

La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 薄膜的电学输运特性 与膜厚之间关系的研究

步海军¹, 高炬², 胡古今¹, 戴宁¹

(1. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083;

2. 香港大学 物理系 香港)

摘要:利用溶胶-凝胶工艺在 SrTiO₃ 单晶衬底上制备了一系列不同厚度的 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 薄膜. X 射线衍射表明这些薄膜均具有高度的择优取向性和结晶学质量. 电学输运性质的研究结果凸显了膜厚的重要作用, 主要归因于衬底施加的应力引起的薄膜晶格参数的改变. 进一步的分析揭示, 在厚度较小的膜中, 小极化子的变程跃迁是高温下 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 薄膜的主要导电机制, 而在较厚的膜中, 即使在低温下小极化子也是主要的载流子.

关键词:溶胶-凝胶; 锰氧化物; 膜厚; 小极化子; 变程跳跃

中图分类号:O484.4+2 文献标识码:A

Dependence of transport property of sol-gel derived La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ thin films on their thicknesses

BU Hai-Jun¹, GAO Ju², HU Gu-Jin¹, DAI Ning¹

(1. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China

2. Department of Physics, The University of Hong Kong, Hong Kong, China)

Abstract: La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ thin films with various thicknesses were successfully fabricated on SrTiO₃ single crystal substrates via sol-gel method. X-Ray diffraction manifests that all the films have highly preferential orientation. Electrical transport measurement shows a strong impact of film thickness on the physical properties of La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ thin films, which can be attributed to the change of lattice structure of the films substrate induced by strain. Further study indicates that in the films with small film thicknesses, variable range hopping of small polarons is the dominant transport process at high temperatures, and in those films with larger thicknesses small polarons are the predominant charge carriers even at very low temperatures.

Key words: Sol-Gel, manganite, film thickness, small polarons, variable range hopping

PACS: 73.50.-h

引言

钙钛矿结构的锰氧化物 R_{1-x}A_xMnO₃ 一直是强关联电子体系中的研究热点, 这里 R 和 A 分别代表 3 价的稀土金属 (如 La、Pr、Nd) 和二价的碱土金属 (如 Ca、Sr、Ba)^[1]. 特别是在庞磁阻效应 (Colossal Magnetoresistance Effect, CMR) 发现以后^[2], 锰氧化

物的理论和应用研究得到了很大的发展, 人们逐渐认识到钙钛矿锰氧化物中电子的电荷、自旋、轨道自由度以及晶格自由度相互耦合, 产生多种电荷/自旋/轨道有序态, 决定了锰氧化物物理性质的复杂性^[3]. 在大多数锰氧化物中, 电阻率 ρ 随温度 T 并非单调变化, 存在着一个临界温度 T_{MI} , 在 T_{MI} 以下 $d\rho/dT > 0$ 即处于金属态, 而在 T_{MI} 以上 $d\rho/dT < 0$ 即处

收稿日期:2013-03-09, 修回日期:2014-05-16

Received date: 2013-03-09, revised date: 2014-05-16

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)(2012CB934300);国家自然科学基金(11074265, 11174307, 61290304);中国科学院知识创新专项(Q-Zy-50)

Foundation items: Supported by the Major State Basic Research Development Program of China (973) (2012CB934300), National Natural Science Foundation of China (11074265, 11174307, 61290304), and Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences (Q-Zy-50)

作者简介 (Biography): 步海军(1985-), 男, 江苏扬州人, 博士研究生, 主要从事氧化物薄膜的制备和输运特性研究. E-mail: hjbu@mail.sitp.ac.cn

于绝缘态或半导体态. 与传统的金属相比, 锰氧化物的金属态具有明显的区别, 其低温下的剩余电阻率在 $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 量级, 而铜在室温下的电阻率也仅 $1.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. 更重要的, 在普通金属中适用的费米液体理论给出电阻率与温度的关系为 $\rho \propto T^2$, 这一关系在很多锰氧化物中并没有观测到, 说明电子-电子散射并不能完全解释锰氧化物低温下的输运行为^[4]. 根据 Zener 提出的双交换理论, 锰氧化物中的导电性常常伴有铁磁性的发生, 因此很多研究者提出了低温下电子-磁振子的散射也会对锰氧化物的电输运有重要贡献^[5-8]. 此外, 在晶格环境中运动的电子, 由于和晶格离子之间的库仑相互作用, 使得周围的晶格发生极化畸变而在电子周围形成极化场. 电子和其极化场相伴运动, 称为极化子. 极化场的作用类似于势阱, 使得电子局域化, 降低了迁移率. 当晶格畸变区域的尺寸大于晶格常数时, 极化子称为大极化子, 而当畸变区域的尺寸小于或等于晶格常数时, 称为小极化子. 在钙钛矿锰氧化物中, 电子与晶格的耦合非常强, 3d 导带宽度很窄, 所以有作者提出小极化子是锰氧化物中的主要载流子^[9-10]. 与低温情况相同, 高温下也有多种机制被提出来解释锰氧化物中的输运行为. 在多晶样品中, Mott 的变程跳跃理论能够很好地拟合实验数据, 而在高质量的外延薄膜和单晶材料中小极化子的变程跳跃与实验结果符合得更好, 而在某些锰氧化物样品中甚至简单的热激发模型都能很好地解释高温电输运特性^[11-12]. 虽然有大量的工作报告, 但是目前仍然没有一个统一的理论能解释锰氧化物独特的电输运特性.

通过溶胶凝胶法制备了不同厚度的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) 薄膜, 利用 X 射线衍射和电输运测试来研究薄膜的晶格参数对其物理性质的影响, 发现不同厚度的薄膜具有显著不同的电学输运性质. 进一步的研究表明, 在金属-绝缘体转变温度上下, 小极化子都可能是主要的载流子.

1 样品制备与测量方法

本文中, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜是通过溶胶-凝胶工艺制备的. 前躯体溶液的配制过程如下: 首先按原子比 7:3:10 称量 La、Ca、Mn 的乙酸盐溶于适量的丙酸中, 再加入一定量的丙酸酐以去除试剂中的结晶水, 随后通过添加溶剂或蒸发溶剂来调节溶液的浓度. 使用的前躯体溶液浓度为 0.1 mol/L . 前躯体溶液通过旋涂法沉积到 $\langle 100 \rangle$ 晶向的 SrTiO_3 单

晶衬底上, 转速为 5000 rpm , 时间 30 s . 然后湿膜被放入快速退火炉中在大气环境下分别于 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $380 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 180 s 、 300 s 、 300 s , 得到一层结晶的薄膜. 这一旋涂/退火工艺可重复数次以获得一定的膜厚.

薄膜的 X 射线衍射是在 Bruker Discover D8 上进行的, 厚度通过 Dektak 150 台阶仪测定. 在测量薄膜的电阻率-温度关系前, 首先将薄膜刻蚀成六端 Hall bar 结构, 然后将银线用钢直接焊接在薄膜表面, 并在高纯氮气气氛保护下于快速退火炉中 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 20 s 形成良好的欧姆接触. 测试中所使用的直流电由 Keithley 224 Programmable Current Source 提供, 电压由 Keithley 2010 multimeter 测量. 为了尽量减小测试过程中产生的焦耳热带来的影响, 测试电流并不是持续地加在样品上, 只有当温度达到程序预设值时电流才开始加载 100 ms , 当数据采集结束后, 电流马上关断直到下一个温度点.

2 结果与讨论

制备了 12 nm 、 30 nm 、 48 nm 、 90 nm 、 120 nm 等五种不同厚度的薄膜, 图 1(a) 是这些薄膜的 XRD 谱. 通过与标准卡片的比对, 发现薄膜几乎只有 $\langle 100 \rangle$ 峰位, 且是单一钙钛矿相. 处于 38.0° 和 48.3° 附近的两个峰是所使用的 XRD 仪器铝合金样品台的峰. 由于使用的 SrTiO_3 衬底的晶格常数 (3.905 \AA) 略大于 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 块材的晶格常数 (3.86 \AA), 因此在 SrTiO_3 上生长的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜受到来自衬底的拉升应变的作用, 面内的晶格常数将增加, 而垂直膜面方向的晶格常数将减小, 特别是在膜厚度较小的情况下这种应变效应更明显, 随着膜厚度的增加, 衬底施加的应变逐渐弛豫, 薄膜的晶格常数越来越接近块体材料的值. 图 1(a) 中 LCMO(200) 峰位随着膜厚度的增加有较明显的左移趋势. 根据布拉格衍射条件 $2d\sin\theta = n\lambda$, 衍射角减小意味着垂直膜面方向的面间距增加, 验证了应变对薄膜晶格常数的效应.

薄膜的电阻率-温度曲线示于图 1(b) 中, 不同厚度的样品表现出截然不同的导电特征. 12 nm 厚的薄膜的电阻率非常大, 在所能测试的范围内都表现为半导体性导电特征; 30 nm 厚的薄膜电阻率略有下降, 并且在 165 K 附近出现金属-绝缘体转变, 随着温度的进一步降低其电阻率又迅速升高; 48 nm 、 90 nm 、 120 nm 的薄膜除了电阻率大幅降低外, 金属绝缘体转变温度相对 30 nm 薄膜也有显著

的提高. 从 30 nm 到 48 nm T_{MI} 增加了近 80 K, 而从 48 nm 到 120 nm T_{MI} 增加了仅约 15 K. 这从侧面表明应变效应在较薄的膜中更显著, 而在厚膜中应变效应已不明显, 事实上 90 nm 和 120 nm 的薄膜的 T_{MI} 分别约为 255 K 和 260 K, 非常接近块体材料的值 260 K.

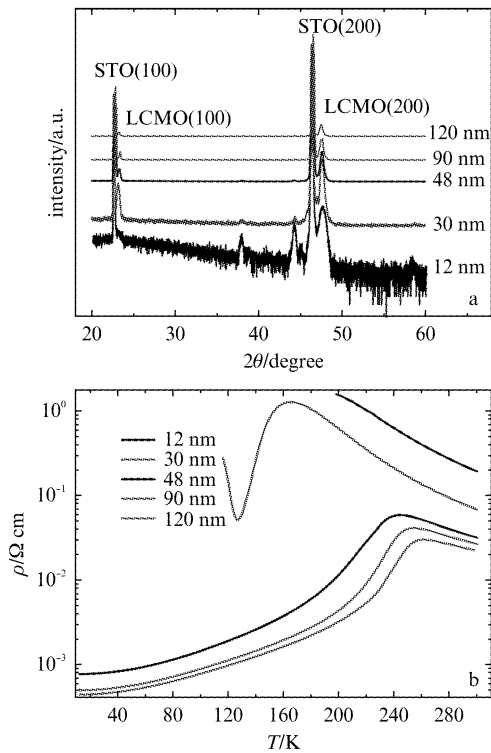


图1 (a) 不同厚度 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的 XRD 谱, (b) 不同厚度 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜薄膜的电阻率-温度曲线

Fig. 1 (a) The XRD patterns of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films with different thickness, (b) The resistivity-temperature relationship of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films with different thickness

钙钛矿锰氧化物的输运性质对其晶体结构有很大的依赖, 特别是 Mn-O 键长和 Mn-O-Mn 键角直接决定了 Mn 的 3d 轨道和 O 的 2p 轨道之间的交叠程度. Mn-O 键长越小、Mn-O-Mn 键角越接近 180° , 两种轨道的交叠越大, 电子在相邻 Mn 格位间的跳跃就越容易, 否则电子就倾向于被局域化于 Mn 格位上, 导致电阻率的增大. 文献[13]中, 利用基于紧束缚近似的理论, 给出了锰氧化物中导带宽度 W 对 Mn-O 键长 d 和 Mn-O-Mn 键角 θ 的依赖关系为 $W \propto \cos[(\pi - \theta)/2]/d^{3.5}$. 在较薄的膜中, 应变效应明显, Mn-O 键被拉伸导致能带宽度减小, 因此电阻率很大. 再者, Zener 的双交换理论给出的电导率和铁

磁居里温度之间的关系为 $\sigma \propto T_c/T$ (其中 T_c 近似等于 T_{MI})^[14], 因此高的电导意味着高的居里温度, 厚膜具有更高的 T_{MI} .

从上面的实验结果可以看出在 90 nm 和 120 nm 的薄膜中应变效应已经非常小, 从 90 nm 到 120 nm 应变引起的效应可以忽略不计. 假设薄膜中的电阻率随着离薄膜/衬底界面的距离 z 有分布 $\rho(z)$, 样品的电阻 R 可以表示为 $(l/w)/R = \int [1/\rho(z)] dz$ (l/w 为 Hall bar 的长宽比). 忽略薄膜表面的影响, 将 120 nm 薄膜顶层的 30 nm 部分(无应变层)的电阻率用一个平均值 ρ^* 近似, 则 ρ^* 可通过 90 nm 和 120 nm 薄膜的电阻率计算得到 $[(l/w)/R]_{120 \text{ nm}} - [(l/w)/R]_{90 \text{ nm}} = 30 \text{ nm}/\rho^*$. 在图 2 中, 给出了 90 nm、120 nm 以及计算得到的无应变层的电阻率-温度关系, 可以看出无应变层的电阻率较 90 nm 和 120 nm 样品都小, 金属-绝缘体转变温度约为 264 K.

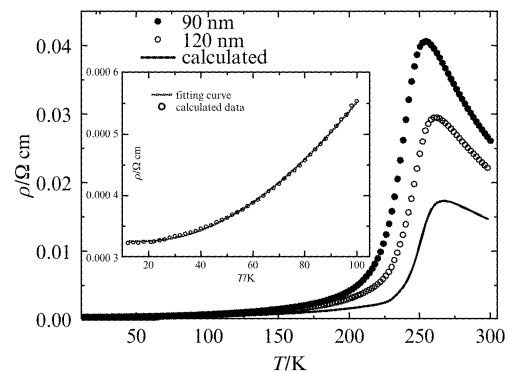


图2 90 nm、120 nm 以及无应变层的电阻率-温度关系. 插图是在 100 K 以下利用小极化子输运模型对无应变层的拟合

Fig. 2 The resistivity-temperature relationship of the 90nm, 120 nm films and no-strain layer. Inset: The fitting of the data below 100K of the no-strain layer by the small polaron transport model

Alexandrov 等^[9] 提出在低温下小极化子也可能是锰氧化物中的主要载流子, 考虑小极化子的相干运动, 电阻率对温度的依赖关系可以表示为 $\rho = \rho_0 + E\omega_s/\sinh^2(\hbar\omega_s/2kT)$, 其中 ω_s 是最软光学模的平均频率, 和 MnO_6 八面体的倾斜相关. 利用这一模型对无应变层 100 K 以下的的数据进行的拟合非常好(图 2 插图), 得到的拟合参数 $\omega_s \sim 134 \text{ K}$, 这和利用拉曼光谱观测到的值(127 K)非常接近^[15].

12 nm 和 30 nm 的薄膜的输运性质和其他薄膜的差别非常大, 金属-绝缘体转变温度非常低甚至观

察不到转变. 由于实验系统的限制, 最高温度只能到室温, 因此这两个样品为研究 T_{MI} 以上锰氧化物中的输运过程提供了便利.

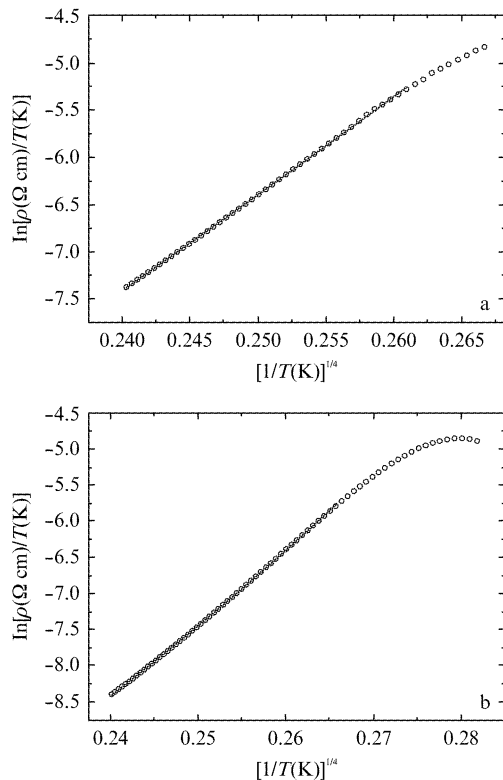


图3 小极化子变程跳跃导电机制对金属-绝缘体转变温度以上输运特性的拟合(a) 12 nm 薄膜, (b) 30 nm 薄膜

Fig. 3 Fitting the transport data of the 12 nm (a) and 30 nm (b) thin films by using the model of variable range hopping of small polarons

通过溶胶凝胶法制备的锰氧化物薄膜与其它方法如脉冲激光沉积等相比质量并不高, 表现为薄膜中缺陷更多, 而且由于锰氧化物薄膜本身所具有的晶格/磁无序作用, 载流子很容易发生局域化效应, 特别是在薄膜厚度较小的情况下. 此外, 所制备的薄膜中的晶粒很小, 在 100 nm 量级^[16], 因此在薄膜中存在着大量的晶界对载流子散射非常频繁, 更加剧了局域化效应. 在高温下, 这种源于局域化效应的载流子输运过程由莫特的变程跳跃模型描述, 电阻率和温度的关系表示为 $\rho = \rho_{\infty} \exp[(T_0/T)^{1/4}]$, 其中 T_0 与局域化长度 λ 相关联 $kT_0 = 24/[\pi N(E_F)\lambda^3]$, $N(E_F)$ 是费米面处的态密度, 在锰氧化物单晶材料中这个值约为 $2.4 \times 10^{28}/(\text{m}^{-3} \cdot \text{eV})$ ^[17]. 很多的实验证据表明在 T_{MI} 以上的高温顺磁态中存在着小极化子, 因此 Sun 等人^[18] 提出在 T_{MI} 较低的锰氧化物中小极化子的变程跳跃是高温下的主要导电机制.

考虑当很深的势阱将电子束缚为小极化子时, 声子提供的能量可能不能使电子一次跃迁出势阱, 而只能首先跃迁到一个能量稍高的中间态, 然后再通过变程跳跃迁移到近邻或更远处的能量相近的位置, 由此得到的电阻率对温度的依赖关系为 $\rho = BT \exp[E_0/kT + (T_0/T)^{1/4}]$, 其中 E_0 是中间态和初始态的能量差, $kT_0 = 18/[N(E_F)\lambda^3]$. 图 3(a) 和 3(b) 分别是利用小极化子跳跃模型对 12 nm 和 30 nm 薄膜高温下 ρ - T 曲线的拟合, 在所研究的温度区间内 (12 nm: 216 ~ 300 K; 30 nm: 200 ~ 300 K) 拟合非常好, 由拟合参数得到的局域化长度分别为 0.5 Å 和 1.5 Å. 由于 12 nm 薄膜中应变效应更强, 因此电子的局域化效应也就更明显, 局域化长度的差别印证了这一点. 然而, 局域化长度远小于锰氧化物的晶格常数, 而一般认为强局域化导致的局域尺寸应该在晶格常数的量级, 这可能主要是由计算时采用了单晶材料中费米面处的态密度造成的.

3 结论

利用溶胶-凝胶法, 在 SrTiO_3 衬底上成功制备了一系列不同厚度具有高度择优取向的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜, 研究了衬底施加的应变对薄膜输运特性的影响. 对金属-绝缘体转变温度上下的输运机制的细致研究表明, 小极化子在锰氧化物的输运中具有重要的作用.

References

- [1] Salamon M B, Jaime M. The physics of manganites: structure and transport [J]. *Rev. Mod. Phys.* 2001, **73**: 583 - 628.
- [2] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, et al. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films [J]. *Science*, 1994, **264**: 413 - 415.
- [3] Tokura Y. Critical features of colossal magnetoresistive manganites [J]. *Rep. Prog. Phys.* 2006, **69**: 797 - 851.
- [4] Akimoto T, Moritomo Y, Nakamura A, et al. Observation of anomalous single-magnon scattering in half-metallic ferromagnets by chemical pressure control [J]. *Phys. Rev. Lett.* 2000, **85**: 3914 - 3917.
- [5] Wang X, Zhang X G. Low-temperature resistivity in a nearly half-metallic ferromagnet [J]. *Phys. Rev. Lett.* 1999, **82**: 4276 - 4279.
- [6] Jaime M, Lin P, Salamon M B, et al. Low-temperature electrical transport and double exchange in $\text{La}_{0.67}(\text{Pb}, \text{Ca})_{0.33}\text{MnO}_3$ [J]. *Phys. Rev. B* 1998, **58**: R5901 - R5904.
- [7] Calderon M J, Brey L. Low-temperature resistivity in double-exchange systems [J]. *Phys. Rev. B* 2001, **64**: 140403.
- [8] Hu C D. Low-temperature resistivity of double-exchange interaction systems [J]. *Phys. Rev. B* 2002, **66**: 132404.

- [9] Alexandrov A S, Bratkovsky A M. Carrier density collapse and colossal magnetoresistance in doped manganites [J]. *Phys. Rev. Lett.* 1999, **82**: 141–144.
- [10] Zhao G M, Smolyaninova V, Prellier W, *et al.* Electrical transport in the ferromagnetic state of manganites: small-polaron metallic conduction at low temperatures [J]. *Phys. Rev. Lett.* 2000, **84**: 6086–6089.
- [11] De Teresa J M, Dörr K, Müller K H, *et al.* Strong influence of the Mn^{3+} content on the binding energy of the lattice polarons in manganese perovskites [J]. *Phys. Rev. B*, 1998, **58**: R5928–R5931.
- [12] Viret M, Ranno L, Coey J M D. Magnetic localization in mixed-valence manganites [J]. *Phys. Rev. B*, 1997, **55**: 8067–8070.
- [13] Harrison W A. *Electronic structure and the properties of solids* [M]. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1980: 438–451.
- [14] Zener C. Interaction between the d shells in the transition metals [J]. *Phys. Rev.* 1951, **81**: 440–444.
- [15] Podobedov V B, Romero D B, Weber A, *et al.* Diagnostics of “colossal” magnetoresistance manganite films by Raman spectroscopy [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, **73**: 3217–3219.
- [16] Bu H J, Gao J, Hu H J, *et al.* Current-induced colossal electroresistance in $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ films fabricated by sol-gel method [J]. *Physica B*. 2012, **407**: 2500–2503.
- [17] Woodfield B F, Wilson M L, Byers J M. Low-temperature specific heat of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ [J]. *Phys. Rev. Lett.* 1997, **78**: 3201–3204.
- [18] Sun Y, Xu X J, Zhang Y H. Variable-range hopping of small polarons in mixed-valence manganites [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2000, **12**: 10475–10480.