

# La<sub>0.67</sub>Ba<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜的激光辐照效应研究\*

常 雷<sup>1,2)</sup> 蒋毅坚<sup>1)†</sup>

1) 北京工业大学激光工程研究所, 北京 100124)

2) 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

(2008 年 7 月 1 日收到, 2008 年 8 月 21 日收到修改稿)

利用脉冲激光沉积技术在 LaAlO<sub>3</sub>(001) 单晶衬底上制备了 La<sub>0.67</sub>Ba<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜, 研究了 CO<sub>2</sub> 激光辐照对 La<sub>0.67</sub>Ba<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜的微结构和磁电性能的影响. 结果表明, 经激光辐照后, La<sub>0.67</sub>Ba<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜的结晶性增强, 薄膜应变减小, 薄膜表面形貌由“岛状”结构变为“平原”结构, 且粗糙度大大降低; 同时, 薄膜的饱和磁化强度、铁磁居里温度、金属—绝缘态转变温度和磁电阻增大, 而矫顽力和电阻率减小. 根据对传统退火效应的分析和理论计算, 认为激光辐照导致的表面微结构的变化以及薄膜的氧含量和均匀性的提高对 La<sub>0.67</sub>Ba<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜的磁电性能的改善与优化密切相关.

关键词: 庞磁电阻, 激光辐照, 脉冲激光溅射沉积

PACC: 7530V, 7360, 81151

## 1. 引 言

在掺杂稀土锰氧化物体系中, 存在着电子间的双交换, 反铁磁超交换作用, 磁性极化子、静态或动态的杨-泰勒效应等各种关联效应, 导致轨道有序、电荷有序和轨道-晶格相互作用间的竞争, 呈现出丰富而复杂的物理内涵<sup>[1-3]</sup>. 这类材料在外磁场作用下表现出巨大的磁电阻效应, 称为庞磁电阻效应 (colossal magnetoresistance, CMR). 这种特性使其在磁存储、磁读出磁头和磁性传感器等方面具有很大的应用潜力<sup>[4]</sup>. 由于工业应用需要性能优异的薄膜, 因此制备出高质量的外延薄膜非常重要. 目前, 脉冲激光溅射沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 技术被广泛用于 CMR 锰氧化物薄膜的制备<sup>[5]</sup>. 研究表明, CMR 锰氧化物对制备工艺如沉积温度、氧压、激光频率及能量等非常敏感<sup>[6]</sup>. 尤其是氧气中的后退火处理可以显著改善和提高薄膜的结构和磁电性能<sup>[7-9]</sup>. 然而, 较长的后退火时间 (通常需要几小时) 造成了时间和资源的浪费, 不利于科学研究和工业应用. 本文提出了一种采用激光辐照改善 La<sub>0.67</sub>Ba<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>(LBMO) 薄膜的结构和磁电性能的新方法, 对

于快速调控和优化 CMR 锰氧化物材料具有重要意义.

## 2. 实 验

利用脉冲激光溅射沉积技术在 LaAlO<sub>3</sub>(LAO)(001) 衬底上制备了 120 nm 厚的 LBMO 薄膜. 激光波长为 248 nm, 重复频率为 4 Hz. 沉积氧压和沉积温度分别为 80 Pa 和 800°C. 沉积完后使薄膜样品缓慢降至室温. 薄膜尺寸为 3 mm × 10 mm, 将其平均分为三部分: 一部分在 1 atm (1 atm = 1.01325 × 10<sup>5</sup> Pa) 氧压和 900°C 高温下退火 12 h; 一部分置于激光辐照系统<sup>[10]</sup>的旋转平台上, 利用 CO<sub>2</sub> 激光辐照 30—90 s, 剩余的一部分不做任何处理. 为了讨论方便, 把以上 3 部分薄膜分别记为 F<sub>A</sub> (氧气中退火处理的样品), F<sub>CL</sub> (激光辐照的样品) 和 F (未作处理的样品). 样品的 XRD 数据用德国 Bruker D8 Advance X 衍射仪测得, 表面形貌采用日本精工 Span400 型原子力显微镜观察; 磁特性和磁电阻分别由 MPMS-7 型超导量子磁强计和 PPMS 6000 型物性测量仪测量, 电阻用标准直流四探针法测得.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10674014) 资助的课题.

† E-mail: yjjiang@bjut.edu.cn

### 3. 结果与分析

图 1 所示为样品 F、 $F_A$  和  $F_{CLI}$  的 XRD 图. 对于样品 F, 除了 LAO 衬底沿(00 $l$ )方向的衍射峰外, 只观察到了 LBMO 薄膜沿(00 $l$ )方向的衍射峰, 表明薄膜沿此方向择优取向生长. 经过在氧气中退火 12 h 后, 样品  $F_A$  的衍射峰变得更加尖锐, 且强度也大大增加. 同时, 衍射峰的半高宽也变窄. 样品  $F_{CLI}$  的 XRD 谱与  $F_A$  相似 (00 $l$ )方向的衍射峰半高宽也窄于样品 F, 这表明激光辐照增强了薄膜的结晶性. 另外, 经计算可知, 激光辐照使薄膜沿  $c$  轴方向的晶格常数 ( $a_c$ ) 从 0.3935 nm 减小到 0.3916 nm, 此值与样品  $F_A$  的  $a_c = 0.3917$  nm 相近. 这表明激光辐照导致了 LAO 衬底上的 LBMO 薄膜内的压缩应变释放.

图 2 所示为 3 个样品的原子力显微镜图, 测量面积为 1  $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ . 由图可见, 在激光辐照之前, 样品 F 具有典型的岛状生长结构, 晶粒和晶粒间界清

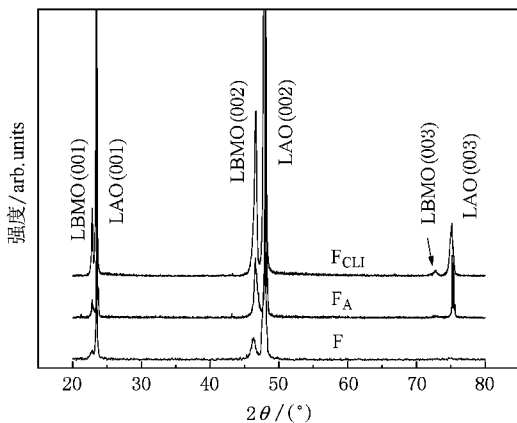


图 1 样品 F、 $F_A$ 、 $F_{CLI}$  的 X 射线衍射谱

晰可见; 经过退火处理后, 样品  $F_A$  的表面形貌和 F 相类似, 但晶粒明显长大, 晶粒和晶粒间界依然可辨. 然而, 经激光辐照之后, 薄膜在极短的时间内吸收了大量的热能, 晶粒迅速长大并融合在一起, 晶粒间界消失, 整个表面呈现一种类似“平原”的形貌特

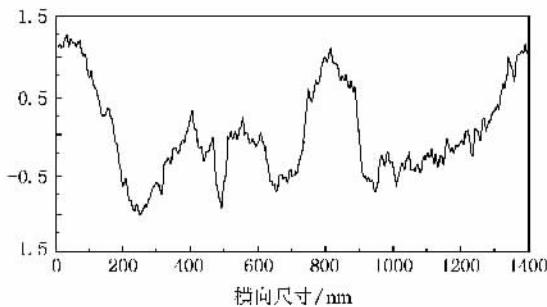
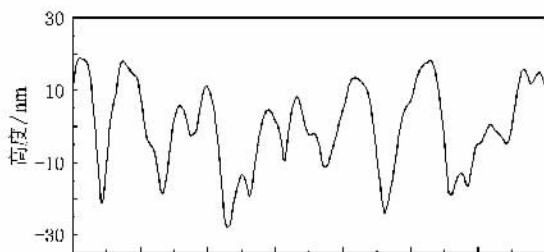
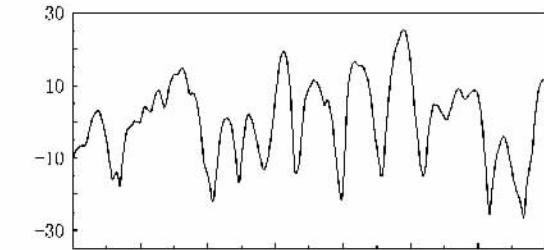
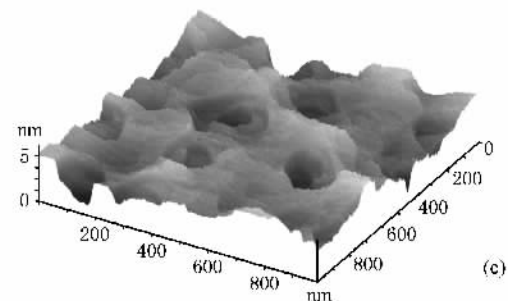
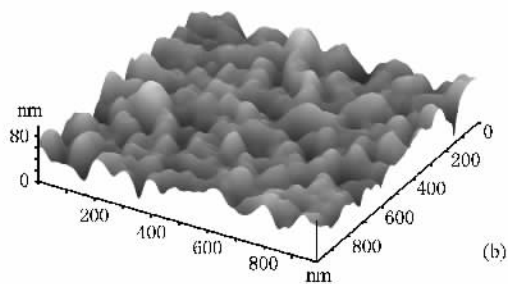
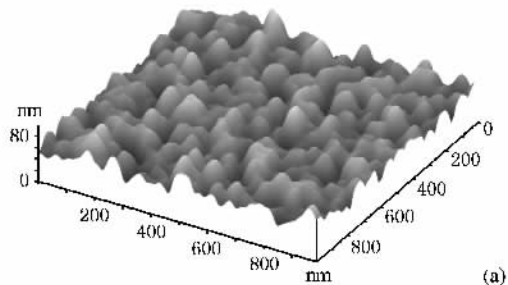


图 2 样品 (a) F (b)  $F_A$  (c)  $F_{CLI}$  的 AFM 图和所测面积对角线方向的剖面图

征.从图 2 中还可以发现退火处理和激光辐照都使薄膜的粗糙度发生了变化.退火使样品的粗糙度  $R_{\text{rms}}$ ,  $R_a$  和  $R_{\text{p-v}}$  从 12 nm, 9.7 nm 和 96 nm 分别提高 13.2 nm, 10.3 nm 和 101 nm, 而激光辐照则使粗糙度降低至 0.7 nm, 0.6 nm 和 5.5 nm.这说明在传统的退火工艺处理下,薄膜的晶粒逐步生长变大,同时薄膜的表面粗糙度也随之增大;而激光辐照则导致薄膜粗糙度的大幅度降低.此外,从图 2 中还可以观察到样品  $F_{\text{CLI}}$  表面分布着一些类似“浅谷”的微结构,这可能是由于激光辐照使薄膜升温太快,晶粒快速融解并重新结晶造成的.

庞磁电阻锰氧化物的磁电特性对结构的变化非常敏感,激光辐照使 LBMO 薄膜的结构发生显著变化,同时对其磁电特性也会产生重要影响.图 3 是样品  $F$ ,  $F_A$  和  $F_{\text{CLI}}$  的磁化强度随温度的变化关系曲线.对于 CMR 锰氧化物而言,退火处理是改善结构和提高性能的重要方法.通过在氧气中退火处理,可以使薄膜晶粒充分生长,改善薄膜的结构缺陷和氧含量,使薄膜更加均匀.由图可见,退火处理和激光辐照都使薄膜的饱和磁化强度增大,并且顺磁—铁磁转变区间变得更加陡峭,这表明样品的磁均匀性得到了改善和提高<sup>[8,11]</sup>.另外,由插图可知,激光辐照使 LBMO 薄膜的居里温度  $T_C$  从 310 K 提高到了 321 K,该值与退火处理后的样品的居里温度( $T_C = 320$  K)相近.为进一步了解激光辐照对 LBMO 薄膜的磁特性的影响,我们还测量了 3 个样品的磁滞回线.如图 4 所示,激光辐照和退火处理都使样品  $F$  的磁滞回线由“胖”变“瘦”,而样品  $F_{\text{CLI}}$  的磁滞回线最“瘦”.相应地,退火处理和激光辐照使样品  $F$  的矫顽场从 149 Oe 分别减小到 52 Oe 和 33 Oe.由于材料的磁滞回线与其微结构如结晶性、晶粒尺寸和晶粒间界等变化密切相关.因此,磁滞回线在激光辐照后的显著变化与 XRD 和 AFM 的实验结果是一致的.由图 3 和图 4 可知,利用  $\text{CO}_2$  激光辐照的方法,可以快速而有效的改善 LBMO 薄膜的磁特性.

如上所述,激光辐照对 LBMO 薄膜的微结构和磁特性都有显著影响.为此,我们进一步研究了电输运特性经激光辐照后的变化特征.如图 5 所示,样品  $F$ ,  $F_A$ ,  $F_{\text{CLI}}$  都表现出典型的绝缘态-金属转变特征.样品  $F$  的绝缘态-金属转变温度( $T_{\text{IM}}$ )为 324 K,经过 12 h 的退火处理后, $T_{\text{IM}}$  提高到 340 K,这与以前文献报道的 LBMO 陶瓷的转变温度是一致的<sup>[11]</sup>.同时,样品的电阻率  $\rho_{\text{max}}$  也由  $4.0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$  下降到  $2.9 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ .

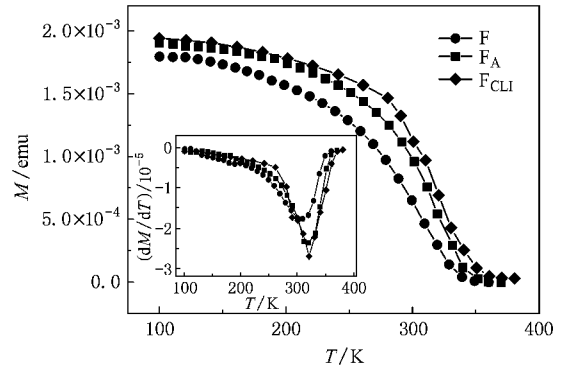


图 3 样品  $F$ ,  $F_A$ ,  $F_{\text{CLI}}$  的磁化强度-温度曲线,插图为磁化曲线的微分曲线

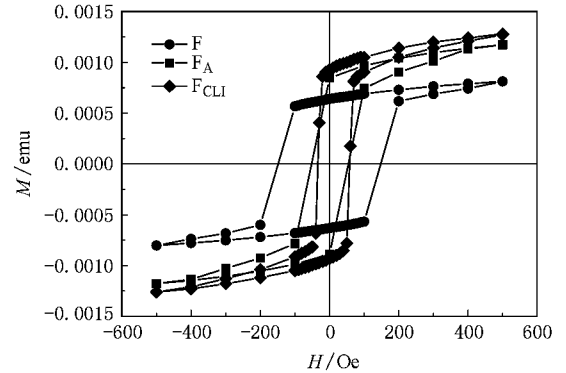


图 4 样品  $F$ ,  $F_A$ ,  $F_{\text{CLI}}$  的磁滞回线 (1 Oe = 79.5775 A/m)

cm. 研究已经证实,氧气中的退火处理可以改善 CMR 锰氧化物薄膜的微结构和电输运特性.因此,退火处理后的 LBMO 薄膜的电阻率降低而  $T_{\text{IM}}$  升高与以往的研究结果是相符合的<sup>[8,12,13]</sup>.然而,令人惊奇的是,经激光辐照后的样品  $F_{\text{CLI}}$  却具有最小的电阻率  $\rho_{\text{mix}} = 1.8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$  和最高的转变温度  $T_{\text{IM}} = 342$

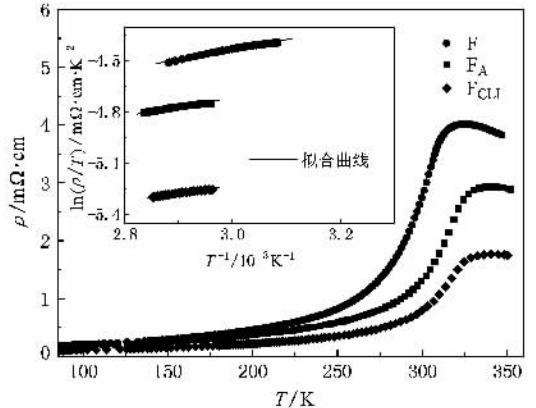


图 5 样品  $F$ ,  $F_A$ ,  $F_{\text{CLI}}$  的电阻率-温度曲线,插图为高温区电输运的拟合曲线

K. 这些结果表明利用激光辐照也可以改善 CMR 锰氧化物薄膜的电输运特性, 结合前面对薄膜结构和磁性的分析, 可以认为激光辐照可以有效地改善 LBMO 薄膜的结构和氧含量, 从而导致磁电性能的变化. 由于激光辐照过程仅需要短短几十秒, 因而在工业应用和科学研究方面比传统的退火处理工艺更具优势.

利用小极化子近邻跃迁模型  $\rho = \rho_0 T \exp(E_a/kT)$  ( $E_a$  为小极化子激活能) 对 3 个样品的高温电输运特性进行了拟合. 如图 5 插图所示, 实验结果和拟合数据符合地很好. 拟合结果显示, 退火处理和激光辐照使  $E_a$  从 50 meV 分别下降到 46 meV 和 41 meV. 研究表明<sup>[14]</sup>,  $E_a$  与薄膜内氧含量有很强的线性关系, 并随  $Mn^{3+}$  离子含量的增加而增大. 因此, 样品  $F_{CLI}$  的  $E_a$  的减少表明激光辐照使薄膜内  $Mn^{3+}$  离子含量的减少, 即氧含量的增加. 一般而言, 只有通过在氧气中和高温下的长时间退火处理才能提高薄膜的氧含量. 根据拟合结果, 我们进一步计算得到了样品 F,  $F_A$  和  $F_{CLI}$  的载流子密度, 分别为  $4.17 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ,  $4.82 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  和  $6.72 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . 由于氧气中的退火处理可以提高薄膜的氧含量, 增加  $Mn^{4+}$  离子的含量, 使薄膜的载流子密度增大, 这与实验结果是相符的. 但样品  $F_{CLI}$  的载流子密度却大大超过了样品  $F_A$ , 这表明除了氧含量的增加使薄膜的载流子密度增大以外, 还应该存在其他的因素对  $F_{CLI}$  的载流子有贡献. 在 LBMO 薄膜中, 无序相如晶粒间界和结构缺陷等会造成载流子的强烈散射, 引起电阻率的上升和载流子密度的下降, 而在有序相如晶粒中, 载流子则易于传输. 如前文所述, 激光辐照使晶粒融合、长大, 同时晶粒间界消失, 导致有序相增多, 从而大大增加了载流子密度.

图 6 所示为样品 F,  $F_A$  和  $F_{CLI}$  的磁电阻随温度的变化关系, 外磁场为 2T. 样品 F 的磁电阻行为与以往在 CMR 锰氧化物单晶或外延薄膜观察到的相类似<sup>[15, 16]</sup>. 在  $T = 293 \text{ K}$ , 磁电阻最大值达到 22.2%, 随着温度降低, 磁电阻逐渐减小.  $F_{CLI}$  的磁电阻变化与样品 F 相类似, 在室温附近具有很大的磁电阻值 ( $> 20\%$ ), 其在 300 K 以上的温区应该存在更大的

磁电阻值. 因此, 激光辐照不但可以改善 LBMO 薄膜的电磁性能, 而且也没有引起磁电阻的降低, 这为人们进一步研究和改善 CMR 材料的性能提供了一个新的有效途径. 另外, 从图 6 中还可以观察到, 随温度降低, 样品  $F_A$  和  $F_{CLI}$  的磁电阻下降趋势比样品 F 要快, 并且在 250 K 以下的温区, 前者的磁电阻值明显小于后者. 对于 CMR 锰氧化物, 低温磁电阻效应来源于晶粒间界的自旋极化散射或晶粒间自旋极化隧穿效应<sup>[17, 18]</sup>. 从图 2 中可以清晰地观察到, 氧气中的退火处理使样品 F 晶粒长大, 相应地晶粒间界减少, 而激光辐照引起晶粒快速重新结晶, 也造成薄膜晶界减少或消失. 因此, 由晶界引起的自旋极化相关的磁电阻效应减小.

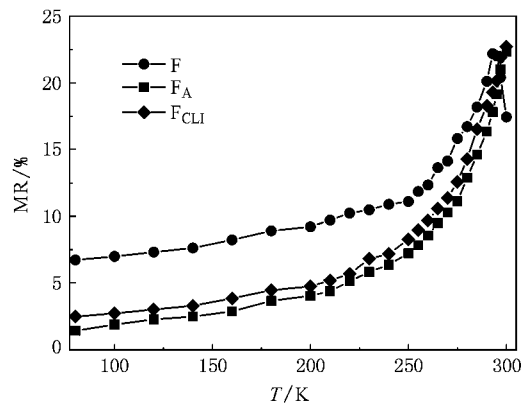


图 6 样品 F,  $F_A$ ,  $F_{CLI}$  的磁电阻-温度曲线

## 4. 结 论

利用 PLD 技术制备了 LBMO 薄膜, 分别进行后退火处理和  $CO_2$  激光辐照. 通过对薄膜的结构和磁电特性的分析, 发现激光辐照与后退火效应相类似, 可以改善薄膜的氧含量和均匀性, 增强薄膜的结晶性和减小薄膜应变, 从而导致薄膜的饱和磁化强度,  $T_C$ ,  $T_{IM}$  和 MR 增大. 由于激光辐照使薄膜的晶界减少或消失, 增强了晶粒间的连通性, 因而造成了电阻率的大幅降低. 与传统的后退火处理相比, 激光辐照可以更快速和有效地改善 LBMO 薄膜的微结构和磁电性能, 为基于 CMR 锰氧化物薄膜的微器件的加工和应用提供了新方法和新思路.

[1] Coey J M D, Viret M 1999 *Advances in Physics* **48** 167

[2] Tokura Y 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 797

[3] Yu G Y, Zhang J C, Jia R R, Jing C, Cao S X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 453 (in Chinese) [於乾英、张金仓、贾蓉蓉、敬超、曹

- 世勋 2008 物理学报 **57** 453 ]
- [ 4 ] Haghiri-Gosnet A M , Renard J P 2003 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **36** R127
- [ 5 ] Duan P , Chen Z H , Dai S Y , Zhou Y L , Lu H B 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1441 ( in Chinese ) [ 段 苹、陈正豪、戴守愚、周岳亮、吕惠宾 2006 物理学报 **55** 1441 ]
- [ 6 ] Prellier W , Lecoeur P , Mercey B 2001 *J. Phys. : Condens. Matter* **13** R915
- [ 7 ] Li T , Wang B , Dai H Y , Du Y S , Yan H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 123505
- [ 8 ] Rajeswari M , Shreekala R , Goyal A , Lofland S E , Bhagat S M , Ghosh K , Sharma R P , Greene R L , Ramesh R , Venkatesan T 1998 *Appl. Phys. Lett.* **71** 282
- [ 9 ] Patterson R , Ozeroff C , Chow K H , Jung J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 172509
- [ 10 ] Jiang Y J , Huang Y Z , Ji L F , Gong X N China Patent No. ZL2005201275046 ( 22 September 2006 )
- [ 11 ] Ju H L , Gopalakrishnan J , Peng J L , Li Q , Xiong G C , Venkatesan T , Greene R L 1995 *Phys. Rev. B* **51** 6143
- [ 12 ] Nam B C , Kim W S , Choi H S , Kim J C , Hur N H , Kim I S , Park Y K 2001 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **34** 54
- [ 13 ] Murugave P , Lee J H , Lee K B , Park J H , Chung J S , Yoon J G , Noh T W 2002 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **35** 3166
- [ 14 ] Teresa J M D , Dörr K , Müller K H , Schultz L , Chakalova R I 1998 *Phys. Rev. B* **58** 5928
- [ 15 ] Jiang W J , Zhou X Z , Williams G , Mukovskii Y , Glazyrin K 2008 *Phys. Rev. B* **77** 064424
- [ 16 ] Shreekala R , Rajeswari M , Ghosh K , Goyal A , Gu J Y , Kwon C , Trajanovic Z , Boettcher T , Greene R L , Ramesh R , Venkatesan T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 282
- [ 17 ] Li X W , Gupta A , Xiao G , Gong G Q 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1124
- [ 18 ] Hwang H Y , Cheong S W , Ong N P , Batlogg B 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2041

## Effect of laser irradiation on $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films<sup>\*</sup>

Chang Lei<sup>1)2)</sup> Jiang Yi-Jian<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> Institute of Laser Engineering , Beijing University of Technology , Beijing 100124 , China )

<sup>2)</sup> The College of Material Science and Engineering , Beijing University of Technology , Beijing 100124 , China )

( Received 1 July 2008 ; revised manuscript received 21 August 2008 )

### Abstract

$\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films were grown on  $\text{LaAlO}_3$  substrate using pulsed laser deposition. The microstructure , magnetic and electrical properties of as-grown , annealed and  $\text{CO}_2$ -laser-irradiated ( CLI ) LBMO films were studied. It is found that , after laser irradiation , the enhancement of the crystallinity of the film is accompanied by the emergence of the plain-like surface morphology with smaller roughness. The structure and magneto-transport properties of LBMO films are markedly improved in several dozens of seconds via  $\text{CO}_2$  laser irradiation. Compared with the annealing treatment , laser irradiation is a fast and effective way to tailor CMR manganites for industrial applications.

**Keywords :** colossal magnetoresistance , laser irradiation , pulsed laser deposition

**PACC :** 7530V , 7360 , 8115I

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10674014 ).

<sup>†</sup> E-mail : yjjiang@bjut.edu.cn