

LaCaMnO/LaNdCaMnO/LaCaMnO 三层膜中 巨磁电阻增强效应*

程荣胜¹⁾ 李可斌¹⁾²⁾ 李西军¹⁾ 陈志祥¹⁾
熊曹水²⁾ 朱警生²⁾ 张裕恒²⁾

1)(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

2)(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥 230026)

(1997 年 6 月 18 日收到; 1998 年 2 月 27 日收到修改稿)

通过直流磁控溅射方法在 SrTiO₃ (001) 衬底上制备了一系列 La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ / (La_{0.35}Nd_{0.65})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ / La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ (以下简称为 LCMO/LNCMO/LCMO) 外延三层膜, 其中间层 LNCMO 在零场下显示半导体特征, 直到 4.2K 都没有发生顺磁性半导体到铁磁性金属的转变. 零场的电阻测量表明三层膜的电阻温度特性明显地有别于单层 LCMO 或 LNCMO 薄膜的电阻温度特性, 而且在 LCMO(75 nm) / LNCMO(450 nm) / LCMO(75 nm) 三层膜中观察到两个电阻峰. 结合磁滞回线的测量, 表明在这种三层膜系统中存在一定的磁耦合作用, 而且也存在内分子磁场的作用, 外加磁场后电阻下降, 峰温移动, 产生巨磁电阻效应, 同单层 LCMO 薄膜中巨磁电阻效应比较后, 发现三层膜系统中, 其磁电阻效应有不同程度的增强, 且在很宽的温度范围内保持较大的磁电阻效应. 这是中间层 LNCMO 贡献的结果.

PACC: 7376; 7220M; 7570; 8115

1 引 言

自从磁性锰氧化物中的超大磁电阻 (CMR) 效应^[1-4] 被发现以来, 人们在解释产生 CMR 的微观物理机理方面无论从理论上, 还是实验上, 都做了大量工作^[5-10]. 虽然至今其 CMR 的起源尚不十分清楚, 但在降低 CMR 材料的饱和磁场, 并提高其磁电阻 (MR) 效应的磁场灵敏度以实现该材料在工业上的应用方面取得了长足的进展. 如 Hwang 等人^[11] 在 (Mn, Zn)Fe₂O₄ / La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ / (Mn, Zn)Fe₂O₄ 异质结中发现室温下在 795.8 A/m 外磁场作用下, MR 相应增强了 5900 倍. 而 Sun 等人^[12] 则在 LaCaMnO₃ / SrTiO₃ / LaCaMnO₃ 三层膜的垂直输运器件中发现在 1591.5 A/m 的中等外磁场下, 电阻改变两倍. Dong 等人^[13] 则在 YBa₂Cu₃O₇ / Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 异质结中发现由于高 T_c 超导的磁通聚焦作用, 使得 Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 在低磁场下的 MR 效应增强. 然而, MR 效应随温度的变化而发生急剧的变化也是阻碍 CMR 材料应用的主要因素之一, 因此改善 MR 对温度的依赖关系是一项很有意义的工作, 但至今却未见有关报道.

* 国家自然科学基金 (批准号: 19504012) 及中国科学院九五重大项目基金 (批准号: KJ95-A1-401) 资助的课题.

本文将报道在 LCMO/LNCMO/LCMO 三层膜中所得到的 MR 效应的研究结果. 我们发现由于存在 LCMO 层间耦合, 从而产生内分子磁场, 这种内分子磁场作用于 LNCMO 中间层上, 改变了 LNCMO 层的电阻温度特性, 最后导致在有些 LCMO/LNCMO/LCMO 三层膜中出现零场下的双电阻峰. 由于 LNCMO 中间层的 MR 效应的贡献, 使得三层膜的 MR 效应在峰值温度以下比纯 LCMO 薄膜的 MR 效应有不同程度的增强, 因而在很宽的温度范围内有较大的 CMR 效应.

2 样品的制备与实验

LCMO/LNCMO/LCMO 三层膜采用直流磁控溅射方法在 $\text{SrTiO}_3(001)$ 衬底上制得. 沉积所用靶材的名义组分为 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 和 $(\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, 采用标准的固态反应法制得. 在沉积薄膜时, 衬底温度控制在 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, Ar 和 O_2 作为溅射反应气体, 其总压强为 33.33 Pa , 其中氧分压为 13.33 Pa , 沉积结束后薄膜在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 左右在 101.3 kPa 的氧气氛下保温 30 min , 然后随炉冷却至室温. X 射线衍射结果表明薄膜是较好的外延生长, 晶格常数约为 $a/2=0.386\text{ nm}$. 膜面内的零场电阻以及外磁场下的电阻采用四端引线法测量, 1 T 以下由普通的水冷磁体提供, 8 T 以下的高磁场由超导磁体提供. 实验样品编号及构成如表 1 所示.

表 1 样品的编号及构成

样品编号	TML0	TML1	TML2	TML3	TML4	TML5	TML6	TML7	TML8
结构	LCMO	LCMO/LNCMO/LCMO 三层膜							LNCMO
各层厚度/nm	450	300/10/300	300/20/300	300/40/300	300/70/300	300/150/300	300/300/300	75/450/75	450

3 结果与讨论

图 1 给出厚度约为 450 nm 的纯 LNCMO 薄膜在零场和外磁场 $H=7\text{ T}$ 下的电阻温度关系. 由图 1 可知, 零场下 LNCMO 薄膜显示半导体特性 ($d\rho/dT < 0$), 直到 4.2 K 温度都没有发生顺磁性半导体到铁磁性金属的转变. 然而我们所采用的靶材的 $R(T)$ 特性基本类同于 Rao 等人在 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 中所观察到的结果, 即在 100 K 附近出现零场电阻峰值^[14]. X 射线光电子能谱分析表明, 我们所制备的 LNCMO 薄膜的 $R-T$ 特性强烈地区别于靶材 $R-T$ 特性的主要原因在于所制得的薄膜的名义组分已偏离靶材的成分较多, 所制得的薄膜的名义组分大致为 $(\text{La}_{0.35}\text{Nd}_{0.65})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. 图 1 表明 LNCMO 薄膜在 7 T 的外磁场作用下, 其 $\rho-T$ 发生较大的变化, 电阻大大下降, 而且约在 85 K 附近出现电阻峰值, 我们认为这个转变温度 T_p 起源于磁场诱导下的绝缘体到金属的转变. 由于 LNCMO 薄膜在零场下 90 K 以下的电阻过大, 超过了我们仪器的测量范围, 所以无法得到整个温区的 MR 效应, 但可以预料在 4.2 K 温度下, 7 T 磁场诱导的绝缘体到金属的转变至少可以使其电阻下降 8 个数量级. 这种 MR 行为十分类似于 PrCaMnO 体系中的行为^[15,16], 而这种 MR 行为也是我们研究中期望作为中间层材料所应具有的性质. 作为对

比,图 1 也给出零场下 LCMO 薄膜的 ρ - T 曲线. 其基本形状与文献报道的相似, 只是 $T_p = 259$ K, 略比有关文献报道的稍高而已.

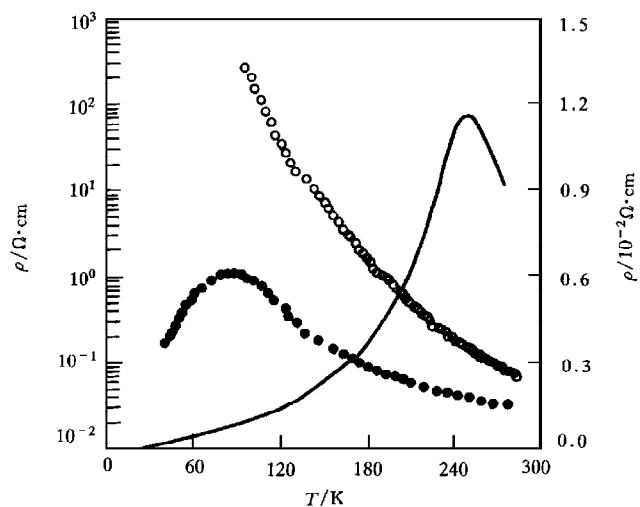


图 1 纯 LNCMO 薄膜在零场(○)和外磁场 $H=7$ T(●)下的电阻温度变化关系
作为对比,同时给出纯 LCMO 薄膜的零场(—)电阻温度变化关系.

我们测量了 TML0, TML1, TML2, TML3, TML4, TML5, TML6 和 TML7 8 个样品零场下的 R - T 曲线(见图 2). 由于三层膜的电阻可以处理成各层间的并联, 假设 LCMO

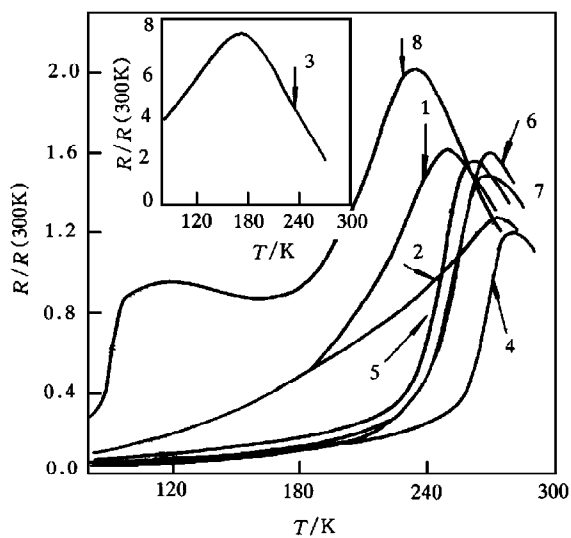


图 2 LCMO/LNCMO/LCMO 三层膜的零场电阻 $R/R(300\text{ K})$ 随温度的变化行为
曲线对应的样品编号如下: 1 为 TML0; 2 为 TML1; 3 为 TML2; 4 为 TML3; 5 为
TML4; 6 为 TML5; 7 为 TML6; 8 为 TML7

层的厚度为 t_1 (上下层均为 t_1), LNCMO 层的厚度为 t_2 , 且前者的电阻率为 ρ_1 , 后者的电阻率为 ρ_2 , 那么三层膜的电阻 R 可用下式表示:

$$R = \left(\frac{l}{d} \right) \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho_1 t_2 + 2 t_1 \rho_2}, \quad (1)$$

其中 l 为电压电极间距, d 为薄膜宽度.

由于 ρ_1 和 ρ_2 未知, 因此无法确定三层膜的电阻率. 为了比较, 图 2 给出各样品在零场下的约化电阻 $R(T)/R(300K)$ 随温度的变化关系. 发现三层膜中 $R(T)/R(300K)$ 温度变化特性有别于纯 LCMO 薄膜. 如果考虑各层之间是相互独立的, 那么根据图 1 的 LNCMO 和 LCMO 薄膜的电阻率随温度变化关系, 采用(1)式可以计算所有样品的 $R-T$ 关系, 结果发现, 与实验测量相差甚远. 因为室温下 LNCMO 层的电阻率是 LCMO 层电阻率的 5 倍, 越到低温时前者比后者增大得越多, 特别是低温下 LNCMO 层对三层膜的电导贡献可以完全忽略, 因此所计算的结果与纯 LCMO 薄膜的变化行为应该没有差别, 只是在 LCMO 薄膜的 T_p 附近略有修饰而已. 由此表明三层膜之间必然存在某种关联. 我们曾指出^[17], 样品中的电导率在 $0.95 T_p$ (T_p 为各自的电阻峰值温度) 以下符合对数关系, 即

$$\frac{\sigma(T)}{\sigma(300K)} = \alpha - k \ln T,$$

其中 k 应该与铁磁交换作用强度有关, 所以间接表明了 LCMO/LNCMO/LCMO 三层膜中 LCMO 层间存在着一种磁耦合作用. 如果存在磁耦合作用, 那么这种铁磁性的耦合作用必然产生内分子磁场. 这种内分子磁场对中间层 LNCMO 而言就相当于受外磁场的作用, 那么正如图 1 所示, 在外磁场作用下, LNCMO 薄膜的电阻率将降低, 而且在某一转变温度下发生磁场诱导的绝缘体到金属的转变. 如果考虑到这种电阻温度关系, 以及 LNCMO 层输运行为的变化反过来影响 LCMO 层的输运性质后, 可以期望, 由(1)式可以得到各种复杂的电阻温度变化关系.

比如在样品 TML6 中, 假设通过层间耦合, 上下层 LCMO 间存在反铁磁性, 或至少存在磁倾角, 亦即上下层 LCMO 中局域磁矩取向不一致 (Sun 等人^[12] 在 LCMO/SrTiO₃/LCMO 多层膜中也观察到类似的磁结构. 这种磁结构类似于在 ZrO₂(001) 单晶上制备的织构 LCMO 薄膜的磁结构特性^[18], 而且可以认为此时的内分子磁场不是很大, LNCMO 层对电导的贡献也不是很大, 因此可以期望在零场下的电阻峰值出现在相对较低的温度附近, 而且电阻峰变得较宽. 样品 TML7 中双电阻峰的出现, 进一步证明了由于上下层 LCMO 磁耦合引起的内分子磁场对中间层 LNCMO 的作用. 因为如果不考虑这种内分子磁场效应, 正如前面所述就无法得到电阻温度关系的双峰结构. 但一旦假设存在内分子磁场, 由于内分子磁场约为 200 T (以 LCMO 层的 $T_c = 200$ K 估计), 在如此高的磁场作用下 (实际上可能没有那么大), LNCMO 层发生磁场诱导下的绝缘体到金属转变, 转变温度进一步提高, 电阻进一步下降, 而且由于 LCMO 层厚度减小 (样品 TML7 中 LCMO 层厚度为 75 nm), LNCMO 层厚度增加, 最后导致两者的电阻可以相互比拟, 那么只要它们两者的电阻温度变化形式适当, 通过(1)式总可以产生双电阻峰结构. 文献^[17] 曾指出, 当样品 TML7 在 7 T 的外磁场作用下高温电阻峰进一步向室温移动, 低温电阻峰却消失了. 这个

实验也说明了出现双电阻峰结构的条件较苛刻, 亦即只有当层间耦合强度及上下层的厚度适当时, 才能产生这种双电阻峰结构.

磁滞回线的测量是证实磁耦合存在与否的重要手段, 磁滞回线的倾斜为磁耦合存在的直接表现^[19,20]之一. 我们对三层膜样品进行了磁滞回线测量, 发现随中间层 LNCMO 厚度的减小, 三层膜的磁滞回线发生了明显的倾斜, 中间层越薄, 倾斜得越厉害, 当中间层厚度增加时, 磁滞回线与单层 LCMO 薄膜的磁滞回线几乎相似, 结果如图 3 所示. 由于样品 TML7 的上下层厚度只有 75 nm, 与单层 LCMO 薄膜的磁滞回线比较, 磁矩较小. 这些结果与文献^[19,20]报道的金属多层膜中的结果很相似, 因此也说明了在我们的三层膜系统中存在磁耦合. 正是由于这种磁耦合的存在, 导致在中间层产生一个相对于外磁场而言较大的内磁场, 像外磁场一样诱导中间层发生了绝缘体到金属的转变.

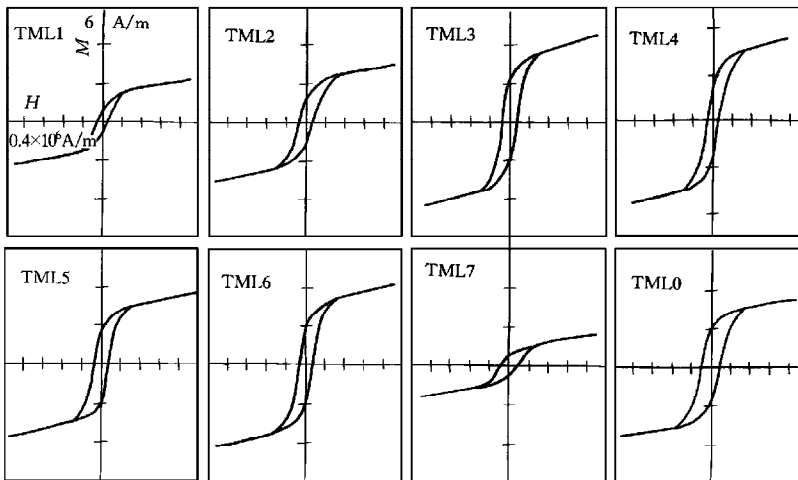


图 3 7 个三层膜样品和单层 LCMO 薄膜在温度 110K 时的磁滞回线. 横轴为磁场, 纵轴为磁矩. 所有图形刻度同左上图 TML1 中所示刻度.

为了研究多层膜中的 MR 行为, 测量了它们在 0.8 T 下 MR 随温度的变化关系. 按照 MR 的定义: $MR = (R_0 - R_H) / R_0$, 其中 R_0 为零场下电阻值, R_H 为磁场 H 下的电阻值. 图 4 给出 6 个样品的 $MR(H=0.8 \text{ T})$ 与纯 LCMO 薄膜的 MR 在相同磁场下的比较. 由图 4 可见, 它们都有不同程度的增强. 当中间层厚度分别为 70 和 150 nm 时, 两个三层膜样品在高温端的 MR 效应增强了一倍; 对于中间层厚度较薄的情形, 如 10 和 20 nm 时, 两个样品 MR 增强效应发生在电阻峰值温度以下; 当中间层厚度为 40 nm 时, 整个温区内都有所增强, 样品 TML3 在 260 K 附近 0.8 T 的外磁场作用下, MR 效应达 40%. 这些表明实现磁性锰氧化物 MR 薄膜在低磁场下的应用是有可能的.

对于样品 TML7 (中间层厚度为 450 nm, 上下层厚度为 75 nm), 在 0.8 T 下, MR 除了在 230 K 附近出现一个峰值外, 低温下 (77 K) 可以预计出现第二个 MR 峰值, 而且 MR 效应比高温区还要大, 比起纯 LCMO 薄膜的 MR 效应, 78 K 附近增强了近一个数量级. 结合零场下的电阻温度关系, 我们认为 LCMO/LNCMO/LCMO 三层膜中 MR 的增强效应

主要起源于中间层 LNCMO 的贡献, 比较其他几个三层膜的 MR 温度关系可知, 并不是简单地由于中间层 LNCMO 在 0.8 T 下电阻降低导致三层膜中 MR 效应的增加, 而是由于层间耦合作用以及可能存在的内分子磁场共同作用的结果.

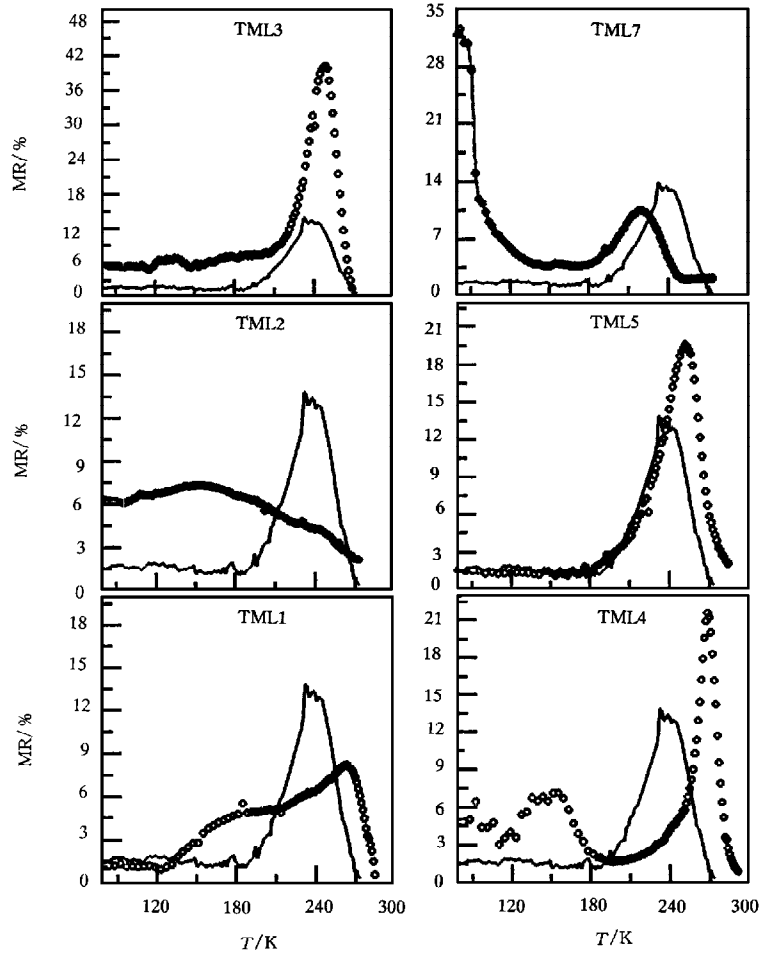


图 4 6 个三层膜在 0.8 T 下的 MR 效应($MR = R_0 - R_{0.8T} / R_0$) 随温度的变化 (○) 作为对比, 同时给出纯 LCMO 薄膜的 MR 与温度关系(—)

4 结 论

制备了 LCMO/LNCMO/LCMO 三层膜, 发现电阻峰值所对应的温度随中间层 LNCMO 厚度的变化而发生系统的改变, 而且在 LCMO(75 nm)/LNCMO(450 nm)/LCMO(75 nm) 试样中观察到双电阻峰的零场电阻温度变化行为. 表明在 LCMO/LNCMO/LCMO 三层膜中, LCMO 层间存在磁耦合作用, 且存在内分子磁场, 由于中间层的 MR 效应, 使得三层膜中的 MR 效应比纯 LCMO 薄膜的效应增强, 在很宽的温区内保持较大的 MR 效

应. 如果选用适当的上下层和中间层所用的磁性锰氧化物材料, 可以人为地设计这样一些 MR 器件, 在扩大其工作温区的同时, 并不降低其 MR 响应.

感谢中国科学院等离子体强磁场实验室陈岳、孙霞、袁松柳等人在高场电阻测量中提供的帮助.

- [1] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1993), 2331; M. McCormack, S. Jin, T. H. Tiefel *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 3045.
- [2] G. C. Xiong, Q. Li, H. L. Ju *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 1427.
- [3] Xian-ting Zeng, Kang-quan Huang, Jian-bin Xu, *Science in China (Series A)*, **26**(1996), 55 (in Chinese).
- [4] Guang-cheng Xiong, Si-cheng Wu, Dao-sheng Dai *et al.*, *Science in China (Series A)*, **26**(1996), 723 (in Chinese).
- [5] C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**(1951), 403.
- [6] A. J. Millis, B. I. Shraiman, R. Mueller, *Phys. Rev. Lett.*, **77**(1996), 175; A. J. Millis, *Phys. Rev.*, **B53**(1996), 8434.
- [7] H. Y. Hwang, S. W. Cheong, P. G. Radaelli *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **75**(1995), 914.
- [8] S. Satpathy, Z. S. Popovic, F. R. Vukajlovi, *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1995), 960.
- [9] G. M. Zhao, K. Conder, H. Keller *et al.*, *Nature*, **381**(1996), 676.
- [10] J. M. D. Coey, M. Viret, L. Ranno *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **75**(1995), 3910.
- [11] H. Y. Hwang, S. W. Cheong, B. Balogg, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 3494.
- [12] J. Z. Sun, W. J. Gallagher, P. R. Duncombe, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 3266.
- [13] Z. W. Dong, T. Boettcher, C. H. Chen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 3432.
- [14] G. H. Rao, J. R. Sun, J. K. Liang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 424.
- [15] M. R. Lees, J. Barratt, G. Balakrishnan *et al.*, *Phys. Rev.*, **B52**(1995), R14303.
- [16] S. K. Singh, S. B. Palmer, P. Mck *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 253.
- [17] Li Ke-bin, Ph.D. Thesis, Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, 1997 (in Chinese).
- [18] K. Li *et al.*, *Thin Solid Films*, **304**(1997), 386.
- [19] S. S. P. Parkin, N. More, K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 2304.
- [20] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 2742.

ENHANCED MAGNETORESISTIVE EFFECT IN TRILAYERED FILMS OF $\text{LaCaMnO}/\text{LaNdCaMnO}/\text{LaCaMnO}$ *

CHENG RONG-SHENG¹⁾ LI KE-BIN¹⁾²⁾ LI XI-JUN¹⁾ CHEN ZHI-XIANG¹⁾

XIONG CAO-SHU²⁾ ZHU JING-SHENG²⁾ ZHANG YU-HENG²⁾

1) (*Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei 230031*)

2) (*Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

(Received 18 June 1997; revised manuscript received 27 February 1998)

ABSTRACT

A series of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/(\text{La}_{0.35}\text{Nd}_{0.65})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (termed as LCMO/LNCMO/LCMO) epitaxial trilayered films, in which LNCMO under zero magnetic field exhibits semiconductor-like conducting behavior down to 4.2 K, have been fabricated on $\text{SrTiO}_3(001)$ substrates by d. c. magnetron sputtering technique. The measurements of resistance show that transport properties of the trilayered films are clearly different from that of the pure LNCMO or LCMO films. In the LCMO(75 nm)/LNCMO(450 nm)/LCMO(75 nm) film, two resistance peaks have been observed. With the measurements of magnetic hysteresis loop, it shows that there may exist a magnetic exchange-coupling interaction and an intra-magnetic field in the trilayered film. When the external magnetic field is applied, the resistance decreases and the resistance peak shifts to higher temperature, therefore it appears colossal magnetoresistance effect. Compared with the magnetoresistance response in pure LCMO film, the enhanced magnetoresistance effect has been observed in these trilayered films, and it maintains a stronger magnetoresistance effect in a wide temperature range. We suggest it results from the middle layer LNCMO in the trilayered film.

PACC: 7376; 7220M; 7570; 8115

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China under the Grant No. 19504012 and by the Foundation of Chinese Academy of Sciences under the Grant No. KJ95-AI-401.