

$\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 异质结制备及其交换偏置效应研究

魏纪周 张铭 邓浩亮 楚上杰 杜敏永 严辉

Preparation and exchange bias effects of $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ heterostructures

Wei Ji-Zhou Zhang Ming Deng Hao-Liang Chu Shang-Jie Du Min-Yong Yan Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 088101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.088101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.088101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I8>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

YMnO_3 薄膜的铁电行为及其纳米尺度铁电畴的研究

Study on ferroelectric behaviors and ferroelectric nanodomains of YMnO_3 thin film

物理学报.2014, 63(18): 187701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187701>

钽掺杂二氧化钛薄膜的光电性能研究

Optoelectrical properties of tantalum-doped TiO_2 thin films

物理学报.2013, 62(15): 158103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.158103>

Ar 环境气压对纳米 Si 晶粒成核区范围的影响

Influence of the ambient pressure of Ar on the range of nucleation area of Si nanoparticles

物理学报.2012, 61(10): 108102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.108102>

高重复频率激光脉冲光束大小对吸收玻璃损伤特征的影响

Influence of the high-repetition-pulsed laser beam size on the damage characteristics of absorbing glass

物理学报.2011, 60(2): 028106 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.028106>

脉冲激光沉积纳米硅晶粒流体模型的推广

The extended inertia fluid model to interpret the size distribution of Si nanoparticles prepared by pulsed laser ablation

物理学报.2011, 60(1): 018102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.018102>

Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 异质结制备及其交换偏置效应研究*

魏纪周¹⁾ 张铭^{1)†} 邓浩亮¹⁾²⁾ 楚上杰¹⁾ 杜敏永¹⁾ 严辉¹⁾

1)(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

2)(天津职业技术师范大学理学院, 天津 300222)

(2014年11月5日收到; 2014年12月1日收到修改稿)

采用脉冲激光沉积方法, 通过调节激光能量、激光频率、衬底温度、氧压、靶基距等工艺参数, 在(100)取向的铝酸镧单晶衬底上制备出Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃多铁性异质结. X射线衍射图谱表明薄膜呈钙钛矿结构, 高分辨透射电镜图谱和能量色散X射线图谱表明两相界面清晰且具有良好的匹配度, 异质结呈(00 l)取向性生长. 加场冷却条件下不同温度的磁滞回线(M - H)测量结果表明样品具有明显的交换偏置效应, 交换偏置场(H_{EB})随温度的线性变化可能与异质结界面处电子轨道的重构和界面处自旋、轨道自由度之间的复杂的相互作用有关.

关键词: 脉冲激光沉积, 异质结, 交换偏置

PACS: 81.15.Fg, 77.55.Nv, 75.70.Cn, 71.70.Gm

DOI: 10.7498/aps.64.088101

1 引言

近年来, 由于人工构造的氧化物异质结所蕴含的新颖的物理现象和其在磁存储器、传感器以及自旋电子学器件中的潜在应用越来越成为凝聚态科学的研究热点^[1,2]. 含有3d电子的过渡金属铜酸盐、锰酸盐和近期研究热度比较高的多铁性氧化物材料为研究异质结界面处电荷^[3]、轨道^[2]、自旋^[4]以及晶格自由度^[5]提供了一个很好的平台, 特别是对于铝酸镧和钛酸锶界面处电子重构问题, 人们已经做了大量的研究工作^[3,6,7]. 除此之外, Chakhalian等^[2]构造了(Y, Ca)Ba₂Cu₃O₇/La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃异质结, 证明了界面处电荷的转移可以导致界面轨道有序和铁磁(FM)性的产生. 近期的研究表明, 将同时含有铁电性($T_C = 1103$ K)和反铁磁(AFM)性($T_N = 643$ K)的无铅多铁性材料铁酸铋(BiFeO₃)和FM性的镧锶锰氧(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃)构造的异

质结沉积在晶格常数较为匹配的钛酸锶(SrTiO₃)单晶衬底上, 在两相界面处产生了新颖的磁状态^[8-11].

在块状BiFeO₃材料中, 周期性的自旋螺旋的AFM结构导致磁电耦合效应比较小, 漏电流也比较严重. 但是, 薄膜化和A位元素掺杂的BiFeO₃材料铁电性和磁电耦合效应得到显著提高^[12-18], 这些都使得BiFeO₃薄膜重新受到人们的关注, 特别是BiFeO₃与FM材料构造的异质结中, 由于界面处AFM-FM的交换耦合效应导致的界面磁矩的改变而产生的交换偏置效应引起了人们的注意^[19], 并开展了一系列的研究. Dho和Blamire^[20]通过调控BiFeO₃/NiFe界面处的粗糙度实现了对异质结交换偏置场和矫顽场大小的控制. 周广宏等^[21]通过测量BiFeO₃/NiFe异质结磁练习效应、负饱和磁场等待效应及热弛豫效应证明了交换偏置效应的良好的热稳定性来源于铁电性和AFM性间的共同耦合作用. 特别需要提出的是, 在特定的结构中, Wu等^[22]通过构造场效应结构的异质结实

* 国家自然科学基金(批准号: 11174021)和北京市自然科学基金(批准号: 2122007)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mzhang@bjut.edu.cn

现了交换偏置效应的全电场控制. Rao等^[23]直接将BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃异质结通过外延层SrTiO₃/MgO/TiN沉积在Si上面,为磁电子器件的实现做出了开创性的贡献.

本文通过脉冲沉积方法,在(100)取向的铝酸镧(LAO)单晶衬底上制备了掺钽的铁酸铋与镧锶锰氧(BBFO/LSMO)异质结,对其结构进行了详细的表征,并重点研究了其交换偏置效应.

2 实验

2.1 制备过程

2.1.1 前处理

实验前将LAO单晶衬底进行预处理,具体步骤如下:依次将衬底在甲苯、丙酮、乙醇中超声清洗15 min,随后在75 °C一号液(NH₃·H₂O, H₂O₂, H₂O三者之间的体积比为1:2:5)中水浴15 min,再将其浸入体积比为1:3的HF中60 min,各步完成后分别用去离子水冲洗10—15遍.

2.1.2 沉积过程

BBFO/LSMO异质结的制备分为两个过程,沉积时使用的是激光波长为248 nm的准分子激光

器.首先沉积LSMO层,沉积的条件是:能量密度为3 J/cm²,频率为10 Hz,沉积温度为775 °C,沉积氧压为10 Pa,退火温度为850 °C,退火时间为30 min,退火氧压为1000 Pa.退火完毕,冷却降温之后用裁切好的硅片压台阶沉积BBFO层,沉积的条件是:能量密度为2.1 J/cm²,频率为7 Hz,沉积温度为670 °C,沉积氧压为3 Pa,退火温度为670 °C,退火时间为30 min,退火氧压为1000 Pa.通过沉积时间的长短来调节薄膜的厚度.

2.2 样品结构与性能表征

样品的物相和结构的表征使用X射线衍射仪(XRD, BRUKER D8 ADVANCE) Cu靶K_α完成.异质结界面生长状况和晶格匹配度采用高分辨透射电镜(HRTEM, Tecnai G2 F30 FEI)在300 kV条件下完成.样品的磁性测量使用综合物理测量系统(PPMS, Quantum Design)完成.

3 结果与讨论

3.1 微结构特性

图1(a)所示为样品的XRD图谱.从图1(a)可

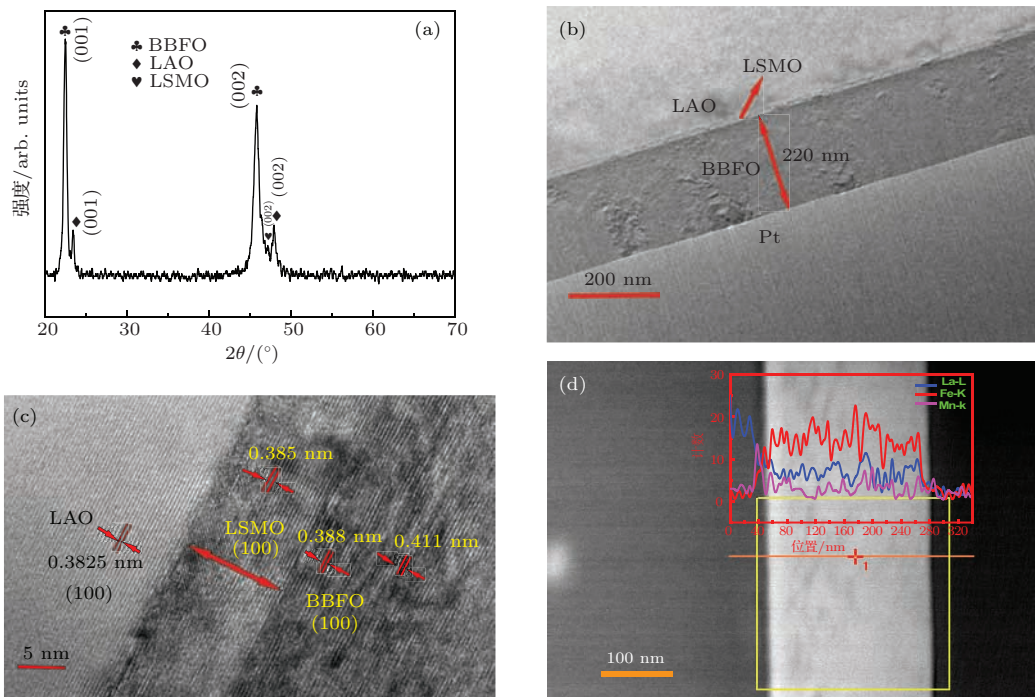


图1 (网刊彩色) (a) BBFO/LSMO异质结XRD图; (b) BBFO/LSMO横截面的明场透射电镜图; (c) BBFO/LSMO异质结HRTEM图; (d) BBFO/LSMO异质结EDX图

Fig. 1. (color online) (a) XRD pattern of BBFO/LSMO heterostructure; (b) bright field cross-section TEM image of BBFO/LSMO heterostructure; (c) HRTEM image of BBFO/LSMO heterostructure; (d) EDX image of BBFO/LSMO heterostructure.

以看到,除衬底峰、异质结峰外,没有其他杂相产生.从衍射峰的位置可以看出,沉积的BBFO/LSMO异质结呈现(00*l*)取向性生长,表明BBFO/LSMO异质结沿*c*-轴呈现高度的外延取向性.图1(b)所示为BBFO/LSMO异质结的明场透射电镜图,从上往下依次为LAO衬底、LSMO层、BBFO层和最上面的在进行聚焦离子束加工透射电镜式样时喷的铂(Pt)保护层.可以看出BBFO层厚度大约在220 nm,LSMO层厚度大约在10 nm,这一数值在后来的高分辨图像中得到了验证.图1(c)所示为典型的LAO/LSMO与LSMO/BBFO界面HRTEM图,可以看到两相之间清晰的界面,除了有少量的缺陷外,没有其他杂相和界面处两相的扩散.为了证明HRTEM下观察到的三相界面,我们又在原位处做了能量色散损失谱(EDX)线扫描,结果如图1(d)所示.La-L线强度由高(LAO衬底与LSMO层)到低(BBFO层与Pt保护层),Mn-K线强度由低(LAO衬底)到高(LSMO层)再到低(BBFO层与Pt保护层),Fe-K线强度由低(LAO衬底与LSMO层)到高(BBFO层)再到低(Pt保护层),说明三层之间界面清晰,符合HRTEM图观察到的三相界面.

3.2 磁性分析

磁性测量结果如图2与图3所示.

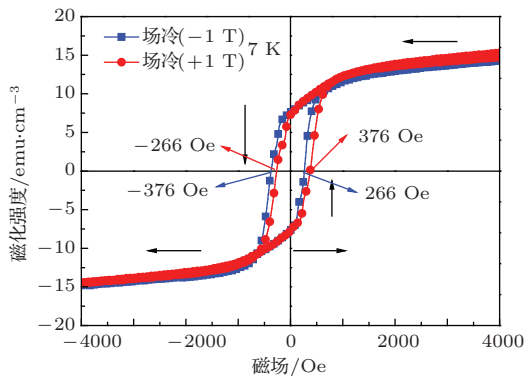


图2 (网刊彩色) BBFO/LSMO异质结在350 K加磁场(±1 T)冷却到7 K时在5000 Oe磁场强度下测量的磁滞回线(1 emu/cm³ = 10³ A/m)

Fig. 2. (color online) Comparison of isothermal (7 K) *M-H* curves of BBFO/LSMO heterostructure after cooling the sample under +1 T, -1 T fields from 350 to 7 K.

在测量BBFO/LSMO异质结磁滞回线时,我们首先将温度升至350 K(LSMO顺磁转变温度),然后在平行于异质结界面处施加方向相反的磁场并冷却至测量温度(7 K),在5000 Oe (1 Oe =

79.5775 A/m)磁场下测量.在不同的磁场方向下可以看到磁滞回线中心相对于坐标原点有一定程度的偏移,这就是交换偏置效应.我们定义具有交换偏置效应的异质结矫顽场 $H_C = (H^+ + H^-)/2$, 交换偏置场 $H_{EB} = (H^+ - H^-)/2$. 计算得到7 K时其矫顽场为321 Oe, 交换偏置场为110 Oe. 这和文献[9, 23]报道的有关BFO/LSMO异质结数值比较略有减小.

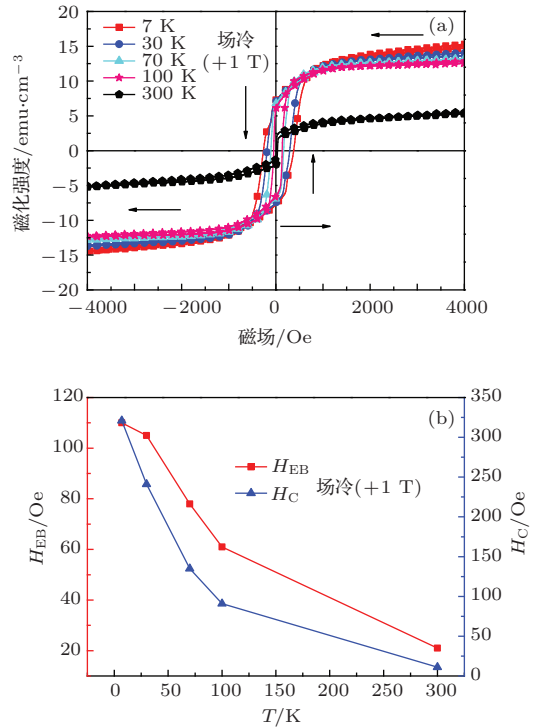


图3 (网刊彩色) (a)不同温度下的磁滞回线;(b)交换偏置场和矫顽场随温度的变化

Fig. 3. (color online) (a) *M-H* curves of BBFO/LSMO heterostructure at different temperatures; (b) temperature dependences of H_C and H_{EB} obtained when the sample is cooled under +1 T.

从图3(a)可以看出,随着温度的升高,异质结饱和和磁化强度逐渐减小,7 K与300 K相比,饱和和磁化强度提升了大约两倍,这可能是由于在LSMO/BBFO界面处由于电子轨道的重构导致了BBFO层产生了新的FM态,而在低温下,界面处的自旋状态被冻结,界面处的耦合状态由高温时的AFM性耦合变为低温时的FM性耦合,导致整体饱和磁化强度增大.图3(b)是矫顽场与交换偏置场随温度的变化.从图3(b)可以看出,交换偏置场随温度的增加而减小,这种强烈的温度依赖性与界面处被固定的和可旋转的自旋态有关[23],在BFO/CoFeB体系中也发现了类似的结果[24-26].交换偏置效应源自于FM和AFM界面的交换耦合作用,根据文献[27]中Malozemoff's模型交换偏置

场 H_{EB} 可以写成

$$H_{EB}(T_m) = \frac{J(T_m)}{M_{sp}(T_m)t_{FM}},$$

式中, $J(T_m)$ 是测量温度为 T_m 时的被钉扎 FM 层与 AFM 层之间的交换耦合系数, $H_{EB}(T_m)$ 是测量温度为 T_m 时测得的交换偏置场, t_{FM} 为被钉扎 FM 层厚度, $M_{sp}(T_m)$ 是测量温度为 T_m 时被钉扎 FM 层的饱和磁矩. 根据平场理论模型^[28], J 与 T_m 之间的关系可以描述为

$$J(T_m) = J(0) \left(1 - \frac{T_m}{T_N}\right)^{1/2},$$

式中 $J(0)$ 为 0 K 时被钉扎 FM 层与 AFM 层之间的交换耦合常数, T_N 为奈尔温度. 通常情况下, 随温度 T_m 升高, 交换耦合常数减小, 结果导致交换偏置场减小. 那么矫顽场之所以在低温下保持较高的值, 而在高温下较小, 是因为在低温下热扰动减小, 薄膜表面的自旋部分被冻结, AFM 层钉扎作用变大^[29], 磁畴的反转受到了影响.

4 结 论

本文制备了 BBFO/LSMO 异质结, 对其相结构、微观组织形貌进行了表征, 并重点研究了其交换偏置效应, 所得矫顽场、交换偏置场大小及两者随测量温度变化的关系与之前文献^[9, 23]报道的 BFO/LSMO 异质结结果相似. 造成这种现象的原因很可能是异质结界面处电子和轨道的耦合导致 AFM 层表面出现了新的磁性相, 而这种磁性相与 FM 性层在界面处产生了 FM 性耦合, 这种耦合作用的大小与测试温度呈现反比的关系. 为了进一步证明界面处新的磁性状态的产生, 我们可以通过 X 射线磁性圆二色和光电子散射显微技术测量 AFM 层表面的磁自旋结构和界面处 Fe^{3+} 与 $Mn^{3+/4+}$ 的自旋耦合的本质.

参考文献

[1] Valencia S, Crassous A, Bocher L, Garcia V, Moya X, Cherifi R O, Deranlot C, Bouzheouane K, Fusil S, Zolbelli A, Gloter A, Mathur N D, Gaupp A, Abruñan R, Radu F, Barthélemy A, Bibes M 2011 *Nat. Mater.* **10** 753
 [2] Chakhalian J, Freeland J W, Habermeier H U, Cristiani G, Khaliullin G, van Veenendaal M, Keimer B 2007 *Science* **318** 1114
 [3] Ohtomo A, Hwang H Y 2004 *Nature* **427** 423

[4] Ueda K, Tabata H, Kawai T 1998 *Science* **280** 1064
 [5] Li T X, Zhang M, Yu F J, Hu Z, Li K S, Yu D B, Yan H 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 085002
 [6] Reyren N, Thiel S, Cavaglia A D, Fitting Kourkoutis L, Hammerl G, Richter C, Schneider C W, Kopp T, Rüetschi A S, Jaccard D, Gabay M, Muller D A, Triscone J M, Mannhart J 2007 *Science* **317** 1196
 [7] Brinkman A, Huijben M, van Zalk M, Huijben J, Zeitler U, Maan J C, van der Wiel W G, Rijnders G, Blank D H A, Hilgenkamp H 2007 *Nat. Mater.* **6** 493
 [8] Wu S M, Cybart S A, Yu P, Rossell M D, Zhang J X, Ramesh R, Dynes R C 2010 *Nat. Mater.* **9** 756
 [9] Yu P, Lee J S, Okamoto S, Rossell M D, Huijben M, Yang C H, He Q, Zhang J X, Yang S Y, Lee M J, Ramasse Q M, Erni R, Chu Y H, Arena D A, Kao C C, Martin L W, Ramesh R 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 027201
 [10] Wu S M, Cybart S A, Yi D, Parker J M, Ramesh R, Dynes R C 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 067202
 [11] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
 [12] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Wuttig M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
 [13] Naik V B, Mahendiran R 2009 *Solid State Commun.* **149** 754
 [14] Ramachandran B, Dixit A, Naik R, Lawes G, Ramachandra Rao M S 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 023910
 [15] Bhushan B, Das D, Priyam A, Vasanthacharya N Y, Kumar S 2012 *Mater. Chem. Phys.* **135** 144
 [16] Khomchenko V A, Kiselev D A, Vieira J M, Li Jian, Kholkin A L, Lopes A M L, Pogorelov Y G, Araujo J P, Maglione M 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 024105
 [17] Yang C, Jiang J S, Qian F Z, Jiang D M, Wang C M, Zhang W G 2010 *J. Alloys Compd.* **507** 29
 [18] Wang D H, Goh W C, Ning M, Ong C K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 212907
 [19] Chu Y H, Martin L W, Holcomb M B, Gajek M, Han S J, He Q, Balke N, Yang C H, Lee D, Hu W, Zhan Q, Yang P L, Fraile-Rodríguez A, Scholl A, Wang S X, Ramesh R 2008 *Nat. Mater.* **7** 478
 [20] Dho J, Blamire M G 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 073914
 [21] Zhou G H, Pan X, Zhu Y F 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 097501 (in Chinese) [周广宏, 潘旋, 朱雨富 2013 物理学报 **62** 097501]
 [22] Wu S M, Cybart Shane A, Yu P, Rossell M D, Zhang J X, Ramesh R, Dynes R C 2010 *Nat. Mater.* **9** 756
 [23] Rao S S, Prater J T, Fan Wu, Shelton C T, Maria J P, Narayan J 2013 *Nano Lett.* **13** 5814
 [24] Béa H, Bibes M, Ott F, Dupé B, Zhu X H, Petit S, Fusil S, Deranlot C, Bouzheouane K, Barthélemy A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 017204
 [25] Martin L W, Chu Y H, Holcomb M B, Huijben M, Yu P, Han S J, Lee D, Wang S X, Ramesh R 2008 *Nano Lett.* **8** 2050

- [26] Trassin M, Clarkson J D, Bowden S R, Liu J, Heron J T, Paull R J, Arenholz E, Pierce D T, Unguris J 2013 *Phys. Rev. B* **87** 134426
- [27] Malozemoff A P 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 3874
- [28] Mauri D, Siegmann H C, Bagus P S, Kay E 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 3047
- [29] Liu X H, Liu W, Guo S, Yang F, Lü X K, Gong W J, Zhang Z D 2010 *J. Appl. Phys.* **96** 082501

Preparation and exchange bias effects of $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ heterostructures*

Wei Ji-Zhou¹⁾ Zhang Ming^{1)†} Deng Hao-Liang¹⁾²⁾ Chu Shang-Jie¹⁾
Du Min-Yong¹⁾ Yan Hui¹⁾

1) (College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

2) (School of Science, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China)

(Received 5 November 2014; revised manuscript received 1 December 2014)

Abstract

$\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ multiferroic heterostructures are successfully synthesized on single crystal $\text{LaAlO}_3(100)$ substrates by pulsed laser deposition via adjusting the parameters of laser energy, laser frequency, substrate temperature, oxygen pressure, distance between substrate and target, etc. The pure phase with perovskite structure is confirmed by the X-ray diffraction measurements. Using high-resolution transmission electron microscopy and energy dispersive X-Ray spectroscopy, we find that all the layers show preferential (00 l) orientation, suggesting the epitaxial growth of the multilayered structure. Isothermal (7 K) M - H curves measured on sample after cooling the sample under ± 1 T fields reveal a shift in M - H loop. The strong temperature dependence of H_{EB} is likely to be directly related to an electronic orbital reconstruction at the interface and complex interplay between orbital and spin degrees of freedom.

Keywords: pulsed laser deposition, heterostructures, exchange bias

PACS: 81.15.Fg, 77.55.Nv, 75.70.Cn, 71.70.Gm

DOI: 10.7498/aps.64.088101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174021) and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 2122007).

† Corresponding author. E-mail: mzhang@bjut.edu.cn