

Effects of Annealing on the Surface Morphology, Electrical and Magnetic Properties of $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ Thin Films

Jie Wei, Anchen Wang, Huimin Hu, Guozhen Liu*, Jie Qiu

Jiangsu Key Laboratory of Micro and Nano Heat Fluid Flow Technology and Energy Application, School of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou Jiangsu
Email: *guozhen.liu@hotmail.com

Received: Apr. 15th, 2017; accepted: Apr. 27th, 2017; published: Apr. 30th, 2017

Abstract

We studies the effects of annealing on the surface morphology, electrical and magnetic properties of $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ films on SrTiO_3 (001) substrates grown by pulsed laser deposition. The root-mean-square roughness of the surfaces decrease significantly from 1.24 nm for as-grown films to 0.24 nm for annealed films when the films are annealed in 500 mbar oxygen for 2 h. The insulator-metal phase transition temperature increases by around 100 K after 2 h annealing. When the annealing time rises up to 3 h, however, an additional insulating phase appears below 220 K as a result of excess oxygen incorporated in the crystal lattices. Our results indicate that appropriate post-annealing conditions are necessary to optimize the surface microstructure and physical properties of manganites, especially for films prepared by pulsed laser deposition.

Keywords

Annealing Time, Manganite, Magnetic Properties, Electric Properties

退火处理对 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜的表面形貌、电学及磁学性能的影响

魏 杰, 王安成, 胡慧敏, 刘国珍*, 仇 杰

江苏省微纳热流技术与能源应用重点实验室, 苏州科技大学, 数理学院, 江苏 苏州
Email: *guozhen.liu@hotmail.com

收稿日期: 2017年4月15日; 录用日期: 2017年4月27日; 发布日期: 2017年4月30日

*通讯作者。

文章引用: 魏杰, 王安成, 胡慧敏, 刘国珍, 仇杰. 退火处理对 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜的表面形貌、电学及磁学性能的影响[J]. 应用物理, 2017, 7(4): 111-117. <https://doi.org/10.12677/app.2017.74016>

摘要

利用脉冲激光沉积法在SrTiO₃(001)上生长了La_{0.8}Ba_{0.2}MnO₃薄膜，我们研究了退火对其表面形貌、电学和磁学性能的影响。生长完成后，在500 mbar氧气氛中原位退火2小时可以使薄膜表面的均方根粗糙度从1.24 nm减小到0.24 nm。退火2小时后，薄膜的绝缘-金属相变温度增加了约100 K。然而，当退火时间达到3小时，由于在晶格中掺入过量的氧，薄膜在220 K以下出现其它的绝缘相。结果表明，适当的退火条件对优化脉冲激光沉积法制备的锰氧化物薄膜的表面微结构和物理性质尤为重要。

关键词

退火时间，锰氧化物，磁学性质，电学性质

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自从 Jin 等人发现钙钛矿型的 La-Ca-Mn-O 体系中的庞磁电阻效应(CMR)以来[1]，对于锰氧化物 La_{1-x}A_xMnO₃ (A = Sr, Ba, Ca, Ce, Hf)的研究引起了研究者们广泛的关注。锰氧化物除了具有惊人的 CMR 效应，其自旋、电荷、轨道以及晶格等自由度之间的强烈耦合使得它们表现出有趣的磁学和电学性质，因而在未来的磁存储器和磁传感器中具有潜在的应用前景。

虽然 LaMnO₃ 化合物是反铁磁绝缘体，但当一部分 La³⁺被二价碱土离子 A²⁺(例如 Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺)置换时，其在低温条件下会呈现铁磁金属性。先前的研究表明，混合价态的 Mn³⁺和 Mn⁴⁺之间的双交换作用在 La_{1-x}A_xMnO₃ 的金属和铁磁性中起着关键作用[2]。因此，Mn⁴⁺/Mn³⁺值是混合价态锰氧化物物理性能的关键参数。通常，改变 LaMnO₃ 中 Mn⁴⁺/Mn³⁺值的途径主要是在生长或者后期退火处理过程中改变材料的化学计量比，如用其它二价阳离子取代 La³⁺ [3]或在 La、Mn 或 O 晶格位置引入空位[4] [5] [6]。Boschker 等人发现混合价态锰氧化物的物理性质对薄膜的制备条件非常敏感[7]。对于利用脉冲激光沉积法(PLD)法生长的锰氧化物薄膜，由于氧含量的变化会导致薄膜中 Mn⁴⁺/Mn³⁺值的变化，因此生长氧压和后期退火处理工艺能明显影响其晶体结构、表面形貌和物理性质[8] [9] [10]。为了研究氧含量或氧空位对薄膜的结构、电、磁和光学性质的影响，研究者们通常利用 PLD 法在不同的氧压下制备锰氧化物薄膜。尽管 PLD 法有保持薄膜的化学计量比的优势，最近越来越多的有关生长复合氧化物薄膜的实验表明，利用 PLD 法获得化学计量比的氧化物薄膜通常仅在窄的生长窗口才能实现[11] [12]。我们前期的研究表明，薄膜的成分高度依赖于生长时的氧压和激光的能量密度[13]。除了氧含量的变化外，锰氧化物薄膜生长过程中的氧压的改变也可能导致不同的 La_{1-x}A_x/Mn 值。最近，Marozau 等人发现当氧压从 0.11 mbar 增加到 0.3 mbar 后，LaMnO₃ 中 La/Mn 值从 0.92 增加到 1.09 [14]。由于 PLD 法在沉积过程中可能导致非化学计量比，因此与改变生长氧压相比，通过不同的后期氧气氛退火处理更有利于研究氧含量对复杂氧化物物理性质的影响。迄今为止，关于锰氧化物薄膜后期氧气氛退火处理对其物理性质影响的报道很少。在本研究中，我们通过改变后期氧气氛退火时间，研究了不同氧含量对 PLD 法生长的 La_{0.8}Ba_{0.2}MnO₃(LBMO)薄膜的表面形貌、电学和磁学性质的影响。我们的研究结果表明氧含量对锰氧化物的物理性质有明显影响，适当

的后期退火处理可以明显提高锰氧化物薄膜的物理特性。

2. 实验

2.1. 样品制备

在相同的生长条件下,用PLD法在SrTiO₃(001)(STO)衬底上沉积了几片厚度约为22 nm的外延LBMO薄膜。实验过程中采用波长为248 nm的KrF激光聚焦作用于多晶LBMO陶瓷靶材的表面附近。在沉积过程中,衬底与靶材之间的距离保持在6 cm。激光的能量密度和频率分别为2.5 J/cm²和2 Hz。在生长过程中,氧压保持在0.5 mbar,衬底温度控制在825°C。沉积完成后,样品在500 mbar的氧压下原位退火,时间分别为0 h、1 h、2 h和3 h,然后保持氧压不变,将样品缓慢冷却至室温。这里我们将刚生长的薄膜称为退火0小时的样品。

2.2. 结构及性能测试

本研究中利用X射线衍射(XRD)分析LBMO薄膜的晶体结构,借助X射线反射(XRR)测量薄膜的厚度,通过原子力显微镜(AFM)研究薄膜的表面微观结构。利用四探针法测定薄膜的电导率随温度的变化关系。在综合物性测试系统(PPMS)中施加一个平行于样品表面的磁场以研究其磁输运特性。

3. 结果与讨论

图1显示了STO衬底上生长的LBMO薄膜在不同退火时间后(002)衍射峰附近的XRD衍射图。除了STO衬底的K_α₁和K_α₂峰,每个薄膜在STO峰位的左边都有一个肩峰,且位置几乎相同。结果表明,尽管退火时间不同,薄膜的2θ峰位几乎相同,表明所有的薄膜都有相同的面外晶格常数。在以前的研究中,Goyal等人观察到当含有氧空位的锰氧化物薄膜在高氧压下长时间退火之后薄膜的面外晶格常数有减小的趋势,并将其归因于Mn⁴⁺与Mn³⁺比值的增加[15][16]。然而,在当前的研究中我们没有观察到明显的面外晶格常数的变化,很可能是由于高氧压条件下生长的LBMO薄膜中氧空位较少的原因。

图2显示了(a)刚生长和(b)退火1小时后LBMO薄膜的AFM图像。刚生长的薄膜表面呈现一些分散的岛状结构,其平均粒径约为60 nm,具有较大的均方根粗糙度(1.24 nm)。退火1 h后,群岛变得平坦,平均晶粒尺寸减小到20 nm,表现出更致密光滑的表面,其均方根粗糙度仅为0.24 nm。进一步增加退火时间至2 h和3 h,表面形貌无明显变化。结果表明,刚生长的LBMO薄膜的表面由三维岛状结构组成,原位退火1 h可以大大提高LBMO薄膜的表面质量。

图3(a)~(d)给出了不同退火时间下LBMO的电阻率-温度关系曲线。随着退火时间的延长,室温下薄膜的电阻率不断减小,且金属-绝缘体相变温度(T_p)升高,即薄膜退火0 h、1 h、2 h和3 h对应的 T_p 分别为204 K、292 K、303 K和315 K。值得注意的是,退火1小时后,薄膜的电阻率急剧下降且 T_p 升高了88 K。进一步延长退火时间,电阻率的下降变得缓慢,相变温度的增加也缓慢下来。刚生长的LBMO薄膜具有较低的相变温度,并且在大多数测量温度范围内呈现绝缘行为,这种低温绝缘特性与低掺杂浓度($x < 0.2$)的La_{1-x}Ba_xMnO₃陶瓷相似[17]。考虑到刚生长的LBMO薄膜的铁磁-顺磁转变温度约为200 K[18]且掺杂锰氧化物的电、磁特性主要取决于Mn⁴⁺/Mn³⁺的大小,结合La_{1-x}Ba_xMnO₃的相图可以推断未经退火的LBMO薄膜中Mn⁴⁺与Mn³⁺的比值与La_{0.87}Ba_{0.13}MnO₃中对应的值接近,约为13/87。因此可以推测,刚生长的LBMO薄膜的化学式近似为La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_{2.965}。退火1~2 h后,刚生长薄膜在 T_p 以下的绝缘相转变为金属相,并且 T_p 达到了305 K,这与报道的20 nm的LBMO/STO薄膜的结果一致[19]。这种一致性表明退火2 h后的样品几乎是满足化学计量比的,即不含氧空位。当退火时间增加到3 h,除了室温附近的相变(315 K)外,样品在220 K和114 K处均表现出异常的金属-绝缘体转变。与退火1~2 h的薄膜样

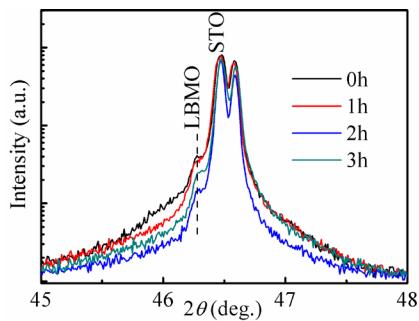


Figure 1. XRD diffraction pattern of the LBMO thin films with different annealing time

图 1. 不同退火时间后 LBMO 薄膜的 XRD 衍射图

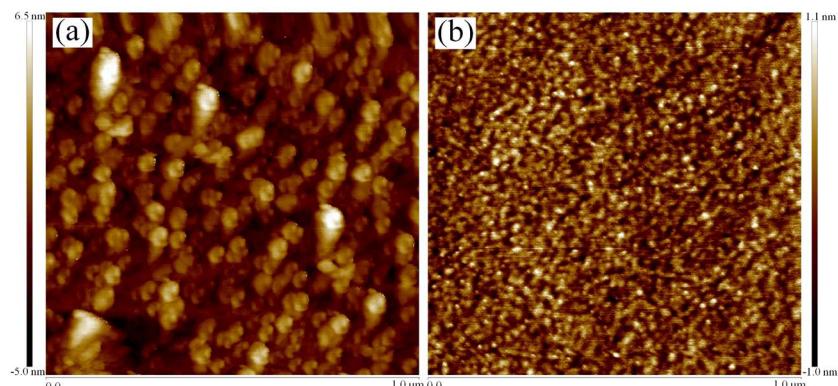


Figure 2. AFM images for LBMO films (a) as grown and (b) annealed for 1 h

图 2. (a)刚生长和(b)退火 1 小时后 LBMO 薄膜的 AFM 图像

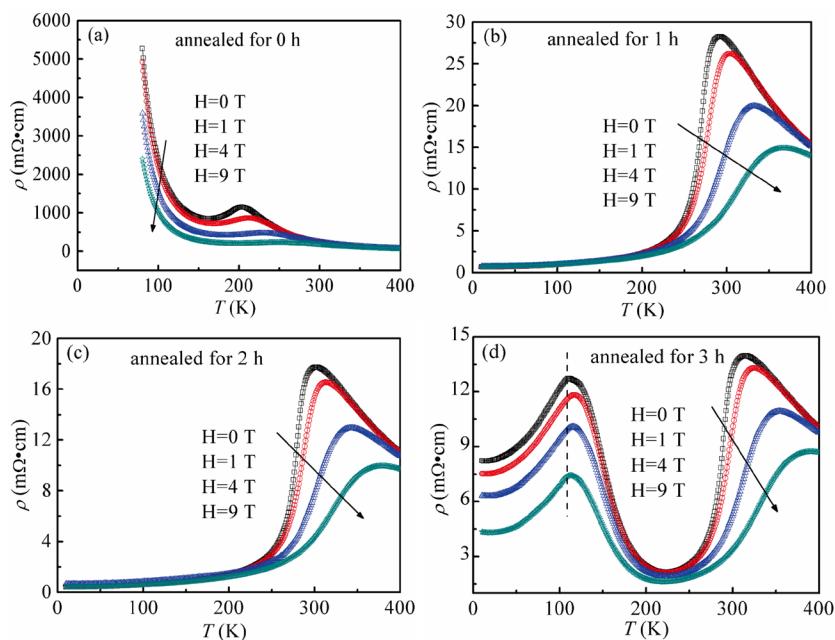


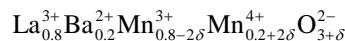
Figure 3. Temperature dependence of resistivity for LBMO films annealed for (a) 0 h and (b) 1 h, (c) 2 h and (d) 3 h measured at magnetic fields of 0 T, 1 T, 4 T and 9 T

图 3. 在 0 T, 1 T, 4 T 和 9 T 磁场下 LBMO 薄膜退火(a) 0 h、(b) 1 h、(c) 2 h 和(d) 3 h 的电阻率随温度的变化关系

品不同，退火 3 h 的样品在 T_p 以下的电阻率并非随着温度的下降而降低，而在 220 K 附近出现了最小值。因此可以推断，退火 3 h 的样品自 220 K 开始绝缘相占主导作用，其在 114 K 处相转变的作用机理尚不清楚，可能与铁磁金属相和绝缘相的竞争作用相关。

为了研究不同退火时间下磁场对 LBMO 薄膜电阻率的影响，图 3 给出了磁场强度分别在 1 T、4 T 和 9 T 下薄膜的电阻率-温度曲线。可以看出，随着磁场强度的增加，薄膜的电阻率减小，且相变温度 T_p 向高温区移动。定义磁电阻率 MR 为 $(R_0 - R_H)/R_H \times 100\%$ ，这里 R_H 表示施加磁场后薄膜的电阻率， R_0 表示未加磁场时的电阻率。图 4(a) 显示了在 9 T 磁场下不同退火时间后 LBMO 薄膜的 MR 与温度的变化关系。对于刚生长的 LBMO 薄膜，其最大 MR 值为 448% (203 K)，退火 1 h、2 h 和 3 h 后薄膜的最大 MR 值分别为 374% (280 K)、362% (288 K) 和 285% (299 K)。除了刚生长的薄膜在 203 K 处出现最大的 MR 值外，所有经过后期退火处理的样品在室温附近都具有最大的 MR 值。我们也研究了 300 K 时 LBMO 薄膜的 MR 与磁场的依赖关系，其结果体现在图 4(b) 中。在磁场强度为 9 T (-9 T) 条件下，退火 0 h、1 h、2 h 和 3 h 后薄膜的最大 MR 值分别为 43%，278%，320%，296%。由于经过退火处理的薄膜具有较少的氧空位因而更高的相变温度 T_p ，所以与刚生长的薄膜相比它们在 300 K 具更高的 MR 值。

为了明确氧含量对材料物理性质的影响，LBMO 薄膜的化学式可以表示为如下：



这里 δ 表示氧含量偏离化学计量比 3 的值。根据这个化学式， Mn^{4+} 与 Mn^{3+} 的比值可表示为 $(0.2 + 2\delta)/(0.8 - 2\delta)$ 。显然，当薄膜中的氧含量 $(3 + \delta)$ 改变时，LBMO 的物理性质仍可能发生改变。根据 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ 的温度-成分相图，当温度低于铁磁-顺磁相变温度 (T_c) 时 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ 在 $x < 0.2$ 时表现出铁磁绝缘态，在 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 时为铁磁金属态，而在 $x > 0.5$ 时为铁磁多相态 [17]。考虑到掺钡 LaMnO_3 的电学和磁学性质与其 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的值相关，因此 LBMO 薄膜的物理特性非常依赖于 δ 值的大小。由于刚生长的薄膜样品处于欠氧状态，即 $\delta < 0$ ，因此 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的值小于 0.25，薄膜在 T_c 以下表现出铁磁绝缘态，如图 3(a) 所示。当退火时间达到 2 h 时 δ 接近于 0，因此 LBMO 薄膜表现出 LBMO 本征的物理性质，如图 3(c) 所示。继续延长退火时间至 3 h 时 δ 大于 0， $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的比值继续增大。如图 3(d) 所示，除了室温附近的顺磁绝缘-铁磁金属相变，样品在 220 K 和 140 K 附近均出现了附加的金属-绝缘体转变。考虑到当 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 大于 1 时 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ 表现出铁磁金属和绝缘体的混合相 [17]，我们认为退火 3 h 的样品由于在后期处理过程中吸收了过量氧，导致部分区域 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 大于 1，因此薄膜呈现铁磁金属/绝缘体的

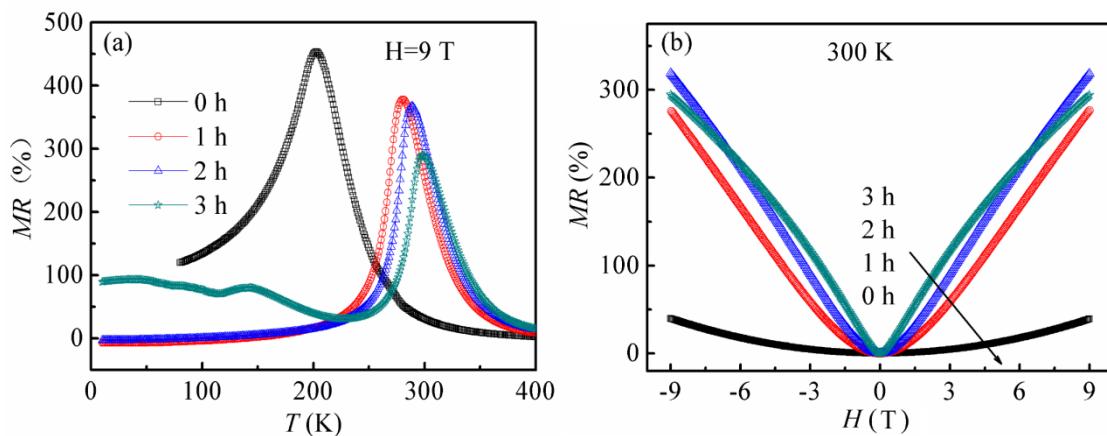


Figure 4. (a) Temperature dependent MR of LBMO films with applied magnetic field of 9 T, (b) Magnetic dependent MR of LBMO films at 300 K

图 4. (a) 磁场强度为 9 T 时 LBMO 薄膜的 MR 与温度的变化关系；(b) 300 K 时 MR 和磁场强度的关系

混合相。在 220 K 以上, 铁磁金属相占主导, 薄膜在 315 K 出现铁磁金属-顺磁绝缘相变; 在 220 K 以下, 绝缘相占主导, 两相的竞争作用导致薄膜在 220 K 和 140 K 附近出现两个附加相转变。

4. 总结

采用脉冲激光沉积法在 STO 单晶衬底上制备了 LBMO 薄膜, 并进行了后期氧气退火处理, 研究了不同退火时间对 LBMO 薄膜的表面形貌和电学、磁学输运性质的影响。研究结果表明退火 2 h 后, 薄膜呈现出类似于体材的性质, 其金属-绝缘体转变温度为 303 K; 退火时间超过 2 小时, 薄膜在低温区出现铁磁金属与绝缘体的混合相。在我们的研究中, 退火导致的影响大多数可归结于薄膜中氧含量的变化, 意味着氧含量对锰氧化物的电学、磁学性质起着至关重要作用。我们的研究结果对于深入理解氧含量对锰氧化物其它物理性质如光电导、电致电阻等的影响, 进而研发基于锰氧化物薄膜的多功能传感器具有重要的借鉴意义。

参考文献 (References)

- [1] Jin, S., Tiefel, T.H., Mccormack, M., et al. (1994) Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films. *Science*, **264**, 413-415. <https://doi.org/10.1126/science.264.5157.413>
- [2] Zener, C. (1951) Interaction between the *d*-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Physical Review*, **82**, 403. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.82.403>
- [3] Turcaud, J., Pereira, A. and Cohen, L. (2015) Quantifying the Deleterious Role of Strong Correlations in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ at the Magnetocaloric Transition. *Physical Review B*, **91**, Article ID: 134410. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.134410>
- [4] Zhao, R., Jin, K., Xu, Z., et al. (2013) The Oxygen Vacancy Effect on the Magnetic Property of the $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ Thin Films. *Applied Physics Letters*, **102**, Article ID: 122402. <https://doi.org/10.1063/1.4798550>
- [5] Markovich, V., Rozenberg, E., Gorodetsky, G., et al. (2004) Vacancies at Mn-Sites in $\text{LaMn}_{1-x}\text{O}_3$ Manganites: Interplay between Ferromagnetic Interactions and Hydrostatic Pressure. *Journal of Applied Physics*, **95**, 7112-7114. <https://doi.org/10.1063/1.1667855>
- [6] Joy, P., Sankar, C.R. and Date, S. (2002) The Limiting Value of x in the Ferromagnetic Compositions $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**, L663. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/39/104>
- [7] Boschker, H., Huijben, M., Vailionis, A., et al. (2011) Optimized Fabrication of High-Quality $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ Thin Films Considering All Essential Characteristics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **44**, Article ID: 205001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/20/205001>
- [8] Abdelmoula, N., Guidara, K., Cheikh-Rouhou, A., Dhahri, E. and Joubert, J.C. (2000) Effects of the Oxygen Nonstoichiometry on the Physical Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}\square_{\delta}$ manganites ($0 \leq \delta \leq 0.15$). *Journal of Solid State Chemistry*, **151**, 139-144. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8636>
- [9] Ouyang, S., Wang, C., Liu, G., et al. (2008) Oxygen Pressure Dependent Electroresistance in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ Thin Films Grown by Laser Molecular Beam Epitaxy. *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy*, **51**, 232-236. <https://doi.org/10.1007/s11433-008-0035-4>
- [10] Wang, C., Jin, K.-J., Gu, L., et al. (2013) Crucial Role Played by Interface and Oxygen Content in Magnetic Properties of Ultrathin Manganite Films. *Applied Physics Letters*, **102**, Article ID: 252401. <https://doi.org/10.1063/1.4812302>
- [11] Ohnishi, T., Shibuya, K., Yamamoto, T., et al. (2008) Defects and Transport in Complex Oxide Thin Films. *Journal of Applied Physics*, **103**, Article ID: 103703. <https://doi.org/10.1063/1.2921972>
- [12] Droubay, T.C., Qiao, L., Kaspar, T.C., et al. (2010) Nonstoichiometric Material Transfer in the Pulsed Laser Deposition of LaAlO_3 . *Applied Physics Letters*, **97**, Article ID: 124105. <https://doi.org/10.1063/1.3487778>
- [13] Liu, G., Lei, Q. and Xi, X. (2012) Stoichiometry of SrTiO_3 Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *Applied Physics Letters*, **100**, Article ID: 202902. <https://doi.org/10.1063/1.4717984>
- [14] Marozau, I., Das, P.T., Döbeli, M., et al. (2014) Influence of La and Mn Vacancies on the Electronic and Magnetic Properties of LaMnO_3 Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *Physical Review B*, **89**, Article ID: 174422. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.174422>
- [15] Goyal, A., Rajeswari, M., Shreekala, R., et al. (1997) Material Characteristics of Perovskite Manganese Oxide Thin Films for Bolometric Applications. *Applied Physics Letters*, **71**, 2535. <https://doi.org/10.1063/1.120427>

-
- [16] Prellier, W., Rajeswari, M., Venkatesan, T., *et al.* (1999) Effects of Annealing and Strain on $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ Thin Films: A Phase Diagram in the Ferromagnetic Region. *Applied Physics Letters*, **75**, 1446-1448.
<https://doi.org/10.1063/1.124720>
- [17] Ju, H., Nam, Y., Lee, J., *et al.* (2000) Anomalous Magnetic Properties and Magnetic Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **219**, 1-8. [http://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00429-7](http://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00429-7)
- [18] Chen, X.X., Liu, G.Z., Zhu, X., *et al.* (2016) Improved Electrical and Magnetic Transport Properties of $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ Thin Films by Oxygen Annealing. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, **59**, Article ID: 677521.
<https://doi.org/10.1007/s11433-016-0020-x>
- [19] Zhang, J., Tanaka, H., Kanki, T., *et al.* (2001) Strain Effect and the Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ Thin Films. *Physical Review B*, **64**, Article ID: 184404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.184404>

Hans 汉斯

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：app@hanspub.org