

$\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{ZnO}$ 混合物薄膜的磁电阻和伏安特性研究

金克新, 赵省贵, 谭兴毅, 陈长乐
(西北工业大学理学院应用物理系, 西安 710072)

摘要: 利用脉冲激光沉积的方法在 Si(100) 氧化成 SiO_2 的基片上制备了 $(\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3)_x/(\text{ZnO})_{1-x}$ 混合物薄膜, 研究了薄膜的磁电阻和伏安特性. X 射线衍射分析表明, 除了衬底 SiO_2 的衍射峰以外, 分别出现了 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (101) 的衍射峰和 ZnO (002) 的衍射峰, 且它们形成了两相共存体系. 实验表明: $x=0.3$ 的混合物薄膜表现为半导体导电特性, 而 $x=0.4$ 的样品则出现了典型的金属-绝缘相变. 所制备的样品表现出了低场磁电阻效应和非线性伏安特性. 在 0.7T 磁场的作用下, $x=0.3$ 的样品在温度为 60K 时取得的最大磁电阻值为 28.8%. 通过对伏安关系拟合表明, 在 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 和 ZnO 颗粒之间存在一定的耗尽层, 且产生了界面缺陷态.

关键词: 锰氧化物颗粒薄膜; 磁电阻效应; 伏安特性

中图分类号: TM271; O51

文献标识码: A

Magnetoresistance and Current-voltage Characteristics in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{ZnO}$ Composite Films

JIN Ke-Xin, ZHAO Sheng-Gui, TAN Xing-Yi, CHEN Chang-Le

(Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Magnetoresistance and current-voltage characteristics of the composite $(\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3)_x/(\text{ZnO})_{1-x}$ films prepared by the pulsed laser deposition method on Si(100) substrates oxidized by SiO_2 were investigated. XRD patterns indicate that ZnO and LSMO have (002) and (101) dominant orientations, respectively, and they form the coexisting system of two phases. Experimental results show the film with $x=0.3$ favors a semiconductive conduction and the film with $x=0.4$ exhibits the typical insulator-metal (I - M) transition. The films have the low field magnetoresistance (LFMR) effect and the nonlinear current-voltage characteristics. The maximum LFMR value of the film with $x=0.3$ is about 28.8% at $T=60\text{K}$ under an applied magnetic field of about 0.7T. The current-voltage fitting shows that a great number of interface states appear at the depletion between $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ and ZnO grains due to the mismatch of the lattice.

Key words: manganites composite film; magnetoresistance; current-voltage characteristics

稀土掺杂钙钛矿结构锰氧化物由于其具有特大磁电阻效应 (Colossal Magnetoresistance, CMR) 和潜在的应用前景而引起人们广泛的关注^[1-3], 同时它也是电荷、自旋、轨道和晶格等多自由度强烈耦合的关联体系, 其能带结构与电子自旋自由度密切相关, 理论上采用双交换作用和 Jahn-Teller 效应来解释. 通常锰氧化物单晶的 CMR 效应只出现在居里温度附近较狭窄的温度范围内, 而且需要几个特斯拉的磁场才能实现, 因而限制了它们的实际应用. 后来, 人们在锰氧化物多晶材料中发现了低场磁电阻 (Low Field Mag-

netoresistance, LFMR) 效应^[4-7], 且这种低场磁电阻出现在金属-绝缘转变温度以下较宽的温度范围内, 然而研究证明, 在多晶材料中由于晶粒边界处无法保持晶体有序性, 从而使局部自旋无序, 最终导致低温下较大的 LFMR 效应, 离实际应用仍有一定的距离. 一般认为, 这种低场磁电阻效应是由载流子通过颗粒边界的能量势垒发生自旋极化隧穿引起的. 早在 1992 年, 钱嘉陵教授^[8]与 Berkowitz 等^[9]两个研究小组分别在 Co-Cu 及 Co-Ag 颗粒膜中发现了类似于多层膜特性的巨磁电阻效应. 随后, 人们又在 Fe 和 Ni 金属

构成的颗粒膜中发现了巨磁电阻效应^[10-12]. 颗粒膜具有微颗粒和薄膜的双重特性,通常是由两种组元组成,一种组元将以微颗粒的形式嵌于另一种组元组成的薄膜中,反之亦然. 这两种组元可以是金属、绝缘体和半导体等,每一种组合又可能衍生出众多类型的颗粒膜,从而形成丰富的研究内涵^[13]. 借鉴两相体系颗粒薄膜中自旋极化输运产生的巨磁电阻效应,可以在锰氧化物中引入第二相来提高其磁电阻性能. 目前,人们已尝试使用各种材料作为这类复合体系中的第二相,包括绝缘体氧化物和非晶材料等,例如 CeO_2 ^[14]、 MgO ^[15]、 SrTiO_3 ^[16]、玻璃^[17]、 Al_2O_3 ^[18] 和 ZrO_2 ^[19] 等. $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 是典型的双交换体系,由于其较大的单电子能带宽度而具有高的居里温度(355K),所以可以作为最佳的铁磁混合材料之一. ZnO 是一种宽带隙(3.37eV)和高激子束缚能(60meV)的半导体材料,将其作为第二相将会影响体系的输运和磁电阻效应^[20],但是未见有关此类体系形成混合物薄膜的报道. 基于以上考虑,首先烧结了 $(\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3)_x/(\text{ZnO})_{1-x}$ ($x=0.3$ 和 0.4) 的混合物^[21],并采用脉冲激光沉积的方法制备了相应的混合物颗粒薄膜,对薄膜的磁电阻效应和伏安特性进行了分析和讨论.

1 实验

按照名义配比称取分析纯的 La_2O_3 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 材料,将其混合、研磨和烧结得到单相的 LSMO 粉材,然后按名义比例与分析纯的 ZnO 混合,在空气中 500°C 下灼烧得到混合物靶材. 利用波长为 248nm 的 KrF 准分子脉冲激光器在 $\text{Si}(100)$ 氧化成 SiO_2 的基片上沉积了薄膜. 薄膜的沉积条件为:氧气压为 20Pa,基片温度为 750°C ,脉冲激光能量为 130mJ,重复频率为 5Hz. 制备后将所得的薄膜在 500°C 下空气中退火 2h,以提高薄膜的质量. 利用日本理学公司的 D/MAX-rA 型 X 射线衍射仪测定薄膜的晶体结构. 将薄膜放入 Janis CCS-300 型机械制冷控温装置的低温样品固定端,在 60~320K 的温度范围内测量了薄膜样品的电阻温度关系以及磁场作用下的电阻温度特性. 磁场由电磁铁提供,所施加的磁场大小分别为 0.5T 和 0.7T. 在这里,定义磁电阻 $MR=[R(0)-R(H)]/R(H)$,其中 $R(0)$ 为零场时薄膜的电阻, $R(H)$ 为施加磁场时薄膜的电阻.

2 结果与讨论

2.1 晶格结构

空气中退火后薄膜样品的XRD图谱如1所示,

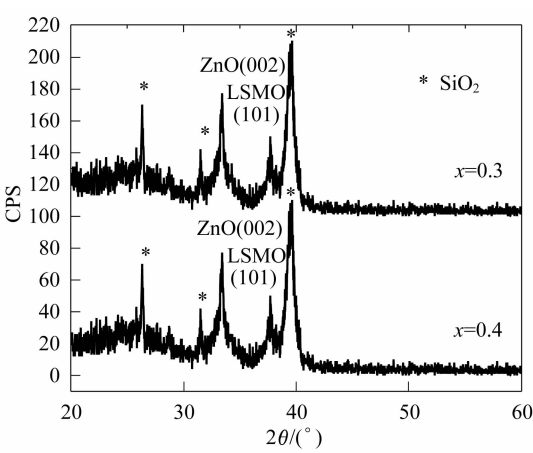


图 1 样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the films

从图中可以看出 $x=0.3$ 和 0.4 薄膜样品的 XRD 曲线基本上一致,将图中各衍射峰以及相对强度与标准的 X 射线衍射 PDF 卡片对比,可知 ZnO 呈现(002)的晶格取向,而 LSMO 材料则出现了(101)的衍射峰;同时还可以看到 SiO_2 衍射峰的存在(图中用 * 表示). 表明 ZnO 并没有进入 LSMO 晶格间隙形成间隙掺杂体,而是形成了两相共存体系.

2.2 表面形貌

图 2 为薄膜表面的 SEM 形貌. 图中白色部分是 ZnO ,而黑色的部分则是 LSMO. 从图中可以看出 LSMO 和 ZnO 均匀的混合在一起,通过测量可知,当 $x=0.3$ 时, ZnO 和 LSMO 颗粒的平均尺寸分别是 1.7

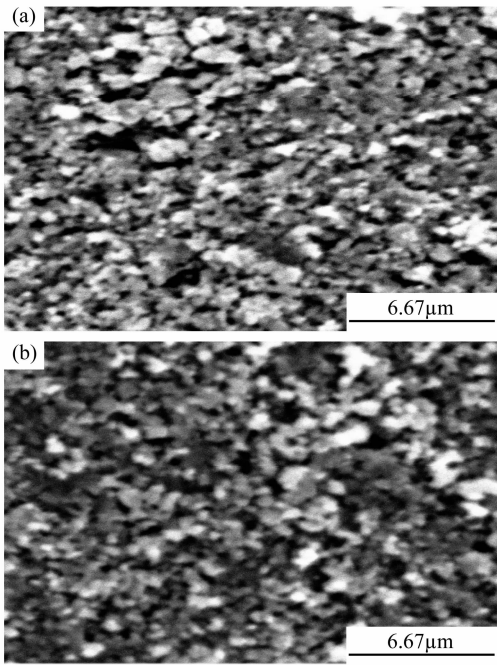


图 2 薄膜样品表面的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of the films
(a) $x=0.3$; (b) $x=0.4$

和 1.4 μm;当 $x=0.4$ 时,ZnO 和 LSMO 颗粒的平均尺寸则分别为 1.8 和 1.5 μm.

2.3 低场磁电阻效应

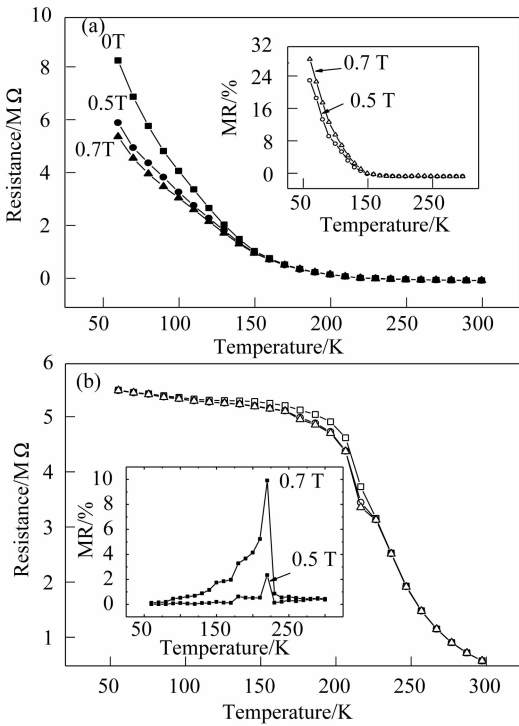
图 3(a) 为 $x=0.3$ 混合物薄膜样品在零场以及在 0.5 和 0.7 T 磁场作用下的电阻温度曲线,插图为磁电阻随着温度变化的关系曲线. 从图中可以看出,薄膜的电阻随着温度的升高而逐渐降低,呈现出半导体导电特性. 在整个测量温度范围内,磁场作用导致样品电阻减小,表现出了低场磁电阻效应. 在温度为 60 K 时,0.7 T 磁场作用下的最大磁电阻值可达 28.8%. 在此体系中,由于 ZnO 的含量多于 LSMO 的含量,致使 ZnO 可能包覆于 LSMO 颗粒的外围,使 LSMO 颗粒表面处形成自旋无序结构,甚至可能形成局域的反铁磁有序,LSMO 颗粒为铁磁金属态,而其外部则为绝缘的弱铁磁态或自旋无序态^[22]. 这样薄膜的输运特性可以归结为电子在颗粒内的传导和在相邻颗粒之间的跳跃两个过程,因而体系的总电阻可以认为是两者的并联,即有 $1/R = 1/R_g + 1/R_{gb}$,其中 R 、 R_g 、 R_{gb} 分别为体系的总电阻、颗粒内部的电阻和颗粒之间的跳跃电阻. 在界面处,由于混乱的交换作用或者界面各向异性使得颗粒之间的跳跃电阻 R_{gb} 远大于颗粒内部的电阻 R_g ,所以体系的总电阻取决于颗

粒内部的电阻 R_g . 当 $x=0.3$ 时,ZnO 的含量远大于 LSMO 的含量,LSMO 颗粒非常小,ZnO 可能混入其中,因而颗粒内部的电阻可以看作是 ZnO 电阻和 LSMO 电阻之和,因此体系表现为半导体输运特性. 这类复合体系的磁电阻效应是由表面效应产生的低场磁电阻和颗粒内部的本征磁电阻共同组成. 外加磁场致使自旋团簇取向一致,从而增加了电子在传导和跳跃时的迁移率,产生了低场磁电阻效应. 从插图可以看出,MR 随着温度的升高而减小. 这可能是由两方面原因引起的,一方面在低温下,表面效应更为突出,导致磁电阻效应增大,另一方面磁电阻的大小也与 LSMO 铁磁颗粒的自旋极化强度有关,我们知道,自旋极化强度与 Mn 离子的取向一致性有关,随着温度的升高,声子的热扰动加剧,致使 Mn 离子的取向一致性减弱,即自旋极化强度减弱,从而磁电阻减小. 以上两个原因均导致磁电阻效应随着温度的升高而减小. 图 3(b) 为 $x=0.4$ 混合物薄膜样品在零场以及在 0.5 和 0.7 T 磁场作用下的电阻温度曲线,插图为其磁电阻随着温度变化的关系曲线. 从图中可以看出,在低温范围内,薄膜的电阻随着温度的升高而缓慢降低,但是当温度接近 220 K 时,随着温度的升高电阻迅速减小,表现出金属-绝缘相变. 金属-绝缘相变是锰氧化物体系的典型特征. 随着 LSMO 掺杂量的增加,ZnO 含量减少,也就是分布在 LSMO 颗粒边界的 ZnO 相对减少,从而颗粒内部的电阻可以看作是由 LSMO 电阻产生的,也就是 LSMO 在输运中起主导作用,因而薄膜出现了金属-绝缘相变^[23]. 磁场作用致使样品电阻减小,从图 3(b) 的插图中可以看出,磁电阻值随着温度的升高先增大而后减小,在 220 K 时达到最大值约 9.9% ($H=0.7$ T). 既然体系的总电阻取决于 LSMO 的电阻,因而由双交换作用产生的本征磁电阻效应则起主要作用. 外加磁场可以使 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 离子的局域芯自旋趋于平行,而且使 e_g 轨道再次简并,这样有利于双交换作用的发生,从而样品的电阻值减小,并且在相转变温度点附近,磁电阻值达到最大. $x=0.3$ 薄膜样品的低场磁电阻值要比 $x=0.4$ 薄膜样品的磁电阻值大得多,表明 $x=0.3$ 是体系的导电渗流阈值,这与文献[21]的结果是一致的. 在渗流阈值附近,磁电阻达到极大值,体系出现了所谓的准一维电子传导路径,LSMO 颗粒间的电流输运类似于隧道结,外加磁场可导致颗粒磁化强度方向的改变,对样品电阻产生了较大的影响,从而增强了 LFMR 效应.

2.4 伏安特性

图 4(a) 和 (b) 分别为 $x=0.3$ 和 $x=0.4$ 样品在不同温度下的伏安关系曲线. 由图可见所有样品的伏安曲线基本上都呈现出非线性关系. 在低电压时,电流随着电压的增大而逐渐升高,当高于一定电压时,电流迅速增大,这可能主要取决于颗粒界面的性

图 3 薄膜样品的电阻和磁电阻随温度变化的关系曲线
Fig. 3 Temperature dependence of the resistance of the films measured under magnetic fields of 0.5 T and 0.7 T, respectively. Temperature dependence of MR is shown in the inset
(a) $x=0.3$; (b) $x=0.4$



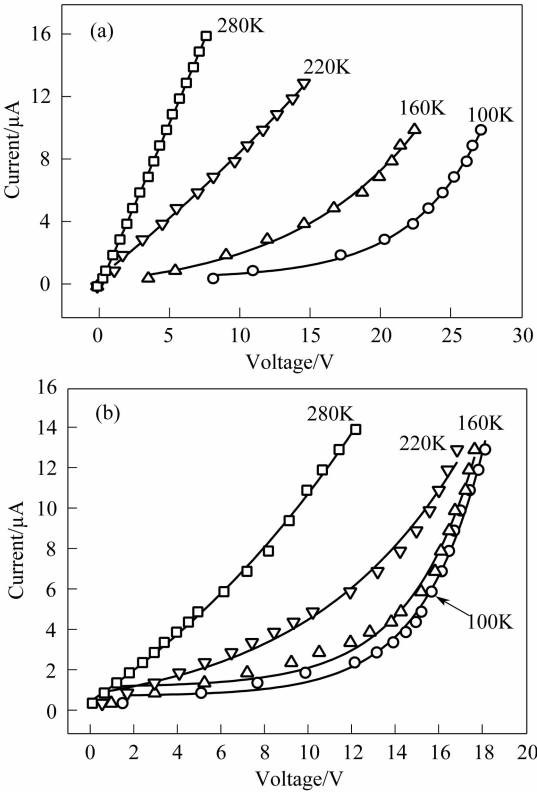


图 4 薄膜在不同温度下的伏安特性关系曲线
Fig. 4 Current-voltage characteristics of the film at different temperatures
(a) $x=0.3$; (b) $x=0.4$

能,它也是影响伏安特性的重要因素之一. 当掺杂量等于或者高于渗流阈值时,样品中将出现隧穿过程,这一过程可以采用以下模型来描述^[24],其关系可表示为:

$$I \propto I_0 \exp(Vq/nkT) \quad (1)$$

其中 I_0 是饱和电流, V 是施加的电压, q 是电子电量, k 是玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, n 是所谓的质量因子. 图中粗实线为利用以上公式进行拟合的曲线. 由图可见,拟合曲线基本上与实验数据点重合. 通过拟合,可以得到在不同温度下的质量因子 n . 对于 $x=0.3$ 的薄膜样品,在温度为 100、160、220 和 280K 时,其 n 值依次是 0.58、0.65、2.44 和 5.73,而对于 $x=0.4$ 的薄膜样品,其 n 值则依次为 0.33、0.35、0.38 和 0.62. 可见这两个样品的质量因子 n 都是随着温度的升高而增大,这表明在 LSMO 和 ZnO 颗粒之间可能存在一定的耗尽层,且在这一区域中结构是无序的,更多的电子被束缚于此^[25],这可能主要是由它们之间的晶格不匹配而产生了大量的界面缺陷态引起的. 实验也制备了 $x=0.2$ 的薄膜样品,因其电阻过大而无法测量,因此没有对其输运特性进行表征.

3 结论

采用脉冲激光沉积的方法制备了 $(\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3)_x/$

$(\text{ZnO})_{1-x}$ 混合物颗粒薄膜,通过掺杂达到体系的渗流阈值($x=0.3$)而获得了较大的低场磁电阻效应,在 0.7T 磁场的作用下, $x=0.3$ 的样品在温度为 60K 时最大磁电阻值可达 28.8%. 这一结果表明,通过采用引入第二相而形成钙钛矿锰氧化物混合物颗粒薄膜的方法,可以有效地提高磁电阻器件的性能,从而为磁传感器、随机存贮器和高密度读出磁头等潜在的应用开拓了新的领域,为此类材料的实际应用提供了参考.

参考文献:

[1] Jin S, Tufel T H, Fastnacht R A, et al. *Science*, 1994, **264** (5157): 413-417.
[2] 赵省贵,陈长乐,金克新(ZHAO Sheng-Gui, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2008, **23**(2): 281-285.
[3] Jin K X, Chen C L, Wang S L, et al. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96** (3): 1537-1539.
[4] Milner A, Gerber A, Grolsman B, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**(3): 475-478.
[5] Coey J M D, Berkowit A E, Barcells L, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**(17): 3815-3818.
[6] Hwang J Y, Cheong S W. *Science*, 1997, **278**(5343): 1607-1609.
[7] 刘俊明,王克锋. 物理学进展, 2005, **25**(1): 82-130.
[8] Xiao Q J, Jiang J S, Chien C L. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**(25): 3749-3752.
[9] Berkowitz A E, Mitchell J R, Carey M J, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**(25): 3745-3748.
[10] Giény B, Chamberod A, Genin J B, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1993, **126**(1-3): 433-436.
[11] Wang J Q, Xiao G. *Phys. Rev. B*, 1994, **49**(6): 3982-3996.
[12] Chien C L. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1995, **25**: 129-160.
[13] 都有为. 物理学进展, 1997, **17**(2): 180-200.
[14] Balcells L, Carrillo A E, Martinez B, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(26): 4014-4016.
[15] Moshnyaga V, Damaschke B, Shapoval O, et al. *Nature Materials*, 2003, **2**: 247-252.
[16] Petrov D K, Krusin-Eibaum L, Sun J Z, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(7): 995-997.
[17] Gupta S, Ranjit R, Mitra C, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78** (3): 362-364.
[18] Yan L, Kong L B, Yang T, et al. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**(3): 1568-1571.
[19] 黄宝歆,刘宜华,张汝贞,等. 中国稀土学报, 2004, **22**(6): 755-759.
[20] Lei L W, Fu Z Y, Zhang J Y, et al. *Materials Science and Engineering B*, 2006, **128**(1-3): 70-74.
[21] Jin K X, Zhao S G, Chen C L, et al. *Materials Letters*, 2008, **62**(6-7): 1061-1063.
[22] Zhang N, Ding W P, Zhong W, et al. *Phys. Rev. B*, 1997, **56** (13): 8138-8142.
[23] Xia Z C, Yuan S L, Feng W, et al. *Solid State Commun.*, 2003: **128**(4): 129-132.
[24] Sze S M. *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd edition. New York: Wiley, 1981.
[25] Prasad J J B, Krishna Rao D, Sobhanadri J. *J. Appl. Phys.*, 1986, **59**(8): 2866-2869.