

钙钛矿型锰氧化合物的光电效应*

郝建华 曾宪庭 黄康权

(华中理工大学光电子工程系, 湖北, 武汉430074; 香港中文大学物理系, 香港, 新界)

摘要 报道了 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_\delta$ 单晶薄膜的光响应 这类钙钛矿型锰氧化物响应为测辐射热模式 新型测辐射热计宽波段光吸收系数高 调整掺杂组份和氧计量比可获得合适工作温区 此外, 还报道了样品的噪声特性

关键词 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_\delta$ 薄膜, 光探测, 辐射热效应, 噪声

引言

以 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_\delta$ 为典型的钙钛矿结构类锰氧化物 $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_\delta$ ($\text{A} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}; \text{B} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)具有许多令人感兴趣的物理性质 在 $0.2 < x < 0.4$ 范围内, 此类化合物在居里温度 T_c 附近发生金属—半导体相变, T_c 值依赖于A、B组份和氧计量比 δ 值等因素 近年来发现这类化合物在略低于 T_c 温度处存在极强的巨磁阻(GMR, giant magnetoresistance)效应^[1,2], 引起人们关注 目前有关这类材料的结构、磁学和电学性质的研究在国际上处于热潮^[3~5] 本文报道了 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_\delta$ (LCMO)单晶薄膜对He-Ne激光的光响应实验结果, 并分析了其噪声随温度变化的特征 这些工作国内尚未见到报道 本研究表明钙钛矿型锰氧化物可能是一种具有发展潜力的新型光探测材料

1 实验

测试用的LCMO薄膜是用一种对靶磁控溅射方法制备的, 衬底为 NdGaO_3 单晶 多种微观分析手段(扫描电镜SEM, 高精度x光衍射XRD, 原子力显微镜AFM等)已证实样品为表面非常平整的单晶薄膜, 其制备方法与分析结果见文献[6, 7] 将所淀积薄膜在氧气气氛、温度 $T = 900^\circ\text{C}$ 条件下热处理1h, 样品在 $T_c = 190\text{K}$ 附近有急剧的金属—半导体相变

薄膜的光吸收系数 α 是用日本产Hitachi U 3501分光光谱仪测量的 用常规的光刻技术将薄膜刻成宽度为 0.5mm 的条状样品, 腐蚀中发现这类化合物化学稳定性很好 蒸镀银层作为电极保证有好的欧姆接触 将此样品装在有石英窗口, 可以精确变温测量的杜瓦瓶冷指上, 用经机械斩光器调制的He-Ne激光(波长 $\lambda = 632.8\text{nm}$)作光源, 用标准四引线法检测样品的光电信号和噪声, 信号电压由美国产Stanford SR 530锁定放大器读出 在噪声测量时, 恒流偏置采用串接高值电阻的干电池, 以减少偏置电路的噪声干扰 噪声起伏电压经过带有

* 国防科技基金和香港研究资助局(RGC)基金资助项目
稿件收到日期1997-03-10, 修改稿收到日期1997-09-12

可调带通滤波的前置放大器,最后由锁定放大器以噪声模式读出

2 结果和讨论

图1为LCMO薄膜在室温时的光吸收谱,可见在所测量的紫外到近红外较宽的波段范围内,薄膜具有 10^5cm^{-1} 左右的较高光吸收系数,适合作光电材料

实测的光响应信号 V_s 与温度 T 的关系如图2所示,测试时 He-Ne 入射光功率密度约为 0.14W/cm^2 ,偏置电流 I 和调制频率 f 分别为 $50 \mu\text{A}$ 和 74Hz 。为了探讨LCMO薄膜的光电响应机理,图2中还给出了LCMO薄膜电阻对温度的一阶微分 dR/dT 和温度 T 的关系, dR/dT 是由图2中小图给出的同样偏置电流下 $R-T$ 特性计算所得

从图2中小图薄膜的 $R-T$ 特性可见,薄膜在 $T_c = 190 \text{K}$ 处有一转折点,在 $T < T_c$ 时呈现金属特性,在 $T > T_c$ 时呈现半导体特性。无论测试是在金属还是在半导体特性温区,所观测到的 V_s 与 dR/dT 都是相互吻合的。在相变点 T_c 温区附近, V_s 极值与 dR/dT 极值所对应的温度值也是一致的。根据一般测辐射热计响应率 r 理论表达式

$$r = \frac{\eta I}{G(1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}} \cdot \frac{dR}{dT} \quad (1)$$

其中 η 、 I 、 G 、 ω 和 τ 分别对应为测辐射热计的光吸收率、偏置电流、热导、调制角频率和响应时间常数。在以上这些物理量固定不变时,响应信号应正比于 dR/dT 值。图2的实验结果与式(1)是一致的。这表明我们的实验结果虽然不能完全排除可能存在非热效应成分,但观测到的LCMO光响应机理主要是测辐射热模式(bolometric mode),即LCMO薄膜吸收光辐射后引起薄膜温度的升高,从而导致电阻的急剧改变,在一定偏置流下就可测出 V_s 。在与LCMO材料结构类似的高温超导 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜中,曾在转变温区发现类似测辐射热模式的光响应^[8,9],这可进一步证明上述结论

测辐射热计作为光辐射探测的一种器件,从式(1)可看出其响应率与探测材料的光吸收率和 dR/dT 值有关。对多数材料,只有在窄的温度范围内才有较高的 dR/dT 值,如目前普遍重视的高温超导测辐射热计工作温度必须保持在液氮温区超导转变温度中点附近^[10],这给实际应用,特别是大面积阵列应用带来很大困难。相比之下,LCMO薄膜在相变区域很宽的温度范围内都有较高的 dR/dT 值。特别值得注意的是,对于具有钙钛矿结构锰氧化物 $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_\delta$ ($A = \text{La, Nd, Pr}$; $B = \text{Ca, Sr, Ba}$)系列,通过改变A、B组份和氧计量比,材料 T_c 值可以在高至室温的较宽温度范围内调整^[2]。如果用此类材料制成测辐射热计,则可以根据实际需要敏感在不同工作温区(包括室温),这在光电应用中具有吸引力。

我们初步研究了LCMO薄膜作为光辐射

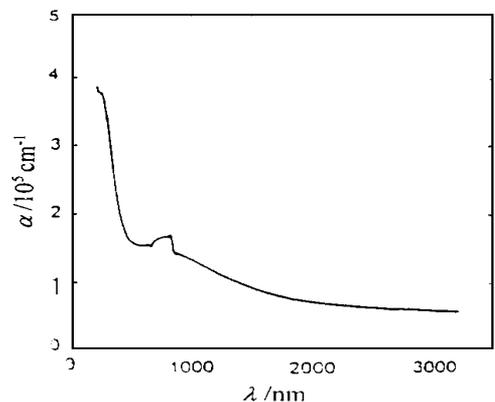


图1 LCMO薄膜在室温时光吸收谱

Fig. 1 Absorption spectrum of LCMO films at room temperature

探测材料的重要特性噪声 图3为不同温度下, 薄膜归一化噪声功率谱 $s_v(f)/V^2$ 和电阻—温度系数 β , 这里 $s_v(f)$ 和 V 分别为频率 f 时的样品电压涨落值和直流电压值, $\beta = (1/R)(dR/dT)$, 测量调制频率 $f = 23\text{Hz}$

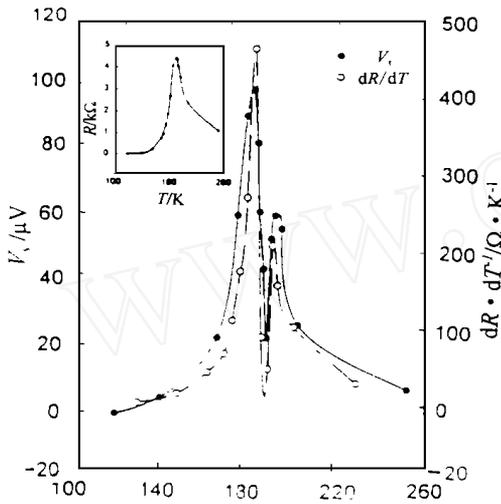


图2 LCMO 薄膜的光响应电压 V_s 和 dR/dT 与 T 的关系

Fig. 2 Optical response and dR/dT of LCMO films as a function of T

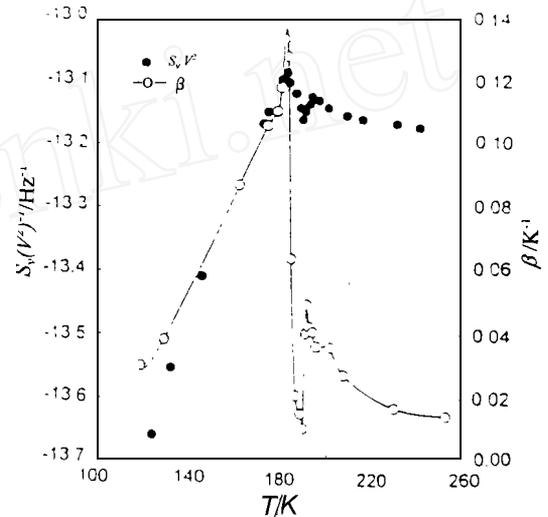


图3 LCMO 薄膜归一化噪声功率谱 $s_v(f)/V^2$, 电阻—温度系数 β 与温度的关系

Fig. 3 Normalized noise spectral density $s_v(f)/V^2$, resistance-temperature coefficient β as a function of temperature

可见 s_v/V^2 在所感兴趣的温度范围(包括金属性、相变和半导体性温区), 与 β 值变化是一致的 由此表明, 所测噪声大体上满足热涨落性质 进一步研究还发现, LCMO 噪声与材料的电阻率、结晶和氧计量值有关, 这类磁性薄膜的载流子行为也是影响 LCMO 噪声特性的重要因素 有关 LCMO 噪声特性的实验与理论计算详细结果将另文报道
致谢: 感谢香港中文大学物理系李荣基博士在实验上给予的支持和协作

REFERENCES

- 1 Jin S, Tiefel T H, McComack M, et al *Science*, 1994, **264**: 413~ 415
- 2 Liu J Z, Chang I C, Irons S, et al *Appl Phys Lett*, 1995, **66**: 3218~ 3220
- 3 Tomioka Y, Asamitsu A, Moritomo Y, et al *Phys Rev Lett*, 1995, **74**: 5108~ 5111
- 4 Hwang H Y, Cheong S W, Radaelli P G, et al *Phys Rev Lett*, 1995, **75**: 914~ 917
- 5 Lawler J F, Lunney J G, Coey J M D. *Appl Phys Lett*, 1994, **65**: 3017~ 3018
- 6 Zeng X T, Wong H K. *Appl Phys Lett*, 1995, **66**: 3371~ 3373
- 7 Zeng X T, Wong H K, Xu J B, et al *Appl Phys Lett*, 1995, **67**: 3272~ 3274
- 8 Hao J H, Zhou F Q, Zhao X R, et al *Science Bulletin* (郝建华, 周方桥, 赵兴荣等 *科学通报*), 1992, **37**: 272~ 274
- 9 Hao J H, Zhou F Q, Zhao X R, et al *IEEE Trans on Appl Supercon*, 1993, **3**: 2167~ 2169
- 10 Richards P L, Clarke J, Lenzi R, et al *Appl Phys Lett*, 1989, **54**: 283~ 285

PHOTOELECTRIC EFFECT IN MANGANESE OXIDES WITH PEROVSKITE STRUCTURE*

HAO Jian-Hua ZEN G Xian-Ting HUANG Kang-Quan

(*Department of Optoelectronic Engineering, Wuhan, Hubei, 430074, China*

Physics Department The Chinese University of Hong Kong, N. T. Hong Kong, China)

Abstract The optical response in single-crystal films of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_\delta$ of manganese oxides with perovskite structure was reported. The response follows the bolometric mode fairly well. This new kind of bolometers has high absorption coefficients over a broad wavelength range. By adjusting the doping composition or oxygen stoichiometry, one can tailor the desired operating temperature. The noise properties in LCMO films were also reported.

Key words $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_\delta$ thin films, optical detection, bolometric effect, noise

* The project supported by the National Defense Science and Technology Foundation and Hong Kong Research Grant Council

Received 1997-03-10, revised 1997-09-12