

钙钛矿 $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_3$ 薄膜结构及巨磁电阻

刘利民¹, 刘 建¹, 金永军²

(1. 内蒙古大学物理科学与技术学院, 呼和浩特 010021; 2. 内蒙古工业大学理学院, 呼和浩特 010021)

摘 要: 采用射频磁控溅射法分别在 $\text{LaAlO}_3(\text{LAO})(001)$ 和 $\text{SrTiO}_3(\text{STO})(001)$ 单晶基片上沉积了 $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3, 0.5, 0.7$) 系列薄膜。通过 X 射线衍射, 原子力显微镜, X 射线光电子能谱和四探针法等分别研究了在基片 LAO 和基片 STO 上沉积的 $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_3$ 薄膜的相结构、微形貌、表面化学态和磁电阻等性质。结果表明: 薄膜在空气中 900°C 退火 2h 后, 晶粒与基片之间形成了稳定的外延结构。 $\text{La}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的晶粒生长良好。在温度为 300K, 磁场为 1.5T 的条件下, 在 LAO 上沉积的 $\text{La}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜和在 STO 上沉积的 $\text{La}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的巨磁电阻变化分别高达 25% 和 28%。

关键词: 锰酸镧锌; 巨磁电阻薄膜; 表面化学态; 磁电阻; 磁控溅射法

中图分类号: O482.54 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2010)10-1876-06

STRUCTURE AND GIANT MAGNETIC RESISTANCE OF PEROVSKITE $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_3$ THIN FILMS

LIU Limin¹, LIU Jian¹, JIN Yongjun²

(1. School of Physical Science and Technology, Inner Mongolia University, Hohhot 010021; 2. College of Science, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010021, China)

Abstract: A series of $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3, 0.5, 0.7$) thin films were deposited on $\text{LaAlO}_3(\text{LAO})(001)$ and $\text{SrTiO}_3(\text{STO})(001)$ single crystal substrates by the radio-frequency magnetron sputtering. The phase structures, morphologies, surface chemical state and magneto-resistance of $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_3$ on LAO substrate and $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_3$ on STO substrate films were investigated by X-ray diffraction, atomic force microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that the films annealed at 900°C for 2h in air have stability epitaxial structure between grains and the substrate. The $\text{La}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{MnO}_3$ film on LAO substrate and $\text{La}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{MnO}_3$ film on STO substrate are growth well, and their giant magneto-resistance change can be as high as 25% and 28% under a temperature of 300 K and the magnetic induction of 1.5 T conditions, respectively.

Key words: lanthanum zinc manganate; giant magneto-resistance film; surface chemical state; magneto-resistance; radio-frequency magnetron sputtering

自从巨磁电阻(giant magneto-resistance, GMR)效应在 Fe/Cr 多层膜中发现以来, 稀土钙钛矿 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \dots$) 的结构和巨磁性质研究受到广泛关注。^[1-4] 目前能较好地解释这类巨磁电阻机制的理论模型是 Zener 的双交换(double exchange, DE)作用和 Jahn-Teller 效应。虽然近年研究发现锰氧化物的巨磁效应很大, 然而 Curie 温度太低, 所需的外场太大, 稳定性不好, 以致于应用中受到很大限制。^[5-6] 目前大多数的研究集中在 II A 碱土金属, 对过渡族金属二价 Zn 掺杂研究很少。掺杂二价 Zn 的薄膜研究目前还是空白,

而薄膜巨磁性质一般要优于其块体。^[7-11] 因此, 实验采用射频溅射在 LaAlO_3 和 SrTiO_3 基片上制备了 $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) 薄膜。对薄膜进行退火, 获得了室温低场下显著的 CMR 效应。同时对退火后薄膜的结构、微结构、表面化学态、磁性等进行了研究。

1 实 验

1.1 原料与样品制备

采用固相反应法制备 $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) 靶材。按照靶材化学式, 将化学纯 La_2O_3 ,

收稿日期: 2010-03-14。 修改稿收到日期: 2010-06-07。

基金项目: 国家自然科学基金(60561001); 教育部新世纪优秀人才计划(NCET-05-0272); 内蒙古自然科学基金(200408020105); 内蒙古自治区教育厅(NJ04094)资助项目。

第一作者: 刘利民(1983—), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 刘 建(1966—), 男, 硕士, 副教授。

Received date: 2010-03-14. Approved date: 2010-06-07.

First author: LIU Limin (1983—), male, graduate student for master degree.

E-mail: lmliu@163.com

Correspondent author: LIU Jian (1966—), male, master, associate professor.

E-mail: ndliuj@163.com

ZnO 和 MnO_2 (纯度均在 99.9% 以上), 混合均匀, 放入玛瑙研钵中, 研磨并充分混合均匀。再将粉末压制成 $\phi 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的圆片, 先在空气中 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 12 h。预烧后的样品再次研细, 在 200 MPa 下压成 $\phi 60 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 圆片, 在 $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 24 h, 自然降温, 冷却后的靶材供溅射使用。

采用 FJL560B1 型超高真空磁控溅射系统, 由射频 (radio-frequency, RF) 磁控反应溅射法制备薄膜。溅射气体为高纯 Ar 和高纯 O_2 , 经 D08-3B/ZM 型气体质量流量计精确控制后以不同比例通入真空室。溅射靶材为多晶 $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3, 0.5, 0.7$), 靶的尺寸为 $\phi 60.0 \text{ mm} \times 4.0 \text{ mm}$, 实验用基片材料为 LaAlO_3 (LAO) 和 SrTiO_3 (STO) 单晶。镀膜前, 基片和靶材需要认真清洗。将基片依次放在丙酮、四氯化碳、酒精中超声波清洗 2 min, 除去基片表面的有机污染物, 使其表面清洁, 以提高膜与基片之间的附着力, 再用去离子水清洗, 然后烘干。 $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3, 0.5, 0.7$) 靶在纯 Ar 气氛中预溅射 5 min, 以除去表面的污染物。溅射前的本底真空度优于 $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。基片在溅射过程中转动, 以提高成膜的均匀性。制备的薄膜在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 的空气中退火 2 h。

1.2 表征与测量

采用 BRUKER D8 型 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪分析薄膜和体材料的物相和结构, 条件为: $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, Ni 滤波片, 波长为 0.15406 nm , 电压为 40.0 kV , 电流为 50 mA , 扫描速率为 $10^\circ / \text{min}$, 扫描范围为 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 。用 CSPM5000 型轻敲式原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 观察薄膜样品的形貌。用 MICROLAB MK II 型 X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 测量样品的组成元素, 靶源: Mg 靶, 结合能为 1253.6 eV , 电压为 10 kV , 电子枪空间分辨率为 50 nm 。使用 D41-11A/ZM 型微控四探针测试仪测量电阻率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析结果

图 1 为 $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_3$ (LZMO, $x=0.3, 0.5, 0.7$) 靶材的 XRD 谱。图 1 的 LZMO 的衍射峰与 PDF 卡对照, 表明 LZMO 的衍射峰是钙钛矿结构; 对其晶格常数进行计算, 表明是立方结构, 与计算容差因子得出结论相符。LZMO 结晶状况良好, 反应基本充分。随着掺杂量的增加, 有锌的锰化物杂峰出现, 可能是发生固态分解反应。

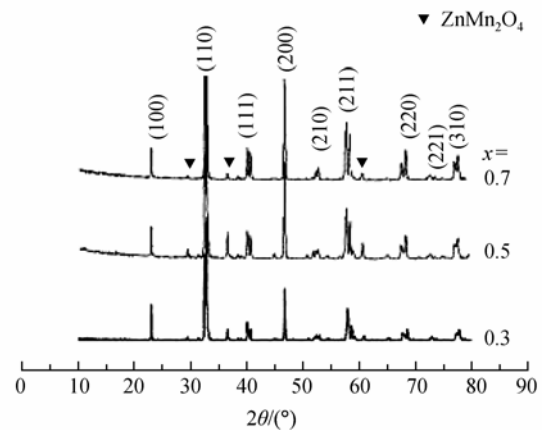


图 1 LZMO 靶材的 XRD 谱

Fig.1 X-ray diffraction (XRD) patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_3$ (LZMO) targets

图 2 为在基片 LAO 上沉积的 $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_3$ 薄膜的 XRD 谱。由图 2 可以看出: 除基片 LAO 的 (001) 和 (002) 面的衍射峰外, 只有 $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3, 0.5, 0.7$) 在 (00 n) 的峰出现, 可见薄膜 $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_3$ 和基片 LAO 具有一致的晶格取向, 且薄膜沿 (00 n) c 轴方向择优生长, ^[12-13] 随着掺杂量的增加, 取向生长更加明显。

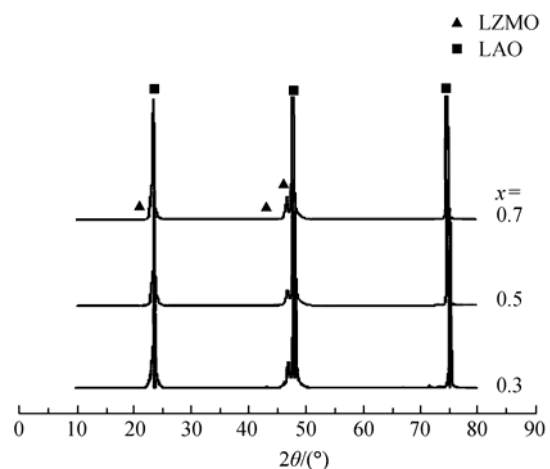


图 2 在 LAO 基片上沉积的 LZMO 薄膜的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of LZMO films deposited on LaAlO_3 (LAO) substrate

图 3 为在基片 STO 上沉积的 LZMO 薄膜的 XRD 谱。由图 3 可以看出: $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3, 0.5, 0.7$) 的峰不是很明显, 比对可知与图 2 有相同的结果。根据 Scherrer 公式计算得出, 薄膜平均颗粒尺寸在 $76 \sim 193 \text{ nm}$ 之间。表明薄膜具有立方结构且具有良好的单晶外延结构。

2.2 表面形貌分析

图 4 为 LAO 基片上沉积的 LZMO 薄膜的三维

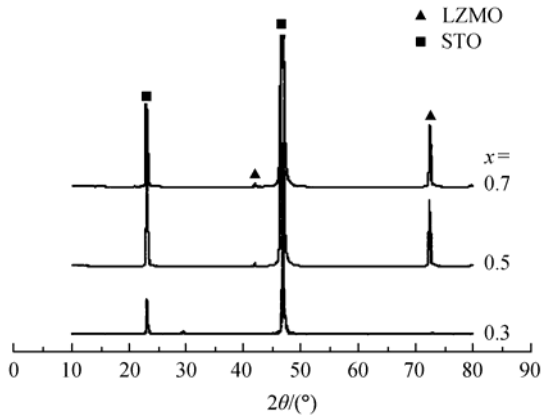


图 3 STO 基片上沉积的 LZMO 薄膜的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of LZMO films deposited on SrTiO₃ (STO) substrate

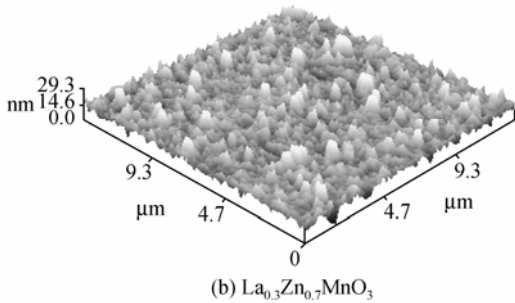
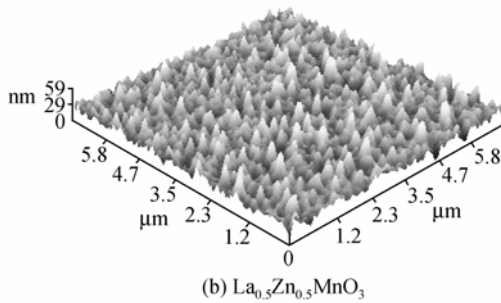
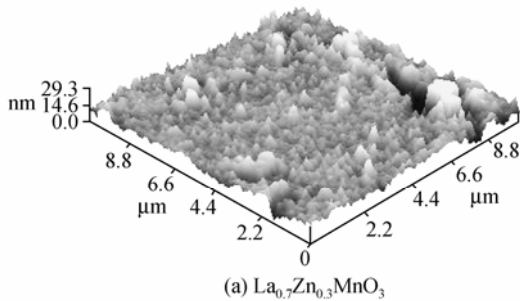


图 4 LAO 基片上的 LZMO 薄膜的三维 AFM 表面形貌
Fig.4 The 3 dimension (3D) atomic force microscopy (AFM) surface morphology of LZMO films deposited on LAO substrate

AFM 表面形貌。由图 4 可以看出：薄膜的生长良好，晶粒生长模式为“柱状”模式，掺杂 Zn 量为 $x=0.3$ 的 La_{0.7}Zn_{0.3}MnO₃ 薄膜表面粗糙，生长不均匀，平

均颗粒尺寸 127 nm (见图 4a)。 $x=0.5$ 的 La_{0.5}Zn_{0.5}MnO₃ 薄膜表面光滑，生长均匀，平均颗粒尺寸 155 nm (见图 4b)。 $x=0.7$ 的 La_{0.3}Zn_{0.7}MnO₃ 薄膜表面不是很光滑，平均颗粒尺寸 109 nm (见图 4c)。

图 5 为在 STO 基片上沉积的 LZMO 薄膜的三维 AFM 表面形貌。由图 5 可见：掺 Zn 量为 $x=0.3$ 的 La_{0.7}Zn_{0.3}MnO₃ 薄膜生长较差，表面粗糙，局部呈“柱状”生长，颗粒不均匀，颗粒平均尺寸为 103 nm (见图 5a)。 $x=0.5$ 的 La_{0.5}Zn_{0.5}MnO₃ 薄膜生长较好，表面较光滑，呈“柱状”生长，但颗粒不均匀，颗粒平均尺寸为 172 nm (见图 5b)。掺 Zn 量为 $x=0.7$ 的薄膜生长很好，表面光滑，呈“柱状”均匀生长，颗粒平均尺寸为 193 nm (见图 5c)。造成以上结果主要有两个原因：(1)由于 Zn²⁺的有效半径(74 pm)比 La³⁺的有效半径(106.1 pm)小的多，导致晶格畸变很大；(2)薄膜和衬底不匹配，压应力使得晶格发生变化。以上颗粒的平均尺寸与前面 X 射线计算的结果基本一致。

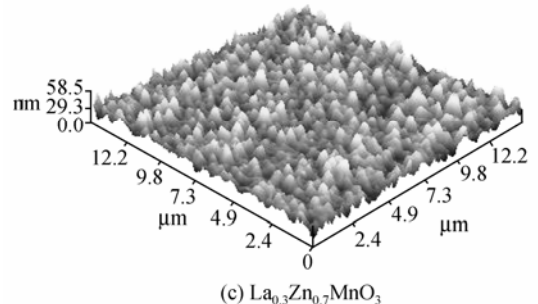
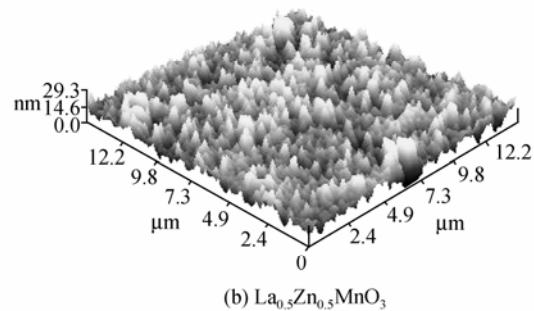
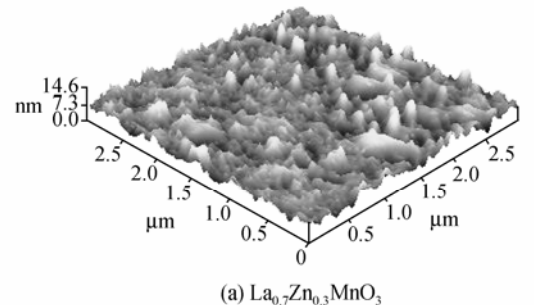


图 5 STO 基片上的 LZMO 的三维 AFM 表面形貌
Fig.5 3D AFM surface morphology of LZMO films deposited on STO substrate

2.3 薄膜表面的 XPS 分析

图 6 是 LZMO 薄膜的 XPS 的全谱。由图 6 可以看出: 只有 La, Zn, Mn 和 O 的特征峰, 薄膜表面无任何污染物。

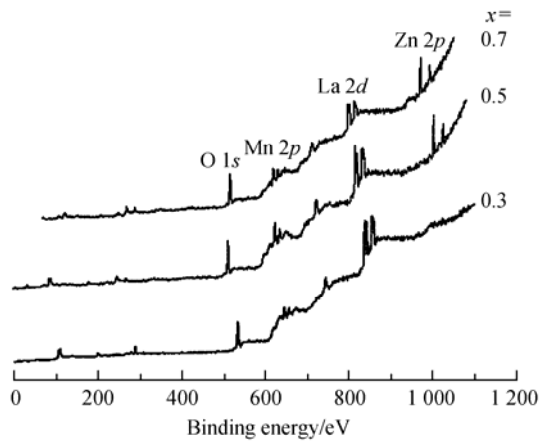


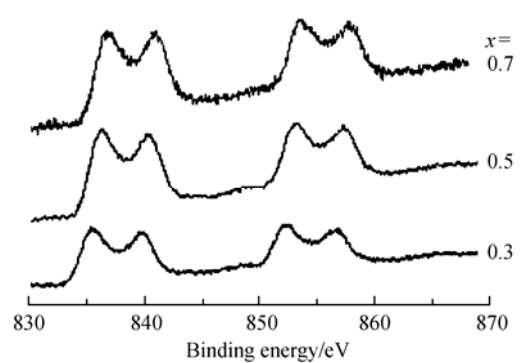
图 6 LZMO 薄膜 XPS 全谱

Fig.6 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of LZMO films

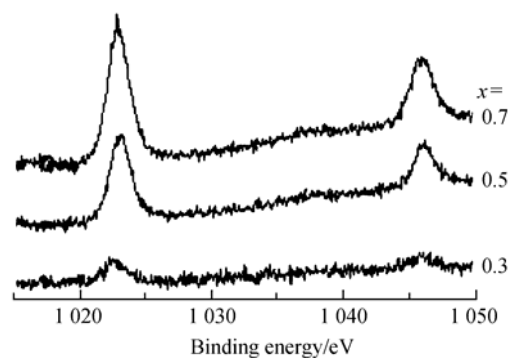
图 7 为薄膜中 $\text{La}(3d)$, $\text{Zn}(2p)$, $\text{Mn}(2p)$ 和 $\text{O}(1s)$ 的 XPS 谱。由图 7a 的薄膜表面 $\text{La}(3d)$ 的 XPS 谱可见: 主峰是由 4 个亚峰组成。这是由于金属 $\text{La}(3d)$ 特征峰是双峰, $\text{La}(3d_{3/2})$ 为 852.24 eV, $\text{La}(3d_{5/2})$ 为 834.92 eV, 即金属 La 的 4f 轨道在未受任何化学环境影响时仍是 1 个空着的轨道。当金属 La 形成复合氧化物时, 由于 $\text{La}(3d_{3/2})$ 和 $\text{La}(3d_{5/2})$ 内壳层的电子电离后, 与 La 配位氧的 2p 价电子转移到 La 的 4f 空轨道上, 引起 $\text{La}(3d)$ 特征峰劈裂, 从而导致 $\text{La}(3d_{3/2})$ 和 $\text{La}(3d_{5/2})$ 的震激(shake-up)伴峰的产生。因此, 从伴峰的产生及其强度的变化可以反映出氧的 2p 电子给予 La 的能力, 也就是 La—O 共享电子程度的大小, 即共价性的大小。图 7a 中 $\text{La}(3d)$ 伴峰的出现说明 La—O 共价性的存在, 显示在 $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_3$ 中 La 以三价形式存在。

由图 7b 可以看出: 随着掺杂的增加, Zn 的特征峰不断增强, Zn 离子以二价存在。

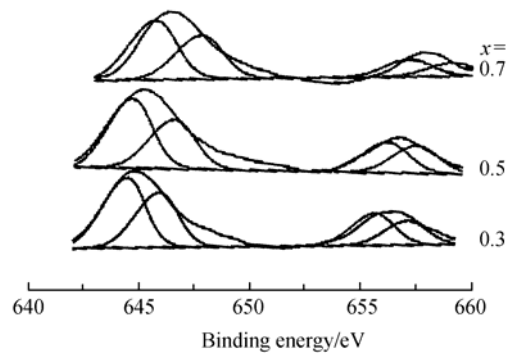
在 $\text{Mn}(2p)$ XPS 谱中, 当部分 La^{3+} 被 Zn^{2+} 替代后, 为保持电荷平衡, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 同时出现。图 7c 中低结合能处峰是 $\text{Mn}(2p_{3/2})$ 的贡献, 高结合能处是 $\text{Mn}(2p_{1/2})$ 的贡献。采用 Gauss 峰型拟合为 2 个亚谱, 每 1 亚谱代表一种 Mn 的价态。 Mn^{4+} 所带的正电荷较多, 电子云密度较低, 其 2p 电子的结合能较大, 因此较大结合能亚谱应归属为 Mn^{4+} 的贡献。相反, 较小结合能的亚谱则应归属为 Mn^{3+} 的贡献。随着掺



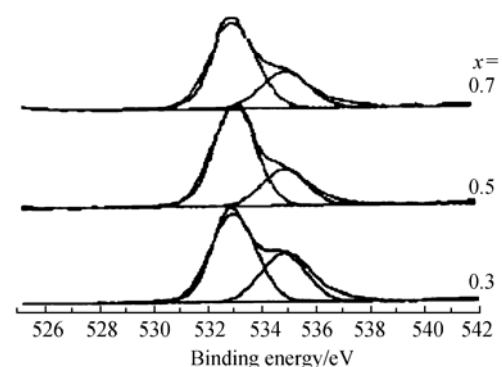
(a) La(3d)



(b) Zn(2p)



(c) Mn(2p)



(d) O(1s)

图 7 LZMO 薄膜中 $\text{La}(3d)$, $\text{Zn}(2p)$, $\text{Mn}(2p)$ 和 $\text{O}(1s)$ 的 XPS 谱

Fig.7 XPS spectra of $\text{La}(3d)$, $\text{Zn}(2p)$, $\text{Mn}(2p)$ and $\text{O}(1s)$ of LZMO films

杂的升高,通过谱面积的比可知, Mn^{4+}/Mn^{3+} 的比增大,当 $x = 0.7$ 时, Mn^{4+}/Mn^{3+} 的比最大(1.56:1)。大量实验已经表明,当样品中 Mn^{4+}/Mn^{3+} 约为 2:1 时,可获得较大磁电阻 R 。

图 7d 表明:每个样品中的 O1s 谱都可以采用 Gauss 峰型拟合为 2 个谱,说明薄膜表面上有两类氧化物,电子结合能较低的峰(531.00~533.42 eV)是晶格氧,与金属离子的氧化还原性质有关;电子结合能较高的峰(534.61~536.59 eV)是一种吸附氧,与钙钛矿型氧化物中氧空位的浓度有关。吸附氧可能有多种氧化物组成,如: OH^- , O^- , O_2^- 和 O^2^- 等。谱面积表明,掺杂对薄膜的氧空位有影响,随着掺杂量的升高,氧空位有所减少,薄膜中氧含量增加, Mn^{4+} 增多, Mn^{3+} 减少, Mn^{4+}/Mn^{3+} 的比随之增大,有利于电子在 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 离子之间的移动。与此同时,还导致了 Mn—O 键的键长缩短, Mn—O—Mn 的键角增大,加强了电—声子的双交换作用,导致了 Curie 温度 T_p 的升高,^[14] 使样品在室温下能获得较大的 R 。氧含量的增加可能是由于 La(3d)和 Mn(2p_{2/3})的结合能随着掺杂量的增加而增大,原子的氧化态增加,氧含量开始升高,而有更多的氧形成晶格氧。

2.4 薄膜的巨磁电阻

LaMnO₃ 是绝缘体,当 Zn²⁺ 替代 La³⁺ 后,样品中的载流电子增多,产生从绝缘体向金属的转变。薄膜样品的磁电阻变化 M_R 的定义为:

$$M_R = \frac{R_0 - R_H}{R_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中: R_0 和 R_H 分别代表磁场为 0 和 H 时的电阻。

图 8 和图 9 分别为使用四探针测量的在 LAO 和 STO 基片上沉积的 LZMO 薄膜常温(300 K)下的磁电阻变化 M_R 与磁场的关系。

由图 8 可以看出:在 LAO 基片上沉积的 LZMO 薄膜,随着掺杂的不同巨磁电阻变化差异较大,特别是掺 Zn 量 $x=0.7$ 的薄膜,并没有像图 9 的在 STO 基片上沉积的 LZMO 薄膜磁电阻变化成规律变化。巨磁电阻变化最大值出现在 $x = 0.5$ 的 LZMO 薄膜中,在磁场为 1.5 T 下 M_R 达到 25%。图 9 在 STO 基片上沉积的 LZMO 薄膜的磁电阻变化规律与以往磁电阻实验变化的规律一致,在磁场 1.5 T 下, $x = 0.7$ 的 La_{0.3}Zn_{0.7}MnO₃ 薄膜巨磁电阻变化达到 28%。由于 Zn²⁺ 的半径比 La²⁺ 小得多,从而导致晶格畸变产生内应力,内应力使得 Mn—O—Mn 的键角变化。当外加磁场时,外加磁场使体系相邻 Mn^{3+} 和 Mn^{4+}

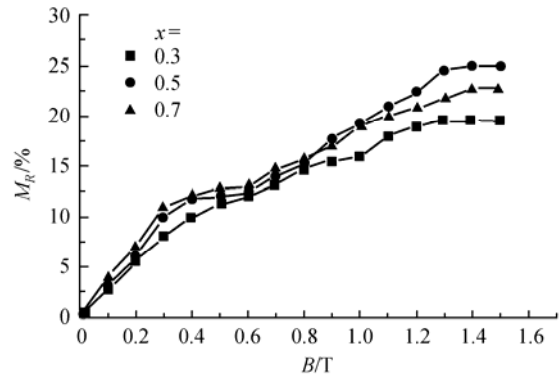


图 8 室温下 LAO 上沉积的 LZMO 薄膜的磁电阻变化 M_R 随磁感应强度 B 的变化

Fig.8 Magneto-resistance change M_R of LZMO films deposited on LAO substrate vs magnetic induction B at 300 K

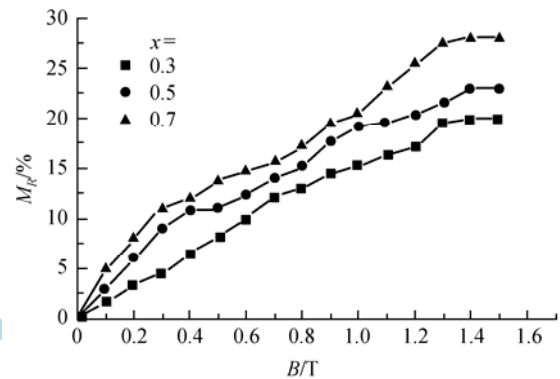


图 9 室温下 STO 上沉积的 LZMO 薄膜的 M_R 随 B 的变化
Fig.9 M_R of LZMO films deposited on STO substrate vs B at room temperature

的自旋方向平行或使它们的自旋方向夹角减小,根据 DE 模型,二重简并轨道 e_g 的电子能否实现在其之间的转移,主要取决于双交换作用转移积分 t_{ij} 的 θ_{ij} (θ_{ij} 为相邻 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 和局域自旋之间的夹角)大小。^[15] 因此内应力和外间磁场共同作用,使移动积分值增大,电子的移动能力增强,体系导电性质随之增加,因而电阻率下降。图 8 中 $x=0.7$ 的样品的变化出现衰减,使 La_{0.3}Zn_{0.7}MnO₃ 薄膜和 LAO 衬底不匹配。一方面,随着掺杂的增加,内应力在不断变化,另外和衬底的不匹配,使得 MnO₆ 八面体发生畸变,使得双交换作用减弱,电导率增加。

3 结 论

- (1) 薄膜在 900 °C 温度退火后,晶粒与基片之间形成了稳定的外延结构。
- (2) 在 LAO 基片上沉积的 La_{0.5}Zn_{0.5}MnO₃ 和在 STO 基片上沉积的 La_{0.7}Zn_{0.3}MnO₃ 薄膜晶粒成长良好。
- (3) 在 LAO 基片上沉积的 La_{0.5}Zn_{0.5}MnO₃ 和在

STO 基片上沉积的 $\text{La}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜巨磁电阻变化在温度为 300 K, 磁场为 1.5 T 的条件下, 可高达 25% 和 28%。

参考文献:

- [1] JONKER G H, van SANTEN J H. Ferromagnetic compound of manganese with perovskite structure [J]. *Physica*, 1950, 16(3): 337–369.
- [2] ZENER C. Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure [J]. *Phys Rev*, 1951, 82(3): 403–405.
- [3] MIYANO K, TANAKA T, TOKURA Y, et al. Photoinduced insulator-to-metal transition in a perovskite manganite [J]. *Phys Rev B*, 1997, 78(22): 4257–4260.
- [4] 牛新书, 陈晓丽, 茹祥莉, 等. 柠檬酸络合法制备 $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_3$ 的研究[J]. *电子元件与材料*, 2008, 27(10): 20–21
NIU Xinsu, CHEN Xiaoli, RU Xiangli, et al. *Electron Compon Mater* (in Chinese), 2008, 27(10): 20–21.
- [5] 戴道生, 熊光成, 吴思成. $\text{RE}_{1-x}\text{T}_x\text{MnO}_3$ 氧化物的结构、电磁性质、和巨磁电阻[J]. *物理学进展*, 1997, 17(2): 202–245.
DAI Daosheng, XIONG Guangcheng, WU Shicheng. *Prog Phys* (in Chinese), 1997, 17(2): 202–245.
- [6] JIN S, TIEFEL T H, MCCORMACK M, et al. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La–Ca–Mn–O film [J]. *Science*, 1994, 264(5157): 413–415.
- [7] de GENNES P G. Effects of double exchange in magnetic crystal [J]. *Phys Rev*, 1960, 118(1): 141–154.
- [8] HWANG H Y, CHEONG S W, REDAELLI P G, et al. Lattice effect on magnetoresistance in doped LaMnO_3 [J]. *Phys Rev Lett*, 1995, 75: 914–917.
- [9] LIU X M, TANG G D, ZHANG X. Influence of Cu doped and Sr vacancy on the room magnetoresistance of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x-y}\text{Cu}_x\text{MnO}_3$ [J]. *J Magn Magn Mater*, 2004, 277: 118–122.
- [10] ALVAREZ-SERRANO I, PICO C, VEIGA M L. Structure characterization, electric and magnetic behaviors of Zn-doped manganites [J]. *Solid State Sci*, 2004, 6: 1321–1326.
- [11] 罗广圣, 刘光华, 周正有, 等. 巨磁电阻材料 $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{MnO}_3$ 化合物的制备工艺及其结构研究[J]. *航空材料学报*, 2008, 28(4): 47–49.
LUO Guangseng, LIU Guanghua, ZHOU Zengyou, et al. *J Aeronaut Mater* (in Chinese), 2008, 28(4): 47–49.
- [12] 周正有, 罗广圣, 吴本文, 等. ZnMnO_3 及 LaZnMnO_3 的制备及结构特性[J]. *航空材料学报*, 2007, 27(2): 69–73
ZHOU Zengyou, LUO Guangseng, WU Benwen, et al. *J Aeronaut Mater* (in Chinese), 2007, 27(2): 69–73.
- [13] YANG S Y, KUANG W L, LIU Y, et al. Growth and characterization of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ film on various substrates [J]. *J Magn Magn Mater*, 2004, 268: 326–331.
- [14] WANG D J, XIONG C M, LIU G J, et al. Effects of oxygen content on transport property of $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ film [J]. *Physics B*, 2006, 371: 187–191.
- [15] 刘俊明, 王克勤. 稀土掺杂锰氧化物庞磁电阻效应[J]. *物理学进展*, 2005, 25(1): 83–87.
LIU Junmin, WANG Keqin. *Prog Phys* (in Chinese), 2005, 25(1): 83–87.
- [14] ZHU T J, LU L, ZHAO X B, et al. Epitaxial growth and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$ heterostructures on exact $\text{SrTiO}_3(001)$ substrates [J]. *J Cryst Growth*, 2006, 291: 385–389.
- [15] BAO D, MIZUTANI N, YAO X, et al. Structural, dielectric, and ferroelectric properties of compositionally graded $(\text{Pb},\text{La})\text{TiO}_3$ thin films with conductive LaNiO_3 bottom electrodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 1041(1–3).
- [16] CHEN S T, WANG G S, ZHANG Y Y, et al. Orientation control growth of lanthanum nickelate thin films using chemical solution deposition [J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(11): 3635–3637.
- [17] SAMA N, HERDIER R, JENKINS D, et al. On the influence of the top and bottom electrodes—a comparative study between Pt and LNO electrodes for PZT thin films [J]. *J Cryst Growth*, 2008, 310: 3299–3302.
- [18] ZHOU J P, QIU Z C, LIU P, et al. Electric and magnetic properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{—CoFe}_2\text{O}_4$ particle composite thin film on the SrTiO_3 substrate [J]. *Mater Res Bull*, 2008, 43: 3514–3520.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※

(continued from p.1875)