

La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ (001) 薄膜表面结构的扫描隧道显微术研究*

刘 锴 王 兵[†]

(中国科学技术大学, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

(2010年5月20日收到; 2010年7月21日收到修改稿)

利用 Scanning Tunneling Microscope (STM) 和 Scanning Tunneling Spectroscopy (STS) 技术研究了 La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ (001) 表面性质, 研究发现表面呈现多相分离现象, 在锰氧终端面观察到了绝缘性的 ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) R45° 重构表面和金属性的 (1 × 1) 重构表面, 在镧钙氧终端面, 观察到了表面呈现条纹状结构. La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ (001) 面 ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) R45° 重构表面电子态随温度的演化, 表明 ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) R45° 重构作为一个绝缘相稳定在表面, 可能掩盖了体相中相变信息.

关键词: 镧钙锰氧薄膜, 终端面, 绝缘金属转变

PACS: 68.37.Ef, 73.20.At, 75.47.Lx

1. 引言

作为强关联体系中的庞磁阻材料锰氧化物的研究已经持续了几十年, 发现了很多丰富的物理现象, 如庞磁阻效应^[1-4]、相分离^[5-8]、电荷条纹相^[9,10]、电荷密度波^[11,12]和相变^[8,13-19]等. 其中关于电荷、自旋、轨道和晶格之间的强耦合产生了众多可能的相, 例如典型的铁磁金属相和反铁磁绝缘相, 这些相在能量上是相近的, 而且被认为在锰氧化物中是共存的, 且对于外界的微扰很敏感, 比如说磁场、电场、光照、应力和温度等外界因素. 而对于锰氧化物表面来说, 由于对称性的破坏, 可能就会呈现出与体相不同的新现象. 通过薄膜生长这种可控方式来达到对对称性的破缺以扰动这个耦合体系, 这就给我们提供了研究结构性质, 电子性质, 磁性质由于对称性破缺可能在表面产生新的完全不同的物理性质的条件.

作为一个强有力的实空间表征的工具, 扫描隧道显微镜以及隧道谱已经成功研究了锰氧化物表面的一些基本的物理性质, 比如表面结构研究^[20,21], 表面电子态性质以及表面性质随温度磁场

的变化研究^[5,17,22-26], 但是对表面结构及其重构形式以及表面相变特征研究较少. 本研究以 La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ 薄膜为研究对象, 利用 STM 和 STS 技术研究了 La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ (001) 面的结构特征和重构形式, 以及表面电子态随温度的演变关系.

2. 实 验

La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ (LCMO) 单晶薄膜是利用臭氧辅助的 Pulsed Laser Deposition (PLD) 方法在 Nb 掺杂的 SrTiO₃ (001) (STO) 表面外延生长. 其具体生长过程如下: 在薄膜生长前, 衬底 STO 经过氩离子溅射和 850° 的高温退火, 以获得干净平整的单晶表面. 薄膜生长是在 molecular beam epitaxy (MBE) 腔中进行, 本底气压为 2.5×10^{-8} Pa. 在生长过程中, 氧压为 5×10^{-3} Pa (臭氧含量为 10%), 衬底温度维持在 800°C. 生长结束后样品在该氧氛围下退火, 以减小氧缺陷. 退火结束后将样品快速降至室温传至 STM 分析腔, 本底气压为 2.8×10^{-8} Pa, STM 图像由恒电流模式采集, STM 针尖采用钨探针. 利用 X 射线衍射 (XRD) ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154$ nm, 20 kV, 20 mA) 对 LCMO 薄膜的结构进行分析.

* 国家自然科学基金 (批准号: 60771006) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: bwang@ustc.edu.cn

3. 结果与讨论

经过氩离子溅射和高温退火处理的 Nb-STO (001) 衬底一般是钛氧终端面^[27]. 图 1 (a) 是 Nb-STO(001) 的表面形貌图, 台阶高度均为 0.4 nm, 台

阶边缘比较规则. 图 1 (b) 是层状生长的 LCMO 薄膜 (厚度 30 nm), 大部分台阶高度为 0.4 nm, 但是在表面区域仍能观察到一些台阶高度为 0.2 nm. 说明在样品表面, 不仅有锰氧终结的表面亦有镧钙氧终端面. LCMO 薄膜在衬底 STO(001) 表面的生长是比较完整的层状生长.

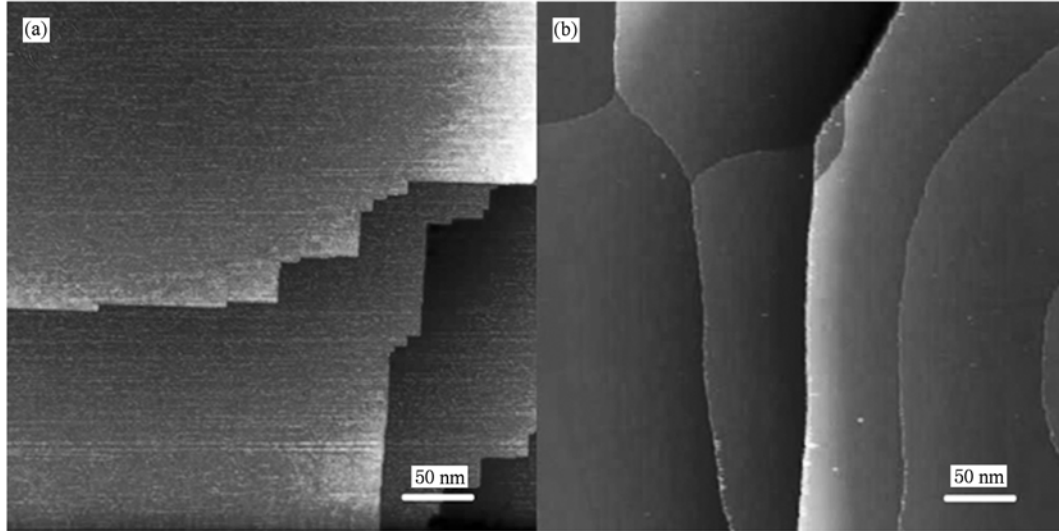


图 1 衬底和薄膜的表面形貌图 (a) 衬底 Nb-STO(001) 表面形貌图(2 V, 100 Pa); (b) $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (001) 薄膜表面形貌图(2.4 V, 60 Pa)

对于制备的薄膜样品, 我们还进行了 XRD 的分析. 图 2 是在 Nb-STO (001) 衬底上外延生长的 LCMO 薄膜的 XRD 图谱, 从图 2 (a) 中只看到了 LCMO 的 (00 l) 峰, 说明薄膜沿 c 方向的取向很好.

对 (001) 峰做摇摆曲线如图 2 (b), 由于比较大的晶格失配度 (1.1%), LCMO (001) 的峰位相对于衬底 STO (001) 峰位移动大约 0.2° , LCMO (001) 的半峰宽为 0.05° , 说明薄膜有很好的单晶质量.

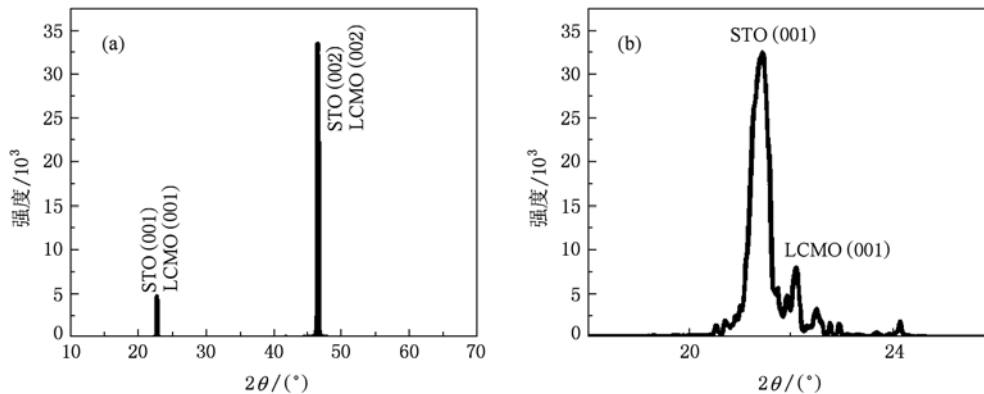


图 2 XRD 图谱和摇摆曲线 (a) Nb-STO(001) 衬底上生长的 LCMO 薄膜 XRD 图谱; (b) (001) 峰的摇摆曲线

利用 STM 扫描 LCMO 样品, 观察到了表面二相共存现象. 图 3 为薄膜表面二相共存区域, 在图 3 (a) 中可以明显观察到两种重构形式, I 相和 II 相. 图 3 (b) 和 3 (c) 分别是 I 相和 II 相区域的放大图.

由于表面缺陷很多, 没有获得清晰的原子分辨的图像, 无法具体说明这二种相的重构形式. 在前人的实验中也观察到类似的实验现象, Renner 等^[5] 在 $\text{Bi}_{0.24}\text{Ca}_{0.76}\text{MnO}_3$ 单晶表面原子尺度上观察到了相分

离现象,表面出现电荷有序相和无序金属相共存, Shen 等^[21]在 LCMO 薄膜表面观察到同样类似的现象,说明锰氧化物不仅仅在体相中是一种多相体系,在表面仍然是一种以多相形式存在的体系.

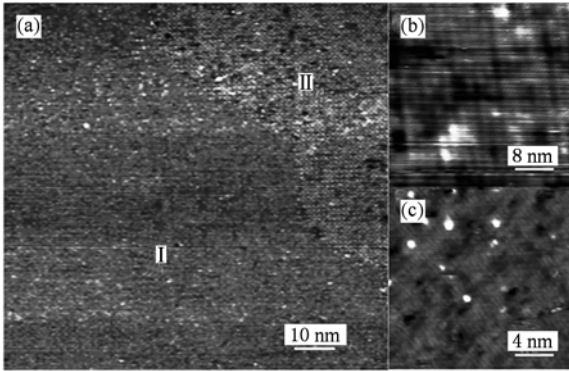


图3 相共存现象 (a) LCMO 薄膜表面二相共存的形貌像; (b),(c) 分别为图(a) I 相和 II 区域的放大图,成像条件: 2.4 V, 20 Pa

由于样品属于欠氧型,导致样品表面有很多的缺陷,为了填补样品的氧空位,将样品在氧氛围下退火,氧压为 8×10^{-2} Pa,退火温度为 800°C ,时间为 310 min. 在样品表面分别观察到二种确定的重构, (1×1) 和 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 重构. 图 4(a) 和 (b) 分别为 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 和 (1×1) 重构表面,图 4(c) 和 (d) 为对应的高分辨图像. 从中可以看出,表面格点表现出棋盘状分布,呈现出四方晶格. 对于 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$

$R45^\circ$ 重构格点沿 $[001]$ 和 $[010]$ 方向的距离为 0.63 nm, 相应于 LCMO 单胞 $a = b = 0.39$ nm 的 1.5 倍, 对于 (1×1) 重构来说, 格点沿 $[001]$ 和 $[010]$ 方向的距离为 0.43 nm, 相应于 1 个单胞的长度.

$(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 表面呈现出明显的绝缘性质, 见图 4(e), 能隙约为 0.7 eV, 比体相中 1 eV 的能隙小^[28], 这可能是表面缺陷较多引起的. (1×1) 表面呈现出明显的金属性, 图 4(f). Shen 等的实验中发现 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 重构在结构上与 (1×1) 重构相比, 前者比后者在表面多了 0.5 个单层的氧原子^[21]. 这可能是引起 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 和 (1×1) 两种重构表面电子态性质显著差异的原因.

我们在样品表面除了观察到了以 Mn-O 终端面的 (1×1) 和 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 重构, 也观察到了以 (La, Ca)-O 为终端面的表面. 图 5 为 Mn-O 终端面和 (La, Ca)-O 终端面共存的情况. 从图 5(a) 和 (b) 中可以看出, Mn-O 终端面有时会呈现岛状分布, 以及在台阶边缘出现, Mn-O 终端面和 (La, Ca)-O 终端面之间的高度差为 0.2 nm, 相应于半个单胞长度 ($c \sim 0.4$ nm). 在 Mn-O 和 (La, Ca)-O 共存的表面, Mn-O 终端面均为 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 重构, 如图 5(c). 而 (La, Ca)-O 终端面, 如图 5(d) 所示, 表面呈现出 ZigZag 周期性条纹分布, 条纹间周期为 1.7 nm, 方向沿 $[001]$, 这可能是由于 (La, Ca)-O 面局部 La 或 Ca 原子的富集形成.

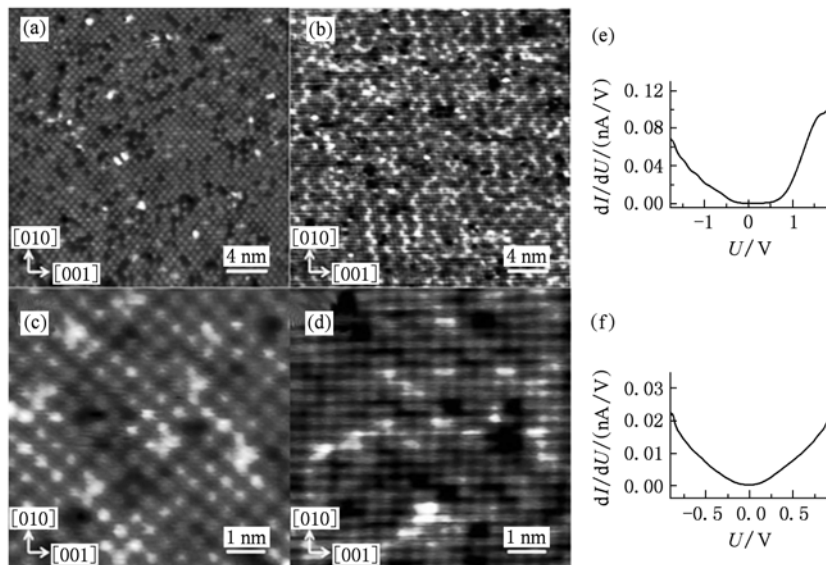


图4 二种表面重构形式及其电子态性质 (a) LCMO(001) - $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 重构的 STM 形貌像; (b) LCMO(001) - (1×1) 重构的 STM 形貌像; (c) 和 (d) 分别于 (a) 和 (b) 对应的高分辨 STM 图像; (e) $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 相的 dI/dV 谱; (f) (1×1) 相的 dI/dV 谱, 成像和采谱条件: 1.6 V, 60 Pa

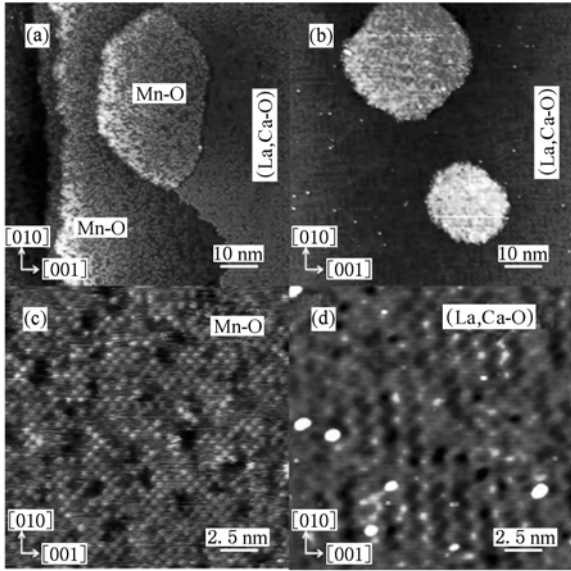


图5 薄膜表面不同终端面形貌图 (a) Mn-O 和(La,Ca)-O 终端面共存表面的 STM 图像;(b) Mn-O 面为岛状分布的图像;(c)和(d)分别为 Mn-O 面和(La,Ca)-O 面的高分辨图. 成像条件:1.6 V,60 Pa

(1 × 1) 和 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ 重构的球棍模型如图 6(a), (b) 所示, Mn-O 终端面的 (1 × 1) 重构, 表面四个 Mn 原子和四个氧原子形成 (1 × 1) 单胞, 相对应 STM 的图像 (图 4(d)), 每个亮点对于一个锰原子, 这也和其表面电子态性质相符合的. 当氧原子吸附在 (1 × 1) 重构表面上时, 则形成了类似于体相的 MnO_6 八面体, 氧原子在每隔一个 MnO_6 八面体的顶位, 形成了 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ 结构, 对应于 STM 图像 (图 4(c)). 实际上在这种结构中只有半个单层的氧原子在表面, 这在能量上也是有利的, 如果将

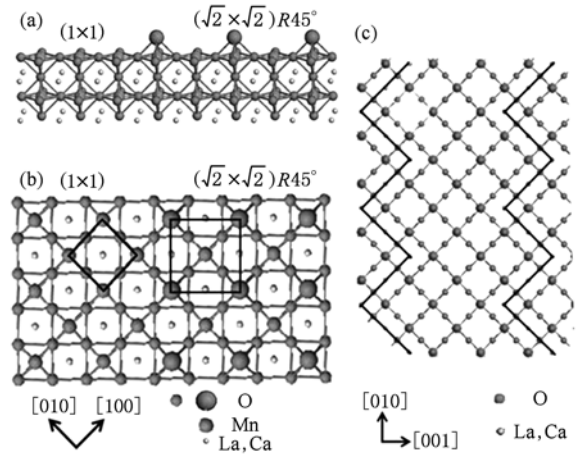


图6 表面结构模型 (a)和(b)分别为锰氧终端面(1 × 1)和 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$ 重构的球棍模型的侧视图和俯视图;(c)镧钙氧终端面的球棍模型,黑线条标出了 Z 字形条纹结构

表面氧原子的数目增加到一个单层, 由于表面大量电荷的存在, 将会由于库伦作用导致表面总能量的增加, 这将会使得表面不稳定^[21]. 对于 (La, Ca)-O 终端面观察到的 Z 字形条纹结构, 其表面的可能构型如图 6(c) 所示, 3 个 La, Ca 原子形成的原子短链长 0.85nm 首尾相接形成 ZigZag 长链, 周期为 1.7 nm, 相应于 STM 图像 (图 5(d)), 在这种情况下表面的 (La, Ca) 原子只有 0.5 单层.

根据之前的研究结果, 对于 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 材料电阻率-温度特性的研究得到, 在低温区具有金属性, 在高温区具有半导体性, 在转变温度附近发生绝缘—金属转变^[29]. 对于 $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ 材料从高温向低温转变过程中, 体相转变温度为 270 K, 是顺磁绝缘到铁磁金属的转变. 在实验中我们对于

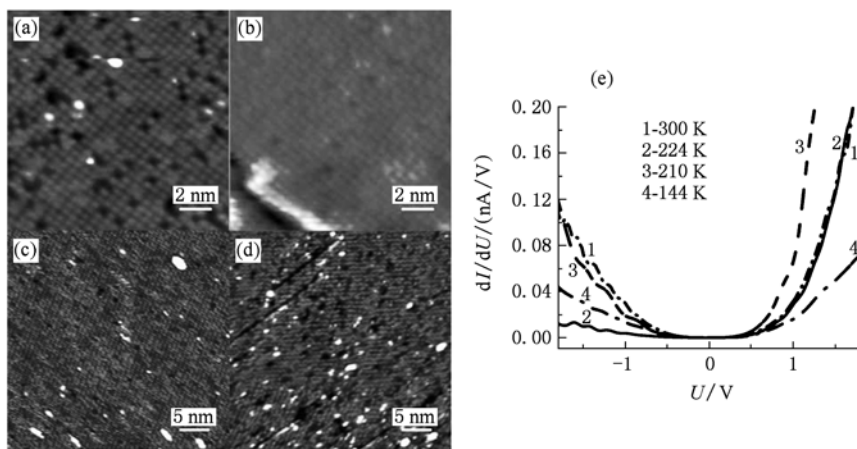


图7 $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ (001) 在不同温度下的表面形貌图和相应温度的 dI/dV 谱 从(a)到(d) 其温度分别为 300, 224, 210, 144 K. 成像和采谱条件为 2 V, 60 Pa

LCMO(001)面的 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 重构表面进行了变温 STM 和 STS 的研究,图 7(a), (b), (c), (d) 分别为 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 重构表面在温度为 297, 224, 210, 144 K 时的表面形貌图,在转变温度上下的表面形貌图上没有观察到表面晶格的变化,这是由于对于 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 材料在转变温度附近发生的是二级相变,无一级相变. 在每个温区下在表面做 I/V 谱,利用数字微分后得到表面的 dI/dV 谱. 图 7(e) 为温度依赖的 dI/dV 谱,采谱条件为 2 V/ 60 Pa,从 dI/dV 谱图上来看,297 到 144 K 表面仍然表现出绝缘性,具有 0.8—1 eV 左右的能隙,在低温下没有观察到金属性的信号,没有观察到从绝缘性到金属性的转变. Singh 等在 LPCMO 薄膜的无重构表面观察到类似的现象^[25]. 因此类比 LPCMO 薄膜的特征,这种现象可以理解为,在转变温度上下,体相中已经发生了绝缘性到金属性的相转变,由于对称性的破缺,表相与体相的差异,有顶端氧原子形成的 $(\sqrt{2} \times$

$\sqrt{2})R45^\circ$ 重构表面对铁磁金属相起到了抑制作用, $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 重构作为一个绝缘相稳定在表面,从而掩盖了体相中相转变的信息.

4. 结 论

利用臭氧辅助的 PLD 方法在 Nb 掺杂的 STO (001) 衬底上制备了高质量的 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 单晶薄膜,在 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (001) 表面观察到了多相分离现象,在锰氧终端面观察到了绝缘性的 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 重构表面和金属性的 (1×1) 重构表面,在镧钙氧终端面,观察到了表面呈现 ZigZag 条纹状结构. 在 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (001) 面的 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 重构表面的变温 STM 和 STS 研究发现, $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 重构作为一个绝缘相稳定在表面,掩盖了体相中相转变的信息.

- [1] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, Fastnacht R A, Ramesh R, Chen L H 1994 *Science* **264** 413
- [2] Liu W, Cjem J P, Guan W, Xiong G C, Yan S S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 0601 (in Chinese) [刘伟、陈晋平、管炜、熊光成、阎守胜 2004 物理学报 **53** 0601]
- [3] 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、戴守遇、周岳亮、吕惠宾 2006 物理学报 **55** 1441]
- [4] Zhang Y T, He M, Cheng Z Y, Lu H B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2002 (in Chinese) [张营堂、何萌、陈子瑜、吕惠宾 2009 物理学报 **58** 2002]
- [5] Renner C, Aeppli G, Kim B G, Soh Y A, Cheong S W 2002 *Nature* **416** 518
- [6] Loudon J C, Mathur N D, Midgley P A 2002 *Nature* **420** 1926
- [7] Tao J, Niebieskikwiat D, Varela M, Luo W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 097202
- [8] Fath M, Freisam S, Menovski A A, Tomioka Y, Aarts J, Mydosh J A 1999 *Science* **285** 1540
- [9] Mori S, Chen C H, Cheong S W 1998 *Nature* **392** 473
- [10] Mori S, Chen C H, Cheong S W 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 3972
- [11] CoX S, Singleton J, McDonald R D, Migliori A, Littlewood P B 2008 *Nature Materials* **7** 25
- [12] Nucara A, Maselli P, Calvani P, Sopraccase R, Ortolani M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 066407
- [13] Koster S A 2008 *Phys. Rev. B* **78** 052404
- [14] Lu Q Y 1997 *Science* **276** 2006
- [15] Murakami Y, Kasai H, Kim J J, Mamishin S, Shindo D, Mori S, Tonomura A 2010 *Nature Nanotechnology* **5** 37
- [16] Zhang L W, Israel C, Biswas A, Greene R L, Lozanne A D 2002 *Science* **298** 805
- [17] Becker T, Streng C, Luo Y, Moshnyaga V, Damaschke B, Shannon N, Samwer K 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 237203
- [18] Kiryukhin V, Casa D, Hill J P 1997 *Nature* **386** 813
- [19] Fiebig M, Miyano K, Tomioka Y 1998 *Science* **280** 1925
- [20] Ma J X, Gillaple D T, Plummer E W, Shen J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 237210
- [21] Fuchiganmi K, Gai Z, Ward T Z, Yin L F, Snijders P C, Plummer E W, Shen J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 066104
- [22] Rønnow H M, Renner C, Aeppli G, Kimura T, Tokura Y 2006 *Nature* **440** 1025
- [23] Mitra J, Paranjape M, Raychaudhuri A K 2005 *Phys. Rev. B* **71** 094426
- [24] Seiro S, Fasano Y, Maggi A I, Koller E, Kuffer O 2008 *Phys. Rev. B* **77** 020407
- [25] Singh U R, Chaudhuri S, Choudhary S K, Budhani R C, Gupta A K 2008 *Phys. Rev. B* **77** 014404
- [26] Koster S A, Moshnyaga V, Damaschke B, Samwer K 2008 *Phys. Rev. B* **78** 052404
- [27] Kawasaki M 1994 *Science* **266** 1540
- [28] Weil J Y T, Yehl N C, Vasquez R P 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 5150
- [29] Dagotto E, Hotta T, Moreo A 2004 *Physics Reports* **344** 1

Study of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (001) thin film surface structure using scanning tunneling microscopy*

Liu Kai Wang Bing[†]

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 20 May 2010; revised manuscript received 21 July 2010)

Abstract

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (001) thin films have been grown with pulsed laser deposition method, and the surface structures and electronic states have been characterized using scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS). In the Mn-O terminated surface, insulating $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ reconstruction surface and metallic (1×1) reconstruction surface are observed. In the (La,Ca)-O terminated surface, the surface presents the stripe structure. The results obtained from the variable temperature STM/STS show that the $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ reconstructed surface persists in insulating phase in a temperature range of 144—300 K, which may shield the signal of possible insulator-metal transition occurred in bulk in STS measurements.

Keywords: LCMO thin film, terminated surface, insulator-metal transition

PACS: 68.37.Ef, 73.20.At, 75.47.Lx

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60771006).

[†] Corresponding author. E-mail: bwang@ustc.edu.cn