

文章编号: 0258-7025(2007)Supplement-0133-04

脉冲激光溅射沉积制备 $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜的应变效应研究

常 雷, 蒋毅坚, 龚小南

(北京工业大学国家产学研激光技术中心, 北京 100022)

摘要 采用脉冲激光溅射沉积技术在 $\text{LaAlO}_3(001)$ 衬底上制备了一系列不同厚度(40~240 nm)的 $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜。通过控制薄膜的厚度, 获得了不同应变态的 $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜。根据 X 射线衍射(XRD)数据详细分析了薄膜厚度变化对 c 轴晶格常数的影响。采用标准的直流四探针法和超导量子干涉仪分别测量了薄膜的电阻-温度特性和磁化强度-温度特性。研究发现, $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜的居里温度和金属-绝缘态转变温度随压缩应变的增大而减小, 即压缩应变抑制了 $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜的铁磁性, 降低了居里温度。这一结果与以往压缩应变增强铁磁性并提高居里温度的结论相异, 不能利用 Millis 的应变理论模型进行定性解释。利用超巨磁电阻(CMR)薄膜材料的应变效应对 e_g 轨道稳定性的影响对 $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜的异常磁电输运效应进行了解释。

关键词 激光技术; 脉冲激光溅射沉积; 超巨磁电阻; 薄膜; 应变

中图分类号 TM27; O484.4⁺3 **文献标识码** A

Study of Strain Effect on the $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ Thin Film Grown by Pulsed Laser Deposition

CHANG Lei, JIANG Yi-jian, GONG Xiao-nan

(National Center of Laser Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract Epitaxial thin films of $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ was grown on the $\text{LaAlO}_3(001)$ substrates using pulsed laser deposition (PLD). The thickness dependence of magnetotransport properties close correlated with the strain effect was studied. The out-of-plane lattice parameters dependence on variable thin films thickness was analyzed in detail by X-ray diffraction (XRD) data. In contrast with usual results that compressive strain enhances T_c by increasing the transfer integral t_0 , compressive strain due to mismatch between LaAlO_3 substrate and $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ film was found to suppress ferromagnetism and reduce T_c . The anomalous magnetotransport of $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films was explained by strain effect of colossal magnetoresistance (CMR) materials on the stability of e_g orbital.

Key words laser technique; pulsed laser deposition; colossal magnetoresistance; thin film; strain

1 引 言

近年来, 具有类钙钛矿结构的掺杂稀土锰氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ 等) 在外磁场作用下显示出巨大的磁电阻效应而成为凝聚态和材料科学领域的研究热点^[1,2]。这类锰氧化物薄膜的磁学和电输运特性不但与 B 位离子半径和掺杂浓度 x 有关, 而且对于由薄膜和衬底之间的晶格失配引起

的应变极为灵敏^[3]。研究结果表明, 由于应变导致 MnO_6 正八面体的畸变, 拉伸应变将抑制铁磁性, 使居里温度降低; 压缩应变则反之。然而, 也有研究报告拉伸应变有利于居里温度的升高。虽然应变对于薄膜的影响机理仍是一个未解的难题^[4], 但已有的研究结果毫无例外地都表明应变效应可以用来调控和优化超巨磁电阻(CMR)薄膜的磁电输运特性。

基金项目: 北京市属市管高等学校人才强教计划、北京市科技创新平台资助课题。

作者简介: 常 雷(1976—), 男, 山东菏泽人, 博士研究生, 主要从事氧化物薄膜制备方面的研究。

E-mail: wxcl-thunderking@emails.bjut.edu.cn

导师简介: 蒋毅坚(1962—), 教授, 博士生导师, 主要从事激光材料制备技术和激光拉曼光谱方面的研究。

E-mail: yjjiang@bjut.edu.cn

尽管 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.33$, 简称为 LBMO) 在掺杂稀土锰氧化物中具有很高的居里温度 ($T_c = 315 \text{ K}$)^[5], 这对于室温下磁电阻器件的应用和发展是极为有利的。然而, 有关 LBMO 的研究和报道却很少。近来, Kanki 等^[6] 发现 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 薄膜中拉伸应变使居里温度升高并增强了超巨磁电阻效应。Zhang 等^[7] 研究了低掺杂浓度下拉伸应变对于 LBMO 薄膜的影响并给出了 $x \leq 0.3$ 范围内的 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ 相图。这些结果与以往超巨磁电阻薄膜的研究结果不同, 表明 LBMO 薄膜具有异常的应变效应。详细而深入地研究 LBMO 薄膜的应变效应有利于人们进一步全面地理解应变对于超巨磁电阻薄膜的磁电输运特性的影响。本文系统研究了 LaAlO_3 (001) 衬底上不同厚度 LBMO 薄膜的应变效应, 并对其异常的磁电效应进行了分析和解释。

2 实验方法

采用脉冲激光溅射技术在单晶 LaAlO_3 (LAO) (001) 衬底上生长不同厚度的 $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜。LBMO 靶材是利用传统固相烧结反应方法制备的。制备薄膜时, 脉冲激光 ($\text{KrF}; \lambda=248 \text{ nm}$) 的能量密度为 $\sim 2 \text{ J/cm}^2$, 频率为 4 Hz 。淀积薄膜过程中, 基片温度 $T_s = 650 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$, 流动氧分压为 40 Pa 。为减少退火处理对薄膜应变的影响, 所有薄膜在淀积后在 1 标准大气压氧压下缓慢降温至室温。采用 D8 DISCOVER with GADDS X 射线衍射仪研究 LBMO 薄膜的晶体结构。使用标准的直流四极探针技术测量薄膜的电阻率。磁性测量由 MPMS-7 型超导量子干涉仪完成。

3 结果和讨论

由图 1 所示的 LBMO 多晶靶材和薄膜的 X 射线衍射图可知, LBMO 多晶块材具有单相立方钙钛矿结构; 只观察到薄膜和衬底的 (00 l) 衍射峰表明 LBMO 薄膜沿 c 轴方向择优取向生长, 其晶格常数为 0.391 nm , 而单晶 LaAlO_3 衬底晶格常数为 0.379 nm 。因此, 薄膜要受到双轴压缩应变的影响, 膜平面内晶格被压缩, 而垂直膜面方向 (out-of-plane) 或者 c 轴方向晶格被拉伸, 这与 X 射线衍射数据相一致。此外, LBMO 薄膜在双轴压缩应变作用下, 应力分量 $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$ 均为零, 则薄膜垂直方向的应变分量为^[8]:

$$\epsilon_{zz} = -\frac{2\nu}{1-\nu}\epsilon_{xx}, \quad (1)$$

其中 $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} < 0$, ν 是薄膜的泊松比。假设单胞体积不变, 根据 (1) 式可计算出 $40 \sim 240 \text{ nm}$ 厚的 LBMO 薄膜面内晶格常数分别为 $0.3889 \sim 0.3906 \text{ nm}$, 这些数值正好在衬底和块材的晶格常数之间并且随膜厚而增加。 c 轴晶格常数和面内晶格常数随膜厚的变化关系如图 2 所示。由图可知, 随膜厚增加, c 轴晶格常数减少而面内晶格常数增加, 并且两者都逐渐接近块体的晶格常数。此外, 当膜厚小于 180 nm 时, 晶格常数随膜厚变化剧烈; 随膜厚逐渐增加到 180 nm 后, 晶格常数只有微弱的变化。这一现象表明薄膜厚度强烈影响着薄膜内的应变。

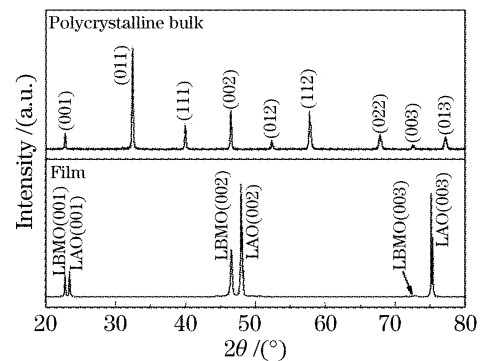


图 1 LBMO 多晶靶材和薄膜的 X 射线衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ polycrystalline bulk and epitaxial thin film

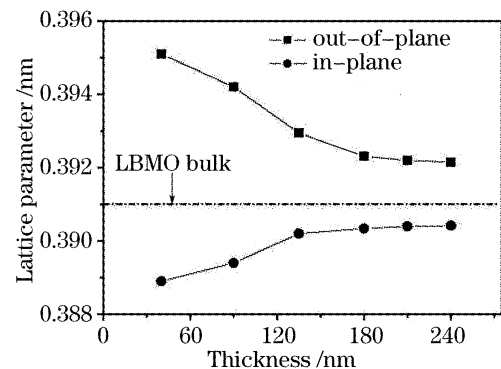


图 2 LBMO 薄膜晶格参数随膜厚的变化关系
Fig. 2 Thickness dependence of out-of-plane and in-plane lattice parameters for LBMO thin films

图 3 为不同厚度的 LBMO 薄膜的磁化强度随温度变化的关系曲线。随薄膜厚度从 40 nm 增加到 240 nm , 居里温度 T_c 也从 250 K 逐渐增加至 294 K , 这与 Helmolt 等^[9] 的实验结果是一致的。当薄膜较薄时, 薄膜的居里温度远低于块体, 可能是由于未进行退火处理导致过多的结构缺陷和氧空位引起的^[10]。从图 4 中可观察到, T_c 随薄膜厚度增加而增加, 并且在膜厚超过 180 nm 后增加幅度减小, 这与图 2 的结果相一致。LBMO/LAO 薄膜受到双轴压缩应力的作用, 引起 c 轴晶格常数的增加。

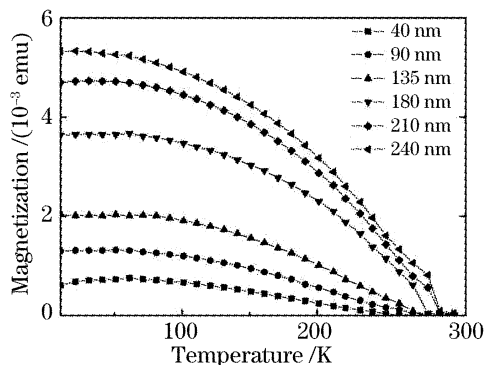


图 3 膜厚为 40~240 nm 的 LBMO 薄膜的磁化强度随温度变化的关系曲线

Fig. 3 Temperature dependence of magnetization for LBMO thin films with thickness between 40 nm and 240 nm

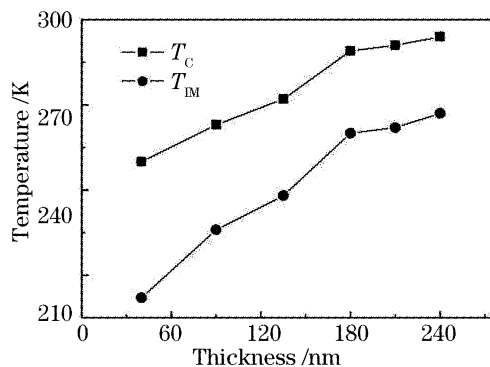


图 4 T_C 和 T_{IM} 随膜厚的变化关系

Fig. 4 T_C (square) and T_{IM} (circle) of LBMO thin films with changing thickness

当薄膜厚度增加时,膜内应变逐渐弛豫, c 轴晶格常数相应减小,应变效应也随之减弱,从而导致了居里温度的增加。LBMO 薄膜的居里温度强烈地依赖于应变表明应变效应与 LBMO 薄膜的异常磁特性密切相关。

图 5 是不同厚度 LBMO 薄膜的电阻率与温度的关系曲线。从图中可观察到,随薄膜厚度增加,金属-绝缘体转变温度 T_{IM} 逐渐移向高温区,这与居里温度 T_C 相类似(见图 4)。同时,薄膜的电阻率随厚度增加迅速减少:当薄膜厚度小于 180 nm 时,随厚度减少,电阻率大幅度增加;膜厚大于 180 nm 时,随膜厚减少,电阻率只有缓慢增加,且大小基本保持同一数量级。这可能是由于薄膜较薄时,膜内应变较强,致使电阻率变化剧烈;随膜厚增加,应变逐渐释放,当薄膜厚度接近 180 nm 时,薄膜应变基本完全弛豫,于是电阻率的变化趋于平缓。LBMO 薄膜这种输运特性随膜厚的变化特性与其晶格常数以及磁特性的变化是一致的,表明应力效应强烈地影响 LBMO 薄膜磁电输运特性。

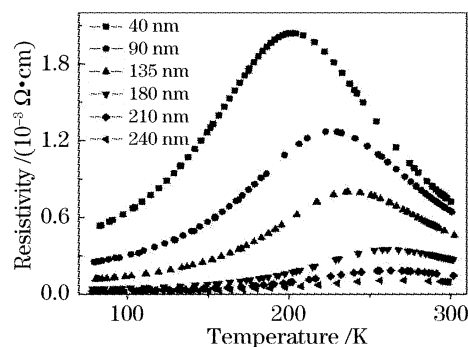


图 5 膜厚为 40~240 nm 的 LBMO 薄膜的电阻率-温度关系曲线

Fig. 5 Temperature dependence of resistivity for LBMO thin films with thickness between 40 nm and 240 nm

根据 Zener 双交换理论,超巨磁电阻材料的居里温度 T_C 与交换积分 t_0 成正比。一般而言,拉伸应变使 $\text{Mn}-\text{O}$ 键长 d 伸长,减小 t_0 ($t_0 \propto d^{-3.5}$),从而使 T_C 降低;反之,压缩应变使 T_C 增大。近来, A. J. Millis 等^[11]提出了新的理论模型来解释居里温度与应变之间的关系:

$$T_C(\epsilon) = T_C(\epsilon = 0)(1 - \alpha\epsilon_B - 0.5\Delta\epsilon^*), \quad (2)$$

其中, $\alpha = \frac{1}{T_C} \frac{dT_C}{d\epsilon_B}$, $\Delta = \frac{1}{T_C} \frac{d^2T_C}{d\epsilon^*}$ 。这一模型从理论上

区分了均一体应变和膜内双轴应变对居里温度的影响,指出体应变 ϵ_B 根据其正负取值可增加或减少居里温度;而双轴应变增强了杨-特勒(Jahn-Teller, J-T)畸变效应,使 e_g 电子局域化,从而总是引起居里温度的降低。然而,几个研究小组^[12, 13]发现这一理论模型并不能合理解释相关超巨磁电阻薄膜体系中,膜厚减少引起的居里温度下降的实验结果。LBMO 薄膜不同于其他超巨磁电阻材料,其压缩应变抑制铁磁性,从而使 T_C 降低,这种异常的应变效应需要新的物理机制来解释。众所周知,应变不但可以改变锰氧八面体的结构,而且还影响着 e_g 电子轨道的稳定性^[14, 15]。在超巨磁电阻锰氧化物中, e_g 电子必须占据薄膜面内的 $e_g(x^2 - y^2)$ 轨道或垂直薄膜的 $e_g(3z^2 - r^2)$ 轨道。研究表明, c 轴晶格常数及 a - b 面内晶格常数的比值 c/a 与轨道稳定性密切相关,因而也影响着超巨磁电阻材料的磁电输运特性^[16]。对于 LBMO 块材而言, c/a 较大,巡游电子占据 $e_g(3z^2 - r^2)$ 轨道的几率要大于 $e_g(x^2 - y^2)$ 轨道。对于生长在 LAO 衬底上的 LBMO 薄膜,压缩应变使面内 $\text{Mn}-\text{O}$ 键长缩短, c 轴晶格常数增大,即 c/a 增大,这降低了 $e_g(x^2 - y^2)$ 轨道的稳定性和 e_g 电子在该轨道的占有几率,即实际上减少了 a - b 面内的有效载流子密度,从而降低了 a - b 面内的电子跃迁几

率,减弱了双交换作用,导致了 T_C 的降低。当薄膜厚度增加时,膜内应变的减弱将导致 c 轴晶格常数减小,即 c/a 减小,这会提高 $a-b$ 面内的有效载流子密度和电子跃迁几率,增强双交换作用,从而使 T_C 增大。在超巨磁电阻材料体系中,应变效应会影响 Mn—O 键长和 e_g 轨道稳定性,这两种效应相互竞争,共同影响超巨磁电阻材料的磁、电输运特性。在不同的材料体系中要充分考虑这两种因素对于超巨磁电阻材料的影响。

4 结 论

采用脉冲激光溅射技术在 LAO 衬底上制备了一系列不同厚度的 LBMO 薄膜。发现了 LBMO 薄膜在压缩应变下表现出异常的磁电输运特性。利用超巨磁电阻材料的应变效应对 e_g 轨道稳定性的影响解释了这种异常的应变效应。

参 考 文 献

- 1 J. M. D. Coey, M. Viret. Mixed-valence manganites[J]. *Adv. Phys.*, 1999, **48**(2): 167~293
- 2 Y. Tokura. Critical features of colossal magnetoresistive manganites[J]. *Rep. Prog. Phys.*, 2006, **69**: 797~851
- 3 L. P. Gor'kov, V. Z. Kresin. Mixed-valence manganites: fundamentals and main properties[J]. *Phys. Rep.*, 2004, **400**: 149~208
- 4 Deng Shuifeng, Yang Jiantao, Zheng Xuejun. Residual stress in Ph ($ZrO_{0.52}TiO_{0.48}$) O_3 ferroelectric thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(12): 1693~1698
邓水凤, 杨建桃, 郑学军. 脉冲激光沉积法制备的 PZT 铁电薄膜的残余应力[J]. *中国激光*, 2005, **32**(12): 1693~1698
- 5 A. K. Pradhan, D. R. Sahu, B. K. Roul *et al.*. $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ epitaxial thin films by pulsed-laser deposition: A consequence of strain stabilization[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(19): 3597~3599
- 6 T. Kanki, H. Tanaka, T. Kawai. Enhancement of magnetoresistance at room temperature in $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ epitaxial thin film[J]. *Solid State Commun.*, 2000, **114**: 267~270
- 7 J. Zhang, H. Tanaka, T. Kanki *et al.*. Strain effect and the phase diagram of $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ thin films[J]. *Phys. Rev. B*, 2001, **64**(18): 1844041~1844047
- 8 Y. Lu, J. Klein, C. Höfener *et al.*. Magnetoresistance of coherently strained $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3/SrTiO_3$ superlattices[J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**(23): 15806~15814
- 9 R. von. Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel *et al.*. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$ ferromagnetic films [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**(14): 2331~2333
- 10 H. L. Ju, J. Gopalakrishnan, J. L. Peng *et al.*. Dependence of giant magnetoresistance on oxygen stoichiometry and magnetization in polycrystalline $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_x$ [J]. *Phys. Rev. B*, 1995, **51**(9): 6143~6146
- 11 A. J. Millis, T. Darling, A. Migliori. Quantifying strain dependence in "colossal" magnetoresistance manganites[J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(3): 1588~1591
- 12 R. A. Rao, D. Lavric, T. K. Nath *et al.*. Effects of film thickness and lattice mismatch on strain states and magnetic properties of $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ thin films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(8): 4794~4796
- 13 M. Bibes, S. Valencia, L. Balcells *et al.*. Charge trapping in optimally doped epitaxial manganites thin films[J]. *Phys. Rev. B*, 2002, **66**(13): 134416-1~9
- 14 Y. Konishi, Z. Fang, M. Izum *et al.*. Orbital-state-mediated phase-control of manganites [J]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1999, **68**(12): 3790~3793
- 15 Z. Fang, I. V. Solovyev, K. Terakura. Phase diagram of tetragonal manganites [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**(14): 3169~3172
- 16 T. Kanki, H. Tanaka, T. Kawai. Anomalous strain effect in $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ epitaxial thin film; Role of the orbital degree of freedom in stabilizing ferromagnetism [J]. *Phys. Rev. B*, 2001, **64**(22): 224418~224422