

文章编号: 1000-324X(2008)02-0281-05

$\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 薄膜外场诱导自旋输运特性

赵省贵^{1,2}, 陈长乐¹, 金克新¹

(1. 西北工业大学 理学院应用物理系, 西安 710072; 2. 西安科技大学 基础部, 西安 710054)

摘 要: 采用脉冲激光沉积法制备了稀土掺杂钙钛矿锰氧化物 $\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (PSMO) 外延薄膜, 研究了薄膜在磁场、激光和电流作用下的自旋输运特性. 在低温铁磁金属相, 激光作用使薄膜的电阻增大, 而磁场和电流则诱导电阻减小; 在高温顺磁绝缘态, 外场诱导均使电阻减小. 在铁磁金属相, 外场诱导输运特性的变化可归结于外场对体系电子自旋系统的影响: 磁场和电流加强材料中 e_g 电子和 t_{2g} 局域电子间的自旋平行, 增强了双交换作用; 激光作用可产生光致退磁效应, 减弱双交换作用. 在顺磁绝缘态, 场致电阻降低源于外场致使小极化子的退局域化效应.

关 键 词: 锰氧化物薄膜; 场诱导效应; 自旋输运特性; 小极化子

中图分类号: TM271; O51 **文献标识码:** A

Field Induced Spin Transport Properties in $\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ Film

ZHAO Sheng-Gui^{1,2}, CHEN Chang-Le¹, JIN Ke-Xin¹

(1. Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Department of Basic Science, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: The doped manganites $\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (PSMO) film was prepared by the pulsed laser deposition method. The spin transport properties of the film induced by the magnetic field, laser and the current field were investigated. In ferromagnetic metallic state, the laser irradiation results in the increase of the resistance, which is attributed to the photoinduced demagnetization effect. But the magnetic field and the current induce the resistance decrease because the magnetic field and the current align the magnetic moments of the nearest Mn ions and enhance the double-exchange effect. In the paramagnetic insulating phase, the three external fields induce the decrease in the resistance, which is due to the field-induced delocalization of the small polarons.

Key words: manganites film; field induced effect; spin transport; small polarons

1 引言

近年来, 钙钛矿稀土掺杂锰氧化物 $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Re: 三价稀土元素, A: 二价碱土元素) 由于其特大磁电阻 (CMR) 效应及在磁存储、传感器等方面潜在的应用前景而引起国内外许多研究小组广泛的兴趣^[1-5]. 对于 $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, 二价碱土元素替代三价稀土元素, 体系中产生 $\text{Mn}^{3+}(e_g^1 t_{2g}^3)$ 和 $\text{Mn}^{4+}(e_g^0 t_{2g}^3)$ 两种价态的离子; 当其掺杂比例 x 在 0.2 和 0.5 之间时, 随着温度的降低, 体系发生绝

缘-金属相变 (IMT) 的同时, 在峰值电阻温度 (T_p) 附近伴随着顺磁-铁磁态 (PM-FM) 的转变. 稀土掺杂锰氧化物是电荷、自旋、轨道和晶格等多自由度强烈耦合的关联体系, 它的能带结构是与电子自旋自由度密切相关的. 施加一个外加物理场, 比如压力^[6]、电场^[7]和光场^[8,9]等, 会改变体系各自由度之间的平衡, 从而改变其相和性质. Wu 等^[10]首先在锰氧化物异质结中发现峰值电阻温度附近具有较大的电致电阻效应, 并采用相分离理论予以

收稿日期: 2007-02-11, 收到修改稿日期: 2007-03-30

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (50331040; 50702046)

作者简介: 赵省贵 (1977-), 女, 博士研究生, 讲师. 通讯联系人: 金克新. E-mail: jinkx@nwpu.edu.cn

解释. Markovich^[11] 等研究了 $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$ 单晶的电致电阻效应, 认为电场诱导产生丝状金属通道, 从而发生电致电阻变化. Gao 等^[12] 在铁磁基态锰氧化物中也发现电流诱导峰值电阻减小等现象. 激光也可使 CMR 材料产生 IMT^[8] 以及电阻率变化^[13] 等特性. 目前外场如电流和激光诱导 CMR 系列性能的研究主要集中在电荷有序态体系, 如 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ^[14,15], $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_3$ ^[16] 等, 电流可以使电荷有序态解体, 导致 IMT 相变以及开关效应. 光诱导 IMT 特性也是源于电荷有序态的淬灭, 而对于典型的金属-绝缘相变锰氧化物材料 (非电荷有序态材料) 的场诱导输运特性的研究较少, 且其内在的影响机制也尚不清楚. 因此本工作在制备出非电荷有序态钙钛矿锰氧化物单晶外延薄膜 $\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (PSMO) 的基础上, 研究了其在磁、激光和电流等外场诱导下的自旋输运特性. 从体系的电子自旋系统出发, 讨论了外场对其输运特性的影响机制. 与磁电阻现象类似, 其光致电阻和电致电阻变化有望开发一种全新原理的光敏感器件及光电开关.

2 实验

采用固相反应法制备了 PSMO 钙钛矿锰氧化物靶材. X 射线衍射 (XRD) 分析表明所制备的靶材具有畸变的钙钛矿立方结构. 薄膜制备则采用脉冲激光沉积 (PLD) 的方法, 用波长为 248nm 的 KrF 准分子脉冲激光器, 单脉冲激光能量约 130mJ, 重复频率为 3Hz. 在薄膜沉积过程中基片温度保持在 800°C, 样品室氧分压为 50Pa, 薄膜沉积结束后在氧气中退火 30min. 采用表面形貌仪 (DEKTEK-3) 测量薄膜的厚度约为 90nm. 薄膜样品置于带有光学窗口的液氮杜瓦瓶内进行控温测试实验. 磁场由

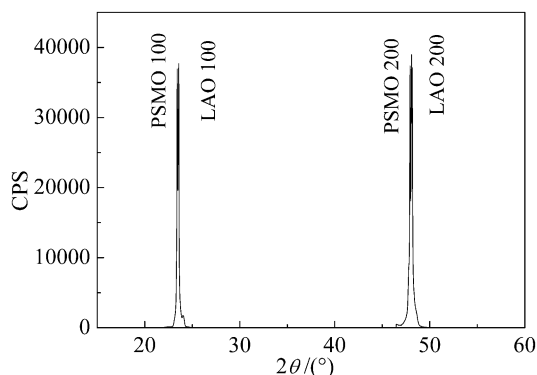


图 1 PSMO 膜的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD pattern of PSMO film

电磁铁提供, 其大小为 0.4T. 光诱导实验所用光源为 Nd: YVO₄ 半导体连续激光, 波长为 532nm, 功率为 20mW. 激光激励薄膜时间为样品电阻值不变为止, 薄膜和低温保持器紧密接触, 充分达到热平衡. 实验所用的电流由稳流源提供, 为了防止电流过大对样品的损伤, 薄膜样品串接了 1000Ω 的保护电阻. 为了防止电流焦耳热效应, 每一个温度点平衡 10min 读取数据.

3 结果和讨论

3.1 晶格结构

图 1 为 PSMO 薄膜的 X 射线衍射图谱. 图中除衬底 LaAlO_3 (LAO) 的 (100) 和 (200) 衍射峰外, 只出现了样品的 (100) 和 (200) 两个峰, 表明薄膜具有较好的外延特性.

3.2 场诱导输运特性

图 2、3 和 4 分别为磁场、激光和电流场诱导的 PSMO 薄膜的输运特性曲线. 定义磁电阻 (MR)、光致电阻相对变化 (PR) 和电致电阻相对变化 (ER) 分别为:

$$MR = (R_0 - R_H)/R_0, PR = (R_p - R_0)/R_0,$$

$$ER = (R_0 - R_E)/R_0 \quad (1)$$

其中 R_0 为无外场电阻, R_H 为磁场强度 $H = 0.4\text{T}$ 的电阻, R_p 为激光功率为 8mW 时的电阻值, R_E 为电流 1.0mA 时的样品电阻值.

由图 2 可见: 无外场作用时, 在 $80\text{K} < T < 230\text{K}$ 温区, PSMO 薄膜的 $dR/dT > 0$, 表现为金属电导性质. 在 $T > 230\text{K}$ 温区, $dR/dT < 0$, 表现为绝缘体特性, 样品在转变温度 T_p (230K) 发生 IMT 相变.

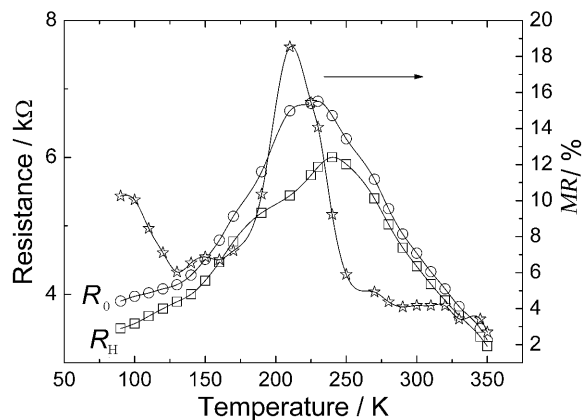


图 2 PSMO 薄膜 R_0 、 R_H 和 MR 随温度变化的关系曲线

Fig. 2 Temperature dependence of the resistance R_0 , R_H measured under magnetic fields of 0T and 0.4T, respectively, and MR under a field of 0.4T

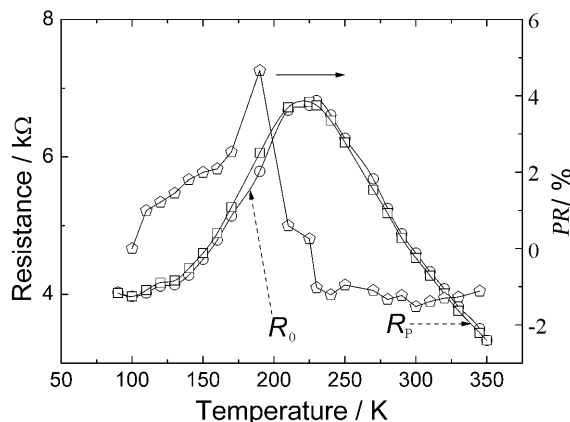


图3 PSMO 薄膜 R_0 、 R_p 和 PR 随温度变化的关系曲线

Fig. 3 Temperature dependence of the resistance R_0 , R_p of the film without and with laser irradiation, respectively, and PR with laser irradiation

在 0.4T 的磁场作用下, 在整个测试温区薄膜样品的电阻均减小, T_p 上升到 240K; 在温度为 200K 时取得了最大 MR 值为 18.5%。薄膜样品的光诱导效应如图 3 所示, 用功率为 8mW 的激光辐照薄膜, 在整个铁磁金属温区, 激光诱导使薄膜样品的电阻比无外场时增大; 在顺磁绝缘温区, 激光诱导使薄膜样品的电阻减小, T_p 从无外场的 230K 下降到 210K; 最大 PR 值为 4.7%, 其对应的温度为 190K。薄膜样品的电流诱导效应如图 4 所示, 在 1.0mA 电流作用下, PSMO 薄膜的电阻在整个实验温区均减小, 但 T_p 无明显变化, 最大 ER 值为 13.6%, 其对应的温度为 190K。在三种外场作用下, 材料的电阻相对变化最大值均发生在金属 - 绝缘体的转变温区 (电阻 - 温度曲线拐点附近), 表明在此温区的导电性质是不稳定的, 外场扰动对其影响最大。

实验中的激光和电流诱导电阻变化现象并非热效应。一方面, 实验样品和液氮杜瓦瓶的恒温控制器紧密接触, 每个测量数据控温 10min, 充分达到了热平衡; 另一方面, 实验所用光源是无红外成分的激光, 而且激光功率很小, 因此实验现象可以排除辐照热效应。

对于掺杂锰氧化物输运特性可以用双交换模型 (DE)^[17]、Jahn-Teller 效应^[18] 及小极化子^[19] 模型进行定性解释。在低温铁磁金属相, 体系 Mn^{3+} 离子中巡游的 e_g 电子通过 O^{2-} 离子在 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 离子之间跳跃, 在跳跃过程中由于洪德法则的限制, e_g 电子的自旋方向必须和跳跃前后 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 中的局域电子 t_{2g} 自旋方向平行, 这有利于 e_g 电子的跳跃, 并形成正反馈, 从而使材料形

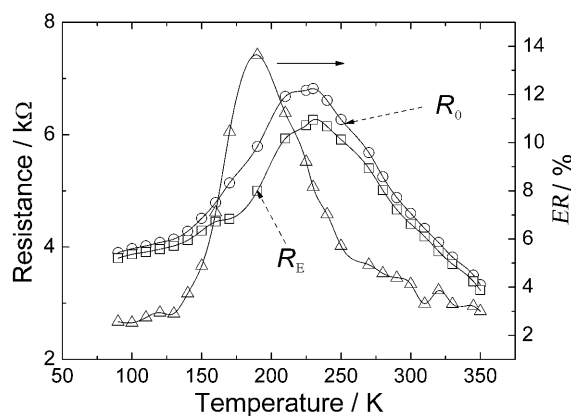


图4 PSMO 薄膜 R_0 、 R_E 和 ER 随温度变化的关系曲线

Fig. 4 Temperature dependence of the resistance R_0 , R_E measured under the current of 0mA and 1mA, respectively, and ER under the current of 1mA

成铁磁金属电导。随着温度的升高, 在铁磁到顺磁的转变温区, Jahn-Teller 畸变增强, 致使 e_g 电子退简并, 发生轨道分裂。 $e_g \uparrow$ 电子处于较高能级, $e_g \downarrow$ 的电子处于较低能级。 $e_g \uparrow$ 电子可以和局域化的 $t_{2g} \uparrow$ 电子发生铁磁耦合。 $e_g \downarrow$ 电子的跳跃可以破坏这种铁磁耦合, 引起周围的晶格畸变, 而畸变的晶格极化场可以和 $e_g \uparrow$ 电子形成尺寸小于晶胞大小的准离子 — 小极化子。双交换作用和小极化子的竞争, 将导致材料发生 IMT 相变。当温度高于 T_p 时, 稀土掺杂锰氧化物主要是小极化子跳跃电导。

在低温铁磁金属相, 外加磁场可以使 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 离子的局域自旋趋于平行, 增强双交换作用, 电阻值减小。当激光激励薄膜时, 不同光子能量激光的作用是不同的。光吸收谱实验^[20] 表明与 e_g 电子自旋相关的两个吸收峰为 1.2 和 4eV, 分别对应 $e_g \uparrow$ 电子带内跃迁和 $e_g \downarrow$ 电子的 J-gap 带间跃迁, 本研究所用激光能量为 2.34eV, 因此激光完全可以激发 $e_g \downarrow$ 电子, 从而削弱了 $e_g \uparrow$ 电子和 $t_{2g} \uparrow$ 电子之间的铁磁耦合, 减小了临位 Mn 离子间的铁磁相互作用, 导致双交换作用减弱, 表现为电阻值增大, 即所谓的光致退磁效应^[21]。电流对材料输运性质的影响可以从两方面来讨论: 一方面, 电流可以增加材料的磁化强度^[22], 电流的注入加强临位 Mn 离子的自旋平行, 使参与导电的 e_g 电子的自旋和 t_{2g} 局域自旋平行排列, 加强双交换作用; 另一方面, 不管临位局域 t_{2g} 电子自旋是否平行排列, 电流注入迫使参与导电的 e_g 电子向前运动, 可以形成电导。因此电流诱导材料电阻相对无外

场时减小. 由此可见, 外场对薄膜的影响可归结为场改变锰氧化物体系中的自旋系统, 进而通过双交换作用而引发不同的输运现象.

在高温顺磁绝缘相, 三种外场诱导均使材料的电阻比无外场时减小. 对 $T > 230\text{K}$ 温区, 用小极化子理论模型分别对场诱导电阻曲线进行拟合, 如图 5 所示. 小极化子跳跃模型如下:

$$R(T) = R_0 T \exp(E_{\text{hop}}/K_{\text{B}}T)$$

(2)

其中 K_{B} 为玻尔兹曼常数, E_{hop} 为小极化子有效跳跃能, 实验数据和小极化子的理论符合. 拟合参数如表 1 所示, 外场诱导材料的 E_{hop} 值均小

于无外场的 E_{hop} 值. E_{hop} 的值和小极化子的形成能有关^[23], 外场作用下小极化子的 E_{hop} 减小, 表明外场诱导可以使小极化子退局域化. 在获取外场能量作用下, 小极化子迁移率增大, 因此电阻减小.

表 1 高温范围小极化子模型的拟合参数

Table 1 The fitting parameters using small polaron model at higher temperature

External field	Without	Magnetic	Laser	Current
$E_{\text{hop}}/\text{meV}$	81.361	77.584	76.906	73.634

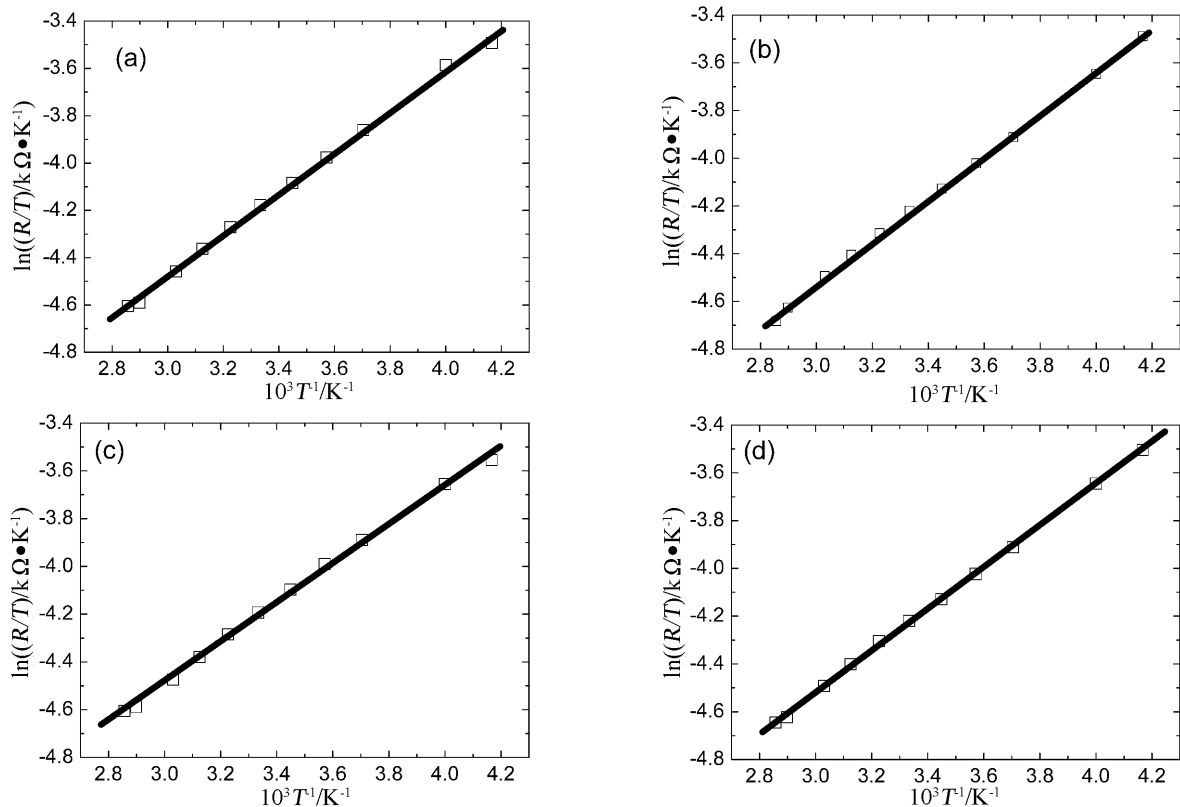


图 5 温度高于 230K 时 $\ln(R/T) \sim 1000/T$ 的关系曲线

Fig. 5 $\ln(R/T) \sim 1000/T$ as a function of $1000/T$ for the film at $T > 230\text{K}$, and the solid line is the fitting curve
(a) Without the external field; (b) Under the magnetic field; (c) With laser irradiation; (d) Under the current

4 结论

1. 用 PLD 方法在 LAO(100) 单晶基片上制备了钙钛矿 PSMO 单晶外延薄膜, 薄膜样品发生 IMT 相变的转变温度 T_p 为 230K.
2. 研究了液氮温区磁场、激光和电流对 PSMO 薄膜样品的电阻变化效应. 低温铁磁金属相磁场和电流诱导薄膜电阻比无外场时减小, 主要源于磁场和电流可以加强材料中 e_g 电子和 t_{2g} 局域电子间的自旋平行, 增加双交换作用, 电阻相对减

小. 而激光诱导电阻比无外场时增大, 则主要源于光致退磁效应, 双交换作用减弱, 电阻增大.

3. 在高温顺磁绝缘相, 外场诱导薄膜电阻比无外场时减小, 主要由于外场诱导可以使小极化子退局域化, 小极化子迁移率增大, 因此电阻减小.

参考文献

[1] Helmolt R V, Wecker J, Holzapfel B, *et al.* *Phy. Rev. Lett.*, 1993, **71** (14): 2331–2333.

- [2] Jin S, Tuefel T H, Fastnacht R A, *et al.* *Science*, 1994, **264** (5157): 413–417.
- [3] Jin K X, Chen C L, Wang S L, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2004, **96** (3): 1537–1539.
- [4] 晋传贵, 张 涛, 李晓光 (JIN Chuan-Gui, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22** (2): 243–246.
- [5] 袁松柳, 方重华, 缪菊红, 等 (YUAN Song-Liu, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (3): 623–628.
- [6] Neumeier J, Hundley M F, Thompson J D, *et al.* *Phys. Rev. B*, 1995, **52** (10): R7006–R7009.
- [7] Rao C N R, Raju A R, Ponnambalam V, *et al.* *Phys. Rev. B*, 2000, **61** (1): 594–598.
- [8] Miyano K, Tanaka T, Tomioka Y, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78** (22): 4257–4260.
- [9] Zhang P X, Wang J B, Zhang G Y, *et al.* *Physica C*, 2001, **364–365**: 656–658.
- [10] Wu T, Ogale S B, Garrison J E, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86** (26): 5998–6001.
- [11] Markovich V, Rozenberg E, Yuzhelevski Y G Jung, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78** (22): 3499–3501.
- [12] Gao J, Shen S Q, Li T K, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82** (26): 4732–4734.
- [13] Jin K X, Chen C L, Zhao S G, *et al.* *Materials Science and Engineering B*, 2006, **127**: 285–288.
- [14] Ponnambalam V, Parashar S, Raju A R, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **74** (2): 206–208.
- [15] Parashar S, Sudheendra L, Raju A R, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2004, **95** (4): 2181–2183.
- [16] Oshima H, Nakamura M, Miyano K. *Phys. Rev. B*, 2001, **63** (7): 75111–75119.
- [17] Zener C. *Phys. Rev.*, 1951, **82** (3): 403–405.
- [18] Millis A J, Shraiman Boris I, Mueller R. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **77** (1): 175–178.
- [19] Roder H, Zang J, Bishop A R. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76** (8): 1356–1359.
- [20] Matsuda K, Machida A, Moritomo Y. *Phys. Rev. B*, 1998, **58** (8): R4203–R4206.
- [21] Gehring G A, Coomber D J. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1998, **177–181**: 873–874.
- [22] Guha A, Khare N, Raychaudhuri A K, *et al.* *Phys. Rev. B*, 2000, **62** (18): R11941–R11944.
- [23] Song X F, Lian G J, Xiong G C. *Phys. Rev. B*, 2005, **71** (21): 214427–214430.