

文章编号: 0253-2239(2007)10-1901-4

缺氧 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ 薄膜的光响应特性*

严资杰¹ 袁 孝¹ 高国棉² 金克新² 陈长乐²

(¹ 华中科技大学光电子科学与工程学院, 武汉 430074)
(² 西北工业大学理学院, 西安 710072)

摘要: 采用波长均为 532 nm 的连续激光和脉冲激光研究了缺氧 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LCMO) 薄膜的光响应特性。分析了在金属态和绝缘态时, 缺氧对 LCMO 薄膜光响应的不同影响。在脉冲宽度 7 ns、峰值功率 750 mW 的脉冲激光作用下, 缺氧 LCMO 薄膜在室温下呈现出明显的光响应信号, 其光电导增大 36.4%, 上升时间约 30 ns。由于光子能量大于 LCMO 的禁带宽度, 光子注入在薄膜中产生了电子-空穴对, 而电子很容易被氧空位俘获, 从而在薄膜中产生大量额外的空穴载流子, 大量的空穴载流子可能诱发局域绝缘-金属相变, 从而在薄膜中产生明显的光电导效应。实验显示出缺氧钙钛矿薄膜在光电器件上的巨大应用潜力。

关键词: 薄膜; 钙钛矿薄膜; 光响应; 氧缺陷; 庞磁电阻

中图分类号: O484.4⁺¹ 文献标识码: A

Optical Response in Oxygen-Deficient $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ Thin Films

Yan Zijie¹ Yuan Xiao¹ Gao Guomian² Jin Kexin² Chen Changle²

(¹ School of Optoelectronics Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)
(² School of Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract: The optical response of oxygen-deficient $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LCMO) thin films was studied using continuous wave and pulsed lasers with wavelength of 532 nm. The influence of oxygen deficiency on the optical response of LCMO thin films in metallic and insulating state has been analyzed. At room temperature, oxygen-deficient LCMO thin films show obvious optical response with photo-conductivity improved by 36.4% and rise time of 30 ns when illuminated by a laser pulse of 7 ns duration at the light power of 750 mW. Since the laser photon energy is larger than the band gap of the thin films, electron-hole pairs are created in the film. For the electrons can be captured by the oxygen vacancy easily, then extra holes carriers are produced, which can induce local insulator-metal phase change and obvious optoelectronic effect. The results show potential application of oxygen-deficient LCMO thin films in optoelectronic devices.

Key words: thin films; perovskite thin film; optical response; oxygen deficiency; colossal magnetoresistance

1 引 言

钙钛矿型空穴掺杂的锰氧化物由于其庞磁电阻 (Colossal magnetoresistance, CMR) 现象而得到广泛研究。这种氧化物一般表示为 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (R 为三价稀土元素, A 为二价碱土元素)^[1], 其中基于双交换作用产生的铁磁金属相与电荷-轨道有序态

的反铁磁相互竞争。这种两相竞争来源于材料内部化学组分的随机分布或掺杂, 并对其电子相图和临界点附近的磁阻性质起到主要的影响。改变温度场是传统控制相的方法, 除此之外, 通过施加磁场、电场、X 射线、光辐照等也可以通过影响相竞争而达到控制相的目的^[2]。庞磁电阻薄膜在高密度磁存

* 国家自然科学基金(60171034, 10476010 和 10676010)资助的课题。

作者简介: 严资杰(1983-), 男, 湖北荆门人, 硕士研究生, 主要从事钙钛矿锰氧化物薄膜光致效应方面的研究。

E-mail: zijie_yan@163.com

导师简介: 袁 孝(1961-), 男, 陕西西安人, 教授, 主要从事非线性光学、激光等离子体物理等方面的研究。

E-mail: xyuan@mail.hust.edu.cn

收稿日期: 2007-01-15; 收到修改稿日期: 2007-03-22

储、高灵敏度传感器和快速光开关等领域具有极大的潜在用途,人们对其光致效应的研究也愈来愈有兴趣。研究发现在受到激光辐照时,庞磁电阻薄膜可以表现出许多有趣的现象,如光致磁化和退磁化效应,甚至光致相变等^[1]。

Y. G. Zhao 等^[3]采用飞秒激光研究了 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的光电导和电阻暂态效应。陈长乐等^[4,5]对庞磁电阻薄膜光致电阻变化和光响应特性进行了研究,并在 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜中观察到约 0.5 ms 的光响应。此后国外对这方面的研究较少,主要是因为光响应信号太弱,一般其光电导变化只有 10% 左右^[5,6,8],不仅难以探测,在应用方面也遇到很大困难。近来发现通过对庞磁电阻薄膜氧含量的调制,可以显著改变庞磁电阻薄膜的性质^[7,8,10]。基于双交换理论,庞磁电阻材料体系的输运性质明显依赖于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的比例,当减少氧含量时,为了保持电荷守恒, Mn^{4+} 将减少。因此通过改变氧含量可以调节 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 比例,从而改变材料性质^[7]。氧缺陷的存在造成其附近电荷和晶格的无序,并有可能诱发局域的分相,同样也会改变材料性质^[8]。本文采用连续波激光研究了缺氧 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LCMO) 薄膜的光电导变化,并采用纳秒脉冲激光研究了 LCMO 薄膜的光响应特性,在室温下观察到上升时间约 30 ns 的快速光响应信号,其光电导增大了 36.4%。通过激光对电子相的快速调制作用,将为电子自旋器件的研究提供一个极具吸引力的技术路线。

2 实验方法

制备缺氧庞磁电阻薄膜主要有两种方法,一种是在制备过程中采用较低的氧气压,直接导致薄膜缺氧^[7],另一种是先制备完全氧化的薄膜,再采取高温真空退火引入氧缺陷^[10]。本实验采用前一种方法。 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 靶材采用传统的固相反应法制备。薄膜制备采用脉冲激光沉积的方法,使用波长为 248 nm 的 KrF 准分子脉冲激光器,激光单脉冲能量约 170 mJ,重复频率为 4 Hz。研究表明制备完全氧化的庞磁电阻薄膜较合适的氧气压约为 30 Pa^[10]。为引入氧缺陷,沉积过程中样品室只保持 4 Pa 的氧气压。采用 LaAlO_3 (LAO) (100) 基片,沉积时基片温度 780 °C,使用掩模板将薄膜制备成长 10 mm,宽 3 mm 的条状。沉积完成后保持基片温度不变,升高氧气压至 50 Pa,原位退火 20 min。使用台阶仪测得薄膜厚度为 112 nm。

分别测量了在无光照和激光诱导下原始制备薄膜和其在空气中 950 °C 退火 2 h 后的电阻-温度曲线,并测量了退火后薄膜的光响应时间特性。退火的目的是使薄膜结晶长大以提高其质量。X 射线衍射分析表明薄膜为立方结构,并且和基片具有一致的晶格取向。样品置于在带有光学窗口的液氮杜瓦瓶内进行控温。激光诱导测量时所用光源为 Nd:YVO₄ 连续波倍频激光,波长为 532 nm (2.3 eV),输出功率 40 mW,单点辐照时间 60 s。测量光响应特性时采用 Nd:YVO₄ 调 Q 脉冲激光,倍频后激光波长同样为 532 nm,脉冲宽度 7 ns,最大单脉冲能量 45 mJ。为避免脉冲峰值功率太大对薄膜造成损伤,实验中使用一组衰减片对光束进行衰减,衰减后峰值功率约为 750 mW。实验所用光路电路如图 1 所示。电源电压为 9 V,参考电阻 $R_0 = 220\Omega$,回路电流 $I = 4.7$ mA。光响应脉冲信号采用 Tektronix TDS7154B 型数字示波器采集(带宽 1.5 GHz),采用信号上升沿触发模式。

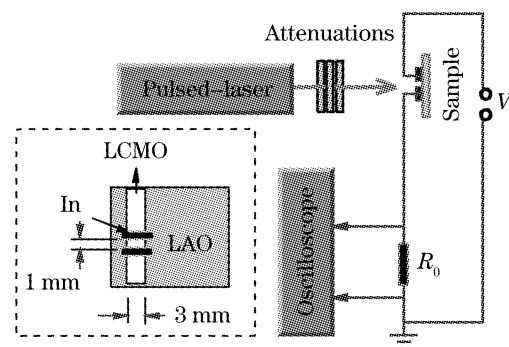


图 1 光响应测量实验装置

Fig. 1 Experimental setup for the optical response measurement

3 结果与讨论

3.1 电阻-温度特性

图 2 分别显示了在无光照时和连续波激光辐照下薄膜退火前和退火后的电阻-温度曲线。研究表明在庞磁电阻薄膜中, T_p 值(定义为金属-绝缘相转变温度)随着氧含量的降低而减小^[7],由图 2 可见原制备薄膜的 T_p 值为 141 K,退火后变为 237 K。同时其电阻率也明显降低,表明其中的缺陷减少。由于完全氧化的 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 薄膜 T_p 值约为 260 K^[9],所以在脉冲激光沉积过程中采用的低氧气压导致了薄膜严重缺氧,而后续退火减小了其缺氧程度,但并没有使其完全氧化。

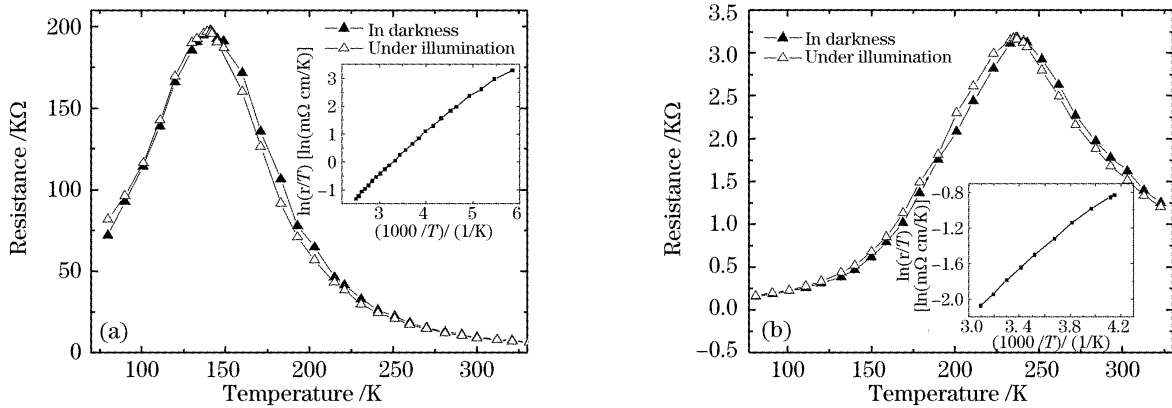


图2 LCMO薄膜在无光照时和连续激光照射下的电阻-温度曲线。(a)退火前,(b)退火后。插图为对无光照时 LCMO 绝缘态时 $\ln(\rho/T)$ 与 $1/T$ 的拟合曲线

Fig. 2 Temperature dependence of resistance for the LCMO thin films in darkness and under illumination. (a) Before annealing, (b) after annealing. $\ln(\rho/T)$ as a function of $1/T$ for the LCMO films in insulating state in darkness are shown in the insets

理论和实验分析表明,氧缺陷的庞磁电阻薄膜在绝缘态表现为小极化子输运。其电阻率和温度关系符合公式 $\rho(T) = \rho_0 T \exp(E_{\text{hop}}/k_B T)$, 其中 E_{hop} 为有效激活能^[10]。采用此公式对样品退火前后在绝缘态的电阻率-温度曲线进行拟合,结果如图2中插图所示。其 $\ln(\rho/T)$ 与 $1/T$ 均呈良好的线性关系,表明薄膜样品存在氧缺陷,且在绝缘态符合小极化子输运模型。在激光辐照作用下,薄膜在低温铁磁金属态时表现为光致电阻增大,在高温顺磁绝缘态时表现为光致电阻减小。这种光致电阻变化是一种暂态效应,关闭激光后电阻很快回到其原始值。此结果与文献[7]中 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ 薄膜的光致电阻变化有所不同,在该实验中,其缺氧薄膜在金属态和绝缘态时受激光辐照都表现为光致电阻减小,并且被归因于光电导效应。而本文的缺氧薄膜依然表现出一定程度的庞磁电阻薄膜的本征特性。研究表明在激光辐照过程中,在铁磁金属态,光子能量可能激发自旋向下的载流子(从 $\text{O } 2p$ 轨道到 $\text{Mn } e_g \downarrow$ 轨道),通过交换作用产生自旋波,并造成自旋无序,使电导率下降;而在顺磁绝缘态,光子会破坏电荷/轨道有序,造成电导率上升^[11]。但是对于缺氧的 LCMO 薄膜,除了上述的机理,还可能存在其他的一些过程。由于光子注入在薄膜中产生电子-空穴对,其中的电子很容易被大量的氧空位俘获,在薄膜中产生大量空穴载流子。氧缺陷造成晶格畸变并破坏了电子相的稳定,可能在氧空位的附近形成金属相和绝缘相的相分离^[8]。在体系处于金属态时,光照产生的大量空穴载流子可能产生暂态光电导甚至持续光电导效应^[7],使得电导率变大。但是体系中局域的绝缘相也会对载流子运动造成阻碍,使得电导率减小。宏观上光电导的变化依赖于这两种过

程的竞争,其光电导变化与缺氧程度可能具有复杂的关系,这可能是导致本实验结果与文献[7]结果不同的原因。当体系处于绝缘态时,从能带论的角度考虑,氧空位造成的无序可以对带尾的电子波函数形成局域化束缚,这种束缚可由一个靠近费米能级 E_F 的导带能级 E_C 来描述,载流子浓度的增加可以使得 E_F 移动越过 E_C ,在氧空位的附近诱发产生金属相^[7]。通过施加一定电场驱动光生载流子运动,薄膜将具有明显的光电导效应。这种光电导效应和光子破坏电荷/轨道有序造成电导率的效应相互叠加,使得在一定的缺氧程度和光照强度下,薄膜具有明显的光响应信号。基于这种原理,实验测量了室温下 LCMO 薄膜的光响应特性。

3.2 光响应特性

光响应实验在室温下进行,使用示波器测量脉冲激光辐照 LCMO 薄膜时参考电阻两端分压的变化。由于室温下 LCMO 处于绝缘态,光照后薄膜电导率增加,相应的参考电阻上分压变大,其光响应信号如图3所示。

在脉冲激光作用下,薄膜表现出明显的光响应信号,根据参考电阻的分压变化,可以计算出薄膜光电导增大了 36.4%,超过了最近在室温下在 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 薄膜中观察到的明显的光电导变化(约 17%)^[12];并且其响应速度很快,由插图可见信号上升沿约为 30 ns(插图中信号的振荡是由于示波器受到调 Q 脉冲激光电源的电磁干扰),其响应速度远快于目前常用的可见光波段光敏电阻材料,如 CdS(响应时间 $10^3 \sim 10^6 \mu\text{s}$), CdSe(响应时间 $500 \sim 10^6 \mu\text{s}$)等。这种室温下快速而且明显的光响应可能与薄膜的绝缘态体系中光生空穴载流子的光电导效

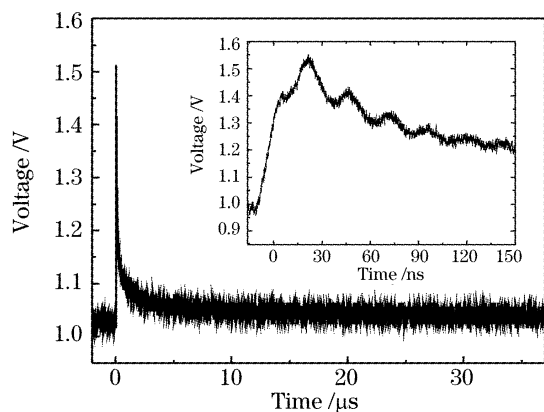


图 3 室温下 LCMO 薄膜的光响应信号,由插图可见信号上升沿约为 30 ns

Fig. 3 Variation of photoinduced voltage signal with time in the LCMO thin film at room temperature, and the rise time is about 30 ns as shown in the inset

应以以及载流子诱发的绝缘-金属相变有关。由于 532 nm 激光的光子能量(2.3 eV)大于 LCMO 的 t_{2g} 轨道到 e_g 轨道的能带宽度(约 2 eV)^[13],在光子的诱导下,LCMO 的部分 t_{2g} 电子退局域化形成 e_g 巡游电子,并在 t_{2g} 轨道中产生空穴。由于氧空穴的存在很容易俘获光生电子^[7],在 LCMO 中产生额外的空穴载流子,有助于在绝缘相体系中产生金属相的逾渗相变^[7],从而使得薄膜中产生明显的光电导效应。在这样一种物理机制下,空穴载流子的大量产生与氧缺陷是密不可分的,正是氧空位对光生电子的俘获,避免了光生空穴和电子的迅速复合,从而使得有效载流子的寿命延长,换言之,氧缺陷的存在可以提高光子注入的量子效率,并使得有效载流子有从非稳态向亚稳态过渡的趋势。所以,具有氧缺陷的庞磁电阻薄膜可能在光电器件上更具应用潜力。

4 结 论

采用连续波激光研究了缺氧的 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LCMO)薄膜光电导变化,采用纳秒脉冲激光研究了 LCMO 薄膜的光响应特性,在室温下观察到上升时间约 30 ns 的快速光响应信号,其光电导增大了 36.4%,显示出其在光电探测和高速光电开关等领域

的应用潜力。分析了在庞磁电阻锰氧化物中引入氧缺陷时,在金属态和绝缘态氧缺陷对光电导变化的影响。通过对氧含量的控制,可以为庞磁电阻锰氧化物在光电器件上的应用提供一个可供选择的研究路线。

参 考 文 献

- 1 Y. Tokura. Critical features of colossal magnetoresistive manganites[J]. *Rep. Prog. Phys.*, 2006, **69**: 797~851
- 2 Cui Wendong, Zhang Hui, Zhang Guoyong *et al.*. Laser induced thermoelectric voltage of atomic layer thermopile materials[J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(1): 128~132 (in Chinese)
崔文东,张辉,张国勇等. 原子层热堆材料的激光感生热电电压[J]. *中国激光*, 2007, **34**(1): 128~132
- 3 Y. G. Zhao, J. J. Li, R. Shreekala *et al.*. Ultrafast laser induced conductive and resistive transients in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$: charge transfer and relaxation dynamics[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**(6): 1310~1313
- 4 Chen ChangLe, Wang Yaolong, Wang Siling *et al.*. Optical response property of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ CMR thin film[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(9): 1151~1154 (in Chinese)
陈长乐,王跃龙,汪世林等. $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜光响应特性研究[J]. *光子学报*, 2002, **31**(9): 1151~1154
- 5 Wang Siling, Chen ChangLe, Wang Yaolong *et al.*. The change of photoinduced resistivity properties in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films [J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, **53**(2): 587~591 (in Chinese)
汪世林,陈长乐,王跃龙等. $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 薄膜的光致电阻率变化特性[J]. *物理学报*, 2004, **53**(2): 587~591
- 6 K. X. Jin, C. L. Chen, S. L. Wang *et al.*. Photoresponsive character of double-doped $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{1/3}\text{Sr}_{2/3})_{1/3}\text{MnO}_3$ film[J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**(3): 1537~1539
- 7 R. Cauro, A. Gilabert, J. P. Contour *et al.*. Persistent and transient photoconductivity in oxygen-deficient $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ thin films[J]. *Phys. Rev. B*, 2001, **63**(17): 174423-1~174423-6
- 8 Z. G. Sheng, Y. P. Sun, J. M. Dai *et al.*. Erasure of photoconductivity by magnetic field in oxygen-deficient $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(8): 082503-1~082503-3
- 9 C. N. R. Rao. Charge, spin, and orbital ordering in the perovskite manganites $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln=Rare Earth, A=Ca or Sr)[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(25): 5877~5889
- 10 X. F. Song, G. J. Lian, G. C. Xiong. Small polaronic transport in oxygen-deficient $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ thin films[J]. *Phys. Rev. B*, 2005, **71**(21): 214427-1~214427-4
- 11 X. J. Liu, Y. Moritomo, A. Machida *et al.*. Photoinduced formation of charge-ordering clusters in a manganite film[J]. *Phys. Rev. B*, 2001, **63**(11): 115105-1~115105-5
- 12 Liu Xiaojun. Modulation of electric current on photoinduced spin-disorder in a manganite film [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2005, **22**(10): 2666~2669
- 13 S. Satpathy, Zoran S. Popović, Filip R. Vukajlović. Electronic structure of the perovskite oxides; $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**(6): 960~963