

La_{2/3}Pb_{1/3}MnO₃ 外延膜的结构及磁电特性研究

韩立安¹, 陈长乐²

(1. 西安科技大学 基础课部, 陕西 西安 710054; 2. 西北工业大学 理学院, 陕西 西安 710072)

摘要:通过射频磁控溅射法在单晶 LaAlO₃(100) 衬底上成功的沉积了膜厚为 300 nm 的 La_{2/3}Pb_{1/3}MnO₃ 外延膜。利用 X 射线衍射仪、原子力和超导量子干涉仪、直流四探针法对其结构、磁电特性进行了系统的研究。结果表明,薄膜为赝立方钙钛矿结构,沿(100)方向择优生长,具有良好的单晶外延结构。居里温度 $T_c = 345$ K,在居里温度附近,发生铁磁-顺磁转变。此材料呈现出一种典型的自旋玻璃特性,是由于应力造成的。对于顺磁态、自旋玻璃态及铁磁态时其磁矩分布给予了合理的解释。在 1 T 磁场下,其磁电阻极大值为 23.4%。

关键词:La_{2/3}Pb_{1/3}MnO₃ 外延膜;磁性;电特性

中图分类号: O482.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-3516(2007)03-0091-04

自 1993 年在钙钛矿 La_{2/3}Ba_{1/3}MnO₃ 薄膜中发现庞磁电阻效应(colossal magnetoresistance 简称为 CMR)以来,钙钛矿结构锰氧化物 Re_{1-x}A_xMnO₃ (Re 为稀土元素,如 La, Nd, Pr 等; A 为二价碱土元素,如 Sr, Ca, Ba 等)便引起了人们的广泛关注^[1-2]。此效应在磁记录、磁探测及传感器等方面具有潜在的应用价值,已受到国内外科研工作者的极大重视^[3-4]。由于薄膜材料的 CMR 比块体的 CMR 效应明显,所以近年来人们通过脉冲激光沉积法(PLD)^[5]、射频磁控溅射法^[6]以及溶胶凝胶法^[7]等制备了钙钛矿结构锰氧化物薄膜,并且广泛研究了衬底温度、膜厚、外延性、氧分压等对其结构、磁性及输运特性的影响^[7]。对于钙钛矿锰氧化物薄膜,钙(Ca)锶(Sr)钡(Ba)薄膜的报道很多^[8-9],重金属铅(Pb)的报道很少,选择 La_{2/3}Pb_{1/3}MnO₃ 作为研究对象,主要因为 Pb 的二价离子半径较大,可以引起晶格畸变,从而改变 e_g 电子的带宽^[7];其次,其居里温度在室温附近且磁电阻效应明显^[10],从而为这类材料在室温条件下的广泛应用提供了可能。Srinivasan^[11]等人利用 PLD 在 Si 衬底上制备了 La_{0.6}Pb_{0.4}MnO₃ 多晶膜,研究了其磁电特性,但是目前对于 La_{1-x}Pb_xMnO₃ 外延膜的研究还是空白,本文利用射频磁控溅射法制备了 La_{2/3}Pb_{1/3}MnO₃ 外延膜,并对其结构、磁电性进行了系统的研究。

1 实验

将高纯度的 La₂O₃, PbO, MnO₂ 按照 2: 1: 3 的摩尔比称料,经仔细研磨后的混合物在 900℃ 预烧 24 h,预烧后的粉末在 1 100℃ 下烧结 24 h,然后压片在 1 200℃ 烧结 24 h 即可得 La_{2/3}Pb_{1/3}MnO₃ 靶材。利用射频磁控溅射方法,以厚度为 5 mm,直径为 50 mm 的靶材在 LaAlO₃(100) 衬底上沉积薄膜。溅射时,真空沉积室通入 Ar 和 O₂ 为等离子体源,压力控制在 3 Pa。保持衬底温度为 650℃,Ar 流量控制在 $f = 20$ cm³/min, O₂ 与 Ar 的流量比例为 1:4,溅射功率为 80 W,沉积时间为 200 min。为使薄膜具有高质量外延特性及补充氧缺陷,薄膜在 800℃ 流动的氧气中退火 2 h。通过能量色散谱(EDS)对薄膜定量分析后表明样品与化学配比吻合。采用掩膜技术来测量薄膜的厚度,具体过程如下:在衬底的部分区域采用掩膜覆盖,然后溅射镀膜一定时间后,将掩膜剥离,则在衬底上形成一个薄膜台阶。利用原子力探针扫描测量台阶高度,测量可得薄膜

收稿日期:2006-09-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50331040,60171043)

作者简介:韩立安(1975-),男,陕西扶风人,讲师,博士,主要从事巨磁电阻材料研究;

陈长乐(1947-),男,陕西宝鸡人,教授,博士生导师,主要从事巨磁电阻材料研究。

厚度约为 300 nm。用 Rigaku D/Max - 2400 型 X 射线衍射仪来分析样品的晶体结构。通过 MPMS - 7 型超导量子干涉仪(SQUID)来测量其磁性,测量温度从 5 K - 380 K。样品的电阻率通过标准的直流 4 探针法来测量,测量温度从 80 K - 400 K。

2 结果与讨论

LaAlO₃(100)衬底上沉积的 La_{2/3}Pb_{1/3}MnO₃ 薄膜的 X 射线衍射谱如图 1 所示。除衬底 LaAlO₃(100)和(200)面的衍射峰外,只有薄膜衍射峰(100面和200面),因此薄膜和衬底具有一致的晶格取向,且薄膜沿(100)方向择优生长。衍射结果表明:薄膜具备赝立方钙钛矿结构,晶格常数为 3.863 nm,晶格失配度为 2.2%,其中(200)峰的半高宽为 0.32°,表明薄膜具有良好的单晶外延结构。

外场 $H = 0.01$ T 时,La_{2/3}Pb_{1/3}MnO₃ 薄膜的零场冷却(Zero - Field Cooling 简称为 ZFC)和磁场冷却(Field Cooling 简称为 FC)磁化强度 $M(T)$ 曲线见图 2。居里温度 $T_c (= 345$ K)可以从 dM/dT 的极值得到。当 $T > T_c$ 时,磁化强度 $M(T)$ 急剧减小,呈现出铁磁态向顺磁态的转变。截止温度 $T_b (= 260$ K)可以从零场冷却磁化强度曲线的拐点处得到。当 $T < T_c$ 时,ZFC 磁化强度曲线很明显与 FC 曲线不重合,这是一种典型的自旋玻璃态^[12]。产生自旋玻璃的原因经分析有以下两种可能:①由于 Pb²⁺ 的有效半径(0.149 nm)比 La³⁺ 的有效半径(0.136 nm)大,从而导致晶格畸变产生内应力,内应力使得 Mn - O - Mn 的键角减小;② La_{2/3}Pb_{1/3}MnO₃ 薄膜和衬底 LaAlO₃ 不匹配,压应力使得 MnO₆ 八面体发生畸变。此应力效应可能使铁磁双交换作用减弱,反铁磁超交换作用增强。因此,双交换作用和超交换作用之间的竞争会随着结构畸变产生磁无序态。分析认为,自旋玻璃态是由于应力引起的。

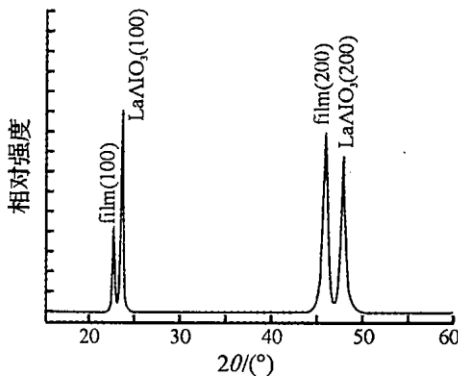


图1 La_{2/3}Pb_{1/3}MnO₃ 外延膜的 X 射线衍射图

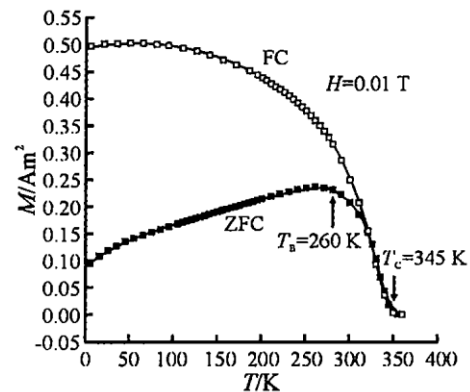


图2 薄膜的零场冷却和磁场冷却磁化强度曲线

La_{2/3}Pb_{1/3}MnO₃ 薄膜在不同温度($T = 10$ K, 77 K, 150 K)下的磁滞回线如图 3 所示。样品处于铁磁态,回线形状类似矩形。这一特征在玻璃态行为中被认为是由于大量相互作用的磁性团簇的几何行为^[13];不同测试温度下,回线的中心偏离原点的程度不同,并且随着测试温度的升高,偏离程度变小,这表明在自旋玻璃行为中对应单向或单轴各向异性现象随着测试温度的升高而变得不显著。因此,可以断定 La_{2/3}Pb_{1/3}MnO₃ 薄膜中确实存在自旋玻璃态行为。

实际上,自旋玻璃态是一种取向无序的自旋系统。在此类磁系统中,磁矩之间存在着铁磁相互作用与反铁磁相互作用的竞争,随着温度的降低,整个磁矩系统的取向状态经历一个较为复杂的过程,最终冻结为自旋玻璃态,如图 4(b) 所示。从时间坐标上看,每个磁矩冻结在固定的方向而失去转动的自由度。从空间坐标上看,各个磁矩的冻结方向是无序的。所谓“无序”包括自旋磁矩空间位置无序和相邻两自旋间交换作用的分布无序。对于铁磁或反铁磁系统,在相变温度之下,只有一种组态的自由能最低,这个组态就是所有的磁矩平行排列(铁磁)或相邻磁矩反平行排列(反铁磁),从而形成长程有序。在高温下,无论铁磁系统还是自旋玻璃系统均为顺磁态,各个组态对应的能量基本相同。低于冻结温度时,自旋玻璃态是一种空间中随机冻结的铁磁团簇和反铁磁团簇共存于一体的磁性亚稳态,磁化强度对外场的反应可以表明铁磁矩在低温下的冻结。上图分别给出了顺磁、自旋玻璃和铁磁状态下,磁矩取向分布的特征。从图中可以看出,进入自旋冻结状态之后,虽然各个磁矩的方向仍然是无规则分布,且磁矩沿任意方向冻结,不显示长程有序和自发磁

化强度,零场下净磁化强度为零,但它与顺磁态图 4(a)和铁磁态图 4(c)有本质的区别。顺磁态时,磁矩的取向无时无刻不在改变,自旋玻璃态时,磁矩冻结各自结在某方向上,铁磁态时,磁矩的取向不随时间改变。

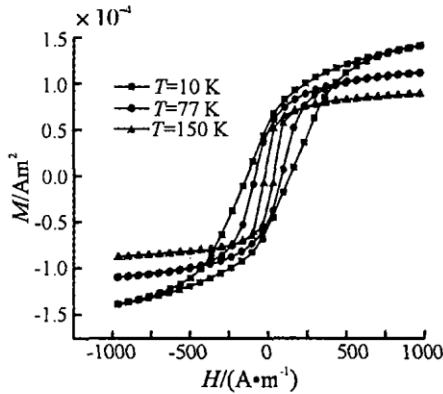


图 3 薄膜在不同温度下的磁滞回线

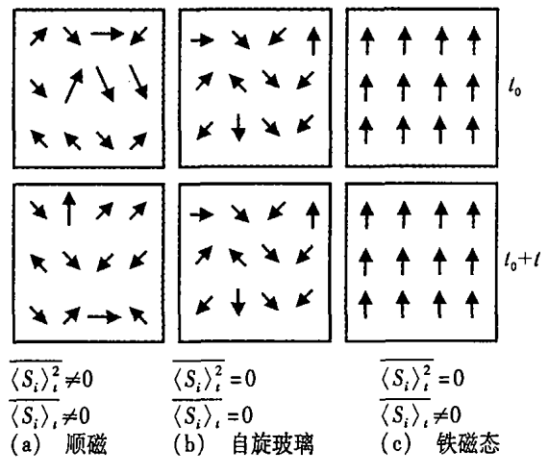


图 4 薄膜在顺磁、自旋玻璃、铁磁态下的磁矩分布

图 5 为 La_{2/3}Pb_{1/3}MnO₃ 薄膜在零外场和 1.0 T 磁场下的电阻率和磁电阻随温度的变化关系。定义金属-绝缘体转变温度 T_{MI} ($= 340$ K) 为电阻率 ρ 极大时对应的温度值。由此图可以看出:当 $T > T_{MI}$ 时, ρ 随着温度 T 的增加而减小,呈现绝缘体特征 ($d\rho/dT < 0$); 当 $T < T_{MI}$ 时, ρ 随着温度 T 的增加而增加,呈现金属性导电 ($d\rho/dT > 0$)。其导电机理可由双交换作用模型来解释: LaMnO₃ 是绝缘体,当部分 La³⁺ 离子被 Pb²⁺ 离子替代后,为了保持电荷守恒, Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 离子同时出现,样品的巡游电子增多,从而产生从绝缘体向金属的转变。磁电阻的定义为 $MR(\%) = [\rho(0) - \rho(H)] / \rho(0) 100\%$, 其中 $\rho(H)$ 和 $\rho(0)$ 分别代表磁场为 H 和 0 时的电阻率。从该图可得:在居里温度附近,磁电阻达到极大值。这是典型的庞磁电阻效应。当 $H = 1.0$ T 时,磁电阻极大值为 23.4 %。

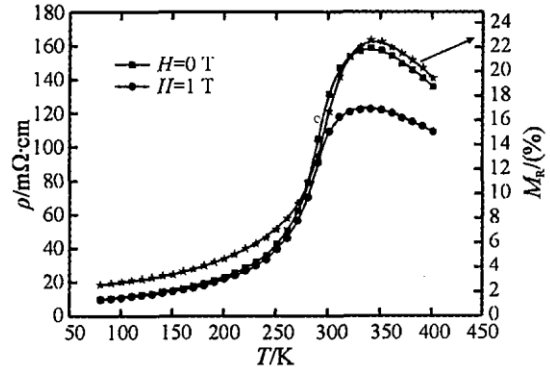


图 5 薄膜的电特性及磁电阻

3 结论

利用射频磁控溅射法在单晶 LaAlO₃ (100) 衬底上沉积了 La_{2/3}Pb_{1/3}MnO₃ 外延膜。结果表明,薄膜为赝立方钙钛矿结构,沿(100)方向择优生长,具有良好的单晶外延结构。磁性测量表明:此材料呈现出典型的自旋玻璃特性,是由于应力引起的。对于顺磁态、自旋玻璃态及铁磁态时其磁矩分布给与了合理的解释。电性测量表明此材料表现出典型的 CMR 效应。

参考文献:

- [1] Salamon Myron B, Marcelo Jaime. The Physics of Manganites: Structure and Transport [J]. Review of Modern Physics, 2001, 73(3):83 - 627.
- [2] Coey j m d, Viret m. Mixed - Valence Manganites [J]. Advances in Physics, 1999, 48:(2) 167 - 293.
- [3] 戴道生,熊光成,吴思诚. RE_{1-x}T_xMnO₃ 氧化物的结构、电磁性质和巨磁电阻[J]. 物理学进展,1997, 17 (2) : 202 - 245.
- [4] Miyano K, Tanaka T, Tokura Y, et al. Photoinduced Insulator - to - Metal Transition in a Perovskite Manganite [J]. Phys Rev B, 1997, 78(22) :4257 - 4260.
- [5] 王永仓,陈长乐,高国棉,等. 脉冲激光沉积 La_{1/3}(Ca_{2/3}Sr_{1/3})_{2/3}MnO₃ 薄膜结构及输运特性的研究[J]. 稀有金属材料与工程,2005, 34(12):1854 - 1856.
- [6] 汪世林,陈长乐,王跃龙,等. 钙钛矿 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 薄膜光诱导特性研究[J]. 物理学报,2004, 53 (8):587 - 591.

- [7] 冯尚申,潘国卫,焦正宽. 用溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1.03}\text{O}_3$ ($x = 0.2, 0.4$) 薄膜的庞磁电阻效应[J]. 科技通报, 2002, 18(2): 85-88.
- [8] Ramirez A P. Structure and Magnetic Properties of Perovskite Manganese Oxide[J]. J. Phys : Condens Matter, 1997, 9(6): 8171-8196.
- [9] Helmolt Von R, Wecker J, Holzhpfel B, et al. Giant Negative Magneto Resistance in Perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ Ferromagnetic, Physics Review Letter[J]. 1993, 71: 2331-2333.
- [10] 肖春涛,韩立安,薛德胜,等. $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的磁性和输运特性[J]. 物理学报, 2003, 52(5): 1245-1249.
- [11] Srinivasan G, Suresh B V, Seehra M, $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3$ Thin Film With Magnetoresistance at 300K [J]. J Appl Phys, 1994, 76(6): 3923-3925.
- [12] Tokura Y. Colossal Magnetoresistive Oxides[M]. New York: Gordon and Breach, 2000.
- [13] De Teresa J M, Ibarra M R, Garcia J, et al. Spin - Glass Insulator State in $(\text{Tb} - \text{La})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Perovskite[J]. Phys Rev Lett, 1996, 76: 3392-3395.

(编辑:田新华)

Preparation and Magnetic Properties of Perovskite - type $\text{La}_{2/3} - \text{Pb}_{1/3} - \text{MnO}_3$ Epitaxial Thin Film

HAN Li - an¹, CHEN Chang - le²

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

Abstract: Using RF magnetron sputtering method, 300nm $\text{La}_{2/3} - \text{Pb}_{1/3} - \text{MnO}_3$ thin film has been epitaxially grown on (100) LaAlO_3 single - crystal substrates. The structure and the magneto - electrical properties of the thin film are investigated using X ray diffractometer, super - conducting quantum interference device and DC four - probe method. The results exhibit that the thin film with (100) preferred orientation is of a pseudo - cubic perovskite structure and has the good single crystalline. When the Curie temperature is at 335K, nearby the Curie temperature, the magneto - electric properties indicate a transition from ferromagnetic to paramagnetic and exhibit a characteristic of spin glass state, which is due to strain effects. The magnetic rules of paramagnetic state and spin glass state as well as ferromagnetic state are illustrated. The electrical property indicates that the thin film has quite a distinctive magneto - resistance effect which is 23.4% nearby the Curie temperature when the magnetic field is 1T.

Key words: $\text{La}_{2/3} - \text{Pb}_{1/3} - \text{MnO}_3$ epitaxial film; magnetic properties; electrical properties