

$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_z$ 薄膜的巨磁电阻效应及其温度关系的研究*

李可斌^{①③} 刘 玲^① 孙建三^① 许小军^② 方 军^② 王 胜^②
王福堂^② 曹效文^② 朱警生^③ 张裕恒^④

(① 中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031, ② 中国科学院等离子体物理研究所高场实验室, 合肥 230031,

③ 中国科学技术大学结构开放研究实验室, 合肥 230026)

摘要 在室温至液氮温区内, 对良好(100)择优取向的 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_z$ 薄膜的磁电阻作了实验研究. 发现零场下未退火样品的电阻约在 $T_p=72\text{ K}$ 处出现一峰值, 当外加磁场后, 其电阻降低, 而峰值所对应的温度 T_p 要往高温方向移动, 然而其磁电阻变化值 $MR=\delta R/R_H=(R_0-R_H)/R_H$ 的极大值却发生在 25 K 附近, 而且该值基本上不随外磁场的大小而改变. 当样品在 700°C 氧气中退火 30 min 后, 零场下电阻峰值往高温方向移动到 230 K 附近, 表明薄膜的 Curie 温度升高了.

关键词 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_z$ 薄膜 磁阻 负巨磁电阻效应

外加磁场 H 后材料的电阻率发生变化(可按如下表示): $\rho_H(T, H)=\rho_0(T)+\delta\rho(H)$, 其中第一项是与磁场无关的温度 T 下的电阻率而第二项表示外加磁场 H 后引起的电阻率的变化量. 通常在铁磁性金属与合金比如 FeNi 合金中 $\delta\rho(H)/\rho_H$ 只有 $2\%\sim 3\%$, 在多层膜如 Fe/Cr, $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x(001)/\text{Cr}(001)^{[1,2]}$, Co/Cu, Fe/Cu 等体系中为 20% 左右^[3~6], 在颗粒膜如 Fe—Cu, Co—Ag 等体系约为 20% ^[7,8], 然而近年来, 人们发现在钙钛矿型的氧化物中, 如 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_z$ 薄膜中其值高达 60% ^[9], 由此该类氧化物薄膜中的磁效相应被人们称为负巨磁阻效应(GMR). 由于这种巨大的负磁阻效应在高密度磁记录读出磁头、磁阻传感器等方面具有广阔的应用前景, 特别是这种氧化物薄膜巨磁阻效应及其产生机理方面的研究越来越受到国内外科技工作者的重视. 近年来人们相继又在 Nd—Pb—Mn—O 单晶^[10] 和 La—Sr—Mn—O 及 La—Ca—Mn—O^[11~13] 等薄膜中发现了具有巨大的 GMR 效应. 而且, 最近还发现即使是在块体材料, 如 La—Y—Ca—Mn—O^[14] 也具有相当大的 MR 值(MR 定义为 $MR=\delta R/R_H=(R_0-R_H)/R_H$). 然而这种材料中其 GMR 产生的机理却不甚清楚, 因而系统地研究其磁致电阻与材料结构特性的关系及相应磁阻温度依赖特性将有利于进一步揭示氧化物材料中巨磁阻效应产生的本质.

1995-05-28 收稿, 1996-01-03 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目

1 实验

$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_2$ 靶是由高纯 La, Mn 氧化物和 CaCO_3 粉料按一定的化学配比称量经高温 ($1\,000\sim 1\,300^\circ\text{C}$) 多次烧结, 研磨, 再烧结而成, 靶材呈黑亮色. 其靶材的 X-射线衍射表明是 (123) 相多晶结构. 薄膜是通过直流磁控溅射方法在 $\text{ZrO}_2(100)$ 衬底上沉积而成. 沉积过程中衬底温度控制在 $670\sim 700^\circ\text{C}$ 之间, 溅射气氛为 Ar 气和 O_2 气, 总气压约为 $0.09\times 133.332\text{ Pa}$, 其中氧分压为 $0.01\times 133.332\text{ Pa}$, 这样所得到的薄膜具有良好的 (100) 择优取向. 磁阻是通过标准 4 端直流电流法测得, 高达 8 T 磁场是由超导磁体提供, 测量温区从室温到液氮温区连续可变, 其中 LCMO(1#) 样品未经后处理, 而 LCMO(2#) 膜经 700°C 经一个大压氧气中退火 30 min.

2 结果与讨论

2.1 零场下电阻温度关系

图 1 及其插图所示的是 1# 与 2# 薄膜样品在零场下的电阻温度关系. 由图可见两者在

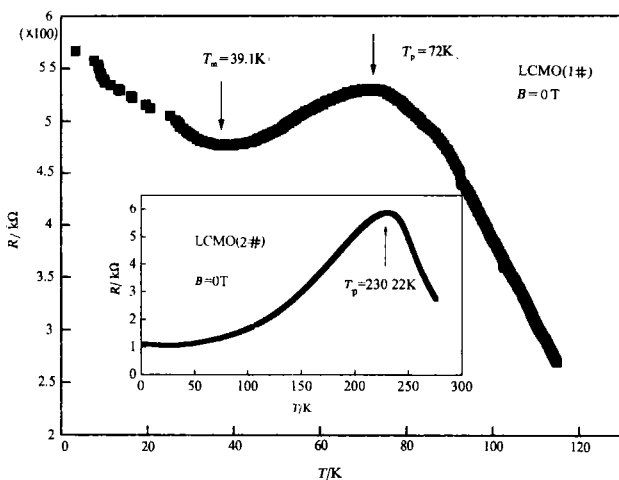


图 1 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_2$ 薄膜未经退火 (1# 样品) 和经 700°C , 1 大压

氧气下退火 30 min (2# 样品) 在零场下的电阻温度关系
退火后其电阻峰值所对应的温度 ($T_p = 230\text{ K}$) 要比未退火样品的 $T_p = 72\text{ K}$

要高得多, 而且其电阻率普遍大大下降

形状上基本相同, 都经历了 3 个过程. 首先是随着温度的降低, 电阻呈半导体特性上升, 越过峰值后随温度的降低金属性地下降, 表示经历了铁磁性到金属性的转变过程. 随温度的继续降低, 1# 样品的电阻率达到最小值然后又非常明显地上升, 而 2# 样品却只有微小回升. 两者根本不同之处在于: 它们 $R(T)$ 峰值所对应的温度 T_p 不一样, 1# 样品的 $T_p = 72\text{ K}$ 左右, 而 2# 样品的 $T_p = 230\text{ K}$, 有关实验结果^[15]表明, Curie 温度 T_C 要比 T_p 稍高, 因此两个样品零场下的电阻温度关系表明适当退火后可以提高样品的 Curie 温度, 即退火后样品的 T_C 升

高了. 由于热处理过程将影响缺陷和空穴的运动和两者的复合, 另外退火过程还能使得缺氧的薄膜重新获得氧, 这两者的结果都能导致电阻 R 的大大下降. 40 K 以下的电阻随温度的下降而升高的现象可能是临界磁散射的结果, 而且 1# 样品比 2# 样品中上升的幅度要大. 进一步的研究表明在温度略高于 T_p , 也即 T_C 温度以上, 其电阻率基本服从热激活行为, 即 $R(T) = R_0 e^{U_0/k_B T}$, 其中激活能 $U_0 = 100\text{ meV}$ 左右, 这可以理解为在铁磁转变温度以上意味着是一种磁极化子 (polaron) 导电行为. 一个磁极化子包含着一个电子, 这个电子使其周围的离子极化成为一个磁矩, 构成一个有效的小铁磁区, 由于磁相互作用或者与杂质发生的相互作用导致这种磁极化子是局域的, 因此其导电过程是热激活跳跃形式的.

2.2 磁场 H 下的电阻温度关系

图2给出的是1#样品在外加磁场情形下的电阻温度关系. 这里我们主要研究了峰值附近的磁阻温度关系. 由图可以明显地看出, 外加磁场后, 前面所提到的 T_p 要向高温区移动, 它对磁场的依赖关系如图中的插图所示. 另外还可以看出外加磁场后其电阻在整个温区内都被相应地压低了, 表明是一种明显的负巨磁阻效应, 而且其峰谷处所对应的温度 $T_{\min}$ 却随着磁场的增加而略有往低温区移动.

Ken-ichi Chahara 曾在文献[16]中指出 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_x$ 中的电阻温度关系和对应的磁化强度的温度关系可以划分为如下几段: I. $T_2 < T < T_1$, II. $T_3 < T < T_2$, III. $T < T_3$. 其中 T_1 为 Neel 温度, T_2 为磁化强度发生突变的起始温度, T_3 为磁化强度开始饱和的温度. 对于零场下的电阻来说在第 I 区是半导体特性, 且在 T_2 处出现电阻的峰值, 在 II 区电阻呈金属性下降, 在 III 区电阻几乎不随温度而变化. 如果考虑双交换相互作用理论(double exchange interaction)^[17] 而且引进自旋倾斜 (spin canting) 的概念, 那么我们可以对外加磁场后所引起的磁阻温度关系作如下的解释. 在外加磁场下, 当温度低于 T_1 后开始发生自旋倾斜, 在磁化强度发生突变之温度 $T_2(H)$ 之前, 电阻 R 随着温度的降低而上升, 但由于自旋倾斜和自旋涨落效应导致在外加磁场 H 下在较高的温度 $T_2(H)$ 下就能发生磁化强度的迅速改变, 所以 $T_2(H)$ 将是随磁场的增加而往高温方向移动. 在 $T_2(H)$ 以下, 自旋倾斜变得足够稳定, 因而随着温度的下降, 其倾斜角变得越大, 因而磁化强度增加, 金属性导电起支配地位, 直到 T_3 温度后磁化强度趋于饱和, 电阻基本上不随温度发生变化. 但是, 这与本实验低温下磁阻结果不符 (实验结果表明 R 在 $T_{\min}$ 处出现极小, 而且 $T_{\min}$ 随磁场增加略往低温方向移动), 因而低温下不能简单地用自旋倾斜的概念来解释. 我们认为低温下临界磁杂质散射将可能起着重要的作用, 这部分磁杂质散射是随着温度的下降而上升, 因而出现电阻上升的现象. 另一方面由于自旋倾角随磁场的增强而增大, 也即因此所引起的金属性导电增强, 因此 T_3 要往低温方向移动, 由于这两种效应的共同作用的结果导致在 $T_{\min}$ 温度处出现电阻的极小值, 并且 $T_{\min}$ 随磁场的增加略往低温方向移动.

2.3 MR 与温度关系

根据自旋倾斜的概念, 其磁阻变化 MR 最大的地方应该发生在磁阻温度关系中的峰值所对应的温度处, 即前文所提到的 T_p 处. 然而根据图2的磁阻关系, 按照定义, $MR = \delta R / R_H = (R_0 - R_H) / R_H$, 我们得到图3所示的不同磁场下的 MR 温度关系. 发现 MR 的峰值出现的地方既不是 T_p 处也不是 $T_{\min}$ 处, 而是出现在约 25 K 处, 而且基本上不随磁场的增加而改变. 这进

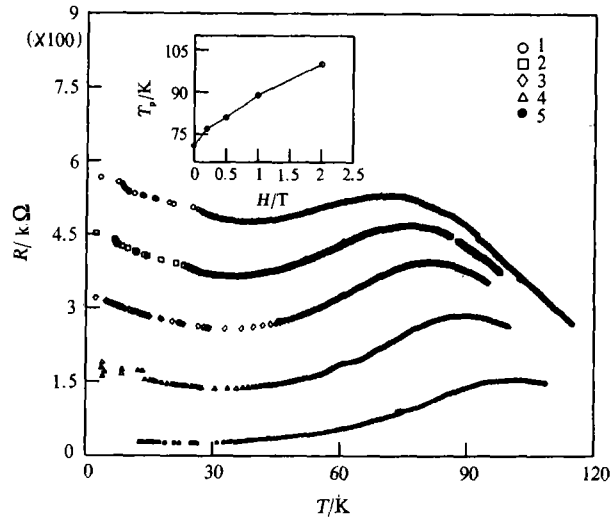


图2 1#样品在不同磁场下的电阻温度关系
电阻峰值所对应的温度随磁场的增加而往高温方向移动, 其中的插图是 T_p 与磁场的关系; 1 — $H=0$ T, 2 — $H=0.2$ T, 3 — $H=0.5$ T, 4 — $H=1$ T, 5 — $H=5$ T

一步表明不能单一地用自旋倾斜模型来解释巨磁阻效应. 由图 3 还可以看出, 当外场 H 超过 1 T 后在很大的温度范围内其 MR 都超过 100%, 而且当 $H=2\text{T}$ 时, 在 $T<30\text{K}$ 以下, 其 MR 竟高达 2500% 以上, 图 3 还表明 MR 的温度关系比较复杂并不象金属多层膜或者颗粒膜中所观察到的那样简单, 这种特别的温度关系至今没有统一的理论解释, 我们还在继续深入地研究之中. 比如在退火样品中又有新的特点. 图 4 给出的是 2# 样品在 T_p 以下的不同磁场下其 MR 随温度的关系. 不同于 1# 样品中的情形是: 在接近零场的电阻峰谷处即 $T_{\min}$ 附近也出现了 MR 的一个峰值, 在此峰右边出现一个 MR 峰谷, 而峰的左边低温区的 MR 温度关系随磁场而改变. 当外场 $H=2\text{T}$ 时, MR 基本不随温度的降低而变化, 即出现一个平台. 当 $H<2\text{T}$ 时, MR 随温度的降低而下降, 但其下降幅度随磁场的减小而变大, 相反当 $H>2\text{T}$ 时, 虽然 MR 随温度的降低而减小, 但其下降的幅度却又随磁场的增加而变大. 另外还有更大的不同之处在于: 在 2# 样品中即使外加磁场达到 7 T 后, 其 MR 在低温下也只有 80% 左右, 这远比 1# 样品为小, 由此我们还可以看出其 MR 的大小以及对温度的依赖关系强烈地依赖于样品的性质, 比如样品中的微结构的变化. 一种可能的定性解释是在氧气中退火后一方面可能引起薄膜的微结构的变化, 另一方面可能发生氧含量的微小改变. 这种氧含量的微小变化将直接影响到 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 之间比例的不同. 我们知道^[18] Mn^{3+} 本身之间是一种较弱的正磁性交换作用, Mn^{4+} 之间存在着较强的负磁性交换作用, 而 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 之间有着较强

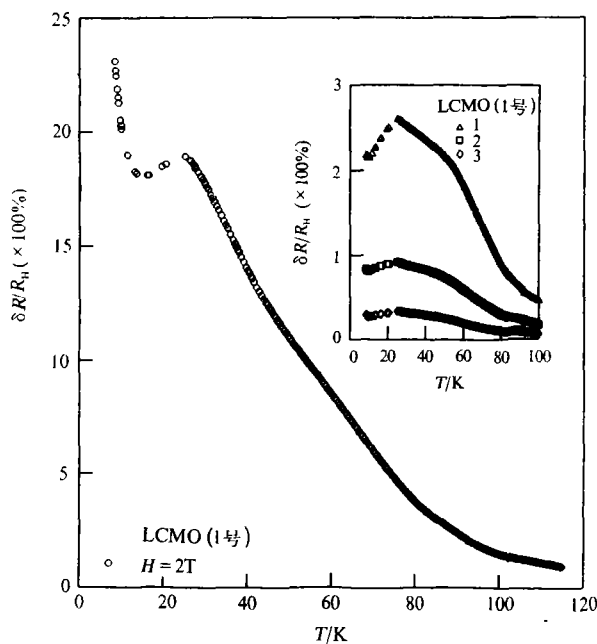


图 3 按定义磁阻比 $MR=\delta R/R_H=(R_0-R_H)/R_H$ 从而得到了 1# 样品在磁场 $H=0.2\text{T}$, 0.5T , 1T , 2T 下的 MR 与温度的关系

MR 的峰值所对应的温度约为 25 K 左右, 几乎不随磁场而改变; 1— $H=1\text{T}$, 2— $H=0.5\text{T}$, 3— $H=0.2\text{T}$

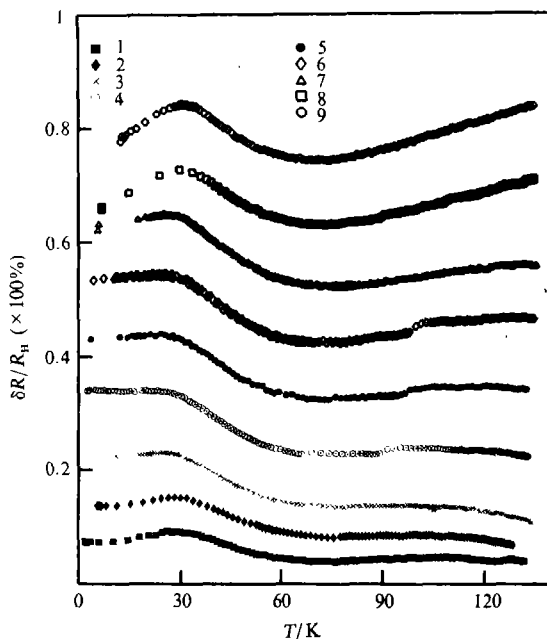


图 4 不同磁场下 2# 样品在低温区的 $MR-T$ 关系表明 30 K 左右出现 MR 的峰值, 但 30 K 以下 $MR-T$ 关系随磁场而改变. 当 $H=2\text{T}$ 时, MR 几乎为常数, 当 $H<2\text{T}$ 时 MR 随温度的下降而下降, 但下降的幅度随磁场的减小而增加, 当 $H>2\text{T}$ 时, MR 也随温度的下降而下降, 但下降的幅度随磁场的增加而增加; 1— $H=0.05\text{T}$, 2— $H=0.5\text{T}$, 3— $H=1\text{T}$, 4— $H=2\text{T}$, 5— $H=3\text{T}$, 6— $H=4\text{T}$, 7— $H=5\text{T}$, 8— $H=6\text{T}$, 9— $H=7\text{T}$

的正磁性交换作用,因此这种混价态 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的存在被认为是导致铁磁性或金属性导电的根本原因, Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 之间比例发生变化后可能导致铁磁性的转变温度,比如其峰值的位置发生改变等,同时导致磁阻温度特性的变化,从而也会导致不同性质的 MR 的温度依赖关系。

3 结论

实验发现 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_z$ 薄膜在居里温度附近出现电阻峰值,并且该峰值随外场的增加而往高温方向移动。并且在很大的温度范围内都观察到较大的巨磁阻效应,而且这种巨磁阻效应有其特别的温度行为,另外还发现退火前后对其磁阻效应及相应的温度关系都有比较大的影响。结合自旋倾斜模型和临界磁散射机制对实验结果作了较好的定性描述。

参 考 文 献

- 1 Baibich M N, Broto J M, Fert A *et al.* Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys Rev Lett*, 1988, 61: 2 472
- 2 Daniels B J, Clemens B M. Effect of Cr doping on the magnetoresistance and saturation field of epitaxial $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ (001)/Cr(001) multilayers. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(4): 520
- 3 Parkin S S, Bhadra R, Roche K P. Oscillatory magnetic exchange coupling through thin copper layers. *Phys Rev Lett*, 1991, 66: 2 152
- 4 Petroff F, Barthelemy A, Mosca D H *et al.* Oscillatory interlayer exchange and magnetoresistance in Fe/Cu multilayers. *Phys Rev B*, 1991, 44: 5 355
- 5 Pratt W P, Lee Jr S F, Slaughter J M *et al.* Perpendicular giant magnetoresistance of Ag/Co multilayers. *Phys Rev Lett*, 1991, 66: 3 060
- 6 Fullerton E E, Kelly D M, Guimpel J *et al.* 150% magnetoresistance in sputtered Fe/Cr(100) superlattices. *Phys Rev Lett*, 1992, 68: 859
- 7 John Q, Xiao, Samuel Jiang J, Chien C L. Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems. *Phys Rev Lett*, 1992, 68: 3 749
- 8 Barnard J A, Waknis A, Tan M *et al.* Giant magnetoresistance observed in single layer Co-Ag alloy films. *J Magnetism and Magnetic Materials*, 1992, 114: L230
- 9 von Helmolt R, Wecker J, Holzapfel B *et al.* Giant negative magnetoresistance in perovskite $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films. *Phys Rev Lett*, 1993, 71(14): 2 331
- 10 Kusters R M, Singleton J, Keen D A *et al.* Magnetoresistance measurements on the magnetic semiconductor $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$. *Physica B*, 1989, 155: 362
- 11 McCormack M, Jin S, Tiefel T H *et al.* Very large magnetoresistance in perovskite-like La-Ca-Mn-O thin films. *Appl Phys Lett*, 1994, 64(22): 3 045
- 12 Ju H L, Kwon C, Li Qi *et al.* Giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_z$ films near room temperature. *Appl Phys Lett*, 1994, 65(16): 2 108
- 13 Xiong G C, Li Q, Ju H L *et al.* Giant magnetoresistance in epitaxial $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ thin films. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(11): 1 427
- 14 Jin S, O'Bryan H M, Tiefel T H *et al.* Large magnetoresistance in polycrystalline La-Y-Ca-Mn-O. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(3): 382
- 15 Mahendiran R, Raychandhuri A K, Chainani A *et al.* Large magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and its dependence on magnetization. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(2): 233
- 16 Ken-ichi Chahara, Shiyuki Ohno T, Masahiro Kasai *et al.* Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure. *Appl Phys Lett*, 1993, 63(14): 1 990
- 17 Anderson P W, Considerations on double exchange. *Phys Rev*, 1955, 100: 675
- 18 Jonker G H. Magnetic Compounds with perovskite structure conducting and non-conducting compounds. *Physica*, 1956, 226: 707