

Raman 光谱研究厚度对 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{Si}$ 薄膜结构的影响*

刘雪芹[†] 韩国俭 黄春奎 兰 伟

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2009 年 1 月 8 日收到, 2009 年 3 月 27 日收到修改稿)

通过溶胶-凝胶旋涂方法结合后退火工艺在 Si(100) 上制备了不同厚度的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LSMO) 薄膜, 利用 X 射线衍射 (XRD) 和共焦显微拉曼散射 (Raman) 研究了 LSMO/Si(100) 薄膜的微结构. 研究表明 90 nm 厚的 LSMO 薄膜具有正交相结构, 当厚度大于 150 nm 时, 薄膜具有菱方相结构. 150 nm 厚的薄膜的 Raman 图谱中, 490 cm^{-1} 和 602 cm^{-1} 正交结构中的 Jahn-Teller 特征峰和 670 cm^{-1} 附近菱方相中 MnO_6 八面体的反对称伸缩模式振动特征峰非常明显, 表明薄膜为两相共存结构. 随着薄膜厚度的增加, 薄膜的晶格常数发生变化, a 增大, c 减小. 这是由于在较厚的薄膜中, 相邻 MnO_6 八面体间的夹角变大, $\text{Mn}-\text{O}$ 键长增长. 通过使用不同波长的激光 Raman 散射证实, LSMO/Si 薄膜的确具有两相共存结构. 由于 LSMO 和 Si 衬底间晶格失配, 衬底与薄膜的界面处产生了应力, 薄膜具有在衬底与薄膜的界面处为正交相、表面为菱方相的双层结构. 利用不同波长激发的 Raman 散射, 可以很容易的研究 LSMO/Si 薄膜的界面结构.

关键词: 薄膜, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, 共焦显微拉曼, 微结构

PACC: 7830J, 6855

1. 引言

具有钙钛矿结构的碱土金属掺杂的锰氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 在金属绝缘体相变温度点附近具有庞磁阻效应^[1,2]. 研究发现, 外压力^[3]、 Sr 的掺杂量^[4]以及由于与衬底晶格失配而引起的应力^[5,6]都对薄膜材料的金属绝缘体相变温度等输运特性有较大的影响. 在生长 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜的时候, 通常使用与 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 材料有类似晶体结构而且晶格常数接近的 LaAlO_3 , SrTiO_3 等衬底. 但由于此类衬底不易大面积获得, 而且现在的器件集成工艺基本都是基于 Si 基底, 考虑到与现在集成工艺的兼容性, 许多人研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{Si}$ 异质结的特性. 刘丽峰等人^[9]用磁控溅射方法在 n 型 Si 上制备了 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 薄膜, 发现这种异质结有很好的整流特性, 而且这种整流特性对低磁场很敏感, 这种异质结能够应用于磁传感器件. Bergenti 等人^[10,11]用脉

冲等离子体沉积方法制备了 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SiO}_x/\text{Si}$ 异质结, 并研究了这种异质结的界面结构和磁学特性, 发现在异质结的界面处形成几纳米厚的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 过渡层, 这层过渡层具有较低的对称性, 可以增强 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 表层铁磁性.

具有金刚石结构的 Si 与具有钙钛矿结构的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 有较大的晶格失配, 这种晶格失配引起的应力对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{Si}$ 异质结薄膜的输运特性有较大的影响. 这是因为失配应力的存在将引起材料微结构的较大改变. 有研究者发现, 随着薄膜厚度增加, 样品的晶向发生改变, 材料的输运性质也发生变化^[12]. 本文采用溶胶凝胶方法在单晶 Si 上制备了不同厚度的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LSMO) 薄膜, 并利用共焦显微拉曼散射 (micro-Raman) 和 X 射线衍射研究了 LSMO/Si 薄膜的结构, 发现厚度引起了薄膜的结构相变.

2. 实 验

实验中所用衬底为 p 型 (100) 单晶 Si, 电阻率约

* 国家自然科学基金 (批准号: 50872047) 资助的课题.

[†] 通信联系人. E-mail: xqliu@lzu.edu.cn

10 $\Omega\cdot\text{cm}$. 将切好的硅片先在稀释的 HF 溶液浸泡 5 min 除去表面的氧化层, 然后依次在酒精和丙酮溶液用超声清洗后, 干燥备用.

样品制备采用下面的流程: 首先按化学计量比称量 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 与 2 w.t.% 的聚乙烯醇 (PVA) 溶液混合后, 调节溶液的 pH 值到合适的值, 然后将所得溶液搅拌 2 h, 得到所需溶胶, 将该溶胶在 Si(100) 衬底上以 2000 r/min 转速旋涂制膜, 将该膜在 80 $^\circ\text{C}$ 下退火 20 h, 再在 900 $^\circ\text{C}$ 退火 2 h, 即可得到 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 薄膜样品, 重复上述过程, 即可以得到不同厚度的薄膜. 如果将溶胶蒸干, 500 $^\circ\text{C}$ 退火 1 h 除去有机物后, 研磨、压片成型, 然后在 900 $^\circ\text{C}$ 退火 10 h 即可得到 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 块材样品.

实验中拉曼测试采用的是激光共焦显微拉曼光谱仪 (HR800, HORIBA Jobin Yvon), 激发光源采用 325 nm 的 He-Cd 激光器和 532 nm 的固体激光器, 散射配置模式为背散射模式. 所有样品均在室温下测试. 通过试验已经证明, 在本实验所使用的激光强度范围内, 激光的强度、辐照时间都对样品的结构基本无影响.

X 射线衍射 (XRD) 测试是在日本理光 (Rigaku) 公司的 D/max-2400 型 X 射线衍射仪上进行, 块状材

料扫描方式为 $\theta-2\theta$ 方式, 薄膜样品为掠角入射衍射. 薄膜的厚度采用光谱椭圆偏振仪测量.

3. 结果与讨论

不同厚度 LSMO 薄膜样品的 X 射线衍射图谱如图 1 所示, 图中同时给出块状 LSMO 样品的 XRD 图. 结果表明, 所有样品基本都是单相结构, 90 nm 厚的薄膜为正交相 (Pnma) 晶体结构, 150 nm、230 nm 和 290 nm 厚的薄膜和块材样品 (bulk) 均为菱方相 ($R\bar{3}C$) 晶体结构. 由图 1(a) 中 XRD 衍射图谱可以看出, 90 nm 薄膜具有 (002) 取向, 对于厚度大于 150 nm 薄膜, 结构为菱方相, 薄膜为 (110) 取向. 在 XRD 图谱中, 正交相和菱方相的衍射图谱非常相似, 但随着薄膜厚度的增加, 衍射峰略有偏移, 尤其在大指数衍射峰上偏移较大, 特别是位于 $2\theta = 68^\circ$ 附近的衍射峰, 如图 1(b) 所示, 正交相为 (242) 晶面的衍射单峰, 但在菱方相中 (220) 和 (208) 晶面的衍射峰同时出现. 这主要是因为 LSMO 样品中这两种相都是由立方钙钛矿结构畸变而来, 都具有立方结构, 但是由于晶格畸变的大小不同以及不同晶系的衍射消光规律不同, 因此在大指数衍射峰上可以清楚地看到两者的区别.

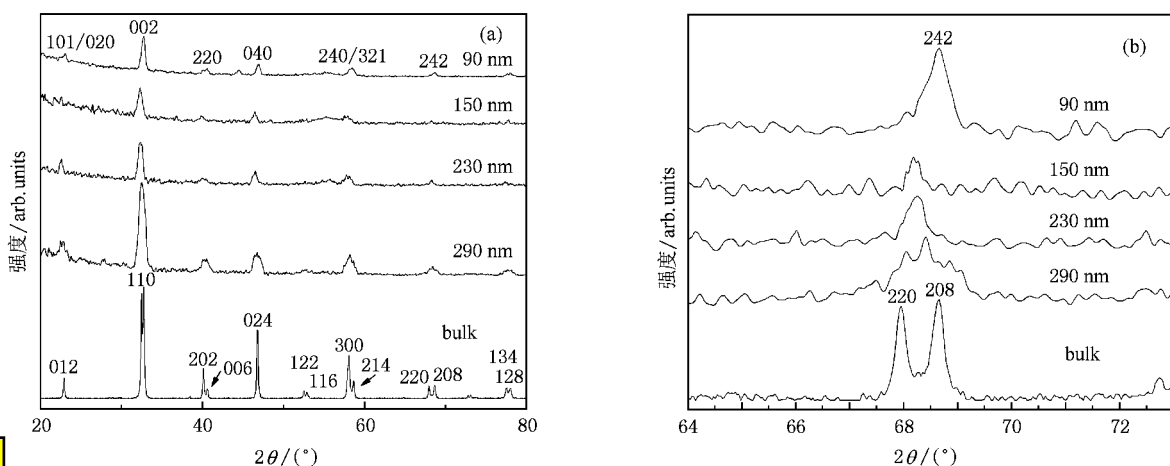


图 1 不同厚度 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 薄膜和同样组分的块状样品的 XRD 图谱 (a) 为 90 nm、150 nm、230 nm 和 290 nm 厚的薄膜和同样组分的 LSMO 块状材料的 XRD 图 (其中块状材料的 XRD 衍射强度缩小了 100 倍) (b) 为所有样品在 $2\theta = 68^\circ$ 附近峰的放大图

由 XRD 数据计算可以得到正交相薄膜 (90 nm 样品) 的晶格常数为 $a = 5.467 \text{ \AA}$, $b = 5.423 \text{ \AA}$, $c = 7.700 \text{ \AA}$, 而 Si 的晶格常数为 5.431 \AA , 因此薄膜沿 a 轴产生了压应力, 沿 b 轴产生了张应力. 由图 2 三个菱方相薄膜样品晶格常数与薄膜厚度关系图可以

看出, 随着厚度增加, 薄膜的晶轴发生了变化, a 轴逐渐增长, c 轴逐渐变短. 但薄膜厚度从 230 nm 增加到 290 nm 时, 晶格常数变化不很明显, 这说明薄膜界面应力在厚度为 230 nm 已经得到了充分释放.

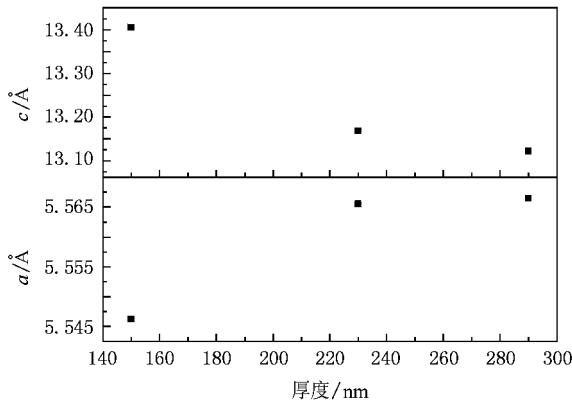


图2 具有菱方相的 LSMO/Si 薄膜的晶格常数与厚度的关系

图3 是不同厚度薄膜和块状 LSMO 样品的 Raman 散射图谱, 激发光源为波长为 325 nm 紫外激光. 薄膜样品在 520 cm^{-1} 处的散射峰来自于 Si 衬底. 随着样品厚度增加, Si 散射峰逐渐减弱, 在 290 nm 样品中 Si 信号几乎不出现, 这是因为 325 nm 激光在样品中有一定的穿透深度, 290 nm 样品的图谱只是薄膜层的信号. 90 nm 样品在 320 cm^{-1} , 490 cm^{-1} , 602 cm^{-1} , 542 cm^{-1} 和 675 cm^{-1} 处出现散射信号. 随着厚度增加, 薄膜的 Raman 信号逐渐接近块材样品. 320 cm^{-1} 附近的峰向高波数移动到块材的 325 cm^{-1} , 670 cm^{-1} 附近的峰越来越尖锐, 同时明显向低波数移动, 块材的散射峰在 649 cm^{-1} 处. 除了 150 nm 样品有较弱的 602 cm^{-1} 散射峰外, 90 nm 厚的样品中较强的 490 cm^{-1} , 602 cm^{-1} 和 542 cm^{-1} 散射峰在其他样品中均不出现. 另外, 在较厚的薄膜和块材样品, 在 $440\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ 附近出现一个非常宽的波包.

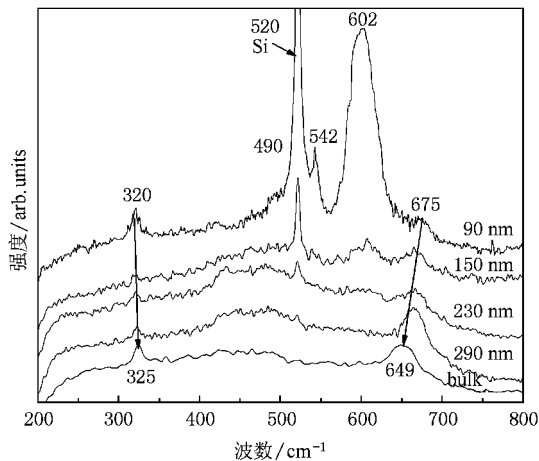


图3 不同厚度 LSMO/Si 薄膜和块状样品的 Raman 散射图谱(激发激光波长为 325 nm)

LSMO 中由于 MnO_6 八面体的存在, Mn^{3+} 离子会引起 Jahn-Teller (JT) 畸变^[13,14], 使得 MnO_6 八面体变形, 造成晶体的对称性降低. 正交结构中, 由于发生了静态 JT 畸变, 可以在 Raman 图谱得到非常明显的 JT 畸变的特征峰, 这些峰可以作为正交相 LSMO 的特征峰^[15]. 90 nm 厚薄膜的 Raman 图谱中, 在 490 cm^{-1} 附近和 602 cm^{-1} 附近为 MnO_6 八面体的伸缩振动特征峰, 其中 490 cm^{-1} 处为对称伸缩模式, 602 cm^{-1} 为反对称伸缩模式. 通常认为这两个 JT 畸变峰为正交相的特征峰. 位于 320 cm^{-1} 附近的为 MnO_6 八面体倾斜振动特征峰, 具有 A_{1g} 对称性, 这个振动模式是一个“软模”^[16,17], 它的 Raman 位移表示了 MnO_6 八面体倾斜的程度, 即 Mn—O—Mn 键角的大小. 542 cm^{-1} 处的可能是由于 JT 效应使得晶格畸变引起的新峰. 675 cm^{-1} 处较弱的散射峰为菱方相的反对称伸缩模式^[13].

290 nm 薄膜和块材样品的 Raman 散射图谱基本一样, 具有典型的菱方相特征, 其主要体现在 Raman 散射图谱中高波数处 ($649\text{--}670\text{ cm}^{-1}$) 出现明显衍射峰及在 $440\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ 波数出现波包. 菱方相结构中, 菱方相的四个 Mn—O 键长必须相等, 因而在菱方相中不存在静态 JT 畸变(关联 JT 畸变), 而会发生动态 JT 畸变, 而不能通过普通的散射技术得到 JT 畸变的信息^[13,18]; 由晶格动力学理论计算得到弯曲模式的特征峰 468 cm^{-1} 处^[13], 因此在 $440\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ 附近的波包很有可能是由动态 JT 畸变造成弯曲模式的特征峰的宽化而引起的.

由于应力的影响, 晶体的晶格常数发生变化, 由晶格振动的简单谐振子模型可以知道, 薄膜的 Raman 散射谱也发生改变. 表 1 为 LSMO/Si 薄膜和块状材料的 MnO_6 八面体的倾斜振动特征峰 (A_{1g}) 和反对称伸缩模式振动特征峰 (E_g) 的峰移. 随着薄膜的厚度增加, 该 MnO_6 八面体的倾斜振动特征峰增大, 块状材料的峰移为 325 cm^{-1} , 具有最大峰移, 有 MnO_6 八面体反对称伸缩模式振动特征峰的峰移减小, 块状材料的峰移为 649 cm^{-1} . 图 2 中, 随着 LSMO 薄膜的厚度增加, 菱方结构的 a 轴逐渐增大, c 轴逐渐减小, 这是由于相邻 MnO_6 八面体间的夹角增大, 即 Mn—O—Mn 的键角增大, A_{1g} 的特征振动能量增加, 峰移增大. 同时由于 a 轴增大, Mn—O 键长增大, Mn 离子和 O 离子间的相互作用减弱, 使得 MnO_6 八面体伸缩振动能量减小, 即 E_g 峰向低波数

移动.

表 1 不同厚度 LSMO 薄膜几种主要振动模式的峰移

振动模式	90 nm	150 nm	230 nm	290 nm	块材
A_{1g}/cm^{-1}	320	322	322	323	325
E_g/cm^{-1}	675	667	667	663	649

综上所述,由 Raman 图谱可以看出,我们的 90 nm 样品主要为正交结构,230 nm 和 290 nm 样品与块材一样均为菱方相结构.这与前面 XRD 的讨论结果一致.

厚度为 150 nm 的薄膜,不仅在 663 cm^{-1} 有明显的菱方相的特征峰,而且也有 JT 畸变散射特征峰,明显是两相共存结构.实际上,Raman 散射图谱中,90 nm 厚的薄膜在 675 cm^{-1} 也出现了较弱的菱方相特征峰.但是在 XRD 衍射是一种宏观测试,由于薄膜中主要结构为正交结构,但可能只有很少部分是菱方相,因此在 XRD 图谱无法得到.但是作为一种灵敏的结构表征手段,微区 Raman 散射可以探测到含量较少的菱方相的信号.

考虑到正交相 JT 畸变峰和菱方相特征峰随薄膜的厚度变化趋势,我们认为厚度较大的薄膜具有如图 4 所示的双层结构,即在 LSMO/Si 界面处为正交相结构,而薄膜表层为菱方相结构.

激光拉曼光谱作为一种检测材料微结构的的主要手段,可以清楚地反映出材料的内部的微结构,应力分布概况等.配置有不同激发激光的共焦显微拉曼仪还可以利用不同的激发激光有不同的穿透深度对薄膜结构做深度分析^[19,20],如图 4 所示.为了验证我们制备的 LSMO/Si 薄膜具有如图 4 所示的双层结构,我们分别采用了 532 nm 的可见激光和 325 nm 的紫外激光作为激发光源测试样品 Raman 光谱.由于可见光的穿透深度比紫外光的穿透深度大得多,因此对一定厚度样品,用 325 nm 的激光激发,收集到的散射信号主要来自样品表层,而用 532 nm 的激发激光不仅可以收集到样品表层的信号,还可以得到样品内部的信号.

图 5 为 290 nm 厚的 LSMO 薄膜在波长分别为 532 nm 和 325 nm 的激光下的 Raman 散射图谱.由图可见在 325 nm 的激光激发下,LSMO 薄膜的散射图谱完全为菱方相特征(663 cm^{-1}),没有出现正交相特征——JT 畸变散射峰.532 nm 激发激光的 Raman 图谱中位于 520 cm^{-1} 处 Si 峰非常强,这说明激光已经穿透了样品,散射图谱不仅出现 602 cm^{-1}

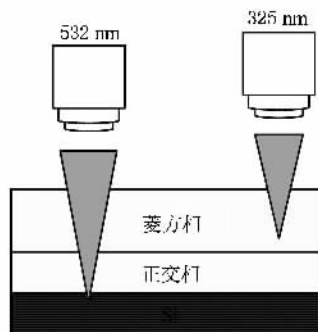


图 4 薄膜双层结构及不同波长激光的穿透深度示意图

处 Jahn-Teller 畸变峰,而且在 663 cm^{-1} 处菱方相的也比较明显.样品表现为明显的两相共存.

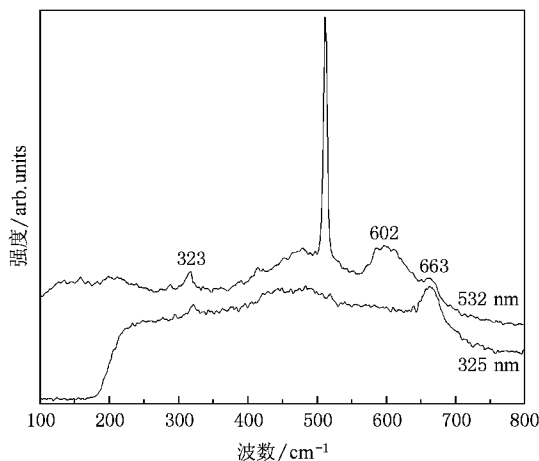


图 5 不同波长的入射激光下的 290 nm 厚的 LSMO/Si 薄膜的 Raman 散射图谱

532 nm 的激光在薄膜中的穿透远大于 325 nm 的激光,532 nm 的激光穿透了薄膜,不仅可以得到 LSMO/Si 薄膜表层的散射信号,而且也收集到了 LSMO/Si 界面处的具有正交结构的 LSMO 散射信号;而 325 nm 的激光由于穿透深度较小,对 290 nm 的薄膜,只得到了表层具有菱方结构的 LSMO 的信号.这个结果说明了我们制备的 LSMO 样品具有如图 4 所示的双层结构.

其他研究者也发现由于晶格失配会造成在 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜中两相共存的现象.在 Bergenti 等人^[10,11]的报道中,先在 Si 衬底上生长约为 2 nm 厚的 SiO_x ,然后溅射生长的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SiO}_x/\text{Si}$ 薄膜为菱方相,通过 TEM 发现,在 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SiO}_x$ 界面处有一层晶体结构不同与表面的过渡层,但是由于这个过渡层太薄($< 10\text{ nm}$),他们没能够判断其晶体结构.

Baleviius^[21]用 MOCVD 方法在 $\text{NdGaO}_3(001)$ 衬底上制备了 $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$ 薄膜,他们发现由于晶格失配产生的应力会在 $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3/\text{NdGaO}_3$ 薄膜的界面形成 8—20 nm 的正交相结构,而厚度大于 60 nm 的薄膜则为立方相.钙钛矿结构中菱方相和正交相均为赝立方结构,由立方结构畸变而来^[22],对一定掺杂量的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 材料,产生这种畸变的主要原因是 Jahn-Teller 畸变.由于 LSMO/Si 的晶格失配,由前面的 XRD 讨论可知,在薄膜面内沿着 a 轴产生了压应力,沿 b 轴产生了张应力,即对晶体结构沿着不同方向有不同的拉伸或压缩作用,使得晶体结构对称性降低,更加有利于 Jahn-Teller 畸变降低晶体的结构对称性,薄膜会在 LSMO/Si 界面处形成一层晶体结构为正交相的过渡结构.随着厚度的增加,由于应力释放,

材料转变为菱方结构.

4. 结 论

采用溶胶凝胶方法结合后退火工艺在 $\text{Si}(100)$ 衬底上制备了不同厚度 LSMO 薄膜.利用微区 Raman 光谱,结合 XRD 分析,发现较薄的 LSMO/Si 薄膜具有正交相结构,较厚的薄膜有两相共存的现象,薄膜具有在界面处为正交相、表面为菱方相的双层结构.这种多相结构和 LSMO 与 Si 衬底的晶格失配引起的应力有关.利用不同波长激发的 Raman 散射,可以很容易的研究 LSMO/Si 薄膜的界面结构.深入研究 LSMO/Si 的微结构,有利于了解薄膜的输运特性,从而推动 LSMO/Si 的器件应用.

- [1] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
- [2] Millis A J, Littlewood P B, Shraiman B I 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 5144
- [3] Moshnyaga V, Klimm S, Gommert E *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 5305
- [4] Izumi M, Ogimoto Y, Manako T *et al* 2002 *J. Phys. Soc. Japan.* **71** 2621
- [5] Konishi Y, Kasai M, Izumi M *et al* 1998 *Mater. Sci. Eng. B* **56** 158
- [6] Valencia S, Gaupp A, Gudat W *et al* 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 172512
- [7] Salamon M B, Jaime M 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 583
- [8] Dagotto E, Hotta T, Moreo A 2001 *Phys. Rep.* **344** 1
- [9] Liu L F, Lü H B, Dai S Y *et al* 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 2342 (in Chinese)[刘丽峰、吕惠宾、戴守愚等物理学报 2005 **54** 2342]
- [10] Bergenti I, Dediu V, Arisi E *et al* 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **312** 453
- [11] Bergenti I, Dediu V, Cavallini M *et al* 2007 *Curr. Appl. Phys.* **7** 47
- [12] Jiang K, Li H F, Gong S K 2005 *Acta Phys. Sin.* **55** 1435 (in Chinese)[江阔、李合非、宫声凯物理学报 2005 **55** 1435]
- [13] Iliev M N, Abrashev M V 2001 *J. Raman Spectrosc.* **32** 805
- [14] Jahn H A, Teller E 1937 *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **161** 220
- [15] Iliev M N, Abrashev M V, Lee H G *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **57** 2872
- [16] Abrashev M V, Bäckström J, Börjesson L *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 144429
- [17] Granado E, Sanjurjo J A, Rettori C *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **62** 11304
- [18] Abrashev M V, Litvinchuk A P, Iliev M N *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 4146
- [19] Nakashima S 2004 *J. Phys.: Condens. Mat.* **16** S25
- [20] Nakashima S, Hangyo M 1989 *IEEE J. Quantum Elect.* **25** 965
- [21] Baleviius S, Cimperman P, Petrauskas V *et al* 2006 *Thin Solid Films* **515** 691
- [22] Goodenough J B, Longo M 1970 *Condensed Matter* **4a** 131

Thickness dependence of microstructure for $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{Si}$ films determined by micro-Raman spectroscopy^{*}

Liu Xue-Qin[†] Han Guo-Jian Huang Chun-Kui Lan Wei

(School of Physical Science and Technology , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China)

(Received 8 January 2009 ; revised manuscript received 27 March 2009)

Abstract

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ films on Si(100) substrate of different thickness were prepared by sol-gel routine, and the microstructure of LSMO/Si was studied by XRD and confocal micro Raman spectroscopy. Both XRD and Raman results show different structures in LSMO films of different thickness. There are two strong peaks around 490 cm^{-1} and 600 cm^{-1} that is characteristic of Jahn-Teller distortion in spectra and characteristic peak of rhombohedral structure of the film with thickness of 90 nm, which show the coexistence of two phases. Lattice constants of LSMO film vary with film thickness. Lattice constants vary as film thickness increases, which is because the tilting angle of MnO_6 octahedron and the bond length of Mn-O increase as film thickness increases. Raman spectra of 532 nm-laser and 325 nm-laser show, that there are two phases existing in LSMO/Si film, namely the phase in LSMO/Si interface, and the rhombohedral phase in the surface.

Keywords : thin film, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, confocal micro-Raman spectroscopy, microstructure

PACC : 7830J, 6855

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.50872047).

[†] Corresponding author. E-mail : xqliu@lzu.edu.cn