

厚度与应变效应对 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜电输运 与居里温度的影响*

熊昌民[†] 孙继荣 王登京 沈保根

(中国科学院物理研究所与凝聚态物理中心磁学国家重点实验室 北京 100080)

(2004 年 1 月 17 日收到 2004 年 3 月 12 日收到修改稿)

在厚度为 25—400nm 范围内,系统地研究了(001)SrTiO₃(STO),(001)LaAlO₃(LAO)衬底上 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO)薄膜的电输运与居里温度 T_C 随薄膜厚度及衬底的变化. 结果表明,随薄膜变薄,电阻率 ρ 增加, T_C 降低. 对于同一薄膜厚度,LCMO/STO 薄膜的 ρ 大于 LCMO/LAO 基上的薄膜的 ρ . T_C 与衬底的依赖关系则与 ρ 相反. 分析表明,LCMO 薄膜的低温区电阻温度($\rho-T$)符合关系式 $\rho = \rho_0 + B\omega_s/\sinh^2(\hbar\omega_s/2/k_B T) + CT^n$, 其中 ρ_0 为剩余电阻; 等号右端第二项反映软光学模声子对电子散射的贡献,第三项包括其余可能散射机理在电输运过程中所起的作用; B , ω_s (软光学模声子的平均频率)与 C 都为拟合系数. 高温区的电输运则由小极化子跃迁模型 $\rho = DT \times \exp(-E_a/k_B T)$ 描述 (E_a 为极化子激发能). 根据 ρ_0 , ω_s , E_a 以及 T_C 变化,初步讨论了薄膜中的厚度与应变效应. 进一步研究发现 ω_s , E_a 的变化与 T_C 相关,从而说明极化子效应为影响 T_C 变化的主要因素.

关键词: 锰氧化物薄膜, 电输运, 居里温度, 极化子

PACC: 7530, 7200, 7570

1. 引言

近年来,由于巨磁电阻效应丰富的物理内涵和巨大的应用潜力,钙钛矿锰氧化物 $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln 为稀土金属, A 为碱土金属)成为凝聚态物理和材料科学中的研究热点^[1-9]. 与块材料相比,薄膜在器件加工与应用上更具有优势. 因此,锰氧化物薄膜中的电输运与磁性行为备受人们关注. 另外,在薄膜材料中普遍存在着与厚度有关的尺寸效应,以及与衬底有关的应变效应,这又使得薄膜中的物理现象复杂而有趣. 在对锰氧化物薄膜厚度效应的研究中,大多数结果表明随薄膜厚度的减小,居里温度 T_C 降低,电阻率升高. 但关于其变化的原因,人们提出了不同观点. Sun 等人^[10]曾定性地用“死层”的概念来解释此类薄膜的厚度效应,并估计出“死层”的厚度在几个纳米量级. 但是利用“死层”这一概念不能解释薄膜的 T_C 随厚度连续变化的现象,因此 Sun 的观点并没有被普遍接受. Zhang 等人^[11]的理论计

算表明,薄膜的厚度效应是影响薄膜电输运与磁性的一个重要因素. 根据厚度效应的计算,当薄膜厚度小于 20nm 时, T_C 才有明显下降. 这一点在 Ziese 等人^[12]的实验中得到了证实,并且 Ziese 的实验还表明,当薄膜厚度在小于电子平均自由程时(平均自由程的数值一般为几个纳米量级),电阻率才有显著增加.

应变是控制薄膜物性的另一个重要因素,但薄膜的应变效应到目前仍没有得到很好的理解. 通常,人们认为,薄膜中的张应变会导致薄膜的 T_C 下降、电阻率增加. 与此相反,压应变将使得 T_C 升高,电阻率减小. 然而,也有实验结果表明,薄膜内的张应变会造成 T_C 升高,压应变则能使得 T_C 下降^[13-15]. 起初,人们利用双交换(DE)作用模型,并根据 Mn—O—Mn 键长键角的变化来解释薄膜的这种应变效应. 在锰氧化物中的极化子效应提出后,人们意识到应变效应也可能与电声相互作用有密切关系. 最近,Chen 等人^[15]对 LaAlO_3 衬底上的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 薄膜研究发现, T_C 随薄膜厚度的减小而升高,与

* 国家自然科学基金(批准号:19934010)、国家杰出青年基金(批准号:50225209)和国家重点基础研究发展规划项目资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xcmxiong@g203.iphy.ac.cn

Ziese^[12]的结果有明显不同. Chen 等人通过分析该系列不同厚度薄膜的高温区电输运机理,注意到当薄膜厚度减小时极化子结合能减小,从而提出应变相关的极化子效应是导致 T_C 变化的主要因素. 但这种极化子效应是否适用于不同的衬底及薄膜,仍是个值得探讨的课题.

综上所述,有必要对薄膜中的厚度与应变效应进行更深入的研究. 据此,本文选择 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO) 薄膜为研究对象,通过调节薄膜厚度并改变衬底,系统地分析了衬底及薄膜厚度对电输运及 T_C 的影响. 根据实验结果,本文主要在两个方面展开讨论: 1) 研究了薄膜的电输运机理随薄膜厚度及衬底的变化,探讨了电声相互作用对电输运过程的影响. 2) 分析了 T_C 与薄膜厚度及衬底间的依赖关系,根据极化子效应探索了 T_C 变化的原因. 基于上述讨论,概括了厚度与应变所起的作用.

2. 实验过程

选择(001) SrTiO_3 (STO) (001) LaAlO_3 (LAO) 作为薄膜衬底,它们的晶格常数分别为 0.3905, 0.3791nm. 考虑到 LCMO 靶材的立方晶格常数为 0.3855nm, STO, LAO 与 LCMO 靶材间的晶格失配依次为 0.9%, -1.3%. 利用脉冲激光沉积技术,分别在这两种衬底 STO, LAO 上制备了薄膜厚度 t 从 25 到 400nm 变化的 LCMO 薄膜. 这两个系列薄膜分别记作 LCMO/STO, LCMO/LAO. 为保证制备条件一致, STO 与 LAO 基片并排排列,同时溅射. 溅射过程中的氧气氛为 140Pa, 基片温度为 800°C. 制备完后溅射腔内充气 1000Pa, 然后温度缓慢降到室温. 样品的 x 射线衍射 (XRD) 谱在室温下测定, 磁性能的测试采用超导量子磁强计 (SQUID) 完成, 电性能的测量采用标准的四端引线法.

3. 实验结果

XRD 结果表明薄膜样品具有良好(001)方向外延取向. 图 1 给出 LCMO 薄膜的垂直膜面晶格常数 c 随衬底及厚度的依赖关系. 根据 LCMO 与衬底的晶格匹配关系, STO 上的 LCMO 薄膜受衬底的张应变影响, 晶胞在 a - b 面内张大, 在 c 方向收缩. LAO 上的 LCMO 薄膜则受压应变影响, 薄膜的晶胞在 a - b 面内收缩, 在 c 方向伸长. 而在薄膜厚时, 薄膜的

c 值与块材料接近. 如图 1 所示, 对于 400nm 的 LCMO/STO, $c = 0.7697\text{nm}$, 略小于块材料中的数值, $c_B = 0.7710\text{nm}$. 而对于 400nm 的 LCMO/LAO, $c = 0.7744\text{nm}$, 略大于块材料的数值. 随薄膜厚度的减小, LCMO/STO (LCMO/LAO) 薄膜的 c 值逐渐减小 (增大). 当 $t = 25\text{nm}$ 时, LCMO/STO 与 LCMO/LAO 薄膜的 c 值分别达到 0.7615 和 0.7805nm. 考虑到晶格常数与应变之间的关系, c 值的变化反映了张应变与压应变都随薄膜厚度的减小在逐渐增强. 可以看出, 对应从 LCMO/LAO 到 LCMO/STO 以及不同厚度的变化中, 应变有一个从压应变到张应变的近连续变化过程, 表现为晶格常数也有个近连续性的变化. c 的最大值与最小值的相差约为 3%.

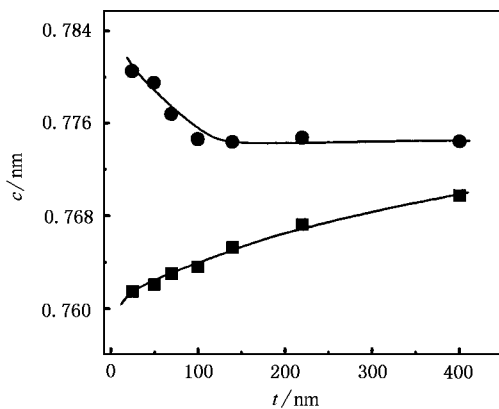


图 1 晶格常数 c 随衬底及薄膜厚度的变化. ■ 为 LCMO/STO 薄膜, ● 为 LCMO/LAO 薄膜.

测量了所有薄膜的热磁 (M - T) 曲线, 测量磁场为 0.05T, 发现当薄膜厚度减小到 25nm 时, 薄膜中仍有完善的铁磁序. 根据 M - T 曲线, 定出了薄膜居里温度 T_C 随薄膜厚度与衬底的变化 (见图 2, T_C 的定义在内插图中给出). 从 T_C 的变化可看出, 随 t 的减小, 尤其是 t 小于 70nm 时, T_C 有明显的下降. 并且在同样的薄膜厚度范围内, LCMO/LAO 薄膜的 T_C 大于 LCMO/STO 薄膜的 T_C . 这现象反映了薄膜中的铁磁序随薄膜厚度的减小而减弱, 并且表明 T_C 的变化与衬底施加的应变有密切关系.

以 $t = 25, 50, 140, 400\text{nm}$ 的 LCMO/STO 薄膜为例, 图 3(a) 示出它们零场电阻温度 (ρ - T) 关系. 从图 3(a) 可看出, 薄膜在低温下表现为金属态, 随温度升高到 T_C 附近时, 发生了一个典型的金属绝缘体转变. 随后薄膜转变为绝缘体态. 很明显, 随厚度减小, 薄膜的电阻增加. LCMO/LAO 薄膜的电阻也表

现出与 LCMO/STO 薄膜同样的特征. 图 3(b) 示出 $t = 50\text{nm}$ 的 LCMO/STO 与 LCMO/LAO 薄膜的 $\rho-T$ 比较. 可以看出, 在同样的温区内, LCMO/STO 薄膜的 ρ 略大于 LCMO/LAO 薄膜的 ρ . 以下将分析薄膜的电输运机理、 T_c 随厚度及衬底的变化, 并详细讨论其变化的原因.

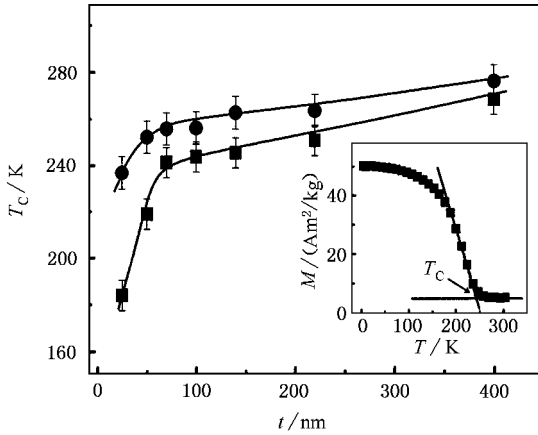


图 2 T_c 随衬底及薄膜厚度 t 的变化. 内插图给出 $t = 70\text{nm}$ 的 LCMO/STO 薄膜的 $M-T$ 曲线, 并表示了 T_c 的定义方式. 图注同图 1.

4. 分析讨论

根据文献 16—19 报道, 锰氧化物在低温下 ($T < T_c/2$) 电输运行为通常可由下列两种方程描述:

$$\rho = \rho_0 + AT^2, \tag{1}$$

$$\rho = \rho_0 + B\omega_s / \sinh^2(\hbar\omega_s/2/k_B T) + CT^n, \tag{2}$$

ρ_0 为剩余电阻; A, B, C, n 为拟合系数; T^2 为电子间散射对电阻的贡献^[16]; $B\omega_s / \sinh^2(\hbar\omega_s/2/k_B T)$ 反映软光学模声子与电子散射的作用; ω_s 为此类软光学模声子的平均频率; CT^n 综合了薄膜中其余可能的散射机理对电输运的影响, 如磁振子、自旋波散射等^[17—19]. 为了确定具体的导电行为, 用上述结果分别拟合实验结果, 得到拟合结果 (ρ_{fit}) 与实验值 (ρ) 的相对偏差 $\Delta\rho/\rho$ 随温度的变化. 在此 $\Delta\rho = (\rho_{fit} - \rho)$. 图 4 示出 $t = 50\text{nm}$ 的 LCMO/STO 薄膜的 ($\Delta\rho/\rho$)- T 曲线. 可以看出, 与方程 (2) 对应的 $\Delta\rho/\rho$ 数值变化最小, 亦即该 $t = 50\text{nm}$ 的 LCMO/STO 薄膜的低温区电阻温度关系较适用方程 (2) 拟合. 实际上, 在整个薄膜厚度范围内 ($25\text{nm} \leq t \leq 400\text{nm}$) 的 LCMO/STO 薄膜与 LCMO/LAO 薄膜的低温 $\rho-T$ 都能非常好地用方程 (2) 描述. 该方程的第二项即反映了锰氧化物薄膜中的小极化子电输运行为, 与此类材料具有强的电子晶格耦合以及低的电子跃迁概率有关.

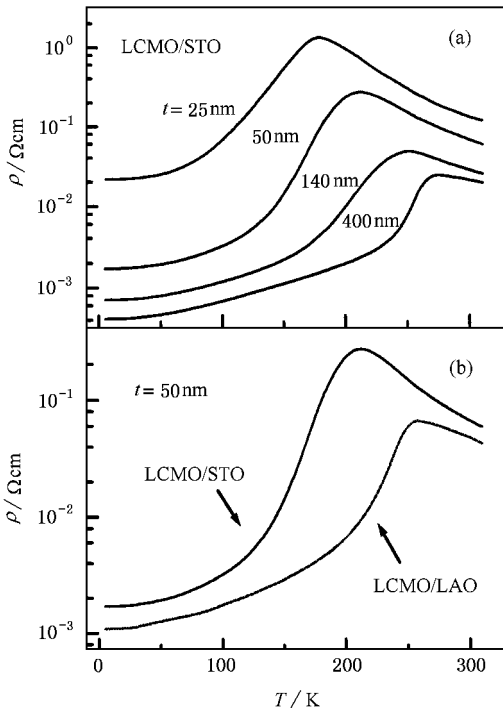


图 3 (a) $t = 25, 50, 140, 400\text{nm}$ 的 LCMO/STO 薄膜的 $\rho-T$ 曲线, (b) $t = 50\text{nm}$ 的 LCMO/STO 与 LCMO/LAO 薄膜的 $\rho-T$ 比较.

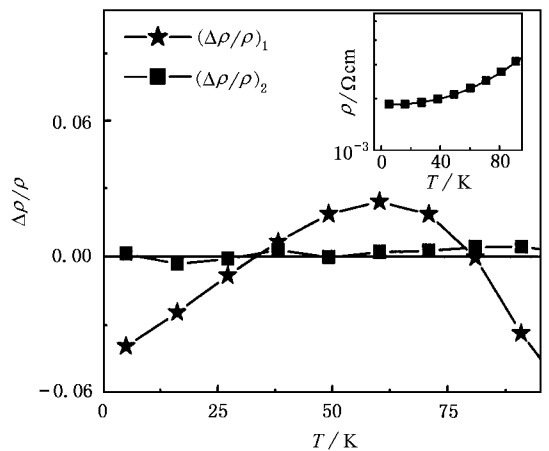


图 4 $t = 50\text{nm}$ 的 LCMO/STO 薄膜的 $\Delta\rho/\rho$ 随温度的变化 ($\Delta\rho/\rho$)₁ ($\Delta\rho/\rho$)₂ 分别为实验值与方程 (1) 和 (2) 拟合结果间的相对偏差. 内插图示出实验值 (■) 与方程 (2) 拟合值 (—) 的比较.

在这些拟合参数中, 值得注意的是 ρ_0 与 ω_s 的变化, 它们与厚度及衬底间具有明显的依赖关系.

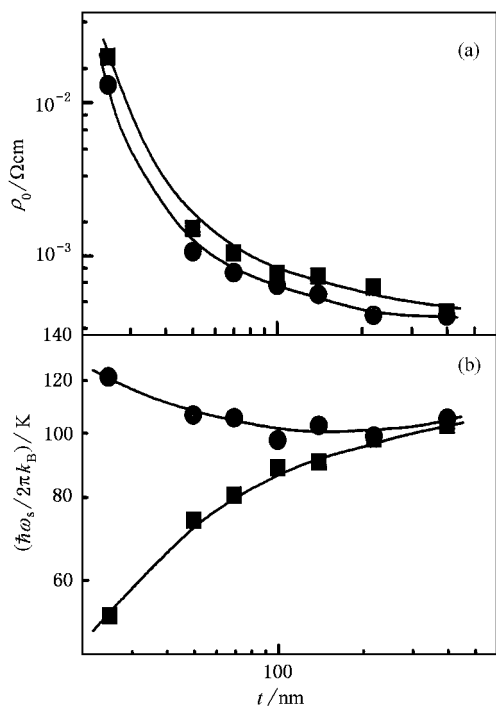


图5 LCMO/STO与LCMO/LAO薄膜的电阻率拟合系数 ρ_0 与 ω_s 随薄膜厚度 t 的变化。 ρ_0 , ω_s 与 t 的坐标都为对数形式。图注同图1

其他参数在表1和表2中给出。从图5(a)可看出 ρ_0 基本上随 t 的减小呈增加趋势。但在 $t \geq 50\text{nm}$ 时, ρ_0 变化不大。当 $t < 50\text{nm}$ 时, ρ_0 明显增加,另外还可看出,当 t 相同时,LCMO/STO薄膜的 ρ_0 基本上大于LCMO/LAO薄膜的 ρ_0 。影响 ρ_0 的因素可能有:薄膜中的“死层”、厚度效应、应变效应,以及缺陷对电子的散射。由于本文所研究的薄膜厚度都在25nm以上,远大于“死层”厚度及电子的平均自由程,因而,可以得出“死层”与厚度效应不是影响 ρ_0 变化的直接因素。我们分别分析了 c , ρ_0 随薄膜厚度及衬底的依赖关系,认为应变也不是导致 ρ_0 变化的主要因素,原因有如下两点:1)在 c - t 与 ρ_0 - t 曲线中,变化最快的点的厚度位置不对应。对于LCMO/STO薄膜,晶格常数变化平缓。LCMO/LAO薄膜的晶格常数则在 $t = 100\text{nm}$ 附近出现较大变化。与此相对应的是,LCMO/STO与LCMO/LAO两系列薄膜的 ρ_0 开始出现较大变化的点都在 $t = 50\text{nm}$ 附近。2) c 与 ρ_0 随厚度变化的数量级间没有一致的对对应关系。对于LCMO/STO薄膜, c 从 $t = 400\text{nm}$ 的 0.7747nm 减小到 $t = 100\text{nm}$ 的 0.7637nm , c 减小约0.014倍。 ρ_0 则从 $4.17 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 增加到 $8.07 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, ρ_0 增加约

0.9倍。同样在 $t = 400\text{—}100\text{nm}$ 厚度范围内,LCMO/LAO薄膜的晶格常数几乎没有变化。而LCMO/LAO薄膜的 ρ_0 从 $t = 400\text{nm}$ 的 $3.94 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 增加到 $t = 100\text{nm}$ 的 $6.45 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, ρ_0 增加约0.6倍。综合分析可得出,对于两系列薄膜,应变与 ρ_0 之间没有明显的对应关系。然而对于相同的薄膜厚度,LCMO/STO薄膜的 ρ_0 大于LCMO/LAO薄膜的 ρ_0 。因此,我们认为应变可能对 ρ_0 的变化只起部分调制作用,而缺陷对电子的散射往往是影响 ρ_0 的重要因素。薄膜的缺陷主要包括空位、表面起伏、晶格扭曲等,并且较多集中在表面及界面处。已有结果证明当薄膜减薄时,缺陷增加。因此,薄膜薄时缺陷的增多可能是导致 ρ_0 增加的主要原因。

表1 LCMO/STO薄膜的电阻拟合系数 B , C , n 随薄膜厚度 t 的变化

t/nm	$B/(\Omega\text{cm}/\text{Hz})$	$C/(\Omega\text{cm}/\text{K}^{-n})$	n
25	1.50×10^{-16}	1.44×10^{-12}	4.11
50	2.36×10^{-17}	6.57×10^{-14}	4.87
70	1.65×10^{-17}	9.67×10^{-13}	4.78
100	9.29×10^{-18}	3.06×10^{-16}	5.77
140	7.98×10^{-18}	5.15×10^{-15}	5.02
220	6.54×10^{-18}	2.27×10^{-15}	5.08
400	5.31×10^{-18}	1.85×10^{-14}	4.51

表2 LCMO/LAO薄膜的电阻拟合系数 B , C , n 随薄膜厚度 t 的变化

t/nm	$B/(\Omega\text{cm}/\text{Hz})$	$C/(\Omega\text{cm}/\text{K}^{-n})$	n
25	1.97×10^{-16}	6.48×10^{-30}	13.56
50	1.34×10^{-17}	2.15×10^{-28}	11.63
70	9.04×10^{-18}	4.58×10^{-20}	7.48
100	5.04×10^{-18}	3.26×10^{-13}	4.12
140	4.99×10^{-18}	7.01×10^{-14}	4.33
220	4.19×10^{-18}	1.59×10^{-13}	4.59
400	3.84×10^{-18}	1.04×10^{-11}	3.41

ω_s 是另一个值得注意的参数。在薄膜厚时,LCMO/LAO与LCMO/STO薄膜两者的 ω_s 值接近, $\hbar\omega_s/k_B$ 的数值约为100K(见图5(b)),与文献[17—19]报道的一致。随薄膜变薄,尤其当 $t < 100\text{nm}$,LCMO/STO薄膜的 ω_s 逐渐减小,而LCMO/LAO薄膜的 ω_s 则略有增加。这样,在薄膜薄时,LCMO/LAO薄膜的 ω_s 明显大于LCMO/STO薄膜的 ω_s 。结合晶格常数的分析,当薄膜厚度减小时,张应变与压应变都随之增

加. 根据晶格动力学相关理论, 这可能分别导致声子频率向低频或高频移动. 文献中也有类似现象报道: Boris 等人^[20]研究了 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜红外光谱的衬底效应. 他们发现, 薄膜中的张应变能导致声子的频率变小, 而压应变使得薄膜中的声子频率偏大. 高压研究也表明, 压应变容易促使声子频率向高频移动^[21].

B 与 ρ 的变化一般具有相似的特点, 在此不作讨论. n 取值在 4 到 14 间波动. 根据 C 与 n 的变化, 注意到 CT^n 项随薄膜厚度减小, 影响有增加的趋势. 因为薄膜薄时, T_c 较小, CT^n 的变化可能与铁磁序减弱时磁振子或自旋波散射增强有关^[17-19].

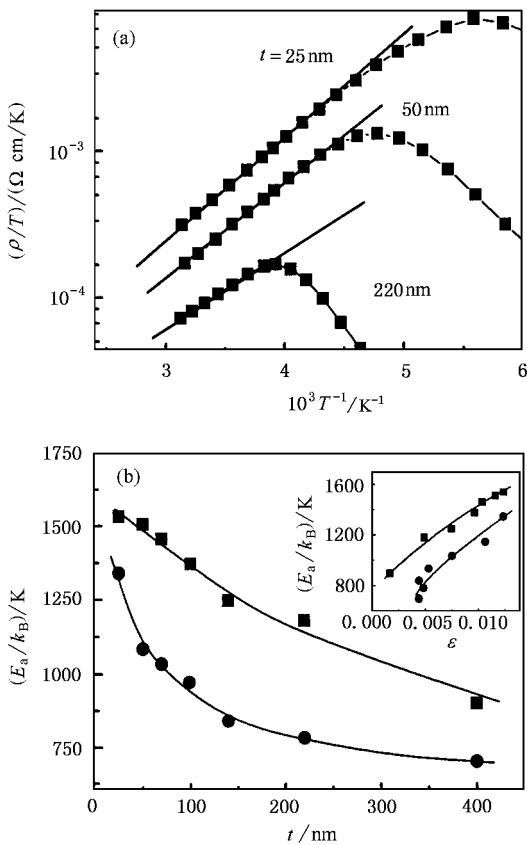


图 6 (a) $t = 25, 50, 220\text{nm}$ 的 LCMO/STO 薄膜的 $\ln(\rho/T) \cdot 10^3 T^{-1}$ 的对应关系(——为小极化子模型拟合的结果), (b) E_a/k_B 随薄膜厚度 t 的变化, 内插图为 E_a/k_B 与 ε 的对应曲线. 图注同图 1

图 6(a) 示出 $t = 25, 50, 220\text{nm}$ 的 LCMO/STO 薄膜的 $\ln(\rho/T) \cdot 10^3 T^{-1}$ 曲线. 可以看出, 这些曲线在 T_c 以上有非常好的线性. 此特征表明薄膜高温区的电输运过程主要与小极化子跃迁机理有关. 事实上, 其他薄膜的 $\rho-T$ 也都具有这样的特点. 根据小极化子跃迁模型, $\rho-T$ 的关系可写为 $\rho = DT \exp(-E_a/k_B T)$

其中 D 为拟合系数; E_a 为极化子的激发能. 利用这个关系式可得到 E_a 随薄膜厚度与衬底的变化(见图 6(b)). 可看到, 随薄膜厚度的减小, E_a 增加, 并且 STO 基上的薄膜的 E_a 大于 LAO 基上的 E_a . 极化子激发能的这种变化规律一般与薄膜中的晶格畸变有密切关系^[22]. 若把应变 ε 作为薄膜内晶格畸变的简单量度(此处 $\varepsilon = |\Delta c|/c$, $|\Delta c| = |c - c_B|$), 发现 E_a 与 ε 间的规律性确实要好于 E_a 与 t 间的规律性(见图 6(b)内插图). 一般认为, 在薄膜中张应变有加强极化子效应的作用, 这点与块材料中的行为类似. 而压应变对极化子效应具有消弱与增强两种作用, 这与块材料中的情况有所区别. 我们所研究的 LCMO 薄膜中的压应变与张应变都加强了其中的极化子效应. 根据图 6, 可得出 $d \ln E_a / d \ln \varepsilon$ 在 10 到 140 间变化, 与 Chen 等人^[15]的结果在同一数量级.

下面分析 T_c 的变化. 决定 T_c 变化的因素可能有薄膜中的“死层”、厚度效应、应变效应. 我们认为“死层”与厚度效应不是决定 T_c 变化的主要因素, 原因如下: 首先, 我们所研究的薄膜的厚度都在 25nm 以上, 不在“死层”与厚度效应起作用的厚度范围内. 其次, 利用厚度效应的经验公式: $1 - T_c/T_{cb} = (N_0/N) \lambda$ (其中 T_{cb} 为块材料中的居里温度; N 为与薄膜厚度相对应的原子层数; N_0 与 λ 都为拟合系数), 分别对 LCMO/STO 与 LCMO/LAO 薄膜的 T_c 变化进行估算, 得出对于 LCMO/STO 薄膜, 拟合系数为 $N_0 = 8.5$, $\lambda = 0.6$; 对于 LCMO/LAO 薄膜, $N_0 = 4.1$, $\lambda = 0.7$. N_0, λ 的数值与厚度效应的估算值不符^[11, 12]. 锰氧化物薄膜中的应变是影响 T_c 变化的另一个重要因素. 由 DE 模型, 电子的跃迁概率 t_h 与 Mn—O—Mn 的键长 d 及键角 ϕ 间有关系式^[15] $t_h \sim \cos \phi / d^{3.5}$. 因此, 可以想到应变对 d 及 ϕ 的改变将影响到薄膜中的铁磁关联性. 根据 T_c 及晶格常数的变化, 可估计出 $d \ln T_c / d \ln \varepsilon$ 值在 20 到 120 间波动, 与文献报道的数值相近^[15].

考虑到锰氧化物中的电声耦合作用不容忽视, 因此与应变相关的极化子效应和 T_c 间将可能有密切关系. 根据 Varma 等人^[23, 24]的理论, T_c 与极化子的结合能 E_b 及光学模的特征频率 ω 之间有如下关系:

$$T_c \approx W \exp(-\gamma E_b / \hbar \omega) n(1-n) / 20, \quad (3)$$

其中 W 为电子的能带宽; γ 为正的系数; n 为载流

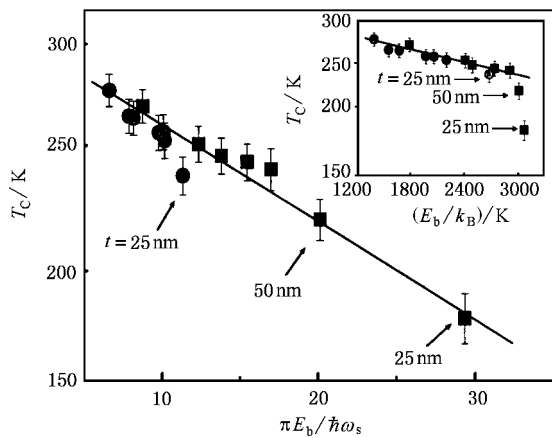


图7 LCMO/STO与LCMO/LAO薄膜的 T_C 随 E_b/ω_s 的变化关系,内插图为 T_C 与 E_b/k_B 的对应曲线, T_C 为对数坐标.图注同图1

子浓度; E_b 与 ω 的近似估算可利用 $E_b \approx 2E_a$ 及 $\omega \approx \omega_s$; E_a 与 ω_s 已在前面分析中得出.图7示出 $\ln T_C$ 随 E_b/ω_s 的变化,可以看出这条曲线有较好的线性.曲线 $\ln T_C - E_b$ 则在 $t = 50\text{nm}$ 处明显偏离线性关系(图7内插图).上述现象说明 T_C 的变化与极化子效应密切相关,并且 T_C 的取值规律主要由 ω_s 及 E_b 决定; ω_s 对 T_C 的影响不容忽略.根据图7,利用方程(3),可进一步估算出 W 的数值约为 2.3eV , γ 约为 0.009 ,近似于文献报道的数量级^[25].

本文通过极化子效应,在实验上给出了 ω , E_b , T_C 之间的半定量对应关系,从而揭示了LCMO薄膜的 T_C 随薄膜厚度及衬底变化的本质.另外, T_C 的变化规律说明电声相互作用同样对锰氧化物薄膜中的电、磁特性起重要作用.

根据以上讨论,可以对LCMO薄膜中的厚度与应变效应作简要概括.对于厚度效应,本文得出在 $t = 25\text{—}400\text{nm}$ 范围内,厚度因素不是影响电输运及 T_C 变化的直接原因.至于应变效应, ρ_0 的分析表明对相同的薄膜厚度,应变对 ρ_0 的变化有部分调制作用(文中认为影响 ρ_0 变化的主要因素可能是缺陷). ω_s , E_a 与 T_C 则可能主要与应变有关.

5. 结 论

在 $t = 25\text{—}400\text{nm}$ 范围内,系统地研究了STO与LAO基上LCMO薄膜的电输运与 T_C 随薄膜厚度及衬底的变化.实验表明,随薄膜变薄, ρ 增加, T_C 降低.对于同一薄膜厚度,STO基上薄膜的 $\rho(T_C)$ 大于(小于)LAO基上薄膜的 $\rho(T_C)$.分析表明,LCMO薄膜的低温区的电阻温度变化符合关系式 $\rho = \rho_0 + B\omega_s/\sinh^2(\hbar\omega_s/2k_B T) + CT^n$.而高温区的电输运则由小极化子跃迁机理($\rho = D\exp(-E_a/k_B T)$)决定.根据 ρ_0 , ω_s 以及 E_a 的变化,讨论了薄膜的厚度与应变效应在其中起的作用.在本文研究的厚度范围内,厚度因素不是影响电输运及 T_C 变化的直接原因.薄膜中的缺陷可能是影响 ρ_0 变化的主要因素.对同一薄膜厚度,应变对 ρ_0 有部分调制作用. ω_s , E_a 与 T_C 则主要由应变决定.研究发现 T_C 的变化与 ω_s 及 E_a 间具有半定量对应关系,表明与应变相关的极化子效应主导了 T_C 的变化.

- [1] Helmlolt V R, Wecker J, Schultz B and Samwer K 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2331
- [2] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, Fastnacht R A, Ramesh R and Chen L H 1994 *Science* **264** 413
- [3] Ju H L, Kwon C, Li Q, Greene R L and Venkatesan T 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 2108
- [4] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
- [5] Cai J W, Zhao J G, Zhan W S and Shen B G 1997 *Prog. Phys.* **17** 119 (in Chinese) [蔡建旺、赵见高、詹文山、沈保根 1997 物理学进展 **17** 119]
- [6] Wang Z H et al 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 757 (in Chinese) [王志宏等 1999 物理学报 **48** 757]
- [7] Li R W, Wang Z H, Chen X and Shen B G 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S105 (in Chinese) [李润伟、王志宏、陈新、沈保根 1999 物

理学报 **48** S105]

- [8] Millis A J, Littlewood P B and Shraiman B J 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 5144
- [9] Yamada Y, Hino O, Nohdo S, Kanao R, Lnami T and Katano S 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 904
- [10] Sun J Z, Abraham D W, Rao R A and Eom C B 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3017
- [11] Zhang R and Willis R F 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2665
- [12] Ziese M, Semmelhack H C, Han K H, Sena S P and Blythe H J 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 9930
- [13] Zhang J, Tanaka H, Kanki T, Choi J H and Kawai T 2001 *Phys. Rev. B* **64** 184404
- [14] Koo T Y, Park S H, Lee K B and Jeong Y H 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 977

- Rao R A , Lavric D , Nath T K , Eom C B , Wu L and Tsui F 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 4794
- [15] Chen X J , Soltan S , Zhang H and Habermeier H U 2002 *Phys. Rev. B* **65** 174402
- [16] Urushibara A *et al* 1995 *Phys. Rev. B* **51** 14103
- [17] Zhao G M , Kang D J , Prellier W , Rajeswari M , Keller H , Venkatesan T and Greene R L 2000 *Phys. Rev. B* **63** 60402
- [18] Zhao G M , Smolyaninova V , Prellier W and Keller H 1999 *Phys. Rev. Lett.* **84** 6086
- [19] Chen X J , Habermeier H U , Zhang C L , Zhang H and Almasan C C 2003 *Phys. Rev. B* **67** 134405
- [20] Boris A V , Kovaleva N N , Bazhenov A V , Samoilo V , Yeh N C and Vasquez R P 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 5756
- [21] Congeduti A , Postorina P , Caramagno E , Nardone M , Kumar A and Sarma D D 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1251
- [22] De Teresa J M *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **58** 5928
- [23] Varma C M 1996 *Phys. Rev. B* **54** 7328
- [24] Zhao G M , Conder K , Keller H and Muller K A 1996 *Nature* **381** 676
- [25] Coey J M D , Viret M and von Molnar S 1999 *Adv. Phys.* **48** 167

Thickness and strain effects on electronic transport and Curie temperature in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ films *

Xiong Chang-Min Sun Ji-Rong Wang Deng-Jing Shen Bao-Gen

(State Key Laboratory of Magnetism , Institute of Physics and Center for Condensed Matter Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

(Received 17 January 2004 ; revised manuscript received 12 March 2004)

Abstract

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ films with thickness between 25 and 400nm were fabricated on (001) SrTiO_3 and (001) LaAlO_3 substrates , using pulsed laser deposition. The magnetization and resistivity ρ of the films were studied as functions of thickness. The reduction of t causes the decrease of the Curie temperature T_C in addition to the increase of ρ of the films. Compared with the compressive strain in the $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3$ films , the tensile strain in the $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ films causes a faster reduction of T_C with t , and a larger value of ρ_0 . The low-temperature ρ is found to follow well $\rho = \rho_0 + B\omega_s/\sinh^2(\hbar\omega_s/2k_B T) + CT^n$, with ρ_0 being the residual resistivity. The second term arises from the scattering by a soft optical phonon mode , and the third term denotes the other possible transport mechanisms. B , ω_s (the frequency of a soft optical mode) and C are fitting parameters. At temperatures higher than T_C , ρ of all the films show activated conduction with $\rho = D\text{exp}(E_a/k_B T)$. Here , E_a is the activation energy. Based on the investigation of ρ_0 , ω_s and E_a , the thickness and strain effects in the films are discussed , separately. Further study shows that the variation of T_C is mainly associated with E_a and ω_s , confirming the crucial role of the electron-phonon coupling in the strain effects on T_C .

Keywords : manganite film , electronic transport , Curie temperature , polaron

PACC : 7530 , 7200 , 7570

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19934010) , the funds for Outstanding Young Researchers from the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50225209) , and the State Key Development Program for Basic Research of China.