金属所制备多种复合结构的锰氧化物纳米复合薄膜

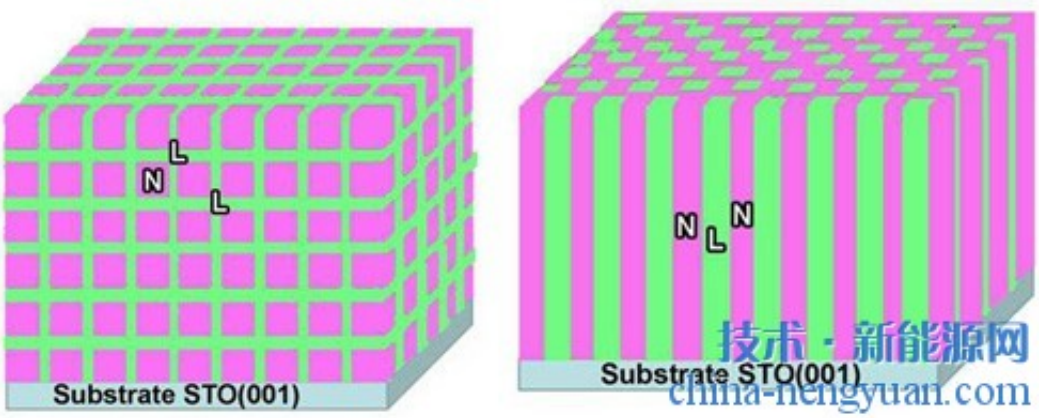

图1 纳米棋盘状结构和纳米柱状结构的示意图

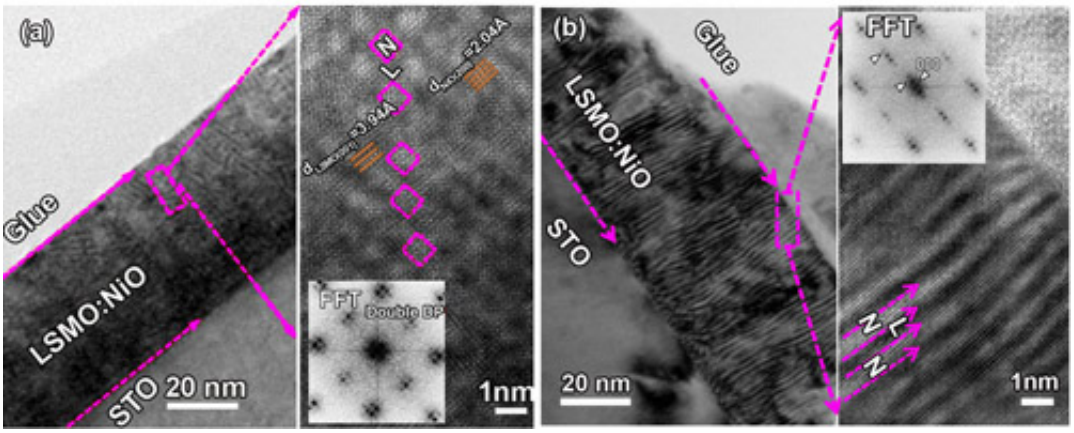

图2 具有不同微观组织结构的LSMO-NiO纳米复合薄膜的TEM和HRTEM断面照片以及FFT斑点：(a) 纳米棋盘结构，(b) 纳米柱状结构。

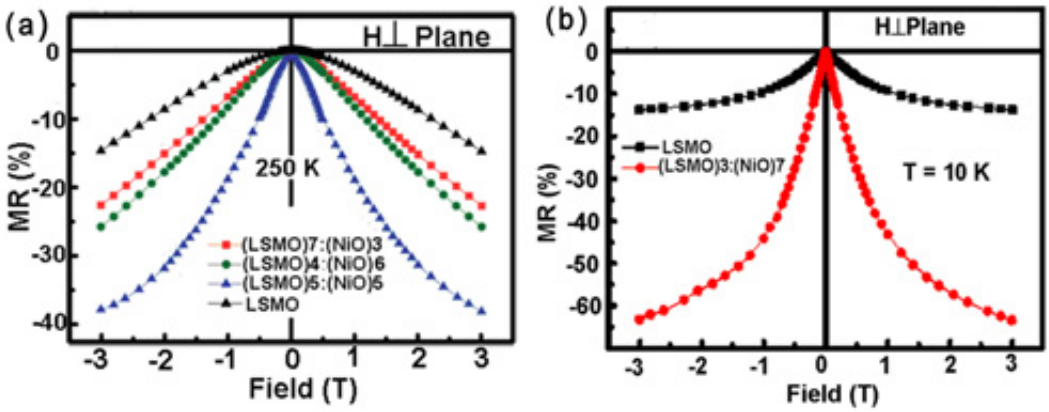

图3 (a)不同成分LSMO-NiO纳米复合薄膜的磁电阻随磁场变化曲线，(b)具有纳米柱状结构的70%NiO的LSMO:NiO薄膜的磁电阻随磁场变化曲线。

最近，中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家（联合）实验室磁性材料与磁学研究部王占杰课题组，采用脉冲激光沉积方法，通过自组装生长模式，制备了多种复合结构的锰氧化物纳米复合薄膜；通过控制锰氧化物纳米复合薄膜的微结构，实现了温度区域可调的巨大的低场磁电阻效应。

其中，具有棋盘状纳米结构的复合薄膜在室温附近显示出较大的低场磁电阻效应，因而在室温磁电阻微电子元器件

上有广泛的应用前景。这一研究成果对巨磁电阻锰氧化物材料的研究和应用将起到重要的推动作用。

磁电阻效应(Magnetoresistance: MR)是指材料的电阻随磁场而变化的现象。近年来，巨磁电阻效应已经广泛地应用于数据读取磁头、磁随机存储器、磁传感器等微电子元器件上。上世纪90年代初，人们在掺杂锰氧化物薄膜中发现了比巨磁电阻效应更大的MR值，故称为庞磁电阻效应 (Colossal magnetoresistance, CMR)。

因此，锰氧化物材料受到了研究者的广泛关注。大量的研究结果表明，虽然锰氧化物的本征磁电阻值很大，但是存在着适用温度区间窄，要求外加磁场高(~3 特斯拉)等问题，至今尚未得到实际应用。1996年Hwang等人发现，多晶钙钛矿锰氧化物薄膜在远低于居里温度的低温，在很小的外加磁场下具有显著的磁电阻效应，称其为低场磁电阻效应 (Low-field magnetoresistance, LFMR)。

人们已经尝试了多种方法用于提高锰氧化物的低场磁电阻，包括人工形成晶界、引入缺陷以及高阻态的第二相等。但是其低场磁电阻效应的温度区间多位于10-150 K的低温，而无法在室温附近应用。因此，在增加锰氧化物薄膜的低场磁电阻的同时，如何提高其发生温度是需要解决的一个关键问题。

针对这一问题，该课题组研究人员在La0.7Sr0.3MnO3(LSMO)中引入NiO第二相，采用脉冲激光沉积方法 (Pulsed Laser Deposition: PLD)，通过自组装生长模式制备出了纳米棋盘结构和纳米柱状结构的复合薄膜(图1和图2)。

图1是两种理想的微观组织结构的示意图，其中，L代表LSMO，N代表NiO。LSMO和NiO两相相间，构成纳米棋盘状结构和纳米柱状结构。其中，NiO相的尺寸应控制在1~2 nm，以形成纳米尺度的LSMO/NiO/LSMO磁隧道结。

利用LSMO/NiO/LSMO的隧穿电阻以及LSMO/NiO界面的散射作用提高复合薄膜的磁电阻；通过控制LSMO母相的应变以及由其引起的居里温度和金属-
绝缘转变温度的变化，在增大低场磁电阻的同时提高低场磁电阻效应的发生温度。

之所以选用反铁磁、半导体的NiO作为第二相，主要考虑以下几方面的因素：(1)NiO与LSMO具有良好的晶格匹配度。该课题组研究人员在研究LSMO:NiO颗粒复合薄膜、层状复合薄膜的交换偏置现象时发现，在NiO/LSMO界面，NiO和LSMO具有良好的晶体学外延关系(Journal of Applied Physics, 113 (2013), 223903., IEEE Transactions on Magnetics, 50 (2014), 1000304)。

(2)由于Ni2+ (0.69 Å) 离子半径远大于Mn3+和Mn4+离子半径（分别为：0.58 Å 和 0.53 Å），所以Ni2+不会替代Mn3+和Mn4+离子而进入LSMO晶格。这样，就避免了由于成分变化而引起的LSMO磁性、居里温度和金属-
绝缘转变温度等的变化。

(3)由于NiO的半导体特性，可以在LSMO/NiO界面形成比较高的势垒差以满足磁隧道结中高阻态第二相的要求。

(4)如果能控制NiO尺寸和分布，就有可能形成由NiO和LSMO构成的LSMO/NiO/LSMO隧道结。图2是所制备的具有纳米棋盘结构和纳米柱状结构的LSMO-NiO复合薄膜的TEM和HRTEM断面照片。

磁电阻测试结果表明：棋盘状结构的50% NiO体积比的 LSMO-NiO复合薄膜在200~300
K温度范围显示出较大的低场磁电阻效应 (在250 K和1 T下，LFMR = ~17%)；纳米柱状结构的70%NiO的 LSMO-NiO复合薄膜在10~210 K温度范围显示出巨大的低场磁电阻效应 (在10 K和1 T下，LFMR=~41%) (图3)。

通过控制LSMO:NiO纳米复合薄膜的微结构，实现了温度区域可调的巨大的LFMR。微观组织结构对复合薄膜磁电阻性能的影响可以用有效电路模型解释。其作用机制是由于复合薄膜中存在LSMO/NiO界面的电子自旋散射和纳米尺度的LSMO/NiO/LSMO磁隧道结。相关研究结果已经发表于Advanced Functional Materials, 24(2014) 5393 – 5401。

这项研究工作得到了中科院百人计划、科技部“ 973 ”、国家自然科学基金、金属所沈阳材料科学国家（联合）实验室基础前沿创新等项目的支持。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/68174.html