

La_{0.3}Sr_{0.7}FeO₃ 薄膜的输运和光诱导特性研究

金克新¹, 赵省贵², 谭兴毅¹, 陈长乐¹

(1. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

(2. 西安科技大学, 陕西 西安 710054)

摘要: 采用射频 (RF) 磁控溅射法制备稀土掺杂铁氧化物 La_{0.3}Sr_{0.7}FeO₃ (LSFO) 薄膜。电阻-温度关系表明, 薄膜在测量温度范围内呈现半导体导电特性, 其主要源于 Fe³⁺ 和 Fe⁵⁺ 离子的电荷有序排列, 同时薄膜在 250 K 时发生电荷有序态转变。激光作用诱导薄膜电阻减小, 且光致电阻相对变化在 190 K 时取得极大值为 56.3%。利用变程跳跃模型对电阻温度曲线进行分析讨论, 表明激光作用的内在机制是激光辐照诱导电子退局域化。

关键词: 输运特性; 光诱导特性; Jahn-Teller 效应

中图分类号: TM271; O51

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0076-04

过渡金属氧化物中电荷有序态现象是凝聚态物理和材料物理领域的研究热点^[1-3], 其产生的物理机制及其形成的主要驱动力更是人们关注的问题之一。作为强关联电子体系, 过渡金属锰氧化物中电荷、自旋、轨道和晶格等各自由度之间强烈耦合, 且相互之间激烈竞争, 这是产生丰富物理现象的根源。同属于强关联电子体系, 过渡金属铁氧化物中也存在着复杂的电荷有序相变^[4,5], 同时 Fe⁴⁺ 离子电子基态中含有高自旋的 3d⁴ (t_{2g}³e_g¹), 与 Mn³⁺ 离子一样均为 Jahn-Teller 活性离子。稀土铁氧化物 LaFeO₃ 是典型的 ABO₃ 类钙钛矿结构, 具有空间群 Pm3m 的立方对称性。掺杂碱土后, 使系统中的 3d 金属 Fe 离子表现为混合价, 混合价的出现, 引起电、磁等方面性质的变化, 并伴随着电荷有序态的产生。早在 1966 年, Shimony 等人^[6]利用穆斯堡尔谱的方法研究了室温 La_{1-x}Sr_xFeO₃ 体系的磁性, 表明当 x=0~0.3 时, 样品为反铁磁特性, 而在 x=0.3~1.0 之间时, 则逐渐向顺磁金属态转变。1983 年 Takano 等人^[7]通过研究 La_{0.33}Sr_{0.67}FeO₃ 材料发现, 当温度为 4 K 时, 样品中出现了电荷不对称性, 且 Fe 离子具有 +3 和 +5 两种价态, 其比例为 2:1。2001 年, Yamauchi 等人^[8]测量了 La_{1/3}Sr_{2/3}FeO₃ 的磁电阻效应, 表明在 7 T 的磁场下, 200 K 时磁电阻 (MR) 为 -0.5%, 在 190 K 时 MR 急剧变化到 -2.5%。2002 年, Prellier 等人^[9]利用脉冲激光沉积的方法制备了 La_{1/3}Sr_{2/3}FeO₃ 薄膜, 实验表明该薄膜也具有很小的磁电阻效应。

2007 年, Mcqueeney 等人^[5]通过磁交换研究了 La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{3-σ} 电荷有序态的稳定性, 表明掺杂的空穴引起退局域化, 电荷有序态的出现与库仑作用无关。Gao F 等人^[10]研究了纳米尺寸对 La_{1/3}Sr_{2/3}FeO₃ 电荷有序的影响, 表明尺寸效应强烈地抑制电荷有序态, 但电荷有序转变温度不变。近来, 人们又发现 LaM_xFeO₃ (M=Ca, Sr 和 Vb) 等掺杂稀土钙钛矿结构半导体材料具有气敏特性, 主要是 P 型^[11], 这为该体系的实际应用开拓了新的思路。可以看出, 人们对于 La_{1-x}Sr_xFeO₃ 材料的磁性和稳定性已经做了较为深入的研究, 同时研究表明, 一些外在因素, 如电场、电压和 X 射线等^[12-14]也将影响电荷有序态的稳定性。另一方面光诱导是一种外在无接触的激励诱导方法, 通过这种方法不仅可以改变体系的载流子浓度, 而且还可能引起体系中载流子自旋态的改变, 从而使自旋和光子的作用结合在一起^[15]。近来的研究表明, 与其同类的锰氧化物光诱导效应的研究不仅对理解电子强关联体系中的凝聚态物理基本问题具有重要意义, 还发现在技术上有重要应用价值的新物理效应^[16-18], 然而对于电荷有序态铁氧化物薄膜光诱导输运特性的研究鲜有报道。因此, 有必要研究铁氧化物 La_{0.3}Sr_{0.7}FeO₃ (LSFO) 薄膜在激光辐照下的光诱导效应, 并讨论激光作用的内在输运机制。

1 实验

收稿日期: 2009-01-12

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50331040); 国家自然科学基金项目(50702046); 西北工业大学翱翔之星项目资助

作者简介: 金克新, 男, 1977 年生, 博士, 西北工业大学理学院应用物理系, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88493979, E-mail: jinkx@nwpu.edu.cn

采用固相反应技术制备 LSFO 粉末, 压片后在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 24 h 得到靶材。采用射频磁控溅射法制备薄膜。为了获得较高的晶格匹配度, 衬底选用 LaAlO_3 (LAO) (100) 单晶。溅射镀膜时的相关参数: 溅射功率为 60 W , 工作气压为 5 Pa , 其中 Ar/O_2 比例为 $9:1$, 衬底温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 沉积时间为 2 h 。将制备好的薄膜放入 GSL1600X 型管式高温炉, 空气中 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h , 以优化结构, 减少晶格缺陷。采用 SpecEI-2000-VIS 型椭圆光谱测厚仪测量薄膜的膜厚约为 120 nm 。将薄膜放入 Janis CCC-300 型机械制冷控温装置的低温样品固定端, 在 $70\sim 320\text{ K}$ 温度范围内测量薄膜样品的电阻温度特性和激光诱导下的电阻温度特性。所用光源由抽输 Nd:YVO_4 连续激光提供, 波长为 532 nm , 平均功率为 40 mW 。光致电阻相对变化为 $PR=(R_0-R_L)/R_0\times 100\%$, 其中, R_0 是无激光作用时的电阻值, R_L 为激光作用下的电阻值。为了使系统达到热平衡状态, 排除热效应的影响, 在测量过程中, 每 2 个数据点的采集时间间隔至少 10 min 。

2 结果与讨论

2.1 粉末和薄膜的结构表征

图 1 中 a 给出了 LSFO 块材样品的 X 射线衍射图谱。图中没有发现其他杂峰存在, 表明所制备样品为单相。图中各衍射峰以及相对强度与标准钙钛矿结构粉末 X 射线衍射 PDF 卡片比较, 可知所制靶材具有钙钛矿菱方结构特征。图 1 中 b 为 LAO 衬底上生长的 LSFO 薄膜的 XRD 图谱。图谱上除了衬底 LAO(100) 面和(200)面的衍射峰外, 只有与之分别相邻的低角薄膜衍射峰(100)面和(200)面峰出现, 因此薄膜和衬底具有一致的晶面取向, 计算晶格不匹配度小于 3.5% , 所以薄膜具有较好的单晶外延结构特征。

2.2 薄膜的输运特性

LSFO 薄膜的电阻温度曲线如图 2 所示。由图可

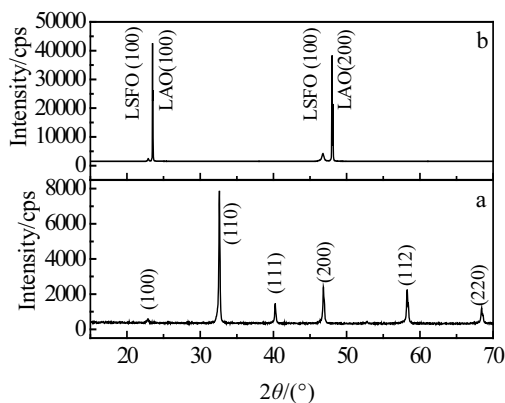


图 1 LSFO 的块材和薄膜的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of the LSFO target (a) and film (b)

见, 在整个测试温度区间, 随着温度的升高, 薄膜样品的电阻逐渐减小, 展现出半导体型的导电特性。由于受测量仪器的限制, 在温度低于 190 K 时, 电阻过大而无法测量。对于 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$ 材料, Fe^{3+} 和 Fe^{4+} 离子的浓度比例为 $1:2$, 因此局域化必然会出现 2 个 Fe^{4+} 相邻的情况, 而这种排列在能量上存在不稳定性。 Fe^{4+} 和 Mn^{3+} 离子是等电子体^[19], 而且其电荷转移能为负值, 表明电子会自发的从 O 的 $2p$ 轨道向 Fe 的 d 轨道跃迁, 从而形成 $3d^4$ 和 $3d^5$ 的混合态。对于自由态的 Fe^{4+} 离子, 其未满壳层有 4 个电子, 当它处于氧八面体中间时, 其中 3 个处于 t_{2g} 局域态, 1 个处于 e_g 态。由于 Jahn-Teller 效应, 2 个 e_g 简并轨道又会发生劈裂, 这样 e_g 电子就可以处于能量较低的能级, 能级的劈裂使铁氧八面体拉长, 发生了局域的四方晶格畸变。由于 Fe^{4+} 离子要与 O^{2-} 离子杂化才能稳定存在, 而 2 个 Fe^{4+} 离子相邻, 那么中间的氧不能同时对他们进行有效杂化, 因而发生了电荷不均匀现象, 2 个 Fe^{4+} 离子变成 Fe^{3+} 和 Fe^{5+} 离子, 同时 Jahn-Teller 效应消失, 并形成了 $\dots\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{5+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{5+}\text{Fe}^{3+}\dots$ 的有序排列, 利用 2 个 Fe^{3+} 离子来稳定中间的高价 Fe^{5+} 离子, 这样 Fe^{5+} 离子可以把氧原子引向自身进行杂化以便降低能量, 从而引起了离子中巡游电子的局域化, 样品表现为半导体态输运特性。对于电荷有序态的转变, 通常为二级相变, 因而输运特性可以采用变程跳跃模型来描述, 其表述公式^[20]为:

$$R = R_0 \exp(T_0/T)^{1/(d+1)} \quad (1)$$

式中, R_0 为前置因子, T_0 为特征温度, d 为样品的维度。由于样品是薄膜材料, 属于二维体系, 因此 d 取值为 2。如图 2 插图所示, 方块连线为实验数据点, 粗实直线为利用变程跳跃模型拟合的曲线。由图可见, 在温度低于 250 K 时, $\ln R$ 与 $T^{-1/3}$ 成很好的线性关系, 温度高于 250 K 时拟合曲线偏离实验数据连线, 表明这一温度点为电荷有序态的转变点。通过拟合可得到, 在没有激光作用时的特征温度 T_0 为 13.0 MK 。利用上面拟合得到的特征温度 T_0 可以计算出费米面的态密度 $N(E_F)$, 这一关系可以表示成^[21,22]:

$$T_0 = \frac{21}{\xi^3 k_B N(E_F)} \quad (2)$$

式中, ξ 为薄膜样品中巡游电子的局域化长度, k_B 为玻尔兹曼常数。假设 $\xi=0.39\text{ nm}$, 可以得到在无外场作用时费米面的态密度 $N(E_F)=2.48\times 10^{20}\text{ eV}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

激光作用下的电阻与温度的关系曲线如图 3 所示。可见, 在激光作用下, 整个测量温度范围内薄膜样品的电阻减小, 样品展示出瞬间光电导的特性, 也就是当激光打开时, 电阻减小, 并随着激光的关闭电

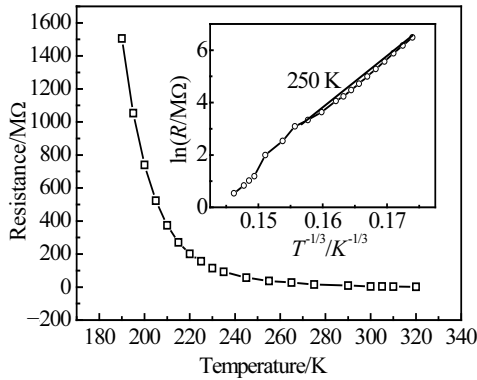


图 2 无激光作用下的电阻与温度的关系曲线

Fig.2 Temperature dependence of the resistance of the film without the laser irradiation (Inset is the fitting curve)

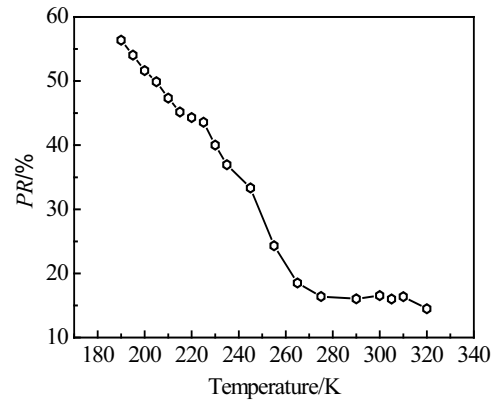


图 4 LSFO 薄膜的光致电阻变化随温度变化的关系曲线

Fig.4 Photoinduced resistance change as a function of the temperature for LSFO film

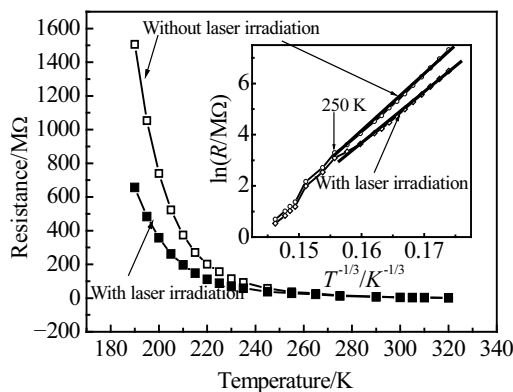


图 3 激光作用下的电阻与温度的关系曲线

Fig.3 Temperature dependence of the resistance of the film with the laser irradiation (Inset is the fitting curve)

阻恢复到原值。对于激光作用下的电阻与温度的关系曲线也可利用公式 (1) 进行拟合, 如图 3 插图所示。可见, 在温度低于 250 K 时, 形成良好的线性关系, 表明激光辐照没有改变电荷有序态转变温度点。与无激光作用时的电阻温度拟合直线对比, 激光作用下拟合直线的斜率变小。通过拟合可得到, 激光作用时的特征温度 T_0 为 9.0 MK, 即激光作用导致特征温度 T_0 减小。外场作用是不可能改变费米面态密度 $N(E_F)$ 的值^[23], 因而激光作用导致 T_0 减小只能是改变样品局域化长度 ξ 值, 也就是激光的作用增加了 ξ 值, 从而引起电子的退局域化, 促进巡游电子的迁移, 进而诱导电阻减小。

光诱导电阻相对变化值 PR 随温度的变化关系曲线如图 4 所示。可见, PR 值随着温度的降低而增大, 在 190 K 时取得最大值为 56.3%。激光辐照, 作为一种外场的扰动, 导致电荷有序态的退局域化。在低温

范围, 声子振动减弱, 则激光对样品电子退局域化作用相对增强, 即激光产生较强的扰动作用, 因而光致电阻相对变化 PR 值较大; 随着温度的升高, 声子振动逐渐增强, 热浮动作用加强, 则激光的外在扰动相对减弱, 因而 PR 减小。

同时, 也测量了在磁场 (磁场强度约 1 T) 作用下的电阻温度关系曲线, 与无外场作用下的曲线相比, 电阻基本上没有明显的变化, 磁电阻效应很小, 这与文献[8]的结果是一致的。

3 结 论

- 1) 在整个测量温度区间内, 激光作用诱导薄膜的电阻减小。
- 2) 激光作用诱导电子退局域化是引起电阻改变的根本原因; 激光易于控制氧化物的电阻变化特性, 可用于开发一些有关光学传感方面的应用器件, 为铁氧化物的实际应用提供参考。

参考文献 References

[1] Helmolt R V, Wecker J, Holzappel B *et al.* *Phy Rev Lett*[J], 1993, 71: 2331
 [2] Jin S, Tuefel T H, Fastnacht R A *et al.* *Science*[J], 1994, 264: 413
 [3] Jin K X, Chen C L, Wang S L *et al.* *J Appl Phys*[J], 2004, 96: 1537
 [4] Li J Q, Matsui Y, Park S K *et al.* *Phy Rev Lett*[J], 1997, 79: 297
 [5] Mcqueeny R J, Ma J, Chang S *et al.* *Phy Rev Lett*[J], 2007, 98: 126 402
 [6] Shimony Uri, Knudsen Jens M. *Phy Rev B*[J], 1966, 44: 361

- [7] Takano M, Takeda Bull Y. *Inst Chem Res Kyoto Univ*[J], 1983, 61: 406
- [8] Awana V P S, Nakamura J, Linden J *et al. Solid State Communication*[J], 2001, 119: 159
- [9] Prellier W, Mercey B. *J Phys D: Appl Phys*[J], 2002, 35: L48
- [10] Gao F, Li P L, Weng Y Y *et al. Appl Phys Lett*[J], 2007, 91: 072504
- [11] Zhao Ma(赵 玛), Wang Jun(王 军), Huang Shanxing(黄善兴) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(5): 899
- [12] Moritomo Y, Kuwahara H, Tomioka Y *et al. Phys Rev B*[J], 1997, 55: 7549
- [13] Kiryukhin V, Casa D, Hill J P *et al. Nature*[J], 1997, 386: 813
- [14] Asamitsu A, Tomioka Y, Kuwahara H *et al. Nature*[J], 1997, 388: 50
- [15] Zhang R L, Song W H, Ma Y Q *et al. J Phys D: Appl Phys*[J], 2006, 39: 621
- [16] Smolyaninova V N, Rajeswari M, Kennedy R *et al. Appl Phys Lett*[J], 2005, 86: 71922
- [17] Zhang R L, Dai J M, Song W H *et al. J Phys: Condens Matter*[J], 2004, 16: 2245
- [18] Jin Kexin(金克新), Chen Changle(陈长乐), Zhao Shenggui(赵省贵) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(8):1362
- [19] Ghosh Shankar, Kamaraju N, Seto M *et al. Phys Rev B*[J], 2005, 71: 245110
- [20] Zhou H D, Li G, Feng S J *et al. Solid State Commun*[J], 2002, 12: 507
- [21] Sarathy K Vijaya, Parashar S, Raju A R *et al. Solid State Sci* [J], 2002, 4: 353
- [22] Zhang R L, Song W H, Ma Y Q *et al. Phys Rev B*[J], 2004, 70: 224418
- [23] Zhang R L, Zhao B C, Song W H *et al. J Appl Phys*[J], 2004, 96: 4965

Transport and Photoinduced Properties of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$ Thin Films

Jin Kexin¹, Zhao Shenggui², Tan Xingyi¹, Chen Changle¹

(1. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$ (LSFO) thin films were prepared by RF magnetron sputtering method. The resistance-temperature relation shows that the film favors the semiconductive conduction in the testing temperature range, which arises from the charge ordering of Fe^{3+} and Fe^{5+} ions. The charge ordering transition happened at $T=250$ K. The laser irradiation induces a decrease of the resistance of the film and the maximum relative change in the photoinduced resistance is about 56.3% at $T=190$ K. The analysis of the resistance-temperature relation using the variable range hopping (VRH) model shows that the intrinsic mechanism of the laser irradiation is the delocalization of the electrons.

Key words: transport character; photoinduced effect; Jahn-Teller effect

Corresponding author: Jin Kexin, Ph. D., Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88493979, E-mail: jinkx@nwpu.edu.cn