

Cu 掺杂 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ 薄膜的 光诱导效应研究*

金克新[†] 赵省贵 陈长乐

(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)

(2008 年 7 月 10 日收到 2008 年 12 月 5 日收到修改稿)

分别采用溶胶-凝胶和射频磁控溅射的方法制备了 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10$ 和 0.15) 系列块材和薄膜, 研究了 Cu 部分替代对薄膜光诱导特性的影响. 实验结果表明随着 Cu 掺杂量的增加, 薄膜的金属-绝缘转变温度向低温方向移动, 且导电性降低. 在金属相激光作用诱导电阻增大. 光致电阻相对变化极大值随着 Cu 含量的增加而增大, 当 $x = 0.15$ 时, 光致电阻相对变化极大值达到 58.3%, 分析可能是由激光辐照诱导电子束缚于 CuO_2 链外的局域态和晶格效应共同作用的结果.

关键词: 锰氧化物, 光诱导, Cu 掺杂, 晶格效应

PACC: 7360, 7865, 6855

1. 引 言

目前, 特大磁电阻效应和高温超导特性是凝聚态物理和材料物理领域的研究热点之一^[1-5], 虽然这两大效应具有完全不同的物理现象, 但在起因上存在着一定的相似性. 它们的载体都是掺杂稀土钙钛矿氧化物, 属于电荷、自旋、轨道和晶格等多自由度强烈耦合的关联体系. 同时它们也都是在掺杂反铁磁氧化物绝缘体的基础上, 使得系统中的 3d 金属离子表现为混合价, 即 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ (高温超导材料) 和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ (特大磁电阻材料)^[6], 混合价的出现引入了 e_g 轨道上的空穴, 从而引起电、磁等方面性能的变化并伴随着高温超导电性和特大磁电阻效应. 鉴于这类材料在发展新型高性能器件及在电路方面的重大应用潜力, 引起国内外科学家的高度重视^[7]. 光诱导是一种外在无接触的激励方法, 通过这种方法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, 从而使自旋和光子的作用结合在一起. 因此, 钙钛矿结构氧化物光诱导效应的研究不仅对理解电子强关联体系中的凝聚态物理基本问题具有重要意义, 而且还有可能发

现技术上有重要应用价值的新的物理效应^[8-10]. 光诱导可使稀土掺杂钙钛矿锰氧化物材料产生 I-M 相变^[11], 光生伏特效应^[12], 光诱导电阻率变化^[13]等特性, 且外场, 如温度和磁场等, 也可影响此类材料的光诱导性能^[14]. 另一方面, 铜氧化物超导材料本身也具有瞬间和持久光诱导效应^[15, 16], 主要是由于氧含量的不同而引起 CuO_2 平面上的氧有序性, 这种传导特性主要是由 CuO_6 八面体中 Cu^{4+} 离子的 3d 电子与 O^{2-} 离子的 2p 电子杂化作用产生的. 为此我们考虑, 如果将 Cu^{4+} 和 O^{2-} 的这种电子杂化作用引入到锰氧化物薄膜中, 将对薄膜的光诱导特性产生一定的影响. 基于以上考虑, 我们选择 Cu 做为掺杂元素, 研究了 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ (LSCMO) ($x = 0.05, 0.10$ 和 0.15) 系列薄膜的输运特性及光诱导效应, 并对它们的物理机理进行了分析和探讨.

2. 实 验

采用溶胶-凝胶法^[17]制备了(LSCMO) ($x = 0.05, 0.10$ 和 0.15) 系列粉末, 压片后在 1250 °C 烧结 24 h 得到靶材. 采用射频磁控溅射的方法制备了薄膜, 将事先制备好的靶材和清洗处理完毕的衬底和掩模放

* 国家自然科学基金(批准号 50331040 和 50702046)和西北工业大学翱翔之星项目资助的课题

[†] E-mail: jinkx@nwpu.edu.cn

入溅射室相应的位置.为了获得较高的晶格匹配度,衬底选用 LaAlO_3 (LAO χ 100) 单晶.磁控溅射镀膜的相关参数:背景真空度为 2×10^{-5} Pa,溅射功率为 60 W,工作气压为 5 Pa,其中 Ar/O_2 比例为 9:1,衬底温度为 700°C ,沉积时间为 2 h.将制备好的薄膜放入 GSL1600X 型高温管式炉,空气中 800°C 退火 2 h,以优化结构,减少晶格缺陷.采用 SpecEI-2000-VIS 型椭圆光谱测厚仪测量了薄膜的膜厚约为 120 nm.将薄膜放入 JanisVPF475 型液氮控温装置的低温样品固定端,在 77K 到 320 K 温度范围内测量了薄膜样品的电阻温度关系和激光诱导下的电阻温度特性.所用光源由抽输 $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ 连续激光提供,波长为 532 nm,平均功率为 40 mW.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 10 min.

3. 结果及分析

3.1. 粉末及薄膜结构分析

图 1 给出了 $x = 0.05, 0.1$ 和 0.15 三个样品的 X 射线衍射图谱.由图可见,没有发现其他杂峰的存在,表明所有样品都为单相,图中各衍射峰以及相对强度与标准钙钛矿结构粉末 X 射线衍射 PDF 卡片比较,可知所制靶材具有钙钛矿菱方结构特征.通过对 XRD 数据进行指标化分析,得到各掺杂比例粉末的晶格常数,当 $x = 0.05$ 时, $a = b = 5.4863 \text{ \AA}$, $c = 13.5656 \text{ \AA}$;当 $x = 0.10$ 时, $a = b = 5.4794 \text{ \AA}$, $c = 13.4720 \text{ \AA}$;当 $x = 0.15$ 时, $a = b = 5.4679 \text{ \AA}$, $c = 13.4689 \text{ \AA}$,可见随着 Cu 掺杂量的增加,晶格常数均呈现减小趋势,表明 Cu 的掺杂使样品产生了晶格畸变,但是观察不到掺杂后结构的显著变化,这说明 Cu 很好地掺杂到 Mn 位.

图 2 为 LAO 衬底上生长的系列 LSCMO 薄膜的 X 射线衍射图谱,插图为 $x = 0.05$ 薄膜样品 XRD 曲线的局部放大图, $x = 0.10$ 和 $x = 0.15$ 的样品也表现出相同的曲线,由图可见,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 (100) 面和 (200) 面出现,因此薄膜和衬底具有一致的晶面取向,计算晶格不匹配度小于 3%,所以薄膜具有较好的单晶外延结构特征.

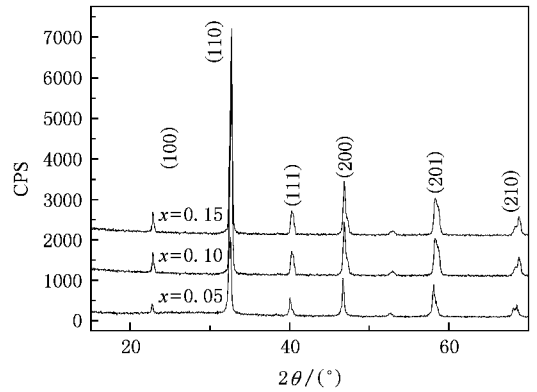


图 1 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ 靶材的 XRD 图谱

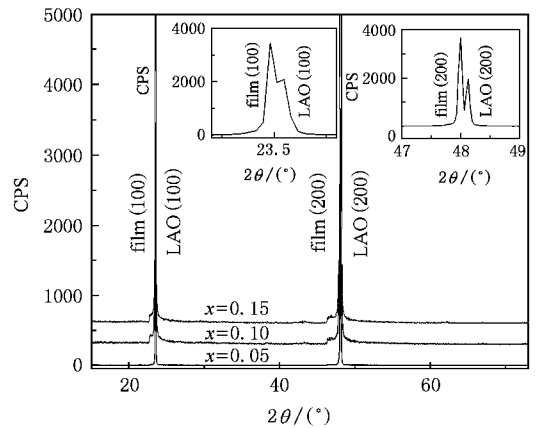


图 2 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ 薄膜的 XRD 图谱(插图为 $x = 0.05$ 薄膜样品 XRD 曲线的局部放大图)

3.2. 薄膜的电阻-温度特性

图 3 给出了 LSCMO ($x = 0.05, 0.10$ 和 0.15) 系列薄膜在无外场作用下的电阻随温度变化的关系曲线,由图可以看出,所有样品均表现出金属—绝缘转变.随着 Cu 掺杂量的增加,薄膜的峰值电阻显著增大,金属—绝缘转变温度向低温方向移动.实验表明 $x = 0.05$ 薄膜样品的转变温度 T_p 约为 230 K, $x = 0.10$ 时样品的转变温度为 190 K; $x = 0.15$ 时样品的转变温度为 150 K. $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 材料是典型的双交换体系,具有较大的单电子带宽,其金属—绝缘转变温度约为 $355 \text{ K}^{[18]}$.根据 Zener 的双交换模型,在此类材料中 Mn 元素以 $\text{Mn}^{3+} (t_{2g}^3 e_g^1)$ 和 $\text{Mn}^{4+} (t_{2g}^3 e_g^0)$ 的形式并存,其中 t_{2g}^3 是局域化的自旋电子, e_g 是巡游的自旋电子.两种 Mn 离子通过中间的 O^{2-} 发生双交换作用,巡游的 e_g 电子在 $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ 之间

跳跃,同时高温区,由于 Jahn-Teller 效应的影响而使材料发生了金属—绝缘转变.由于 Cu^{2+} 离子的离子半径大于 Mn^{3+} 离子,因而体系中部分 Mn 位被 Cu 替代后,导致容忍因子 t 减小($x = 0.05$ 时, $t = 0.893766$, $x = 0.10$ 时, $t = 0.891110$, $x = 0.15$ 时, $t = 0.888469$),引起键角弯曲,致使单电子带宽减小,畸变加强,从而使双交换作用减弱.另一方面, Cu^{2+} 离子最外层电子排列为 $3d^9$,只有一个未成对的电子,表现为非磁性,因此 Cu^{2+} 离子没有自旋芯的存在,不会参与双交换耦合,同时 Cu 的替代还降低了 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 比例,这也导致双交换作用减弱^[19,20],因而这两方面的作用最终都将导致样品的铁磁性减弱,相应的 T_p 点向低温方向推移和金属导电性降低^[21].

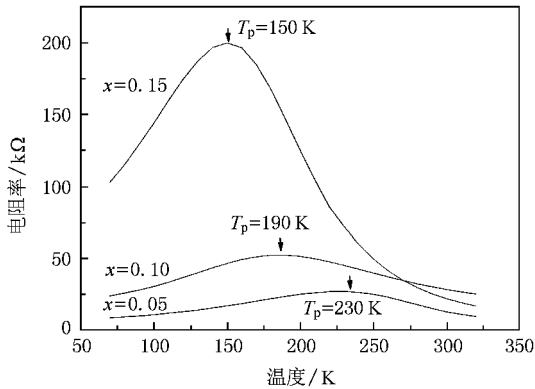


图3 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ 薄膜的电阻-温度曲线

3.3. 薄膜的光诱导电阻变化

在不同的温度范围内,激光辐照对薄膜的电阻影响不同,在低温范围($T < T_p$)表现为光致电阻增大,在高温范围($T > T_p$)则表现为光诱导电阻降低,这与唐晶等^[22] Fe 掺杂锰氧化物薄膜的实验结果是一致的.在这里,定义光致电阻相对变化值 PR 为

$$\text{PR} = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_0 - R_1}{R_0} \times 100\% \quad (1)$$

图4是系列薄膜的光致电阻相对变化随温度变化的关系曲线.由图可见,随着掺杂 Cu 含量的增加,光致电阻变化的极大值明显增大.当 $x = 0.05$ 时,PR 极大值约为 8.5%, $x = 0.10$ 时,PR 极大值增加到 12.2%, $x = 0.15$ 时,PR 极大值达到 58.3%.通常,低温下 e_g 载流子和 t_{2g} 局域自旋间存在强烈的铁磁耦合能($\sim 2 \text{ eV}$),它超过了 e_g 电子的单电子带

宽,将导致 e_g 能带分裂成自旋向上(带内)和自旋向下($J\text{-gap}$)的两个能带.锰氧化物薄膜材料的 $J\text{-gap}$ 带宽(自旋向下 e_g 电子的带宽)通常为 1.5—2.5 eV,因而不同光子能量的激光激励薄膜,其作用是不同的.本文所用激励激光的光子能量为 2.34 eV,大于 e_g 单电子带内带宽,因此不可能引起带内吸收,但完全可能会引起自旋向下电子的激发,从而削弱了 e_g 电子和 t_{2g} 电子之间的铁磁耦合,极大地削弱了材料的磁化强度,产生光致退磁效应,表现为电阻值增大.高温范围,激光辐照可以激发小极化子的跃迁,使小极化子从局域态跃迁到扩展态,引起了小极化子的退局域化,从而导致电阻相对减小.随着 Cu 含量的增加,光致电阻相对变化极大值增大,这可能与 Cu 含量的增加诱导晶格畸变有关.由于 Cu^{2+} 离子的离子半径大于 Mn^{3+} 离子,Cu 掺杂量的增加,容忍因子 t 减小,致使畸变加强,导致双交换作用减弱,也就是 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 离子的自旋取向夹角变大,根据光诱导作用的相对变化公式^[22],可知光致电阻相对变化极大值增大.当 $x = 0.15$ 时,其光致电阻相对变化值达到了 58.2%,比掺杂同样含量 Fe 元素的变化值(38%)大得多^[22]. Fe^{3+} 离子外层电子态为 $3d^5$,所有电子均为局域电子,因而具有自旋芯,表现为磁性.当 Fe^{3+} 离子对 Mn 位进行替代时,由于 Fe 离子和 Mn 离子之间可能形成不能发生电子跃迁的反铁磁交换耦合,因而导致双交换作用减弱.如前面所述, Cu^{2+} 离子在 Mn 位的部分替代也使得双交换作用减弱.因此这两种离子的作用均使样品的铁磁性减弱^[23].当 Fe^{3+} 离子的掺杂量为 0.15 时,其容忍因子 t 的值为 0.894031,略大于掺杂相同比例 Cu^{2+} 离子的容忍因子值($t = 0.888469$),因此如果只考虑晶格畸变对光诱导特性的影响, Cu^{2+} 离子掺杂样

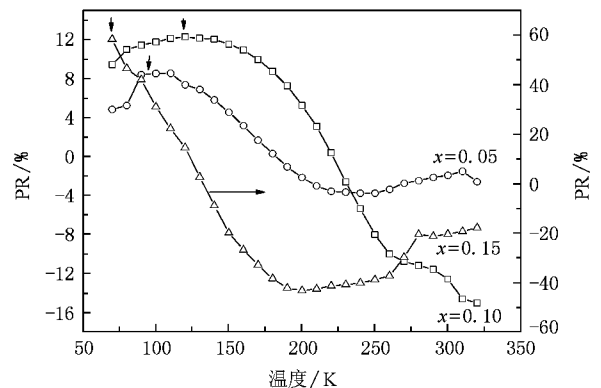


图4 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ 薄膜的光致电阻变化-温度曲线

品的光致电阻相对变化值应该略大于掺杂同样含量 Fe 元素的变化值. 然而实验中掺杂 Cu^{2+} 离子样品的光致电阻变化值比掺杂 Fe 元素样品的变化值大得多, 因此可能还有其他因素影响 Cu 掺杂样品的光诱导特性. 少量的铜掺杂后, 主要以 Cu^{2+} 离子的形式存在, 当掺杂量增加时, 掺杂的铜将出现 Cu^{4+} 离子, 并以 CuO_2 链的形式存在, 在此类铜氧化物体系中, 对于光子能量为 2.3eV 的激光辐照可以产生电子-空穴对, 同时诱导更多的电子被束缚在 CuO_2 链外部的局域态, 导致电导降低^[24-26], 即电阻增大. 因此当铜掺杂量达到 0.15 时, 激光诱导致使更多电子束缚于 CuO_2 链外的局域态, 因而导致光致电阻相对变化显著增大. 由此可见, Cu 掺杂锰氧化物体系的光诱导特性不仅源于锰氧化物本身的光致退磁效应, 而且还与其产生氧化物链的光诱导特性相关, 其

光诱导特性的机理还有待进一步更深入地研究.

4. 结 论

利用射频磁控溅射的方法制备了 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10$ 和 0.15) 这一系列薄膜, 研究了 Cu 掺杂对薄膜的光诱导特性的影响. 光致电阻变化极大值随 Cu 含量的增加而增大, 当 Cu 掺杂量为 0.15 时达到 58.3%, 分析表明这主要是由 Cu 掺杂导致的晶格畸变和激光辐照诱导更多电子束缚在 CuO_2 链外的局域态两方面原因引起的. 实验表明可以通过调节 Cu 掺杂量改变此类薄膜材料的光诱导特性, 为此类材料在光敏传感器和开关器件的开发应用方面提供了新的参考, 并为实际应用奠定了基础.

- [1] Jin S, Tiefel T H, Meconnack M, Fastnacht R A, Ramesh R, Chen L H 1994 *Science* **264** 413
- [2] Helmholt R V, Wecker J, Holzapel B, Schultz L, Samwer K 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2331
- [3] Tan G T, Chen Z H, Zhang X Z 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 379 (in Chinese) [谈国太、陈正豪、章小中 2005 物理学报 **54** 379]
- [4] Zhao J J, Xing R, Lu Y, Haosibayar, Zhao M Y, Jin X, Zheng L, Ning W, Sun Y, Cheng Z 2008 *Sin. Phys. B* **17** 2721
- [5] Xie Y, Shen B G, Sun J R 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2272
- [6] Sun X, Tang P, Huang Z, Chen Y, Li G, Chen Z Y, Liu Z M, Yuan S L 1998 *Acta. Phys. Sin.* **47** 966 (in Chinese) [孙 霞、汤 萍、黄 真、陈 岳、李 广、陈治友、刘智明、袁松柳 1998 物理学报 **47** 966]
- [7] Boeck J D 1998 *Science* **281** 357
- [8] Smolyaninova V N, Rajeswari M, Kennedy R, Overby M, Lofland S E, Chen L Z, Greene R L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 71922
- [9] Zhang R L, Dai J M, Song W H, Ma Y Q, Yang J, Du J J, Sun Y P 2004 *J. Phys: Condens. Matter* **16** 2245
- [10] Zhao S G, Jin K X, Chen C L 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 083701
- [11] Wu D J, Wu X W, Liu X J 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 7
- [12] Zhao K, Jin K J, Huang Y H, Lu H B, He M, Chen Z H, Zhou Y L, Yang G Z 2006 *Physica B* **373** 72
- [13] Wang J Y, Chen C L, Gao G M, Han L A, Jin K X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6617 (in Chinese) [王建元、陈长乐、高国棉、韩立安、金克新 2006 物理学报 **55** 6617]
- [14] Sheng Z. G, Sun Y P, Dai J M, Zhu X B, Song W H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **89** 82503
- [15] Nieva Appl G, Osquiguil E, Guimpe J, Maenhoudt M, Wuyts B, Bruynseraede Y, Maple M B, Schuller Ivan K 1992 *Phys. Lett.* **60** 2159
- [16] Pena V, Gredig T, Santamaria J, Schuller Ivan K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 177005
- [17] Li B H, Xian-Yu W X, Wan X, Zhang J, Shen B G 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1366 (in Chinese) [李宝河、鲜于文旭、万 欣、张 健、沈保根 2000 物理学报 **49** 1366]
- [18] Tendeloo Van G, Lebedev O I, Hervieu M, Raveau B 2004 *Rep. Prog. Phys.* **67** 1315
- [19] 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 、、曹世勋、李文娟、康保娟、袁淑娟、张金仓 2006 物理学报 **55** 3692]
- [20] Wang K Y, Song W H, Dai J M, Ye S L, Wang S G 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 6263
- [21] Ahn K H, Wu X W, Liu K, Chien C L 1996 *Phys. Rev. B* **54** 15299
- [22] Tang J, Chen C L, Jin K X, Zhao S G 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1166 (in Chinese) [唐 晶、陈长乐、金克新、赵省贵 2008 物理学报 **57** 1166]
- [23] Li G, Tang P, Sun X, Jiang Y, Chen Y, Wang, Huang Z, Yuan S L 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 505 (in Chinese) [李 广、汤 萍、孙 霞、姜 勇、陈 岳、王 胜、黄 真、袁松柳 1999 物理学报 **48** 505]
- [24] Osquiguil E, SiZenhoudt I, Luyts B, Bruynseraede Y, Lederman D, Schuller I K 1994 *Phys. Rev. B* **49** 3573
- [25] Hoffmann A, Schuller Ivan K, Ren Z F, Lao J Y, Wang J H 1997 *Phys. Rev. B* **56** 13742
- [26] Tsai T R, Lin C L, Lin J L, Pai S S, Chen D H, Chi C C, Wu M K 1996 *Chiese Journal of Physics* **34** 616

Photoinduced effect in Cu doping $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ thin films^{*}

Jin Ke-Xin[†] Zhao Sheng-Gui Chen Chang-Le

(*Shannxi Key Laboratory of Condensed Matter Structural and Properties, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*)

(Received 10 July 2008 ; revised manuscript received 5 December 2008)

Abstract

The compounds and films of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10, \text{ and } 0.15$) were prepared using the sol-gel technique and an RF magnetron sputtering method, respectively. The effect of Cu doping on the photoinduced properties of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ films was investigated. Experimental results indicate that the increasing Cu doping content leads to a decrease of the insulator-metal transition temperature and an increase of the resistance. The laser irradiation induces an increase of the resistance in the metallic state. The maximum values of the photoinduced relative change in the resistance increase with increasing x , and it reaches 58.3% at $x = 0.15$. The intriguing mechanism of the photoinduced effect on the resistance was discussed, which may be the photoinduced electrons being trapped at a localized state outside the CuO_2 planes in combination with and the lattice effect.

Keywords : manganites, photoinduced effect, Cu doping, lattice effect

PACC : 7360, 7865, 6855

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos 50331040, 50702046) and NWPU " Aoxiang Star " Project.

[†] E-mail : jinkx@nwpu.edu.cn