标准 X 射线衍射的 PDF 卡片进行对比可以看出, GSMO 靶材为单相正交的钙钛矿结构,具有 $Pbnm$ 的空间群. 如图 1(b) 所示,除衬底 LAO(100) 面和 (200) 面的衍射峰外, GSMO 薄膜主要出现了 (220), (400) 和 (422) 等晶面衍射峰,可知薄膜为多晶结构.

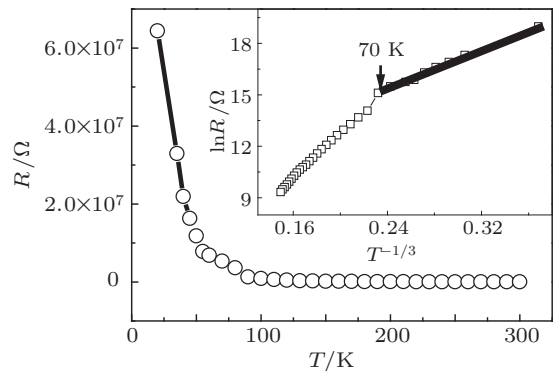


图2 GSMO 薄膜的电阻随温度变化的关系曲线 (插图为 $\ln R-R_0$ - $T^{-1/3}$ 的关系曲线,粗实线为利用变程跳跃模型拟合的结果)

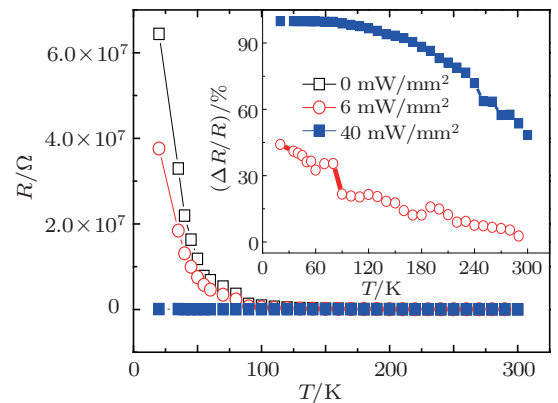


图3 不同功率密度激光作用下的电阻-温度关系曲线 (插图为光诱导电阻相对变化随温度变化的关系曲线)

图 2 为 GSMO 薄膜的在无外场作用下的电阻-温度关系曲线. 由图可见,在整个测试温度区间,随着温度的降低薄膜样品的电阻逐渐升高,表现出半导体型的导电特性,且当温度低于 70 K 时,电阻迅速增大,表明体系可能出现了电荷有序相. 对于稀土掺杂锰氧化物体系电荷有序态的转变,通

常为二级相变, 因而薄膜的电阻温度关系曲线可以利用变程跳跃模型来描述, 其表述公式^[14]为

$$R = R_{i0} \exp(T_0/T)^{1/(d+1)}, \quad (1)$$

其中 R_{i0} 为前置因子, T_0 为特征温度, d 为样品的维度. 在这里, 由于样品是薄膜材料, 属于二维体系, 因此取 d 值为 2. 如图 2 插图所示, 空心方块连线为实验数据点, 粗实线为利用变程跳跃模型拟合的曲线. 由图可见, 在温度低于 70 K 时, $\ln R$ 与 $T^{-1/3}$ 成很好的线性关系, 当温度高于 70 K 时拟合曲线偏离了实验数据连线, 进一步证实了这一温度点为电荷有序态的转变点. 当温度高于 70 K 时, 由于热激活效应, e_g 电子可以在 $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ 之间跳跃, 且通过双交换作用形成铁磁性自旋涨落; 当温度低于 70 K 时, 体系进入了电荷有序态, 由于 Jahn-Teller 效应扭曲, e_g 电子被冻结, 由巡游性变得局域化, 同时从铁磁性自旋涨落转变为反铁磁性自旋涨落, 因而电阻迅速增大.

图 3 为薄膜样品在激光作用下的电阻 - 温度关系曲线, 激光的功率密度分别为 6 mW/mm^2 和 40 mW/mm^2 , 插图 of 光致电阻相对变化值随温度变化的关系曲线. 空心方块连线为无激光作用下的电阻温度曲线, 空心圆连线是在功率密度为 6 mW/mm^2 的激光作用下的电阻和光致电阻相对变化值随温度变化的关系曲线, 实心方块连线为在功率密度为 40 mW/mm^2 的激光作用下的电阻和光致电阻相对变化值随温度变化的关系曲线. 在这里, 定义光致电阻相对变化值为 $\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_0 - R_L}{R_0} \times 100\%$, 其中 R_0 是无激光作用下薄膜的电阻值, R_L 是激光作用下薄膜的电阻值. 在整个测量温度范围内, 激光辐照致使薄膜样品的电阻减小, 当激光功率密度为 6 mW/mm^2 时, 薄膜样品电阻变化相对较小, 但是当激光能量功率密度为 40 mW/mm^2 时, 激光作用使薄膜电阻产生了巨大的变化. 由光致电阻相对变化值与温度的关系曲线可以看出, 在 20 K 的温度下, 当激光的功率密度为 6 mW/mm^2 时, 薄膜的光致电阻相对变化值为 44%, 当功率密度为 40 mW/mm^2 时, 其光致电阻相对变化值为 99.8%; 且光致电阻相对变化值随着温度的升高而逐渐减小. 在稀土掺杂锰氧化物体系中, e_g 态载流子单电子能带宽度是一个重要因素, 其主要依赖于 Mn-O-Mn 键的键角大小和 Mn-O 键的键长^[15]. 随着单电子能带宽度的降低, 由于 R 和 A 位不同离子半径引起的晶格畸变而使淬火无序度提高, 导致铁磁相不稳定, 从而

出现了短程电荷 - 轨道无序. 对于 GSMO 体系, 当掺杂比例为 0.45 时, 相对于 0.5 掺杂比例的材料将多余 5% 的电子, 这样轨道会重新分布, 使得电荷 - 轨道有序态相对稳定. 光电导实验表明 GSMO 是一个电荷带隙约为 0.5 eV 的绝缘体, 且在 1.4 eV 和 4 eV 各出现了一个吸收峰, 在 1.4 eV 的吸收峰对应着 Mn^{3+} 离子 $d_{3x^2-r^2}$ 和 $d_{3y^2-r^2}$ 上的电子跃迁到邻近的 Mn^{4+} 离子, 而在 4 eV 则对应着的 $Mn_{3d}-O_{2p}$ 的电荷激发跃迁中心^[16]. 在实验中激光的光子能量为 2.34 eV, 大于其跃迁带隙 1.4 eV, 因而光诱导产生电荷并激发电荷从 Mn^{3+} 离子跃迁到 Mn^{4+} 离子, 从而使电荷有序退局域化. 为了进一步认识光诱导电荷有序态的熔化过程, 我们记录了在激光辐照过程中薄膜电阻值随时间的变化过程. 在温度为 20 K, 40 K 和 60 K 时, 激光功率密度为 6 和 40 mW/mm^2 时的光致电阻相对变化值随时间演变的关系曲线如图 4 所示. 由图可见, 当激光的功率密度为 6 mW/mm^2 时, 激光作用在不同温度

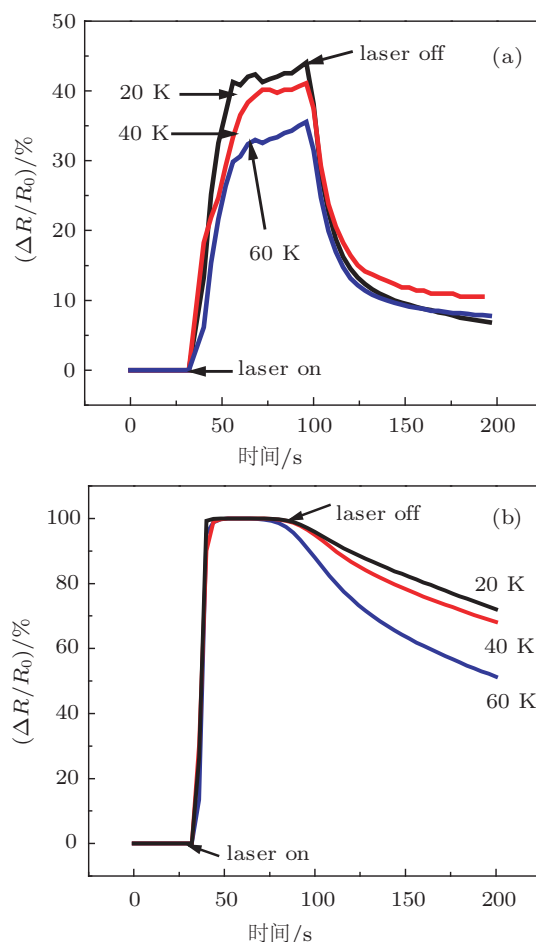


图 4 在温度为 20 K, 40 K 和 60 K 时的光诱导电阻相对变化随时间的关系曲线 (a) 激光功率密度为 6 mW/mm^2 ; (b) 激光功率密度为 40 mW/mm^2

下表现出不同的弛豫过程, 在较低的温度下, 光致电阻相对变化值较快的达到了平衡态, 而温度升高则在相对较慢的时间内达到平衡状态. 当激光的功率密度为 40 mW/mm^2 时, 无论温度高低, 只要激光作用到薄膜样品上, 光致电阻相对变化值在近 8s 的时间内就达到了平衡态, 也就是激光作用直接使电荷有序态退局域化, 而且温度对其弛豫时间和光致电阻相对变化值影响很小. 对于 6 mW/mm^2 激光功率密度作用下的光致电阻相对变化值随时间的关系曲线, 可以利用公式

$$\frac{\Delta R}{R_0} = a + b \exp(-t/\tau) \quad (2)$$

进行拟合, 式中 a 为在激光作用下时间趋于无穷大时的光致电阻相对变化值, τ 为时间常数. 利用这一公式对实验结果进行拟合, 如图 5 所示, 粗实线为其拟合曲线, 可见利用这一公式可以较好的拟合实验数据. 由拟合结果可知, 在温度为 20 K 时, a 值为 44.22, 时间常数 $\tau = 12.58 \text{ s}$, 在 40K 时, a 值为 42.23, 时间常数 $\tau = 15.60 \text{ s}$, 在 60 K 时, a 值为 35.65, 时间常数 $\tau = 17.01 \text{ s}$, 表明随着温度的升高, 光致电阻相对变化值减小, 而时间常数则增大.

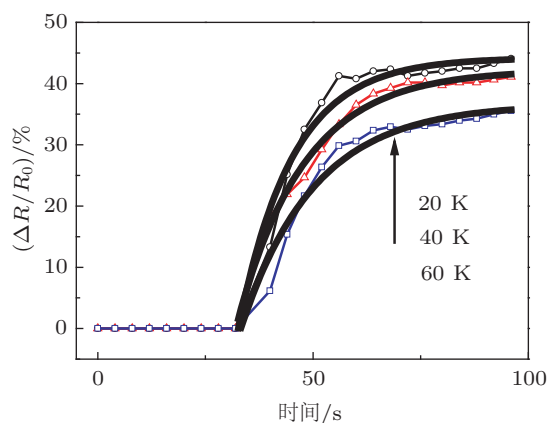


图 5 在功率密度为 6 mW/mm^2 的激光作用下薄膜光致电阻变化值随时间的关系. 粗实线是利用 (2) 式拟合的结果

时间常数是表征外场作用弛豫过程的一个参数, 在锰氧化物体系的磁化和自旋玻璃态中也存在类似的物理现象^[17], 在这里表示光诱导电荷有序态退局域化的过程. 时间常数随着温度的升高而增大主要是由于光诱导和热扰动共同作用的结果. 在低温范围内, 声子振动减弱, 致使激光对样品 e_g 电子退局域化作用较强, 即激光具有相对较强的扰动作用, 因而其时间常数较小, 也就是在激光作用下电阻相对变化值在较快的时间内达到了平衡态; 随着温度的升高, 声子振动增强, 热扰动作用加强, 则激光的作用相对减弱, 其时间常数增加, 因而减缓了光诱导的弛豫过程. 通过利用功率密度较大的激光诱导该薄膜样品所得的结果进一步证实了这一解释. 当采用功率密度较大的激光诱导薄膜样品时, 由于光诱导作用很强, 直接抑制了热扰动效应, 因此在 8 s 的时间内致使电荷 - 轨道有序退局域化而达到平衡态, 而且温度对这一过程影响很小.

4 结论

总之, 利用脉冲激光沉积方法制备了电荷 - 轨道有序态 $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ 多晶薄膜, 研究了该薄膜在激光作用下的电阻变化特性. 电阻温度关系曲线表明该薄膜具有半导体输运特性, 且电荷有序转变温度为 70 K. 激光诱导致使薄膜电阻减小, 主要是由于电荷有序态退局域化引起的. 当激光的辐照功率密度为 40 mW/mm^2 时, 薄膜在 8 s 的时间内达到光致电阻相对变化为 99.8%, 且温度对其影响很小. 实验结果表明电荷 - 轨道有序态稀土掺杂锰氧化物体系具有巨大的光诱导电阻变化特性和潜在的应用前景, 为此类体系在光电开关器件的研究和开发等方面提供新的参考, 并为实际应用奠定了基础.

- [1] Helmholt R V, Wecker J, Holzapel B, Schultz L, Samwer K 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2331
- [2] Jin K X, Chen C L, Wang S L, Wang Y L, Wang Y C, Song Z M 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 1537
- [3] Tomioka Y, Tokura Y 2004 *Phys. Rev. B* **70** 014432
- [4] Dho Joonghoe, Hur N H 2003 *Phys. Rev. B* **67** 214414
- [5] Gao T, Cao S X, Li W J, Kang B J, Yuan S J, Zhang J C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3692 (in Chinese) [高焱, 曹世勋, 李文娟, 康保娟, 袁淑娟, 张金仓 2006 物理学报 **55** 3692]
- [6] Zhang R L, Song W H, Ma Y Q, Yang J, Zhao B C, Zheng G H,

- Sheng Z G, Lu W J, Sun Y P 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 621
- [7] Jin K X, Zhao S G, Chen C L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4953 (in Chinese) [金克新, 赵省贵, 陈长乐 2009 物理学报 **58** 4953]
- [8] Takubo N, Ogimoto Y, Nakamura M, Tamaru H, Izumi M, Miyano K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 017404
- [9] Takubo N, Onishi I, Takubo K, Mizokawa T, Miyano K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 177403
- [10] Matsubara M, Okimoto Y, Ogasawara T, Tomioka Y, Okamoto H, Tokura Y 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 207401
- [11] Beyreuther E, Thiessen A, Grafström S, Eng L M, Dekker M C,

- Dörr K 2009 *Phys. Rev. B* **80** 075106
- [12] Hu L, Sun Y P, Wang B, Sheng Z G, Luo X, Zhu X B, Yang Z R, Song W H, Dai J M, Yin Z Z, Wu W B 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 083903
- [13] Hu L, Sun Y P, Wang B, Luo X, Sheng Z G, Zhu X B, Song W H, Yang Z R, Dai J M 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 097504
- [14] Zhao S G, Jin K X, Chen C L 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 083701
- [15] Liu J M, Wang K F 2005 *Progress in Physics* **25** 82
- [16] Kézsmárki I, Tomioka Y, Miyasaka S, DemkóL, Okimoto Y, Tokura Y 2008 *Phys. Rev. B* **77** 075117
- [17] Chamberlin R V, Mozurkewich G, Orbach R 1991 *J. Appl. Phys.* **56** 1714

Photoinduced change in resistance of charge-ordering $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ thin film*

Zhao Sheng-Gui¹⁾ Jin Ke-Xin^{2)†} Luo Bing-Cheng²⁾ Wang Jian-Yuan²⁾
Chen Chang-Le²⁾

1) (School of Science, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

2) (Shanxi Key Laboratory of Condensed Matter Structural and Properties, Northwestern Polytechnical University, Xian 710072, China)

(Received 24 April 2011; revised manuscript received 23 June 2011)

Abstract

The compound and the film of the critical charge-ordering $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ thin film are prepared using the solid state reaction technique and the pulsed laser deposition method respectively. The properties of the photoinduced relative change in the resistance of the film are investigated. Experimental results indicate that the film exhibits the semiconductive conduction and the charge-ordering temperature is about 70 K from the fitting of a variable-range hopping model. The maximum value of the photoinduced relative change in resistance is about 99.8% when the laser with a power density of 40 mW/mm^2 irradiates the film, and the rise time is about 8s independent of temperature. The maximum value of the photoinduced relative change in resistance is about 44% at $T = 20 \text{ K}$ when the laser with a power density of 6 mW/mm^2 irradiates the film. The time constant is increased with the increase of temperature, which is attributed to the competition between photoinduced effect and thermal fluctuation.

Keywords: charge-orbital ordering state, transport properties, photoinduced effect

PACS: 75.47.Lx, 72.40.+w, 73.50.-h

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos: 51172183, 61078057, 50702046), the Scientific Research Program Funded by Shaanxi Provincial Education Commission (Grant No. 2010JK673), NPU Foundation for Fundamental Research (Grant No. NPU-FFR-JC201048), and NWPU "Aoxiang Star".

† E-mail: jinkx@nwpu.edu.cn