庞磁电阻薄膜 La0.7Ca0.3MnO3 的制备和输运特性 *

陈钊 陈长乐 温晓莉 高国棉

(西北工业大学理学院 西安 710072)

摘 要 用溶胶 – 凝胶法在 LaAlO₃ 衬底上制备了 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 薄膜,研究了 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 薄膜的结构和输运特性.结果表明: La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 薄膜呈现畸变钙钛矿结构,具有好的外延性;在同一温度下,电阻在磁场作用下变小,在283 K 和 88 K 分别出现了金属 – 绝缘体转变,产生了双极值现象,并且在双极值附近电阻变化最大;用连续激光作用薄膜时,同样出现了双极值现象,在同一温度下,电阻反而变大,在升温和降温过程中出现了明显的滞后行为.根据双交换和小极化子理论,这些现象与 Mn 离子的 eg 电子受激跃迁有关.

关键词 无机非金属材料, 庞磁电阻, 双交换, 小极化子, 溶胶 - 凝胶

分类号 O482, O484

第20卷第6期

2006年12月

文章编号 1005-3093(2006)06-0587-04

Transport properties and preparation of thin film $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ with colossal magnetoresistance

CHEN Zhao CHEN Changle** WEN Xiaoli GAO Guomian

(School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

* Supported by the National Natural Science Foundations of China No.50331040, 60171043, the Natural Science Foundation of Shaanxi Province No.2001C21 and the Graduate Students' Seed Foundation of Northwestern Polytechnical University No.5210102.

Manuscript received September 9, 2005; in revised form August 28, 2006.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(029)88493979, E-mail: chenchl@nwpu.edu.cn

ABSTRACT La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ thin film with colossal magnetoresistance was fabricated by sol-gel method on the LaAlO₃ substrate. The structure and transport properties are investigated. It is found that the thin film show distorted perovskite-type crystal structure and fine epitaxy. While induced by the magnetic or photo field, there are the insulator-metal transition and double extreme value. At the same temperature, the resistivity decreas on the magnetic field, but increasing on the photo-field. When the thin film is irradiated by laser, The hysteretic behavior can be observed in the process of the increasing and decreasing temperature. According to the theory of double exchang effect and small-polaron, these phenomena arise from excited transition of e_g electrons of Mn ions.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, colossal magnetoresistance, double exchange, smallpolaron, sol-gel

混合价锰氧化物 Ln_{1-x}A_xMnO₃(Ln 为稀土元 素, A 为二价碱土金属)的特殊磁行为和庞磁电阻效 应^[1~3]引起了人们的高度注意.目前主要采用磁控 溅射、PLD(激光脉冲沉积)和分子束外延方法制备这 种庞磁电阻薄膜.但是化学合成法有成分严格可控和 制备简单,价格低廉等优点.已有人用 La、Mn、Ca 的 醋酸盐和环烷盐溶液合成了外延薄膜^[4,5].本文使用 氧化物和无机化合物的盐溶液,用溶胶 – 凝胶(简称 sol-gel)法^[6]在 LaAlO₃(100)基片上制备 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃薄膜.由于锰氧化物的对光和磁场 响应的特殊性^[7~10],研究 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃薄膜的 CMR 效应和光电诱导特性.磁场的方向与薄膜垂直, 磁场强度为 0.7 T,并且将磁场置于杜瓦瓶内.光源为 LD 抽运 Nd:YVO4 连续激光提供,波长为 532 nm, 输出平均功率为 20 mW.

1 实验方法

实验用原料有 CaCO₃(纯度 99.5%)、C₆H₈O₇· H₂O (纯度 99.5%)、La₂O₃(纯度 99.95%) 和浓度为

^{*} 国家自然科学基金 50331040, 60171043、陕西省自然科学基金 2001C21 和西北工业大学研究生种子基金 5210102 资助项目.
2005 年 9 月 9 日收到初稿; 2006 年 8 月 28 日收到修改稿.
本文联系人: 陈长乐,教授

51%的 Mn(NO₃)₂ 溶液 (AR),用溶胶 – 凝胶 (solgel)法制备 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 薄膜.先将这些原料按 一定的化学计量配比配制成混合溶液,再按总金属离 子和聚乙烯醇摩尔数之比为 1:1.2 称量聚乙烯醇,通过 调节 pH 值,使原料完全溶解.配液称重用 JA2003型 电子天平,可精确到 0.0001 g.在 60 ℃水浴中搅拌 加热到形成一定粘度的溶胶.然后用涂覆甩胶法把溶 胶滴到预先处理好的清洁 LaAlO₃(100) 基片上.将得 到的样品在空气中以 5 ℃/min 的速率升温到 950 ℃. 冷却后重新涂覆甩胶,再以 5 ℃/min 的速率升温直到 1100 ℃.保温 3 h 后随炉冷却至室温,得到平坦、厚 度相对均匀的薄膜.随后将样品在通入氧气的 GSL-1600X 真空管式高温炉中进行退火处理.

采用 SGC- Ⅱ型椭偏仪测量薄膜的厚度,用 Rigaku DMAX2500/PC 型旋转阳极式 X 射线衍射 仪测定样品的结构,用标准四端引线法测量电阻.测 量了薄膜样品在从 77 K 到 370 K 温度范围内电阻 的变化特性,以及加磁场和连续激光作用时电阻的变 化特性.使用 YD-I 型液氮杜瓦控温装置进行低温控 温,用 Tektronix TDS 3012(100 MHz) 型数字示波器 采集数据.电阻的测量采用 UT50 型数字万用表

2 结果与讨论

图 1 表明, 在 LaAlO₃(100) 基片上外延生长的 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 薄膜具有畸变钙钛矿结构. 采用椭 圆偏振术测量出样品的厚度约为 100 nm.

由图 2 可见, La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 薄膜的电阻 -温度特性曲线出现了双极点, 表明出现了双相. 在 T < T_{c1}, 电阻率随着温度的升高而变大, 薄膜样品表 现出金属态导电特性,这主要是由于第一相的双交换 作用^[11];在T>T_{c2},电阻率随着温度的升高而减少, 这主要是第二相晶格畸变产生的小极化子 [12,13] 的 作用; 在 $T_{c1} < T < T_{c2}$, 出现了双相之间的竞争. 在 T_{c1} < T < T₀ 第一相晶格畸变产生的小极化子占主 导地位,在 $T_0 < T < T_{c2}$ 第二相双交换作用占主导 地位. 双相之间的竞争对电阻 - 温度特性产生了重 要的影响: 在低温, 双交换作用占优势, Mn⁴⁺ 离子的 e_g 轨道是空位. t_{2g} 轨道的能量较低, 与 O²⁻ 的 2p 轨 道的重叠很小, 但是 eg 轨道的能量较高, 与 O²⁻ 的 2p 轨道有较强的杂化. 于是 eg 电子可以在 Mn⁴⁺-O²-Mn³⁺ 之间转移, 形成电导. 但是这种转移并不 改变整个系统的能量;同时,巡游电子 eg 电子的自旋 在每一个锰离子位与局域的 t2g 电子的自旋受洪特 规则的制约,必须平行排列,形成铁磁电导.在足够 高的温度下, 热激活和 Jahn-Teller 效应使 MnO₆ 八 面体发生晶格畸变,加强了晶格的振动,电子与声子 的耦合作用导致了小极化子和电荷有序状态的形成,



图 1 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 薄膜和 LaAlO₃ 基片 X 射线 衍射图谱





 图 2 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃的电阻 – 温度特性曲线
 Fig.2 Temperature dependence of the resistivity for La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ thin film

大大加强了 eg 电子的局域性, 使薄膜样品表现出半导体导电性.

由图 3 可见, 在外加磁场的作用下, 电阻的峰值 温度 T_c 向高温方向移动了 10 K. 与无外加磁场的情 况比较, 在同一温度下电阻也相应变小. 根据 DE 模 型, e_g 电子能否实现在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间的转移, 主要取决于转移积分 $t_{ij}=t_{ij}^0\cos(\theta_{ij}/2)$ 中 θ_{ij} 的大小, 其中 t_{ij}^0 为 "裸"自旋态时 e_g 电子的转移积分, θ_{ij} 为 相邻 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 局域自旋之间的夹角. 外加磁场 使 θ_{ij} 减小, 从而使转移积分 t_{ij} 的数值增大, e_g 电子 的转移能力增强, 体系的导电性质随之增加, 因而电 阻率下降, 峰值电阻的转变温度降低. 当外场为 0.7 T 时, 磁电阻 $MR = (\rho(0) - \rho(H))/\rho(H)$ 的峰值分别为 21.4% 和 17.1%, 并且两个峰值分别位于两个转变点 附近. 因为掺杂稀土锰氧化物的铁磁居里温度 T_c 和



- **图 3** La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 加磁场和不加磁场下的电阻 温度特性曲线
- Fig.3 Temperature dependence of the resistivity for La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ thin film at magnetic field and no magnetic field



- **图 4** 光场作用下 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 薄膜的电阻 温 度特性曲线
- Fig.4 Temperature dependence of the resistivity for $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ thin film at photo-field and no photo-field

导电转变温度 T_p 非常接近,文中把 T_p 当作 T_c 来处 理.实验中两个 T_c 分别为 283 K 和 88 K.文献 [9] 用固相反应法和磁控溅射法得到的薄膜 T_c 为 290 K 左右, 283 K(T_{c1} 点)和其接近,比文献 [5] 用类似的 方法制备的薄膜居里温度 275 K 向室温靠近了 8 K, 电阻的变化值也有所增大.薄膜的性能与其电子结 构和制备工艺有一定的关系,产生这种现象的原因主 要是制备工艺的差别造成电子结构的不同.薄膜在 退火处理中,本文采用溶胶 – 凝胶法制备的薄膜厚度 的差异造成氧含量的不均, Mn³⁺和 Mn⁴⁺ 粒子浓度 的不同, Mn⁴⁺ 粒子含量多, 居里点升高, T_p 也升高; 反之, 居里点和 T_p 点均下降. 制备工艺过程和热处 理都对薄膜的性能有很大的影响, 其原因可能和氧含 量有关^[14]. 因此, 产生上述现象的原因主要是制备 工艺的差别造成的.

LCMO 材料中的锰离子在氧离子组成八面体晶 场的作用下, Mn 离子的 3d 轨道发生分裂, 形成能量 较高的 eg 轨道和能量较低 t2g 轨道,随着温度的升 高, eg 电子退简并, 形成能量较高的 eg ↑ 电子和能 量较低的 $e_g \downarrow$ 电子. 于是, $e_g \downarrow$ 电子的跳跃成为影响 此类材料物理性能的关键因数.激光的作用使 eg ↓ 电子的跳跃,可以观测薄膜的物理性能.激光波长为 532 nm, 平均功率为 20 mW, 能量约为 2.3 eV, 单点 辐照时间为 10 s. 光场的作用同样出现了双极点,有 光和无光升温相比,峰值分别是 39.89% 和 5.97%,峰 值温度也分别位于两个转变点附近 (图 4). eg 轨道巡 游电子与定域化 t2g 轨道的自旋之间强烈的铁磁耦合 能 (3/2J~2 eV) 可能超过 eg 能带单电子带宽 [15], 因 此 eg 能带由于耦合能 J 的数量级而进一步劈裂成 两个能带 [16]. 光致跃迁只允许在较低和较高自旋向 上能带之间或者在较低和较高自旋向下能带之间发 生. 当 T > T_c 时, 自旋向上与自旋向下低能带的电 子占有几率相等.带间跃迁有利于两个能带之间能隙 的改变. 当温度降到 T。以下时, 自旋向上较低能态 的电子态密度增加,自旋向上较高能态的电子态密度 减少;而自旋向下的能带恰恰相反.当光子能量较高 时 (~2 eV), 自旋向下的电子被激发, 较低 eg 能带中 自旋向下的电子会与定域化 t2a 轨道中的电子发生 耦合引起自旋波,这导致相邻的锰离子间的自旋倾角 变大. 根据双交换作用, 这必然引体系的电导降低.

3 结 论

采用溶胶 – 凝胶法在 LaAlO₃ 基片上制备的 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 的外延薄膜, 分别在 283 K 和 88 K 出现了金属半导体转变点, 与薄膜的制备工艺有一定 的关系. 外加磁场使 e_g 电子的转移能力增强, 从而 使样品的电阻降低. 激光能量 (约 2.3 eV) 超过了 e_g 能带单电子带宽, 使低 e_g 能带中自旋向下的电子与 定域化 t_{2g}^3 轨道中的电子发生耦合引起自旋波, 导致 相邻锰离子间的自旋倾角变大, 电阻变大.

参考文献

- Y.Tokura, Y.Tomioka, A.Asamitsu, Y.Moritomo, M.Kasai, J. Appl. Phys., 79, 5288(1996)
- 2 R.Von Helmolt, J.Wecker, B.Holzapfel, L.Schultz, K.Samwer, Phys. Rev. Lett., **71**, 2331(1993)
- 3 S.Jin, T.H.Tiefel, M.MoComack, R.A.Fastnachr, R.Ramesh, L.H.Chen, Science, 264, 413(1994)

- 4 Bae Seung-Young, WANG Shanxiang, Appl. Phys. Lett., 69(1), 121(1996)
- 5 FENG Shangshen, PAN Guowei, JIAO Zhengkuan, Bulletn of Science and Technology, 18(2), 85(2002)
 (冯尚申, 潘国卫, 焦正宽, 科技通报, 18(2), 85(2002))
- 6 WANG Bingjin, LI Meijun, Journal of the Chinese Rare Earth Society., 15(1), 74(1997)
 (王秉济, 李梅君, 中国稀土学报, 15(1), 74(1997))
- 7 H.Oshima, K.Miyano, Y.Konishi, M.Kawasaki, Y.Tokura, Appl. Phys. Lett., **75**(10), 1473(1999)
- 8 V.N.Smolyamimova, M.Rajeswari, Appl. Phys. Lett., 86, 071922(2005)
- 9 WANG Shilin, CHEN Changle, WANG Yuelong, JIN Kexin, WANG Yongcang, REN Ren, SONG Zhoumo, YUAN Xiao, Acta Phycisa Sinica., 53(2), 587(2004) (汪世林, 陈长乐, 王跃龙, 金克新, 王永仓, 任 韧, 宋宙模, 袁 孝, 物理学报, 53(2), 587(2004))

- JIN Kexin, CHEN Changle, WANG Yongcang, ZHAO Shenggui, REN Ren, YUAN Xiao, SONG Zhoumo, Chinese Journal of Materials Research, 19(2), 185(2005) (金克新, 陈长乐, 王永仓, 赵省贵, 任 韧, 袁 孝, 宋宙模, 材料 研究学报, 19(2), 185(2005))
- 11 C.Zener, Phys. Rev., 82, 403(1951)
- 12 G.A.Gehring, Y.J.Coombes, J. Magn. Mater., 177, 873(1998)
- CHEN Qin, FAN Xiaojuan, JI Gang, CHEN Hui, ZHANG Jianhui, LI Xiaoguang, Chinese Journal of Low Temperature Physics., 22(2), 156(2000)
 (陈 勤, 范晓娟, 季 刚, 陈 辉, 章建辉, 李晓光, 低温物理学报, 22(2), 156(2000))
- 14 DAI Daosheng, XIONG Guangcheng, WU Shicheng, Progress in Physcs., 17(2), 201(1997)

(戴道生, 熊光成, 吴思诚, 物理学进展, **17**(2), 201(1997))

- 15 Y.Okimoto, T.Katsufuji, T.Ishikawa, A.Urushibara, T.Arima,Y.Tokura., Phys. Rev. Lett., 75, 109(1995)
- 16 N.Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn., 63, 3214(1994)