

文章编号: 1671 - 9824(2007)02 - 0028 - 04

真空退火对 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 外延薄膜输运特性的影响

王 飞^{1,2}

(1. 合肥工业大学 理学院, 安徽 合肥 230009; 2 许继集团 柔性输电系统公司, 河南 许昌 461000)

摘 要:在温度 300 - 600 及 2×10^{-4} - 1×10^{-3} Torr 的氧压下, 对脉冲激光烧蚀生成的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) 薄膜进行退火. 无论是经原位或异位退火处理后的 LCMO 薄膜, 其金属 - 半导体电阻 - 温度 (R - T) 特性曲线及转变温度均会发生明显的改变. 薄膜氧含量对其输运特性有突出的影响.

关键词:超巨磁阻; $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$; 外延薄膜; 退火; 激光烧蚀
中图分类号: TB34; O484. 1; TM277+. 6 **文献标识码:** A

自从人们发现钙钛矿型掺杂氧化物中的超巨磁阻 (CMR) 效应以来, 具有类钙钛矿结构的物质 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (R = 稀土元素 A = Ca, Ba, Pb, Sr) 就引起了基础理论研究和材料应用方面专业人士的兴趣, 近来对这类材料氧效应的研究更激发了人们的热情. 在一定的掺杂范围内, 氧含量出现微小偏差时, 薄膜材料中的磁顺序就会发生变化, 并产生不同的微相^[1]. 从结构与迁移数据可知, 有氧后退火不仅使阴离子缺陷位饱和, 而且减少结构应力, 并导致 TM 和磁阻均增大^[2].

对于 LCMO, 可通过脉冲激光沉积 (PLD) 的方法在单晶衬底上生长出高质量的薄膜多晶材料, 这种脉冲激光烧蚀沉积技术为研究者提供了揭示这类材料特性的途径. 以前的研究大多集中在高于 750 的衬底温度下生长薄膜材料, 或在高温有氧环境下将薄膜退火相当长的一段时间^[3], 几乎没有关于 LCMO 薄膜在原位退火的报道^[4,5]. 在真空和有氧的环境下分别对薄膜进行退火, 会分别造成其缺氧和过氧, 导致晶格膨胀和收缩, 并对 CMR 效应产生相当大的影响^[6,7]. 只是由于在测定和控制氧含量方面存在一定的困难, 所以至今没有发现薄膜氧含量与磁性和输运特性间量的关系^[7]. 本文拟对通过 PLD 方法制备的 LCMO 薄膜分别进行原位和异位退火, 并对实验测出的零场下电阻温度关系进行了研究.

1 实验部分

1.1 药品与仪器

氧化镧、氧化钙、二氧化锰等均为分析纯, 铝酸镧·钽酸铋铝为色谱纯.

XF240 型真空干燥箱, FA114 型分析天平, KSL1600X 高温炉, ASX-750 型准分子脉冲激光器, PLD450B 型脉冲激光沉积系统, X Pert PRO 型 X 射线衍射仪, CSPM4000 型扫描探针显微镜, JSM-6700F 型扫描电镜.

1.2 实验过程

1.2.1 LCMO 靶材的制备

将高纯度的 La_2O_3 、CaO 和 MnO_2 粉料分别在干燥箱中干燥后, 按物质的量比为 0.35 : 0.30 : 1, 在分析天平上称量后逐次放入玛瑙研钵中研磨 2 小时, 使样品完全成为很细的粉末.

再将研磨好的原料粉末放在高温炉中, 分别在 950、1100、1200 下烧结 12 个小时 (每次烧结后均重新研磨), 得到 LCMO 的多晶粉末样品. 最后经过 1350 烧结 15 个小时, 就制成黑亮色无裂纹的 LCMO 靶材.

1.2.2 高温退火 LCMO 薄膜的制备

在使用 PLD 脉冲激光沉积系统前, 先将真空腔内的气压降为 1×10^{-3} Torr, 气氛为氧气. 再使用 10 赫兹 180mJ 的 KrF 准分子脉冲激光器发出的激光源, 在镀膜设备内将制得的 LCMO 靶材沉积在 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ (铝酸镧·钽酸铋

收稿日期: 2006 - 11 - 15

作者简介: 王 飞 (1978 -), 男, 安徽淮南人, 工程师, 在读硕士研究生, 主要研究半导体和直流输电技术.

铝) (001) 衬底上, 沉积时间为 10 分钟, 衬底温度保持在 700 附近, 气氛仍为氧气, 气压为 30 Pa (约等于 2.3×10^{-1} Torr).

然后在 1×10^{-3} Torr 的气压下, 分别在 400、500、600 和 300、400、500 的温度下将沉积的薄膜在原位 (薄膜沉积气氛——氧气) 和异位 (大气氛围) 条件下退火一小时, 并在各自的环境下自然冷却至室温.

1.3 分析方法

使用 X 射线衍射仪对退火前和退火后的薄膜都进行 X-射线衍射 (XRD), 并用标准四引线法对退火后的薄膜进行测量, 得到其电阻-温度 (R-T) 特性曲线. 使用扫描探针显微镜观测退火前和退火后的 LCMO 薄膜的表面, 工作模式为接触模式. 并通过扫描电镜观测退火后薄膜的断面, 测量其膜厚, 同时称量薄膜沉积的质量.

2 结果与讨论

2.1 薄膜的外延结构分析

在使用脉冲激光烧蚀之前, 经 X-射线衍射 (XRD) 测定, 最后烧结得到的靶材结晶状况良好, 为单相钙钛矿结构. 这里, 我们对退火后的薄膜进行 X-射线衍射 (XRD), 以检验薄膜是否均具有良好的结晶度.

图 1 和图 2 分别是生长在衬底上的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜经过原位和异位退火的 2-扫描曲线 (以 400 为例).

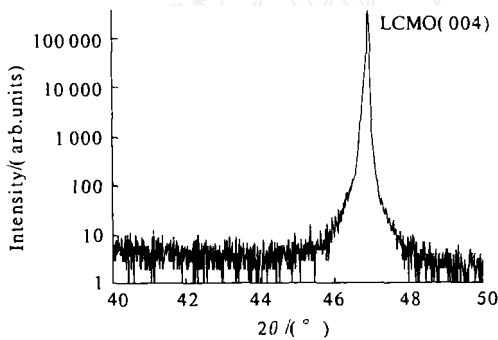


图 1 经过真空 400 原位退火的 LCMO 薄膜的 X-射线衍射图

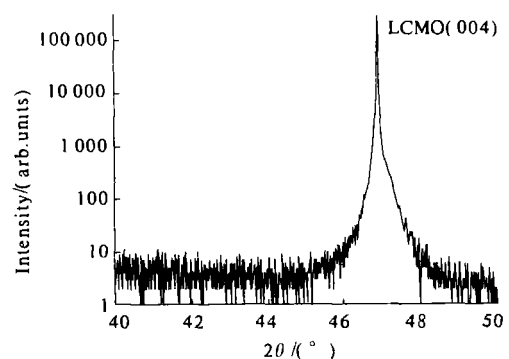


图 2 经过真空 400 异位退火的 LCMO 薄膜的 X-射线衍射图

图 1 和图 2 表明, 无论是经过真空原位退火还是真空异位退火的 LCMO 薄膜的 (004) 衍射峰都强而尖锐且无杂相, 证明薄膜的结晶质量和外延状况均良好.

2.2 退火对薄膜电磁特性的影响分析

图 3 是 1×10^{-3} torr 的氧压下 LCMO 薄膜在原位退火的电阻-温度 (R-T) 曲线. 图 4 是 2×10^{-4} torr 的氧分压 (相当于气压 1×10^{-3} torr) 下 LCMO 薄膜异位退火的 R-T 曲线.

从图 3 和图 4 可以看出, LCMO 薄膜具有铁磁转变的均匀性. 对于原位退火, 600、500 和 400 时的金属-半导体转变温度 (T_p) 分别为 170K、193K 和 211K 而对于异位退火, 500、400 和 300 时的 T_p 分别为 179K、181K 和 237K.

当 $T < T_p$ 时, 样品的电阻率随温度上升而增大, 相邻 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 离子间自旋无序散射增强, 费米面 E_F 附近电子由巡游态变为局域态, 在氧离子的双交换作用下, R-T 曲线逐渐由金属型向半导体型过渡; 在 T_p 附近, 薄膜的电特性都会发生明显改变, 从顺磁-绝缘态变为铁电-金属态, 存在着铁磁相变^[8]; 而当 $T > T_p$ 时, 样品的电阻率就随温度上升而减小, 样品的负电阻温度系数表明其具有半导体的电学特性.

而图 3 和图 4 中得到的 T_p 值均低于已知的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 材料电阻最大值对应的温度 (260K)^[8], 这说明经历真空退火的样品中均有不同数量的氧空位.

事实上, 氧空位直接影响 R-T 曲线. 在 20K~300K 的范围内, 无论是原位退火还是异位退火, 不同薄膜的电阻率都随退火温度的降低而减小, 而 T_p 却增加. 经历相对低温真空退火后, 薄膜中的氧总会有损失, 从而影响晶粒间界的特性. 虽然氧含量并不是影响薄膜电特性的唯一因素, 但 T_p 的转移是由于退火引起的薄膜氧含量变化造成的. 因为根据双交换理论^[9], 在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 间氧离子的帮助下, e_g 电子能在两种不同化合价的锰离子间跳跃. 而 LCMO 薄膜放出氧后, 为保持化合价平衡, Mn^{4+} 会转化为 Mn^{3+} , 从而影响 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的含量, 并使晶格常数变大. 氧空位产生晶格错位并阻碍 e_g 电子产生双交换作用, 从而严重影响 LCMO 的传输特性, 这样不但提升了 LCMO 薄膜的电阻值, 而且降低了 T_p 值. 由以上分

析可知,不同退火温度下 T_p 的变化,均由薄膜氧含量的不同所引起.因此,在不同的退火温度下,原位退火和异位退火后的 LCMO 薄膜产生各自不同的 R - T 曲线,证明薄膜失去的氧都不同.

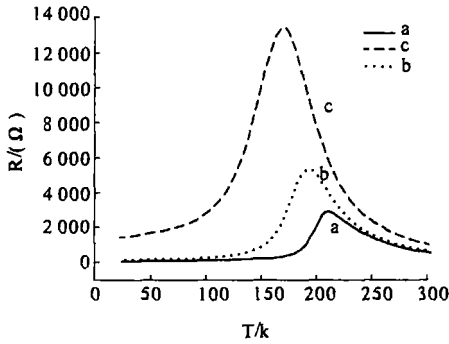


图 3 LCMO 薄膜的 R - T 曲线
注: a、b、c 分别代表原位 400、500、600 退火后的曲线.

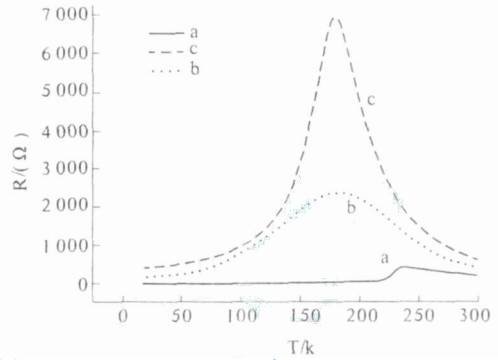


图 4 LCMO 薄膜的 R - T 曲线
注: a、b、c 分别代表异位 300、400、500 退火后的曲线

2.3 薄膜的表面形貌分析

图 5 显示出 LCMO 薄膜在不同状态下的扫描探针显微镜照片.

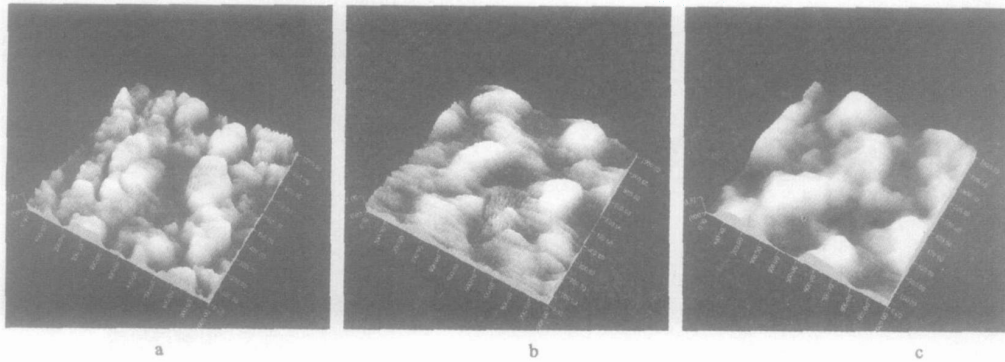


图 5 样品的 AFM 图像

注: a、b、c 分别代表未退火、原位 400、异位 400 的薄膜

由图 5 可看出,未退火的薄膜、经历原位(以 400 为例)和异位退火(以 400 为例)的薄膜表面均很平整,峰顶至谷底最大高度分别为 15.81nm、12.09 nm 和 10.57nm,且无明显突起、显微裂纹和孔洞等缺陷.相比之下,退火后的薄膜表面粗糙度比未退火的薄膜小,而经历原位退火与异位退火处理的薄膜表面粗糙度相差不多,只是异位退火后的薄膜表面更光滑一些.

2.4 薄膜断面的分析

图 6 显示出扫描电镜观测到的结果.

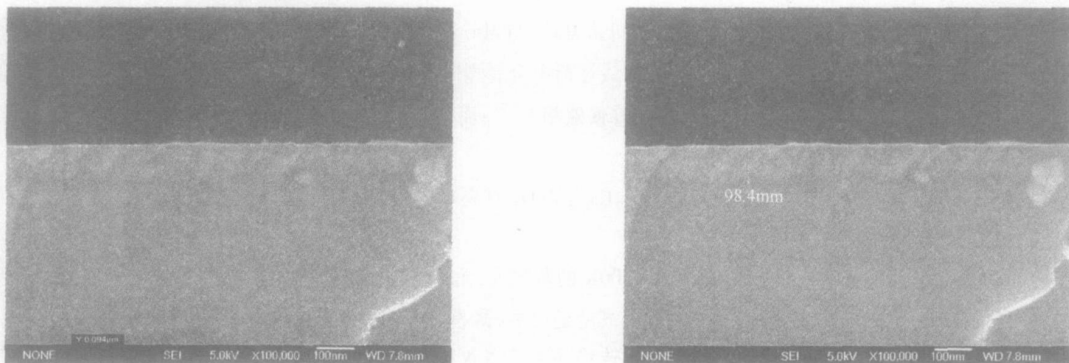


图 6 LCMO 薄膜的纵向切面图

从左图可以看出,退火(以原位退火为例)后的 LCMO 薄膜断面平整,薄膜与衬底材料间的界限很明显.经过测量,得到的薄膜厚度为 98.4nm,如右图所示.

3 结论

在真空状态下,退火温度和退火氧压都能直接影响 LCMO 薄膜的性能和质量.相比之下,退火氧压对 LCMO 薄膜的影响要小得多.通过原位退火处理后,LCMO 外延薄膜的品质较高.

参考文献:

- [1] A. de Andres, J. Rubio, G Castro, S Taboada, J. L. Martinez, J. M. Colino, Structural and magnetic properties of ultrathin epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganite films: Strain versus finite size effects[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(4): 713 - 715.
- [2] B C Nam, W S Kim, H S Choi, C Kim, N H Hur, I S Kim, Y K Park, Effect of oxygen annealing on the magnetoresistance in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ epitaxial films[J]. *J. Phys D: Appl Phys*, 2001, 34(1): 54 - 59.
- [3] S Jin, H Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films [J]. *Science*, 1994, 264(15): 413 - 415.
- [4] H L Ju, K M. Krishnan, Effect of vacuum annealing on oxygen stoichiometry and resistivity in sol-gel derived films [J]. *Solid State Commum*, 1997, 104(7): 419 - 423.
- [5] N. Malde, P. S. I. P. N. deSilva, A. K. M. Akther Hossain, L. F. Cohen, K. A. Thomas, J. L. MacManus - Driscoll, N. D. Mathur, M. G. Blamire, Influence of oxygen stoichiometry on Raman phonon spectroscopy, lattice parameters and physical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films[J]. *Solid State Commum*, 1998, 105(10): 643 - 648.
- [6] J. R. Sun, C. F. Yeung, K. Zhao, L. Z. Zhou, C. H. Leung, H. K. Wong, B. G. Shen, Strain - Dependent Vacuum Annealing Effects in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ - Films [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(9): 1164 - 1166.
- [7] A. De Santis, G Barucca, F Bobba, R. Caciuffo, K Fröhlich, M. Pripko, A. M. Cucob, Effect of oxygen post - annealing on the magnetoresistance of highly epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films [J]. *J. Magn Magn Mater*, 2004, 272 - 276: e1501 - e1502.
- [8] R. Mahendiran, S. K. Tiwary, A. K. Raychaudhuri, and T. V. Ramakrishnan, R. Mahesh, N. Rangavittal, C. N. R. Rao, Structure, electron-transport properties, and giant magnetoresistance of hole-doped LaMnO_3 systems [J]. *Phys Rev B*, 1996, 53(6): 3348 - 3358.
- [9] C. Zener, Interaction between the d - shells in the transition metals . Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure [J]. *Phys REV*, 1951, 82: 403 - 405.

Influence of Vacuum Annealing on the Transport Property of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ Epitaxial Films

WANG Fei^{1,2}

(1. School of Science, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Flexible Transmission System Corporation, XJ Group Corporation, Xuchang 461000, China)

Abstract: The $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) films which have been made by pulsed laser ablation can be annealed in an oxygen atmosphere of 2×10^{-4} - 1×10^{-3} Torr at 300 - 600 . It is found that the metal-semiconductor resistance-temperature (R-T) curves and transition temperature of the films which have been in situ or ex situ annealed can be changed obviously. The oxygen content plays an important role in determining the transport property of films

Key words: colossal magnetoresistance; $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$; epitaxial films; annealing; laser ablation

责任编辑:卫世乾