

氧气氛退火对 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜结构及性能的影响*

杜永胜¹ 张雪峰¹ 于敦波² 李彤³ 严辉³

¹内蒙古科技大学理学院, 包头 014010; ²北京有色金属研究总院, 北京 100088;

³北京工业大学材料学院薄膜材料与技术研究室, 北京 100022

利用磁控溅射方法,在(100) Si/LaAlO_3 (LAO)和 SrTiO_3 (STO)衬底上制备得到了 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO)薄膜,通过 X射线衍射仪、原子力显微镜以及磁性测量系统研究了不同温度氧气氛下的后续退火对 LSMO 薄膜结构及磁学性能的影响. 结果表明:随着退火温度的升高,LAO 和 STO 衬底上的 LSMO 薄膜氧含量逐渐增加, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的比值逐渐趋向于 3/7, 表现为面外晶格常数逐渐减少,饱和磁化强度及居里温度都有明显提高,而矫顽力则有所降低;拉曼散射实验结果更直观的给出了退火后 LSMO 晶格有序性的增加和 Jahn-Teller 畸变的减弱;而 Si 单晶上的 LSMO 薄膜在高温下由于与衬底发生了复杂的化学反应而导致相结构发生改变.

关键词: LSMO 薄膜, 退火, 矫顽力, 平均表面粗糙度

PACC: 7475

1 引言

近年来,掺杂稀土锰氧化物 $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Pr}$ 等稀土元素, $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ 等两价金属元素) 由于其独特的磁学及电学性能,例如庞磁阻效应 (CMR)、相分离、自旋/电荷/轨道有序等而得到广泛的研究^[1-4]. 特别是由于它所具有的特大的磁电阻效应,在磁头及磁随机存储方面有巨大的应用前景. 此类材料所表现出来的物理性能不仅对许多基础物理的研究提出了挑战,更为重要的是它们为更好的制造开发具有重大应用价值的器件提供了坚实的材料基础.

对 LSMO 薄膜的研究是实现其器件化的前提. 已有的研究表明,LSMO 薄膜中的氧含量会对其结构及性能产生重要影响^[5-7]. 我们由解释 LSMO 磁电学性能的双交换原理可知^[8],LSMO 的输运特性主要是由 Mn^{4+} 的空穴通过氧离子跃迁到 Mn^{3+} 来进行,当薄膜成分固定时,氧含量的多少决定了 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的比值,理想情况下 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+} = 3/7$. 但使用磁控溅射来制备薄膜时,低的溅射气压使 LSMO 薄膜普遍缺氧,从而降低了其饱和磁化强

度和居里温度,严重影响了磁学性能.

本文中,为了改善 LSMO 薄膜的磁电学性能,我们对制备得到的 LSMO 薄膜进行了异位氧气氛退火处理,研究了不同退火温度对 LSMO 薄膜结构及性能的影响.

2 实验过程

实验所用 LSMO 靶材均为粉末原料 La_2O_3 、 SrCO_3 、 MnO_2 按名义配比成分混合,并经高温烧结而成.

利用磁控溅射方法,分别在(100)单晶 Si, LAO 和 STO 衬底上同时沉积得到了 LSMO 薄膜. 溅射气体采用高纯 Ar 与 O_2 按质量流量比 16/4 混合,工作气压为 1.0 Pa,衬底温度为 800 . 制备得到的样品于管式炉中在 1 大气压流动氧气下退火半小时,升温 and 降温速率为 3 /min.

采用 Bruker AXS D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 与 TSK-SURFCOM 480A 型表面粗糙度仪进行结构及其厚度测量,我们制备的不同衬底上的 LSMO 薄膜厚度均为 100 nm. 薄膜的表面形貌由 Digital Nanoscope III 原子力显微镜 (AFM) 测定;使

* 北京市自然科学基金重点项目 (项目编号: G2021003); 科技部重大基础研究前期研究专项项目 (项目编号: G2002CCC01300) 资助的课题.

收稿日期: 2006-01-19; 修回日期: 2006-04-04

用 Jobin-Yvon T6400 型拉曼散射仪进行样品的结构分析;磁电学性能由美国 Quantum Design 公司的磁性测量系统 (MPMS-5)测定.

3 结果与讨论

图 1 是原位生长条件下不同衬底的 LSMO 薄膜原子力显微镜图. 由图得到 Si₃LAO 和 STO 衬底上的 LSMO 薄膜平均表面粗糙度分别是 2.12、0.66 和 0.52nm. 这是由于 LAO、STO 和 LSMO 同为赝立方

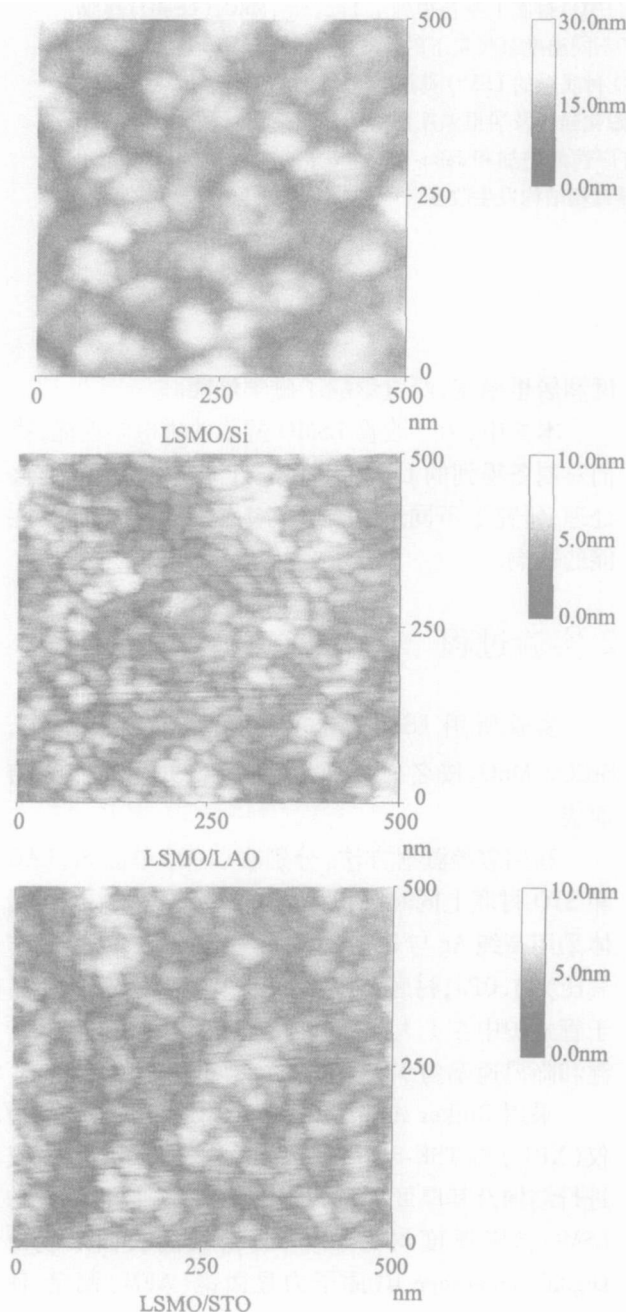


图 1 不同衬底上生长的 LSMO 薄膜的 AFM 图

钙钛矿结构,晶格常数分别是 0.379、0.391 及 0.388nm,而金刚石结构 Si 的晶格常数为 0.543nm,最终导致 LSMO 薄膜与 Si₃LAO 和 STO 的面内晶格失配度分别是 4.3%、2.2%和 0.4%. 大的晶格失配度会导致薄膜中应力及晶格畸变的增加,从而增大了薄膜的表面粗糙度^[9].

图 2 是不同后续退火温度下 Si₃LAO 与 STO 衬

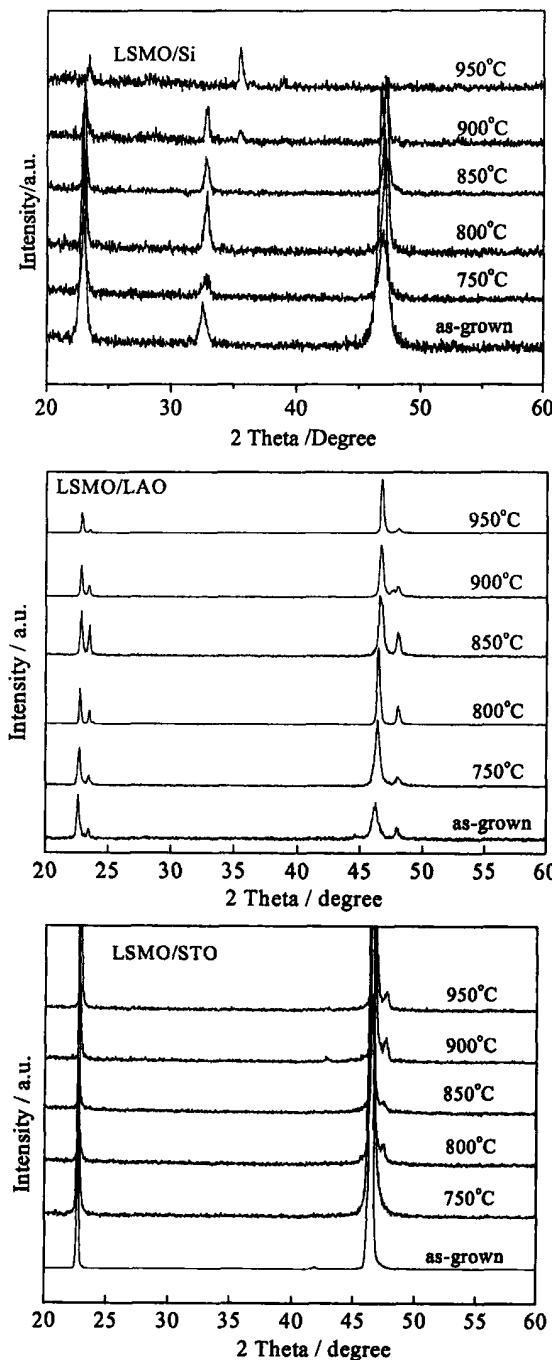


图 2 不同退火温度下 Si₃LAO 和 STO 衬底上的 LSMO 薄膜的 X 射线衍射图

底上的 LSMO 的 X 射线衍射图. 由于 LAO 与 STO 衬底和 LSMO 薄膜的晶体结构及晶格参数都较为相近, LSMO 薄膜可以完全按衬底取向生长. 而 Si 衬底与 LSMO 薄膜晶格常数相差较大, 导致薄膜为非取向生长. 随着氧气氛下退火温度的升高, 可以看到 LAO 与 STO 衬底上的 LSMO 薄膜的 (200) 衍射峰逐渐右移, 对应其面外晶格常数在逐渐减小. D. C. Worledge 等人^[10]对 La_{0.67} Ca_{0.33} MnO₃ (LCMO) 薄膜的研究结果表明: 当薄膜中的氧含量达到理想值时, LCMO 具有较为稳定的结构, 即使高温氧退火对结构及性能的影响也不是很大. 而在本文中, 溅射时低的氧分压会导致薄膜中严重缺氧, 而随着退火温度的提高, 薄膜中氧的含量逐渐增加并接近于理想值. 根据化合价平衡, Mn⁴⁺ 的含量也会提高, 即氧含量的提高会增加 Mn⁴⁺ / Mn³⁺ 的比率, 最终接近理想值 Mn⁴⁺ / Mn³⁺ = 3 / 7. 由化合价平衡可以知道, 一个氧离子的进入会使两个 Mn³⁺ 转变成 Mn⁴⁺, 而 Mn³⁺ 的离子半径 (0.07nm) 要大于 Mn⁴⁺ 的离子半径 (0.05nm)^[11], 从而使面外晶格常数收缩 0.04nm. 而一个氧离子的进入只有 1/6 的机会对面外晶格常数有贡献, 由于氧离子的半径是 0.12nm, 所以一个氧离子的进入使面外晶格常数增大 0.02nm. 这两种作用是一个相互竞争的过程^[12], 最终结果使面外晶格常数缩小 0.02nm^[13]. 图 2 的实验结果与本结论一致. 对比 Si 衬底上生长的 LSMO 薄膜, 随着退火温度的升高, 薄膜的衍射峰开始发生右移, 但在 900 °C 退火条件下其相结构也开始发生转变, 不再完全是赝立方钙钛矿结构; 而在 950 °C 退火条件下则完全改变, 这是由于高温退火条件下 LSMO 薄膜与 Si 发生了复杂的化学反应导致相结构变化, 这也限制了利用 Si 衬底来制备 LSMO 薄膜.

由于拉曼散射谱可以反映晶格的微小畸变, 图 3 给出了 LAO 衬底上 LSMO 薄膜在原位生长及 950 °C 退火下的拉曼散射谱. 从图中可以看出 LSMO 薄膜在退火前后晶格发生了变化, 而这种变化来源于 Mn 离子价态的变化, 即 Mn³⁺ 在吸附氧后变成 Mn⁴⁺, 由于 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 原子大小不同导致晶格的变化. 在原位生长的 LSMO 薄膜中拉曼散射谱出现四个主峰, 分布在 150、220、490 和 620 cm⁻¹ 四个位置上. 通常来说, 拉曼散射谱分三个频段——高频 (500 ~ 700 cm⁻¹), 中频 (200 ~ 500 cm⁻¹), 低频 (小于 200 cm⁻¹), 分布在这三个频段的峰位分别对应着 Mn-O 的伸缩, 内八面体的倾斜与旋转, 以及重稀土有金属的震动^[14-15]. 在未退火样品中, 出现在

150 cm⁻¹ 频率的尖峰对应着 LAO 衬底. 而分布在 220、490 和 620 cm⁻¹ 频率的宽峰根据上面分类可以推知在未退火的样品中发生了 Mn-O 的伸缩以及内八面体的倾斜与旋转, 而这些变化是由于在溅射过程中缺氧导致过多 Mn³⁺ 产生引发的. 在退火后的样品中, 分布在 220 和 620 cm⁻¹ 频率的宽峰消失, 这是由于 LSMO 在退火过程中一些 Mn³⁺ 吸氧转化成 Mn⁴⁺ 导致晶格畸变减小. 除此, 在 420 cm⁻¹ 和 190 cm⁻¹ 位置出现两个新峰. 在 420 cm⁻¹ 新峰的出现是由于在退火过程中氧的吸附所致^[16], 在 190 cm⁻¹ 新峰显现了 LSMO 薄膜中相对 MnO₆ 八面体外的重稀土元素 La 和 Sr 的相对运动^[17, 18].

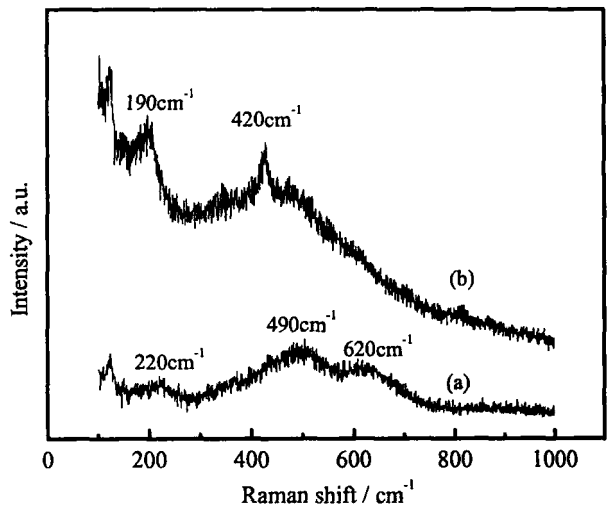


图 3 LAO 衬底上退火前后得到的 LSMO 薄膜的拉曼散射谱

图 4 是原位生长与 950 °C 退火温度下 LAO 与 STO 衬底上的 LSMO 薄膜的磁化强度随温度变化曲线. 可以看到, 退火后薄膜的饱和磁化强度及居里温度都有明显提高. 这是由于退火条件下氧含量的提高增加了 Mn⁴⁺ / Mn³⁺ 的比率, 由双交换原理可知, Mn⁴⁺ 的引入会改变体系的能量状态, 减弱体系中的 Mn³⁺ 与 Mn³⁺ 之间的反铁磁相互作用, 增强体系中 Mn⁴⁺ 与 Mn³⁺ 的铁磁相互作用. 最终提高了 LSMO 薄膜的铁磁有序度, 使饱和磁化强度及居里温度有所增加^[19].

图 5 是 5K 时原位生长与 950 °C 退火条件下 LAO 与 STO 衬底上的 LSMO 薄膜的 M ~ H 曲线. 原位生长的 LAO 和 STO 衬底的 LSMO 薄膜的矫顽力分别是 0.0225 T 和 0.0181 T, 而 950 °C 退火后其矫顽力分别减小到 5.4 × 10⁻³ T 和 1 × 10⁻³ T. 可以看到, STO 衬底上的 LSMO 薄膜的矫顽力要明显小于

LAO 衬底上 LSMO 薄膜的矫顽力. 不同衬底的矫顽力的差别主要源于薄膜表面粗糙的不同^[20,21], 由于 LAO 衬底上的 LSMO 薄膜具有相对更大的表面粗糙度, 表面粗糙度的增大可能导致形成更多的结构缺陷并成为磁畴钉扎中心^[22~25], 这些钉扎中心妨碍

了磁畴的翻转并最终增大了矫顽力. 而对比退火前后 LSMO 薄膜矫顽力的变化, 由于原位生长的薄膜氧缺陷较多, 这些缺陷可以成为钉扎中心, 从而增大薄膜的矫顽力.

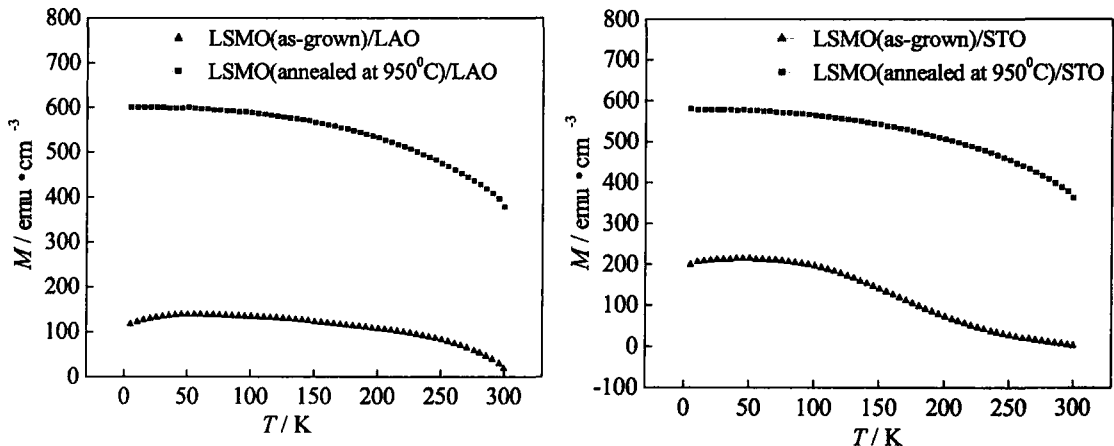


图 4 退火前后 LAO 与 STO 衬底上的 LSMO 薄膜的磁化强度随温度变化曲线

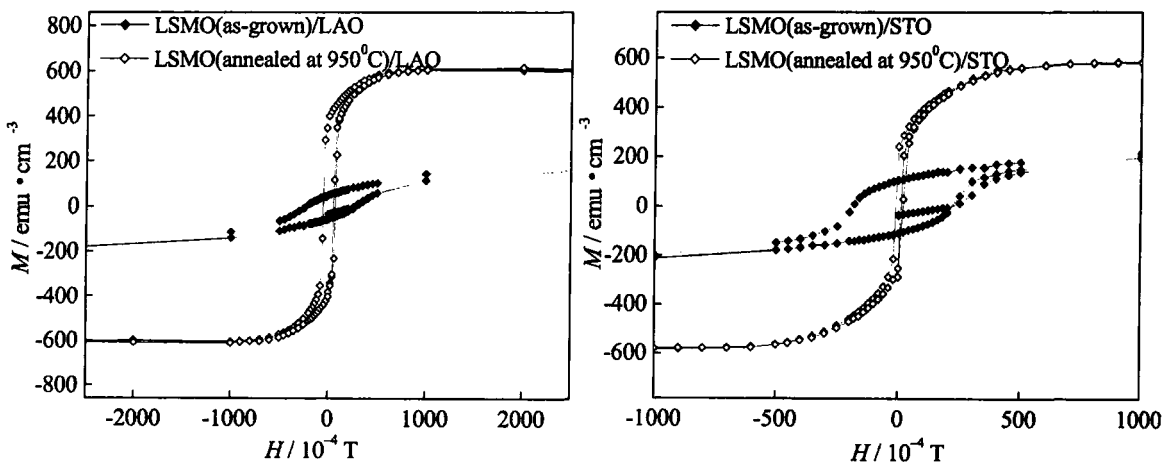


图 5 退火前后 LAO 和 STO 衬底上的 LSMO 薄膜的磁滞回线

4 结 论

通过对不同衬底上的 LSMO 薄膜进行了氧气气氛下退火研究, 发现薄膜中的氧含量对其结构和磁学性能有很大影响. 随着薄膜氧含量的增加, 其饱和磁化强度及居里温度都有明显提高, 而矫顽力则有所降低. 同时, 薄膜平均表面粗糙度也是影响其矫顽力的一个关键因素.

Nature, **423** (2003), 965.

- [3] Daniel P. Arovas *Phys Rev*, **B58** (1998), 9150.
- [4] J. A. Vergas, V. Mart n-Mayor, L. Brey, *Phys Rev Lett*, **88** (2002), 136401.
- [5] Joonghoe Dho, N. H. Hur, *J Appl Phys*, **94** (2003), 7670.
- [6] J. Q. Guo, H. Takeda, N. S. Kazama, *J Appl Phys*, **81** (1997), 7445.
- [7] M. Rajeswari, R. Shreekala, A. Goyal, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, K. Ghosh, R. P. Shama, R. L. Greene, R. Ramesh, T. Venkatesan, *Appl Phys Lett*, **73** (1998): 2672.
- [8] Zener C. *Phys Rev*, **82** (1951), 403.
- [9] R. A. Rao, D. Lavric, T. K. Nath, C. B. Eom, *J. Appl Phys*, **85** (1999), 4794.
- [10] D. C. Worledge, G. Jeffrey Snyder, M. R. Beasley, T. H.

[1] Joonghoe Dho, Y. N. Kim, Y. S. Hwang, J. C. Kim, N. H. Hur *Appl Phys Lett*, **82** (2003), 1434.

[2] Y. Murakami, J. H. Yoo, D. Shindo, T. Aou, M. Kikuchi

- Geballe. *J. Appl Phys*, **80**(1996), 5158.
- [11] H. L. Ju, Hyunchul Sohn. *J. Magn. Magn. Mater.*, **167**(1997), 200.
- [12] W. Zhonga, W. Chen, C. T. Au, Y. W. Du. *J. Magn. Magn. Mater.*, **261**(2003), 238.
- [13] Y. S. Du, B. Wang, T. Li, D. B. Yu, H. Yan. *J. Magn. Magn. Mater.*, **297**(2006), 88.
- [14] S. Yoon, H. L. Liu, G. Schollerer, S. L. Cooper, P. D. Han, D. A. Payne, S. W. Cheong, Z. Fisk. *Phys. Rev.*, **B58**(1998), 2795.
- [15] M. V. Abrashev, V. G. Ivanov, M. N. Iliev, R. A. Chakalov, R. I. Chakalova, C. Thomsen. *Phys. Status Solidi B.*, **215**(1999), 631.
- [16] V. B. Podobedov. *Appl. Phys. Lett.*, **73**(1998), 3217.
- [17] P. Postorino, A. Congeduti, E. Degiorgi, J. P. Iti, P. Munsch. *Phys. Rev.*, **B65**(2002), 224102.
- [18] Tong Li, Bo Wang, Hongyun Dai, Yongsheng Du, Hui Yan. *J. Appl. Phys.*, **98**(2005), 123505.
- [19] H. L. Ju, J. Gopalakrishnan, J. L. Peng, Qi Li, G. C. Xiong, T. Venkatesan, R. L. Greene. *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 6143.
- [20] M. Li, G. C. Wang. *J. Appl. Phys.*, **83**(1998), 5313.
- [21] J. Swerts, K. Tenst, M. J. Van Bael, C. Van Haesendonck, Y. Bruynseraede. *Appl. Phys. Lett.*, **82**(2003), 1239.
- [22] M. Pardavi-Horvath. *IEEE Trans. Magn.*, **21**(1985), 1694.
- [23] 王小平等, 《低温物理学报》, **24**(2002), 81.
- [24] 田建军等, 《低温物理学报》, **26**(2004), 251.
- [25] 丁莉莉等, 《低温物理学报》, **28**(2006), 107.

EFFECTS OF ANNEALING PROCEDURES ON THE STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ FILMS DEPOSITED ON DIFFERENT SUBSTRATES*

Du Yong-Sheng¹ Zhang Xue-Feng¹ Yu Dun-Bo² Li Tong³ Yan Hui³

¹ College of Science, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China;

² Giran Advanced Materials Co., Ltd, Beijing 100088, China;

³ Laboratory of Thin Film Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China

(Received 19 January 2006, revised manuscript received 4 April 2006)

We have studied the effects of annealing procedures on the structural and magnetic properties of LSMO films, which are deposited on (1 0 0) Si/LaAlO_3 (LAO) and SrTiO_3 (STO) substrates using RF magnetron sputtering by using X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and superconducting quantum interference device magnetometers. A gradual lattice contraction is observed with the increase of annealing temperatures. This can be explained as the increase in $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ ratio before it reached the ideal one value (3/7). Annealing procedures at the higher temperatures can enhance the ferromagnetic order and Curie temperature (T_c) and dramatically reduce the coercivity values due to the increase in the oxygen content. The procedure was accompanied by the lattice ordering and the vanishing of Jahn-Teller distortion evidenced by Raman spectra. On the other hand, the orientation of LSMO film deposited on (100) Si substrate have been changed with the increase of annealing temperatures. This can be explained as the complex reaction between the film and substrate.

Keywords: $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, annealing procedures, coercivity, roughness

PACC: 7475

* Project supported by the National Nature Science Foundation of Beijing (Grant No. G2021003) and the State Key Program of Basic Research of China (Grant No. G2002CCC01300).