

# La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 薄膜厚度 对其结构及磁学性能的影响<sup>\*</sup>

张红娣<sup>1)†</sup> 安玉凯<sup>1)</sup> 麦振洪<sup>1)</sup> 高 炬<sup>2)</sup> 胡凤霞<sup>2)</sup> 王 勇<sup>3)</sup> 贾全杰<sup>3)</sup>

1) 中国科学院物理研究所国家凝聚态物理实验室 北京 100080)

2) 香港大学物理系 (香港)

3) 中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

(2006 年 9 月 18 日收到, 2007 年 2 月 28 日收到修改稿)

采用多种 X 射线衍射技术和磁电阻测量技术研究了不同厚度的 La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(LCMO/STO) 薄膜的应变状态及其对磁电阻性能的影响. 结果表明, 在 STO(001) 单晶衬底上生长的 LCMO 薄膜沿 [001] 取向生长. LCMO 薄膜具有伪立方钙钛矿结构, 随着薄膜厚度的增加, 面内晶格参数增加, 垂直于面内的晶格参数减小, 晶格参数 *a* 和 *b* 相近, 略小于 *c*. LCMO 薄膜内处于应变状态, 由于薄膜与衬底的晶格失配, LCMO 面内受到拉应力, 垂直于面内受到了压应力. LCMO 薄膜在 *q<sub>z</sub>* 方向存在轻微的镶嵌结构, 并且在 *q<sub>z</sub>* 方向 LCMO 薄膜与 STO 衬底存在约 0.1° 的取向差. 薄膜的磁电阻与薄膜的应变状态密切相关, 随着薄膜厚度的增加, 磁电阻减小.

关键词: X 射线衍射, 微结构, 应变, 物理性能

PACC: 6114F, 6855, 7215G

## 1. 引 言

钙钛矿型锰氧化物  $Ln_{1-x}A_xMnO_3$  (其中 *Ln* 为镧系元素, *A* 为二价金属碱元素) 材料具有庞磁电阻 (CMR) 效应, 有其深厚的物理内涵, 同时, 在磁传感器、高速度高密度磁存储器件及光电子器件等方面具有广泛的应用前景, 引起了人们的极大兴趣<sup>[1-8]</sup>.

大量研究表明, 这类材料的磁性能和输运性能与其微结构有着密切关系, 其薄膜与衬底之间晶格失配而产生的晶格微细扭曲所导致的应变对锰氧化物薄膜性能具有强烈的影响, 例如磁电阻、居里温度 *T<sub>C</sub>* 值、电阻率、磁化、输运性能、磁各向异性性能以及自旋轨道结构等对外延应变都很敏感. 这一特性使人们可以利用简便的外界条件改变薄膜的应力, 从而调制其本征性能. 通常可以利用在不同衬底上沉积薄膜, 改变生长条件, 退火工艺及改变薄膜厚度等许多方法来改变应变效应<sup>[9, 10]</sup>. 本文采用相同的沉积条件, 在 SrTiO<sub>3</sub>(001) 衬底上制备不同厚度的 La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>(LCMO) 薄膜样品, 通过改变薄膜厚

度, 从而引起外延膜不同的应变, 研究 LCMO 薄膜的厚度对其结构和应变的影响, 以及应变状态和应变与磁学性能的关系.

## 2. 实 验

我们的 La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜采用脉冲激光沉积技术在 SrTiO<sub>3</sub>(001) 衬底上生长, 沉积前, 真空室气压低于  $6 \times 10^{-4}$  Pa, 薄膜沉积时, 活性氧分压为 100 Pa, SrTiO<sub>3</sub> 衬底温度保持在 750°C, 激光束能量约为 280 mJ, 波长为 308 nm, 频率为 4 Hz. 薄膜厚度由沉积时间控制. 为了避免氧缺乏, 沉积结束后, 对薄膜在空气中 800°C 下退火 1 h. 制备了 La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 厚度分别为 40 nm, 70 nm 和 100 nm 的三个样品, 分别标记为 A, B 和 C.

X 射线高角衍射、X 射线掠入射衍射和 X 射线倒易空间强度分布实验在北京同步辐射装置 (BSRF) 4W1C 线束上的 X 射线漫散射站四圆衍射仪上进行, 电子能量是 2.2 GeV, 入射狭缝和探测器狭缝均为 0.2 mm, X 射线波长  $\lambda$  为 1.546 Å.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 10274096 和 10574159) 和 Research Grants Council (RGC) of Hong Kong (批准号: HKU7025/06P) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: candy002\_zhd@yahoo.com.cn

电性能的测量采用标准的四探针测试方法,在 MAGLAB 仪器上进行,测量温度范围是  $150\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ ,外加磁场  $0 \leq B \leq 5\text{ T}$ ,电流为  $0.05\text{ mA}$ .

### 3. 结果与讨论

图 1 是样品 A, B 和 C 的 X 射线高角衍射曲线,从图中只看到 LCMO 薄膜的(001)衍射峰,没有其他取向的杂峰或者二次相的出现,说明薄膜垂直衬底表面沿  $c$  轴取向生长. 样品 A, B 和 C 的(004)衍射峰的半高宽分别为  $0.28^\circ$ ,  $0.20^\circ$  和  $0.15^\circ$ . 随着厚度的增加,薄膜衍射峰的强度增加、半高宽减小,说明薄膜的生长质量随膜厚增加而改善,因初生薄膜与衬底之间晶格失配产生的应变在随膜厚增加而逐步缓解.

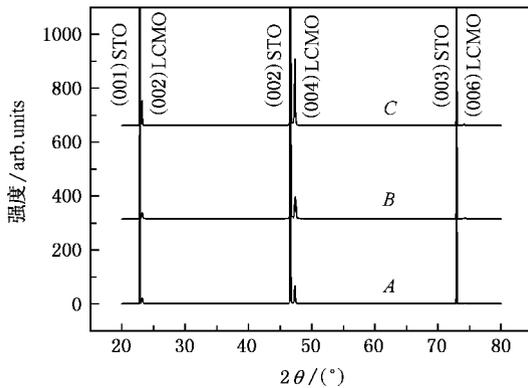


图 1 样品 A, B, C 的 X 射线高角衍射曲线

衬底 STO 单晶是立方结构,晶格参数为  $3.905\text{ \AA}$ . 根据 LCMO 单晶薄膜晶胞衍射晶面(004), (024)和(224)之间的取向关系,在四圆衍射仪上测量了三个衍射面的衍射峰. 图 2 是样品 A, B 和 C 的(004), (024)和(224)的衍射曲线,由于 LCMO 薄膜与 STO 衬底的衍射峰强度差别较大,所以图 2 中的纵坐标使用对数坐标. 从图 2 可看到 STO 的(012)衍射峰强度小于(112),强度比约 10 倍,  $\text{SrTiO}_3$  粉末衍射 PDF 卡片所列(012)的衍射强度比(112)衍射弱 10 倍以上,与实验结果基本一致,其差别的可能原因: 1) 该 STO 是作为 LCMO 薄膜的衬底,STO 与 LCMO 存在晶格常数差产生应力,而导致 STO 和 LCMO 的晶格都产生不同程度的畸变,从而相应衍射面的衍射强度发生变化. 2) STO 存在择优取向. 3) 鉴于相关文献报道及作者的经验,薄膜和单晶与粉末的衍射峰峰位不变,但衍射强度会有偏离.

利用高斯分布模型对 LCMO 单晶薄膜的 X 射线衍射曲线进行模拟,得出薄膜衍射峰峰位的  $2\theta$  值. 根据布拉格方程

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (1)$$

和结晶面关系式

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2)$$

可得到各衍射面面间距.

按照(2)式,计算得到样品 A, B 和 C 的晶格常数  $a$ ,  $b$  和  $c$ , 如图 3 所示. 从图 3 可知,随着 LCMO 薄膜厚度的增加,面内晶格参数减小,垂直于面内的晶格参数增大,说明随着薄膜厚度增大,薄膜内的应变逐渐发生弛豫;另外,LCMO 薄膜的晶格参数  $a$  值与  $b$  值比较相近,晶格参数  $c$  均比  $a$  和  $b$  的值小,这是由于 STO 衬底与 LCMO 薄膜之间存在晶格失配.

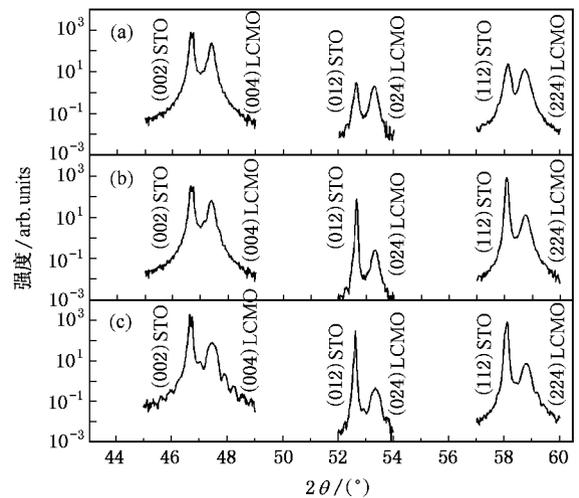


图 2 (a)(b)和(c)分别为样品 A, B 和 C 的 LCMO(004)(024)和(224)衍射面的 X 射线衍射曲线

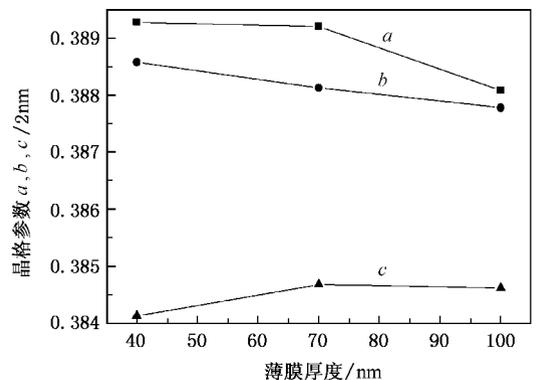


图 3 样品 A, B 和 C 的 LCMO 晶格参数随薄膜厚度的变化

薄膜在衬底上沉积生长时,按照表面能和应变能最低原理,为了使晶格匹配,薄膜的晶胞产生四方畸变,在面内受到不同程度的拉应力,使面内晶格参数  $a$  和  $b$  变大,而在晶体生长方向受到压应力,使  $c$  减

小.可以认为 LCMO 薄膜具有双倍钙钛矿伪立方结构,其晶格参数与衬底之间有两倍关系,通常情况下,使用这种材料的晶格参数的二分之一数值,方便人们研究薄膜与衬底的晶格匹配关系.

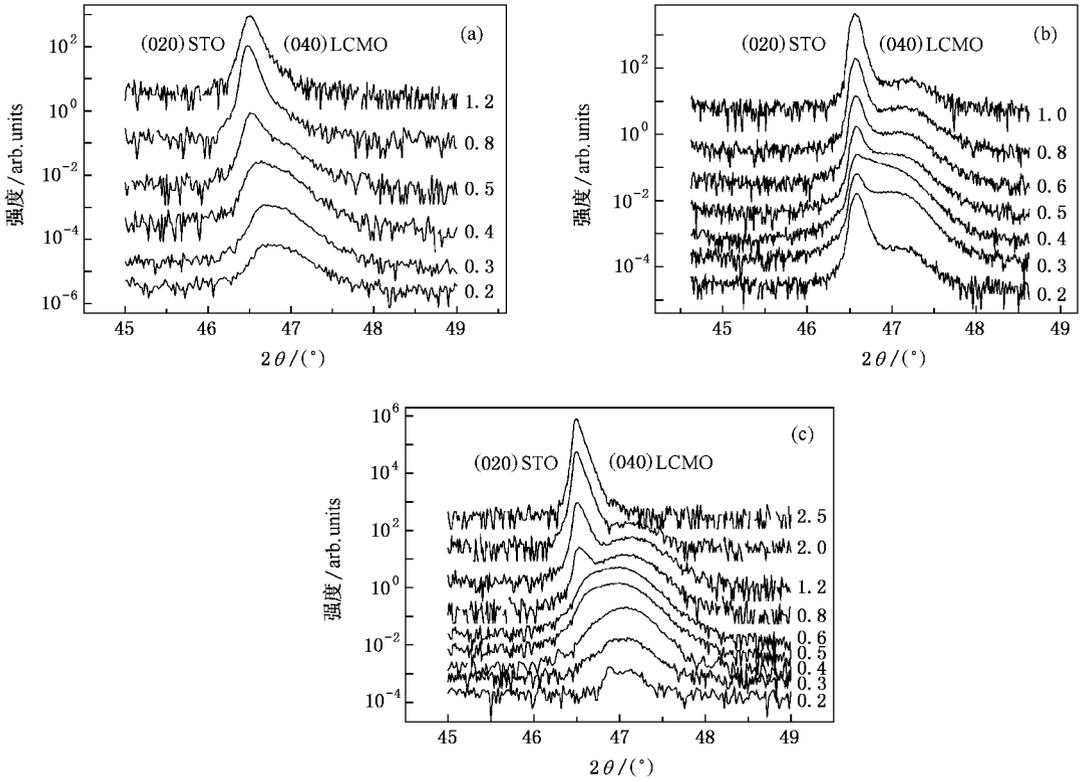


图 4 (a)(b)和(c)分别为 A, B 和 C 样品在不同掠入射角时 X 射线掠入射实验曲线

为了进一步研究 LCMO 薄膜的结构,分析薄膜从界面到表面过程的应变状态,我们采用 X 射线掠入射衍射技术对样品的(040)衍射面进行了测量. X 射线掠入射衍射是一种对样品表面非常敏感的技术,掠入射角较小时, X 射线穿透深度较小,来自薄膜的信息较多,随着掠入射角的增加, X 射线穿透深度增大,衬底的强度逐渐增强,掠入射角很大时,薄膜峰逐渐被衬底峰覆盖.由

$$D(\alpha) = (\lambda/4\pi) \left\{ \sqrt{(\alpha^2 - \alpha_c^2)} + 4\beta^2 + \alpha_c^2 - \alpha^2 \right\}^{1/2} \quad (3)$$

可知,掠入射角不同, X 射线穿透薄膜的深度不同<sup>[11]</sup>,其中  $\alpha$  为掠入射角,  $D(\alpha)$  为不同掠入射角下 X 射线穿透深度,  $\alpha_c$  为 LCMO 薄膜的 X 射线临界角,  $\alpha_c \cong \sqrt{2\delta}$ ;  $\delta \cong r_e \rho_e \lambda^2 / 2\pi$ ;  $\beta \cong \mu \lambda / 4\pi r_e$  为经典电子半径;  $\rho_e$  为材料中电子的平均密度;  $\mu$  为 X 射线吸收系数.图 4 是样品 A, B 和 C 的(040)衍射面的 X 射线掠入射衍射实验曲线,分析其衍射曲线,可得

出从薄膜表面到薄膜与衬底界面, LCMO 薄膜的面内晶格参数的变化,从而可知其应变情况.从图 4 可看出,以 STO 衬底峰为参考, X 射线掠入射角越小,测得的薄膜信息越多, LCMO 薄膜(040)面衍射峰强度越大.由于我们主要研究薄膜在厚度方向上从表面到界面的应变状态,从(3)式得知,当掠入射角( $\alpha$ )为  $0.6^\circ$  时, X 射线穿透样品深度为  $1072\text{\AA}$ ,这时最厚样品 C 的 LCMO 薄膜已被 X 射线穿透.因此,我们利用高斯曲线对  $\alpha < 0.6^\circ$  时样品衍射峰位进行模拟,得到 LCMO 薄膜面内晶格参数随掠入射角的变化,如图 5 所示.从图 5 可见,随着掠入射角的减小,也就是说,从 LCMO/STO 界面至样品表面, LCMO 薄膜面内晶格参数逐渐减小.说明在薄膜厚度方向上存在应力梯度,由于 LCMO 薄膜与 STO 衬底存在晶格失配,为使应变能最小化, LCMO 薄膜在 STO 立方晶格上最初沉积生长时,有共格生长趋势,使 LCMO 薄膜晶格在面内拉长,而垂直界面方向压缩,即发生四方畸变,随着薄膜长厚,薄膜所受的应力逐

渐变小, LCMO 薄膜晶格参数逐渐趋向体材料的晶格参数.

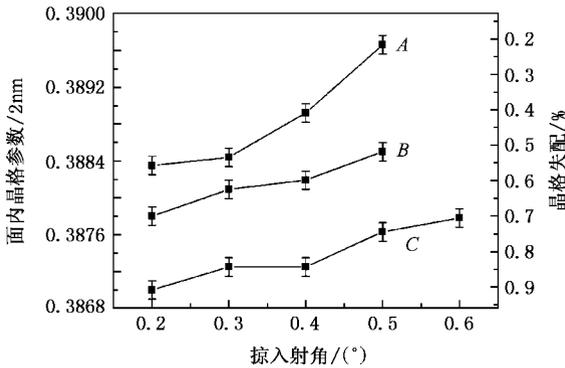


图 5 样品 A, B 和 C 面内晶格参数与掠入射角的变化关系

为了得到 LCMO/STO 样品更详细的信息, 对样品 C 进行了 X 射线倒易空间强度分布测量. 图 6 为 LCMO 薄膜(004)和 STO 衬底(002)衍射面的 X 射线倒易空间强度分布图. X 射线倒易空间强度分布图能够提供很多结构信息, 如晶格失配、取向差、镶嵌结构, 以及外延薄膜的应变弛豫等. 从图 6 可看到, LCMO 薄膜的[004]方向与 STO 的[002]方向存在取向差, 其值约  $0.1^\circ$ . LCMO 与 STO 之间在  $q_z$  方向的晶格失配度  $\delta$  约为 0.69%. 同时, LCMO 薄膜沿  $q_z$  方向存在微小的镶嵌结构, 这是由于在  $q_z$  方向薄膜存在应变梯度的结果. 上述结果与 X 射线掠入射衍射结果一致.

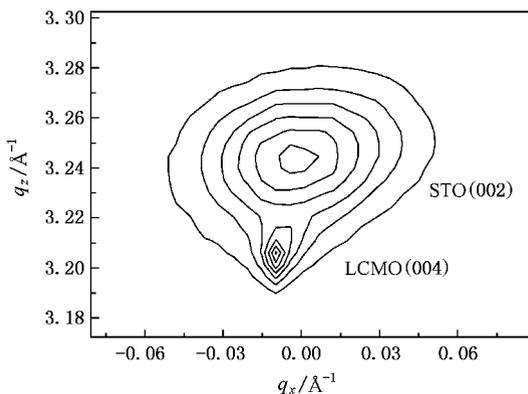


图 6 样品 C 的 X 射线倒易空间强度分布图

根据立方单晶衬底 STO 的晶格参数  $3.905 \text{ \AA}$ , 我们通过对 LCMO 薄膜的面内和垂直于面内的晶格参数分析, 可得出, 样品 LCMO 薄膜 A, B 和 C 面内处于拉应变, 而垂直于表面处于压应变状态, 薄膜厚度不同其应变状态不同. 为了研究钙钛矿锰氧化物庞

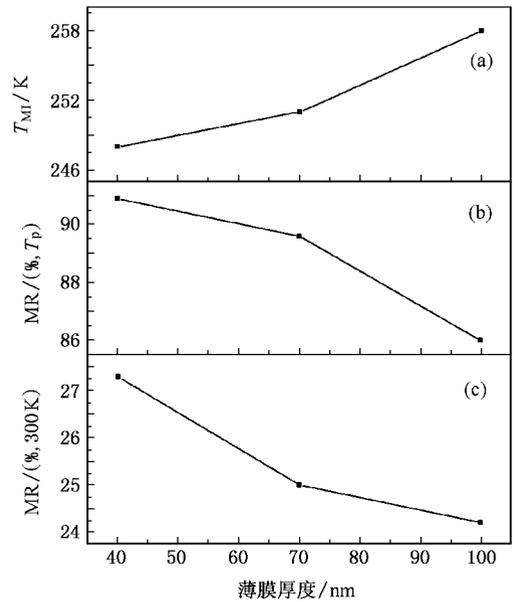


图 7 薄膜厚度与性能的关系 (a)  $T_{M_i}$  (b) MR 最大值 (c) 室温下 MR 值

磁电阻效应与薄膜厚度的关系, 我们测量了样品的磁电阻(MR)和金属-绝缘体转变温度( $T_{M_i}$ ). 图 7 为样品的磁电阻、金属-绝缘体转变温度随薄膜厚度的变化. 从图 7(a)可看到, 随着薄膜厚度的增加,  $T_{M_i}$  增大, 这是因为随着薄膜厚度增加, 薄膜生长质量变好, 应变逐渐变小, 金属-绝缘体转变温度增高. 应变不仅影响其输运性能, 还影响其磁性能. 定义磁电阻  $MR = \frac{R(0T) - R(5T)}{R(0T)} \times 100\%$ ,  $R(0)$ ,  $R(5T)$  分别为零场和 5 T 磁场下的电阻. 从图 7(b)和(c)可看到, 随着薄膜厚度的增加, 薄膜的磁电阻 MR 和室温下的磁电阻都减小. 样品 A, B 和 C 的磁电阻值分别为 90.9%, 89.6% 和 86%, 室温下的磁电阻分别为 27.3%, 25% 和 24.2%, 另从图 7(c)可以看到, 样品在 300 K 时, MR 值仍大于 24%, 说明我们的样品具有良好的 CMR 性能.

为了保证样品的可比性, 我们的样品是在相同的制备条件下沉积生长的, 如相同的衬底, 沉积温度, 氧分压等, 只是厚度不同, 所以, 可以认为样品磁电阻的变化是厚度影响所致. 人们对此的解释为: 由于 LCMO 薄膜的面内晶格常数增大, 受到拉应力; 垂直面内的晶格常数减小, 受到压应力; 薄膜晶格发生应变, 导致 Mn—O 键长和 Mn—O—Mn 键角发生变

化,同时加强了电子-中子相互耦合作用。

## 4. 结 论

通过多种 X 射线衍射技术和磁电阻测量技术研究了不同厚度的 LCMO 薄膜的应变状态对磁电阻性能的影响。实验结果表明,在 STO(001)单晶衬底上生长的 LCMO 薄膜沿[001]取向生长,LCMO 材料具有钙钛矿伪立方结构,随着薄膜厚度的增加,样品

的面内晶格参数减小,应变减小;晶格参数  $a$  和  $b$  相近,且略小于  $c$ 。LCMO 薄膜内处于应变状态,由于薄膜与衬底的晶格失配,LCMO 面内受到拉应力,垂直于面内受到了压应力。LCMO 薄膜在  $q_z$  方向中存在轻微的镶嵌结构,在  $q_z$  方向 LCMO 薄膜与 STO 衬底存在约  $0.1^\circ$  的取向差。薄膜的应变状态对其输运性能和磁电阻性能有很大的影响。随着薄膜厚度的增加,金属绝缘体转变温度( $T_{\text{MI}}$ )增大,而薄膜的磁电阻 MR 和室温下的磁电阻 MR 都减小。

- [ 1 ] Jin S , Tiefel T H , McCormack M , Fastnacht R A , Ramesh R , Chen L H 1994 *Science* **264** 413
- [ 2 ] Jin S , Tiefel T H , McCormack M , Obryan H M , Chen L H , Ramesh R , Schurig D 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 557
- [ 3 ] Kistaedter N , Schmidt O G , Ledentsov N N , Bimberg D , Ustinov V M , Egorov A Yu , Zhukov A E , Maximov M V , Kopev P S , Alferov Zh I 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1226
- [ 4 ] Gallagher W J , Parkin S S P , Lu Y , Bian X P , Marley A , Roche K P , Altman R A , Rishton S A , Jahnes C , Shaw T M , Xiao G 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 3741
- [ 5 ] Jorzick J , Demokritov S O , Hillebrands B , Bartenlian B , Chappert C , Decanini D , Rousseaux F , Cambil E 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3859
- [ 6 ] Xiong C M , Sun J R , Wang D J , Shen B G 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3909 ( in Chinese ) [ 熊昌民、孙继荣、王登京、沈保根 2004 物理学报 **53** 3909 ]
- [ 7 ] Li R W , Wang Z H , Chen X , Shen B G 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S105 ( in Chinese ) [ 李润伟、王志宏、陈 新、沈保根 1999 物理学报 **48** S105 ]
- [ 8 ] Feng J F , Zhao K , Huang Y H , Zhao J G 2005 *Chin. Phys.* **14** 1879
- [ 9 ] Prellier W , Lecoeur Ph , Mercey B 2001 *J. Phys. : Condens. Matter* **13** R915
- [ 10 ] Kwon C , Kim K-C , Robson M C , Gu J Y , Rajeswari M , Venkatesan T , Ramesh R 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 4950
- [ 11 ] Dosch H , Batterman B W , Wack D C 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 1144

# Thickness effect on structure and magnetic properties of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ films<sup>\*</sup>

Zhang Hong-Di<sup>1)†</sup> An Yu-Kai<sup>1)</sup> Mai Zhen-Hong<sup>1)</sup> Gao Ju<sup>2)</sup> Hu Feng-Xia<sup>2)</sup> Wang Yong<sup>3)</sup> Jia Quan-Jie<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> *Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

<sup>2)</sup> *Department of Physics, University of Hong Kong, Hong Kong, China*

<sup>3)</sup> *Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

(Received 18 September 2006; revised manuscript received 28 February 2007)

## Abstract

The thickness dependence of strain and magnetic properties of  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LCMO) thin films grown on  $\text{SrTiO}_3$  (STO) substrates were investigated by X-ray diffraction techniques and magnetic measurements. The results show that all the LCMO films are well oriented in the (001) direction on the (001) STO substrate. The LCMO thin films have a pseudo-cubic structure. With the film thickness increasing, the in-plane lattice parameters decrease while the out-of-plane lattice parameter increases. The lattice parameter  $a$  is close to  $b$ , but a little smaller than  $c$ . The in-plane strain in the film is tensile due to the lattice mismatch between the LCMO film and STO substrate, whereas that out-of-plane is compressive. The LCMO films have a slightly perceptible mosaic structure along the  $q_z$  direction, and there exists an angular deviation of about  $0.1^\circ$  between  $[001]_{\text{LCMO}}$  and  $[001]_{\text{STO}}$ . The physical properties of the films strongly depend on the film thickness. With the increase of the film thickness the  $T_{\text{MI}}$  is enhanced, and the MR is weakened.

**Keywords:** X-ray diffraction, microstructures, strain, physical properties

**PACC:** 6114F, 6855, 7215G

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10274096 and 10574159) and the Research Grants Council (RGC) of Hong Kong (Grant No. HKU7025/06P).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: candy002\_zhd@yahoo.com.cn