

$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 薄膜的光致电阻率变化特性^{*}

汪世林¹⁾ 陈长乐^{1)†} 王跃龙¹⁾ 金克新¹⁾ 王永仓¹⁾ 任 韧¹⁾²⁾ 宋宙模¹⁾ 袁 孝³⁾

¹⁾ 西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

²⁾ 西安交通大学理学院, 西安 710049)

³⁾ 华中科技大学, 武汉 430074)

(2003 年 4 月 15 日收到, 2003 年 5 月 21 日收到修改稿)

射频磁控溅射法制备了 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 纳米薄膜(LCMO). 该薄膜发生 FM-PM 相变的转变点温度为 $T_c \approx 308\text{K}$ (近似为电阻峰值温度 T_p) 在不同温度下的光电导性质实验表明所制备的 LCMO 薄膜在连续激光作用时低温段 ($T < T_c$) 表现为光致电阻率增大效应, 即 $\Delta R/R > 0$ 并在 R - T 曲线拐点附近取得极大值 ($\Delta R/R$)_{max} = 43.5%; 当 $T > T_c$ 时 $\Delta R/R < 0$, 即光电导效应. 调制激光脉冲光响应实验发现, 光致信号强度和温度及偏置电流之间存在非线性关系. 光致电阻率增大信号极大值为偏置电流的二次函数, 而极大值对应的温度和偏置电流成线性关系. 同时, 光响应有一个截止温度, 并且存在最佳光响应偏置电流和温度条件. 分析认为 LCMO 薄膜的光致电阻率变化特性和材料的 $e_g \downarrow$ 自旋电子的状态以及与此相应的小极化子的形成有关.

关键词: 钙钛矿薄膜, 光响应, 电子自旋, 小极化子

PACC: 7000, 4270, 6855

1. 引 言

钙钛矿结构掺杂稀土锰氧化物 $\text{RE}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (RE : 稀土元素; A : 碱土元素) 因其具有特大磁电阻效应 (colossal magnetoresistance, CMR) 而备受关注^[1-3]. 因为这种材料在高密度磁存储磁头、高灵敏度传感器以及快速光电、光开关等方面有着潜在的应用前景, 所以近年来对 CMR 材料, 尤其是薄膜材料的研究, 如外加磁场、温度场、电场、等静压、超声以及载流子输运特性等成为凝聚态物理研究的热点^[4-7], 但用激光作为诱导手段的研究报道却不多.

理论上, 特大磁电阻效应的定性解释通常采用 Zener 的双交换模型^[8]: 二价碱土元素的引入使得化合物中 Mn 元素以 $\text{Mn}^{3+}(\uparrow t_{2g} e_g^1)$ 和 $\text{Mn}^{4+}(\uparrow t_{2g} e_g^0)$ 形式并存, 二者比例由碱土离子掺杂比决定, 其中 $\uparrow t_{2g}$ 是局域化的自旋电子, e_g 为巡游的自旋电子. 两种 Mn 离子通过中间的 O^{2-} 离子发生双交换 (double exchange, DE): 巡游的 e_g 电子能在 $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ 之间跳跃, 使邻位锰离子的局域化自旋电子 ($\uparrow t_{2g}$) 产

生铁磁耦合, 而这又有利于 e_g 电子的跳跃, 从而形成正反馈, 致使材料表现出铁磁金属态. 外加磁场增强了邻位锰的铁磁耦合, 同时也会增大材料的电导率. 对于低温区 CMR 效应的解释很成功. 但随着温度的升高, Jahn-Teller 效应^[9] 增强, 使得本来简并的 e_g 电子退简并, 发生轨道分裂 ($\Delta_{JT} \approx 1.5\text{eV}$)^[10], 处于较高能级的为 $e_g \uparrow$ 电子, 较低能级的为 $e_g \downarrow$ 电子. 而 $e_g \downarrow$ 电子的激发会引起局域化的 $\uparrow t_{2g}$ 电子发生自旋方向的改变^[11]. 材料的磁电子特性也因此而发生变化. 所以 $e_g \downarrow$ 的激发成为研究钙钛矿 CMR 材料物理性能的重要手段.

根据这一物理机理, 激光和钙钛矿 CMR 材料的相互作用应该不仅会影响材料电荷系统, 而且会影响其自旋系统. 因此, 本文研究了典型掺杂钙钛矿 CMR 薄膜 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 光电特性, 分析了连续激光以及调制激光脉冲作用下 LCMO 薄膜的电阻率响应特性, 并讨论了温度、偏置电流等因素和光致电阻率变化信号 ($\Delta R/R$) 之间的关系, 从激光与自旋电子和小极化子相互作用的角度分别讨论了激光与 CMR 材料相互作用机理. 为钙钛矿 CMR 薄膜材料在热辐

^{*} 国家自然科学基金(批准号 60171043)和陕西省自然科学基金(批准号 2001C21)资助的课题.

[†] E-mail: chencl@nwpu.edu.cn

射探测器、传感器以及光电开关等方面的实际应用提供了依据。

2. 实 验

固相反应法制备了 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 靶材,射频磁控溅射法制备薄膜.衬底选用 LaAlO_3 (LAO)单晶(100),以便获得较高的晶格匹配度.为使薄膜具有高质量外延特性,薄膜在 800°C 空气中退火处理 1h,以优化结构,减少晶格缺陷,并就靶材和退火后的薄膜分别做了 x 射线衍射,对其结构进行了分析.

测试了薄膜样品的电阻率温度特性和激光诱导下的电阻率温度特性.低温控温系统采用 YD-I 型液氮杜瓦控温装置;实验光路电路如图 1 所示.光源为 LD 抽运 Nd:YVO₄ 连续激光器提供,波长 532nm,输出功率为 40mW.调制激光脉冲宽度为 $200\mu\text{s}$,脉冲平均功率为 $3.2\text{mJ}/\text{cm}^2$.光响应脉冲信号采集采用 Tektronix TDS 3012(100MHz)型数字示波器,采用外触发形式,触发信号由图中所示 PD 提供.限流电阻为 $R_0 = 210\Omega$.

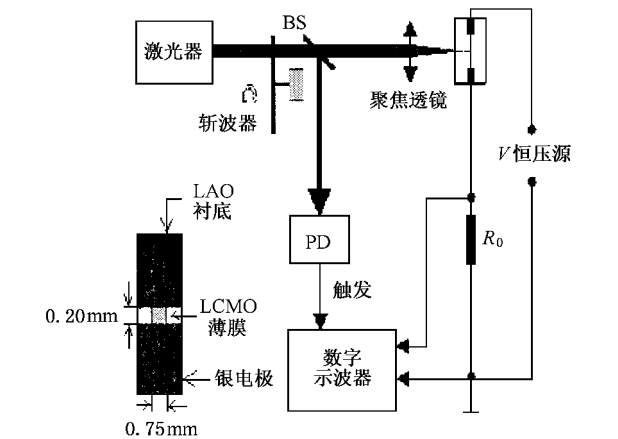


图 1 光响应实验光路电路图

实验薄膜样品设计如图 1 左下脚所示:宽 0.75mm,薄膜厚度为 90nm,银电极间距 0.2mm.通过调节实验样品温度和偏置电流等光致信号影响因素,以获得 LCMO 薄膜脉冲光致信号与温度和偏置电流之间的关系.

3. 实验结果和讨论

3.1. 晶格结构

钙钛矿锰氧化物通常有比较复杂的晶格结构.

LCMO 靶材和薄膜的 x 射线衍射如图 2 所示.图 2 (a)为靶材粉体 x 射线衍射结果,图中各衍射峰值以及相对强度与标准钙钛矿结构 x 射线衍射 PDF 卡片比较可见制靶材料具有钙钛矿菱方结构特征.图 2 (b)为 LAO 衬底上生长的 LCMO 薄膜的 x 射线衍射,除衬底 LAO(100)面和(200)面的衍射峰外,只有与之分别相邻的低角薄膜衍射峰出现(100)面和(200)面,因此薄膜和衬底具有一致的晶格取向.衍射数据分析表明 LAO 衬底和 LCMO 薄膜都具备立方钙钛矿结构,晶格常数分别是 3.783nm 和 3.857nm,二者晶格失配度为 2%,所以薄膜具有较好的单晶外延的结构特征.

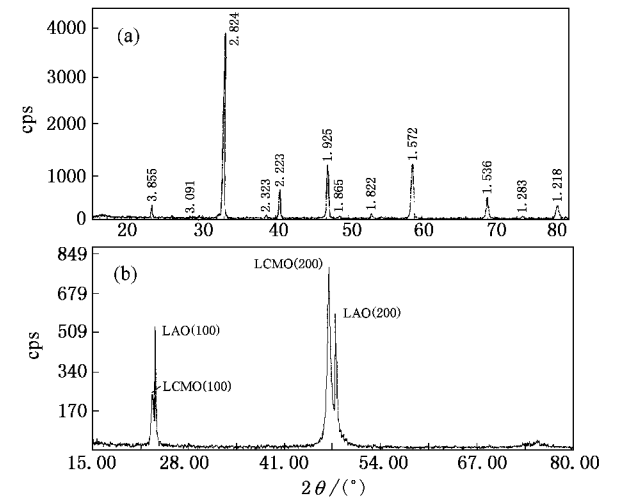


图 2 LCMO 靶材 (a) 和薄膜 (b) x 射线衍射结果

3.2. 电阻率-温度特性

如图 3,温度控制范围为 77—450K.很明显,在低温范围($T < 308\text{K}$),电阻率随温度升高而增大,图中所示粗实线为低温范围电阻率-温度单磁子散射 $\rho(T) = \rho_0 + aT^2$ 拟合曲线,表明材料为金属态导电特性;当 $T > T_c$ 时,温度升高电阻率减小,属于热激活小极化子跳跃电导行为.当温度低于 T_c 时,双交换作用明显, Mn^{3+} 中的 e_g 电子很容易经过 O^{2-} 跳跃到 Mn^{4+} 而形成金属性电导,根据泡利不相容原理,只有当发生跳跃的 e_g 电子自旋和受主 Mn^{4+} 具有相同的自旋方向时才能使中介 O^{2-} 离子的 2p 电子满足 Hund 定则,因此 Mn 离子自旋一致性将有利于双交换作用的发生,致使材料处于铁磁态的同时,又表现为金属电导特性.但是随着温度的升高, Jahn-Teller 效应增强,致使 e_g 电子发生退简并, $e_g \uparrow$ 处于

较高能级,可以使局域化的 $t_{2g}^3 \uparrow$ 电子发生铁磁耦合,而 $e_g \downarrow$ 处于较低能级,并且它的跳跃破坏了 $t_{2g}^3 \uparrow$ 电子之间的磁耦合,使周围晶格极化,畸变的晶格极化场对 $e_g \uparrow$ 电子来说又相当于一个势阱,起到束缚作用(形成小极化子),从而使得材料电阻率逐渐增加,温度越高越明显.而当在 $T > T_c$ 时,电子-声子耦合进一步加强,小极化子有效质量增大,势阱加深,致使材料处于半导体或绝缘态.此时只有外加激励场的能量足够大时,才能激发其带着周围畸变的晶格共同跳跃产生电导.所以,升高温度或者光激励都会使材料发生绝缘-金属相变(IMT).

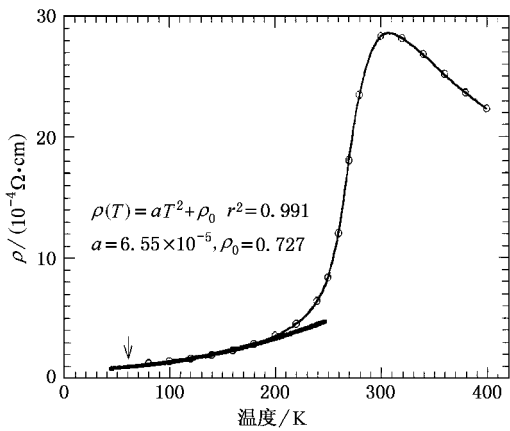


图3 LCMO 薄膜电阻率-温度特性曲线及低温拟合曲线

3.3. 连续激光作用时电阻率变化特性

温度升高可以使因 Jahn-Teller 效应产生的自旋向下的巡游电子激发并和局域化的 $t_{2g}^3 \uparrow$ 电子相互作用,削弱双交换作用而使得薄膜电阻率增大.而外加磁场可以使因 Jahn-Teller 效应而退简并的 e_g 电子再次简并,出现所谓的特大磁电阻效应(CMR). $e_g \downarrow$ 电子的状态成为影响此类材料物理性能的关键因素.实验根据这一特点,以激光作为激励手段,连续激光激发时研究了 LCMO 薄膜的电阻率温度特性.其中激光波长为 532nm,平均功率为 20mW,单点辐照时间为 5s,电阻测量使用的是 UT50 型数字万用表,引入电流小于微安级,并且薄膜和低温保持器有充分热平衡,因而可以排除热效应对薄膜测量的影响.数据如图 4 所示,横坐标为温度,纵坐标自左向右分别是 $\Delta R/R$ (%) 和电阻 R ,其中空心方块数据点连线代表 R - T 曲线(无激光照射时其电阻随温度的变化曲线参见图 3),空心倒三角连线代表的曲线为光致电阻率变化相对值($\Delta R/R$ (%)).光致信号随

温度升高而渐渐平缓增大;当 $220\text{K} < T < 252\text{K}$, $\Delta R/R$ 随温度指数增长,并在 252K 时取得最大值 ($\Delta R/R$)_{max} $\approx 43.5\%$.目前国内外有关钙钛矿 LCMO 薄膜光响应的报道尚未有超过此值的,与 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜光响应^[12,13]相比,光致信号幅值有一个多数量级的提高.当 $252\text{K} < T < 308\text{K}$ (T_c),光致信号迅速衰减,在 T_c 过零并以较小的负值平缓变化. $\Delta R/R$ 随温度的这一变化趋势和前面分析的外场(温度、磁场和光)作用时 LCMO 薄膜电子自旋状态对薄膜电阻率的影响完全一致.

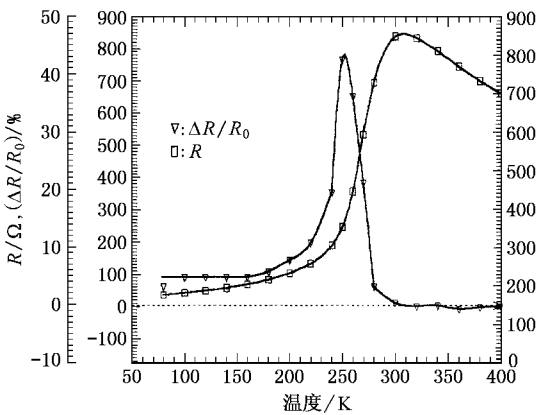


图4 光致电阻的改变值随温度的变化

3.4. 调制激光脉冲光致电阻率变化特性

为进一步研究 LCMO 薄膜光电特性,并考虑到连续激光辐射热效应的影响,采用调制激光脉冲作为激励手段,光路和参数如前文实验部分所述.不同偏置电流下脉冲光响应信号和温度的关系如图 5 所示,横轴为温度坐标,纵轴为脉冲光致信号 $\Delta R/R$ (%).偏置电流分别为 12mA, 18mA, 24mA 和 30mA.对于不同的偏置电流,薄膜光响应信号的总体趋势基本相同:低温范围 $\Delta R/R$ 均平缓变化,保持增大的趋势,当温度达到某一值时, $\Delta R/R$ 取得极大值,随之迅速衰减至零,温度进一步升高光致信号也不再变化.但是,不同的偏置电流时光致信号极大值的大小以及极大值出现点的温度却有所不同,变化关系如图 6 所示,空心正方形和圆形数据点分别代表相同光激励条件下,不同偏置电流时脉冲光致信号的极大值($\Delta R/R$)_{max} 和取得极大值时薄膜的温度.数据拟合发现,在实验电流范围内 ($\Delta R/R$)_{max} 为偏置电流的二次函数,即 ($\Delta R/R$)_{max} 随偏置电流平方指数增

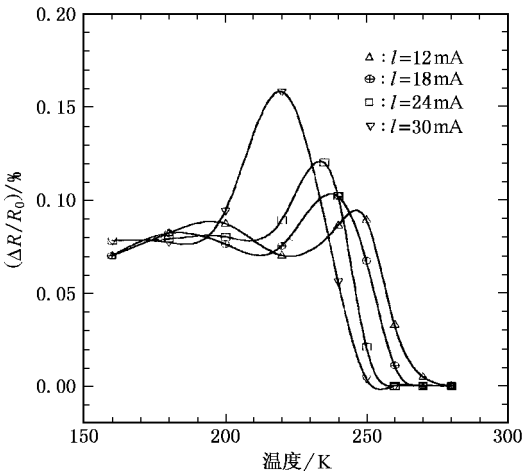


图 5 脉冲光致信号随温度与偏置电流的变化关系

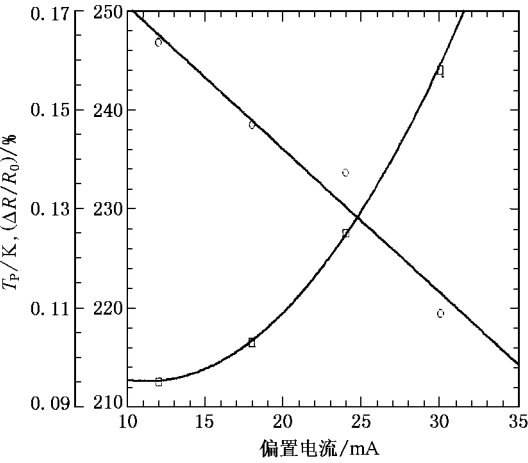


图 6 脉冲光致信号极大值、极大值出现的温度与偏置电流的关系

长,而取得极大值时薄膜温度却随电流的增大而线性降低,拟合结果为

$$T = -1.45I + 265, \quad (1)$$

其中 I 是偏置电流,单位为 mA ,如图 6 中直线所示.很容易想到,如果电流减小到零 $(\Delta R/R)_{\text{max}}$ 对应的温度取到最大 (T_{max}) ,按照 (1) 式拟合结果, $T_{\text{max}} = 265\text{K}$,而这也正是 $R-T$ 曲线拐点温度 (267K) ,因此,脉冲光致信号存在极大值的温度上限为 $R-T$ 曲线 (图 3) 的拐点温度,温度只有低于这一值,光响应才

是有效的.实际上, $R-T$ 拐点温度时,材料两相共存并且势均力敌,低于这一温度,材料主相为铁磁金属态,高于这一温度主相为顺磁绝缘或半导体态.对于居里点温度以下,脉冲光致信号是上行的,即激光引发电阻率瞬态增大的相变效果为铁磁金属向顺磁绝缘的转变,所以,同一偏置电流下,光致信号极大值不可能出现在基态以顺磁态为主相的状态.

总结图 6 所示的实验结果,对于 LCMO 薄膜,存在一个最佳光响应条件,即两条曲线的交点 $(T = 229\text{K}, I = 24.7\text{mA})$.此时,在保证光致信号较大的同时,薄膜工作温度取得较高,而这一点所对应的偏置电流也是场偏置的最佳条件.实际应用时,理想工作条件是室温、低电流,并且具备高的光响应率,因此,曲线交点应该有小的横坐标和较大的纵坐标.为此,应该制备高质量的 CMR 材料,并控制其膜厚和居里点 $(R-T$ 曲线的拐点应该在室温偏上),为新型高效室温光电探测器件、传感器件以及磁、光、温度复合探测等领域的开发应用开拓新的方向.

4. 结 论

钙钛矿掺杂稀土锰氧化物不仅具有 CMR 效应和温度相变特征,研究表明这种氧化物也是一种光敏感材料,光激励同样可以使之发生相变.在连续激光作用时,光致电阻率增大与自旋向下的巡游电子的场激发有关,其中响应极大值 $(\Delta R/R)_{\text{max}} = 43.5\%$,目前国内外还未见相关报道.对于调制激光脉冲光响应,光致信号同偏置电流以及条件温度强烈非线性相关,光致信号极大值随偏置电流增大而成平方指数增大,但是极大值出现的条件温度随偏流的增大而线性减小.结合这两点可以发现所制备的 LCMO 薄膜存在一个最佳的光响应条件: $T = 229\text{K}, I = 24.7\text{mA}$.进一步的工作在于提高 CMR 薄膜的居里点,优化薄膜结构,使得室温下,低偏置电流时材料具有最佳光响应条件,为 CMR 材料在光敏器件,开关器件以及磁、光和温度复合传感器的开发应用方面提供新的参考思路.

[1] Xiong G C, Li Q, Ju H L, Greene R L and Venkatesan T 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 1689

[2] Canedy C L, Ibsen K B, Xiao G, Sun J Z, Gupta A and Gallagher W J 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 4546

[3] Zhang F X *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1112 [in Chinese] 张富祥等 1998 物理学报 **47** 112]

[4] Asamitsu A, Tomioka Y, Kuwahara H and Tokura Y 1997 *Nature* **388** 50

[5] Coey J M D , Viret M and Ranno L 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3910

[6] Xia Z C , Tang C Y 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1519 [夏正方、唐超群 1999 物理学报 **48** 1519]

[7] Lian G J *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1918 [连贵君等 1999 物理学报 **48** 1918]

[8] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403

[9] Millis A J *et al* 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 5144

[10] Satpathy S , Zoran S. Pooivic , Fillip R. Vukajlovic 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 4555

[11] Matsuda K *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **58** R4203

[12] Liu X J , Akihiko , Machida , Yutaka Moritomo , Masao Ichida , Arao Nakamura 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L670

[13] Chen C L *et al* 2002 *Acta Photonica Sinica* **31** 1151 [陈长乐等 2002 光子学报 **31** 1151]

The change of photo-induced resistivity properties in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films ^{*}

Wang Shi-Lin¹⁾ Chen Chang-Le¹⁾ Wang Yue-Long¹⁾ Jin Ke-Xin¹⁾
Wang Yong-Cang¹⁾ Ren Ren^{1 2)} Song Zhou-Mo¹⁾ Yuan Xiao³⁾

¹⁾ *Department of Applied Physics ,Northwestern Polytechnical University , Xi 'an 710072 , China)*
²⁾ *(Science School ,Xi 'an Jiaotong University , Xi 'an 710049 , China)*
³⁾ *Huazhong University of Science and Technology ,Wuhan 430074 ,China)*
(Received 15 April 2003 ; revised manuscript received 21 May 2003)

Abstract

Photo-induced resistivity change ρ has been studied in perovskite manganite $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films with a continous wave laser and modulated laser pulses in this paper. Experimental results show that in the sample films , the maximum of photo-induced resistivity change $(\Delta R/R)_{\text{max}}$ can reach 43.5% ,which is a very exciting figure in this research field. Modulated laser pulse induced signal intensity has a highly nonlinear relation with the applied current and temperature. The maximum of photo-induced resistivity increase is a second power function of the applied current , while the temperature at which the maximum appears is proportional to the bias current. There exist an optimal bias current and a temperature for optical response in this film. These results are attributed to the optical excited $e_g \downarrow$ carriers and polarons.

Keywords : perovskite thin film , photoinduced , electron spin , small polaron
PACC : 7000 , 4270 , 6855

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.60171043) , and the Natural Science Foundation of Shanxi Province , China (Grant No.2001C21) .