

# 室温下 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的瞬态光响应特性<sup>\*</sup>

严资杰<sup>1)</sup> 袁孝<sup>1)†</sup> 徐业彬<sup>1)</sup> 高国棉<sup>2)</sup> 陈长乐<sup>2)</sup>

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)

(2007 年 1 月 30 日收到, 2007 年 3 月 22 日收到修改稿)

在室温下利用波长 532 nm, 脉冲宽度 7 ns 的纳秒脉冲激光研究了不同电压和激光能量密度作用下  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜的瞬态光响应特性. 在激光能量密度为  $275.16 \text{ mJ/cm}^2$  时, 其最大电阻变化率达到 92.3%, 响应时间约 36 ns. 室温下电压变化对薄膜的光响应特性影响不大, 而诱导光能量密度的影响则很明显, 能量密度越大, 电阻变化越大, 响应时间越短, 并且电阻变化和响应时间均与激光能量密度呈非线性关系. 这种光响应来源于薄膜中的光致非稳态绝缘体-金属相变, 有望在新型光电器件上获得应用.

关键词: 光响应, 钙钛矿薄膜, 绝缘体-金属相变

PACC: 7820, 7135, 7130

## 1. 引 言

钙钛矿结构锰氧化物由于其特殊的电学和磁学性质而得到广泛研究<sup>[1-4]</sup>, 这种氧化物一般表示为  $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ , 其中  $R$  是稀土离子,  $A$  为二价离子, 如 Ca, Sr, Ba 或 Pb. 在居里温度附近, 它们呈现出极大的磁电阻效应, 即磁场的作用使其电阻发生显著变化. 作为一种强关联电子体系, 其电荷、轨道和自旋自由度相互耦合, 从而很容易受到外界激发, 对磁场、光场和电场等非常敏感<sup>[5]</sup>. 由于在光电器件上的巨大应用潜力, 近年来人们对钙钛矿锰氧化物的光致效应进行了广泛研究, 发现在激光诱导下其电阻会发生变化<sup>[6-8]</sup>, 甚至产生绝缘体-金属相变(这种相变是指在脉冲激光辐照下, 薄膜从高阻态转变为低阻态, 激光脉冲过后在电场作用下低阻态仍能得以维持)<sup>[9,10]</sup>. 光致绝缘体-金属相变最早由 Tokura 等在  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  单晶中发现<sup>[9]</sup>, 但是这种现象发生温度为 30 K 的低温条件下, 在室温下单晶或者薄膜样品中的光响应行为尚未见报道. 其他钙钛矿薄膜在室温下的瞬态光响应特性的报道也很少, 一个重要原因是室温下光致电阻变化较小而难以观察. 最近 Liu 在 295 K 的温度条件下, 在  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  薄

膜中观察到约 17% 的瞬态光致电阻变化, 是目前文献报道的室温下最大的光致电阻变化<sup>[11]</sup>.

本文采用纳秒脉冲激光研究了  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜的光响应特性, 在室温下观察到显著的光响应信号, 在激光能量密度约  $275.16 \text{ mJ/cm}^2$  时, 其最大电阻变化率达到 92.3%, 响应时间约 36 ns. 实验分析了施加电压和激光能量密度对其光响应特性的影响, 结果表明室温下施加电压的变化对薄膜的光响应特性影响不大, 而激光能量密度的影响则很明显, 激光能量密度越大电阻变化越大, 响应时间越短, 并且电阻变化和响应时间均与激光能量密度呈非线性关系. 分析认为这种光响应特性来源于薄膜中的光致非稳态绝缘体-金属相变. 实验结果有望在光电探测和快速光电开关等领域获得应用.

## 2. 实验方法

采用脉冲激光沉积的方法在  $\text{SrTiO}_3(100)$  基片上制备了  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜, 使用掩模板将薄膜制备成长 10 mm, 宽 3 mm 的条状. 沉积时使用波长为 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. 沉积过程中样品室保持 4 Pa 的氧气压, 基片温度 780 °C. 沉积完成后保持基

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 60171034, 10476010, 10676010)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: xyuan@mail.hust.edu.cn

片温度不变, 升高氧气压至 50 Pa, 原位退火 20 min, 最后在 800°C 空气中退火 2 h 以提高薄膜质量. 薄膜晶体结构由 X<sup>3</sup>Pert PRO 型 X 射线衍射仪测定. 使用台阶仪测得薄膜厚度约 120 nm. 薄膜制备后镀上 In-Ag 电极, 电极间距约 1 mm. 将样品置于带有光学窗口的液氮杜瓦瓶内测量其电阻-温度曲线. 还测量了不同电压和激光能量密度作用下薄膜的光响应特性. 测量光响应特性时采用 Nd:YVO<sub>4</sub> 调 Q 脉冲激光诱导, 激光波长为 532 nm, 脉冲宽度 7 ns, 重复频率 2 Hz, 激光光斑覆盖样品电极之间的薄膜. 光响应信号通过串联在电路中的 500Ω 的参考电阻上的电压脉冲信号来表征, 脉冲信号采用 Tektronix<sup>®</sup> CSA 7404B 型数字示波器采集(带宽 4 GHz).

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 薄膜的晶格结构和电阻-温度特性

图 1 及其插图给出了  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜的电阻-温度曲线和 X 射线衍射图谱.  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  在室温下处于绝缘态, 薄膜和基片具有一致的晶格取向, 薄膜为赝立方结构.

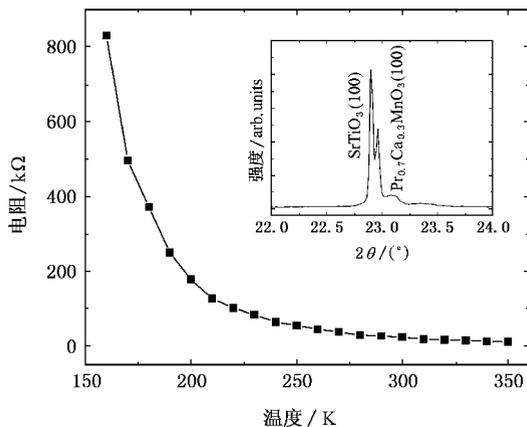


图 1 薄膜的电阻-温度曲线, 插图为薄膜的 X 射线衍射图

#### 3.2. 电场强度对光响应特性的影响

光响应实验在室温下进行, 使用示波器测量脉冲激光辐照  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜时参考电阻两端分压的变化. 光照后薄膜电阻变小, 相应的参考电阻上分压变大, 这样可以观察到明显的光响应信号. 图 2 显示了在激光能量密度为 45.86 mJ/cm<sup>2</sup> 时, 不同的回路电压下的光响应信号. 实验中回路施加的电压

分别为 6, 12 和 18 V. 在不同电压下响应时间几乎相同, 约为 102 ns. 采用公式  $\Delta R/R_0 = [(R_{\text{dark}} - R_{\text{light}}) / R_{\text{dark}}] \times 100\%$  (其中  $R_{\text{dark}}$  和  $R_{\text{light}}$  分别为光照前和光照后的电阻), 计算可以发现, 不同电压下最大电阻变化率  $\Delta R_{\text{max}}/R_0$  也几乎相同, 约为 58.1%, 由此可见室温下电压对  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜的光响应影响不大.

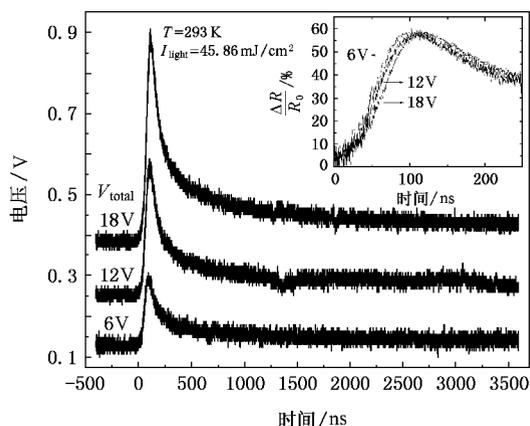


图 2 激光能量密度一定时, 不同回路电压下  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜的光响应信号. 插图显示了不同电压下的电阻变化率

#### 3.3. 激光能量密度对光响应特性的影响

图 3 给出了在电压为  $T_{\text{total}} = 12$  V 时, 不同激光能量密度下辐照  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜的光响应信号变化. 随着激光能量密度的增大, 薄膜的光响应信号明显增强, 同时响应时间缩短, 其响应时间和最大光致电阻变化率如图 4 所示. 可以看出, 当激光能量密度从 45.86 mJ/cm<sup>2</sup> 增加到 275.16 mJ/cm<sup>2</sup> 时, 响应时间从 102 ns 减小到 36 ns, 而最大光致电阻变化率从 58.1% 增加到 92.3%. 这种电阻变化率明显大于以前的相关研究, 如 252 K 时在  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  薄膜中观察到的 43.5% 的最大电阻变化率<sup>[7]</sup>, 以及 295 K 时在  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  薄膜中观察到的约 17% 的最大电阻变化率<sup>[11]</sup>. 同时由图 4 可见, 薄膜光响应时间和电阻变化率与激光能量密度呈非线性关系, 并且当激光能量密度较大时, 最大电阻变化率和响应时间均趋近于饱和.

分析认为这种光响应行为来源于激光在薄膜中诱导产生的非稳态绝缘体-金属相变. 光子的入射破坏了  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  体系中的电荷/轨道有序, 可诱发绝缘体-金属相变<sup>[9]</sup>, 形成一些局域的金属相, 分布在绝缘相体系之中. 激光能量密度越大, 单位面积

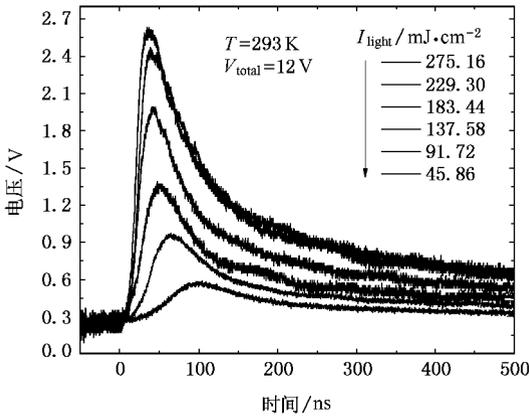


图3 电压一定时,不同激光能量密度辐照下  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜的光响应信号

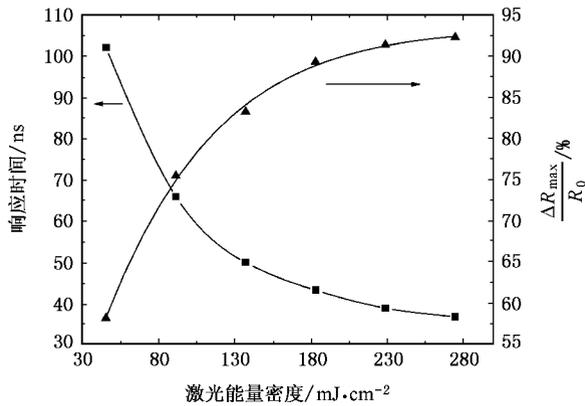


图4 激光能量密度对薄膜光响应时间和最大电阻变化率的影响

内的光子数越多,从而局域金属相的密度也就越大.当金属相密度足够大时,可能会使某些局域金属相相互接触,导致在电极间形成一些丝状或者网状的金属态导电通路,使得薄膜电阻明显减小.激光能量密度越大形成的通路也就越多,电阻变化率也就越大.当激光能量密度足够大时可能导致薄膜完全变为金属态,从而电阻变化率达到饱和.由于温度变化

不会使  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  产生绝缘体-金属相变<sup>[9]</sup>,当光照结束后相变在薄膜中造成的机械应力以及可能产生的磁相互作用,使得金属相很容易转变回绝缘相,因此金属相的  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  是极度不稳定的.在低温下,电流足够大时可以维持部分光致金属相,从而在电极之间形成稳定的金属态导电通路<sup>[12]</sup>.在这种情况下,电压大小对相变有很大影响,并且存在一个稳定相变的电压阈值,只有在电压高于阈值时才会产生稳态相变<sup>[9]</sup>.然而室温下电场的稳定作用可能有限,无法维持一个稳定的相变,或者需要施加很高的电压,超过了本研究的实验范围.这些可能是本研究发现的电压变化对光响应影响不大的原因,其他可能的原因还包括单晶和薄膜样品的性质差别以及样品制备和测试条件的差异等,具体原因还有待进一步的研究证实.

## 4. 结 论

用脉冲激光沉积方法在  $\text{SrTiO}_3$  基片上制备了  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜,利用波长 532 nm,脉冲宽度 7 ns 的脉冲激光研究了其光致电阻变化和时间响应特性.在室温下观察到显著的光响应信号.在激光能量密度约  $275.16 \text{ mJ/cm}^2$  时,其最大电阻变化率达到 92.3%,响应时间约 36 ns.分析了回路电压和诱导激光能量密度对其光响应特性的影响,发现室温下回路电压变化对薄膜的光响应特性影响不大,而诱导激光能量密度的影响则很明显.激光能量密度越大电阻变化越大,响应时间越短,并且电阻变化和响应时间均与激光能量密度呈非线性关系.这种瞬态光响应特性来源于薄膜中的光致非稳态绝缘体-金属相变.进一步的研究可能会揭示这种非稳态相变的具体机理.

- [1] Tan S L, Zhang H, Cui W D, Yuan Y, Zhang P X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4226 (in Chinese) [谈松林, 张辉, 崔文东, 袁圆, 张鹏翔 2006 物理学报 **55** 4226]
- [2] Wu J, Zhang S Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1127 (in Chinese) [吴坚, 张世远 2007 物理学报 **56** 1127]
- [3] Zhao K, Huang Y H, Li H B, Ji M, Jin K J, Chen Z H, Zhou Y L, Cheng B L, Dai S Y, Yang G *Chin. Phys.* **14** 420
- [4] Liu Z X, Bai C X 2006 *Chin. Phys.* **15** 2427

- [5] Tokura Y 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 797
- [6] Zhao Y G, Li J J, Shreekala R, Drew H D, Chen C L, Cao W L, Lee C H, Rajeswari M, Ogale S B, Ramesh R, Baskaran G, Venkatesan T 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 1310
- [7] Wang S L, Chen C L, Wang Y L, Jin K X, Wang Y C, Ren R, Song Z M, Yuan X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 587 (in Chinese) [汪世林, 陈长乐, 王跃龙, 金克新, 王永仓, 任韧, 宋宙模, 袁孝 2004 物理学报 **53** 587]

- [ 8 ] Jin K X ,Chen C L ,Wang S L ,Wang Y L ,Wang Y C ,Song Z M ,Ren R 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 1537
- [ 9 ] Miyano K ,Tanaka T ,Tomioka Y ,Tokura Y 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4257
- [ 10 ] Oshima H ,Miyano K ,Konishi Y ,Kawasaki M ,Tokura Y 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1473
- [ 11 ] Liu X J 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 2666
- [ 12 ] Fiebig M ,Miyano K ,Tomioka Y ,Tokura Y 1998 *Science* **280** 1925

## Transient photoresponse in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films at room temperature \*

Yan Zi-Jie<sup>1)</sup> Yuan Xiao<sup>1)†</sup> Xu Ye-Bin<sup>1)</sup> Gao Guo-Mian<sup>2)</sup> Chen Chang-Le<sup>2)</sup>

1) ( School of Optoelectronics Science and Engineering ,Huazhong University of Science and Technology ,Wuhan 430074 ,China )

2) ( Department of Applied Physics ,Northwestern Polytechnical University ,Xi 'an 710072 , China )

( Received 30 January 2007 ; revised manuscript received 22 March 2007 )

### Abstract

Photoresponse characteristics of  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films were investigated under different applied voltages and excitation light energy densities at room temperature. The transient resistance change of 92.3% and response time of  $\sim 36$  ns were observed under the excitation with a 532 nm laser pulse of 7 ns duration at a light energy density of 275.16 mJ/cm<sup>2</sup>. Both the resistance change and response time showed nonlinear behavior as a function of the light energy density and the resistance and the response time were reduced when the intensity increased. However, the applied voltage had almost no effect on the photoresponse at room temperature. The phenomena are explained in terms of the photoinduced nonequilibrium insulator-to-metal transition in the film, which may have potential applications in optoelectronic devices.

**Keywords** : photoresponse , perovskite thin film , insulator-metal transition

**PACC** : 7820 , 7135 , 7130

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 60171034 , 10476010 , 10676010 ).

† Corresponding author. E-mail : xyuan@mail.hust.edu.cn