

沉积于 MgO 基片上的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的 应变弛豫和磁电阻特性*

谭伟石^{1,2;1)} 蔡宏灵² 刘金生² 吴小山² 蒋树声² 贾全杰³

1 (南京理工大学理学院应用物理系 南京 210094)

2 (南京大学固体微结构物理国家重点实验室 南京大学物理系 南京 210093)

3 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

摘要 利用 90° 离轴射频磁控溅射方法将 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) 沉积于 (001) 取向的 MgO 单晶基片上, 薄膜厚度变化范围为 5nm 到 200 nm. 通过掠入射 X 射线衍射技术测量了 LCMO/MgO 薄膜的面内晶格常数, 结合常规 X 射线衍射研究了 LCMO 薄膜的晶格应变及其弛豫情况, 用四探针法测量了薄膜的磁电阻特性. 结果表明, LCMO/MgO 薄膜均为 (001) 取向生长, 在厚度小于 5nm 时已经发生应变弛豫, 当薄膜厚度为 100nm 以上时, 薄膜的微应变接近于完全弛豫, 并表现出与块体材料类似的磁电阻特性, 具有较大的磁电阻和较高的磁电阻峰值温度.

关键词 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜 掠入射 X 射线衍射 应变弛豫 磁电阻特性

1 引言

具有庞磁电阻(colossal magnetoresistance, CMR)效应的类钙钛矿锰氧化物材料是近年来凝聚态物理和材料科学的前沿研究领域, 在磁存储、磁传感、磁读出头等自旋电子学领域有广阔的应用前景. 人们通过改变材料的成分和制备工艺, 利用各种实验技术和理论方法对类钙钛矿锰氧化物块体材料和薄膜材料的晶体结构、磁有序和电磁输运性能进行了较为系统的研究^[1, 2]. 从器件应用的角度看, 一般通过合适的方法将材料沉积在适当的基片上制成一定厚度的薄膜, 然后进行后续处理以制成具有特定功能的器件, 而与此相关的一个重要问题就是薄膜中的应变及其弛豫程度. 薄膜中的应变主要来自于外延膜和基片之间的晶格失配和热膨胀系数的差异, 也有文献认为薄膜发生结构相变时会引入附加应力^[3]. 薄膜制备条件、晶格质量和选用的基片材料对锰氧化物薄膜的电磁输运性质有明显的影响^[4], 但是有关锰氧化物薄膜中应变弛豫的机制以及应变如何具体影响其物理性能仍然是一个没有完全研究清楚的问题^[5].

本文利用 90° 离轴(off-axis)射频磁控溅射方法^[6]将 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) 沉积于 (001) 取向的 MgO 单晶基片上, 通过掠入射 X 射线衍射和常规 X 射线衍射技术研究了 LCMO 薄膜的晶格应变及其弛豫情况, 用四探针法测量了薄膜的磁电阻特性, 探讨了薄膜微应变与磁电阻特性的关系.

2 实验方法

以高纯度 La_2O_3 , CaCO_3 和 MnO_2 为原料粉末, 采用标准固相反应法^[7]制取 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 靶材. 对 X 射线粉末衍射谱(图 1(b))进行数据拟合表明 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 为正交结构, 其点阵常数为 $a = 0.54777\text{nm}$, $b = 0.54873\text{nm}$, $c = 0.77406\text{nm}$, 有时也将 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 作为立方结构处理^[8]. 利用 90° 离轴射频磁控溅射方法将 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) 薄膜沉积于 (001) 取向的 MgO 单晶基片上, 厚度变化范围为 5nm 到 200nm. MgO 为立方结构, 点阵常数 0.4205nm. 制备薄膜的实验参数在文献[9]中已有详细的描述. 薄膜生长速率为每分钟 0.6—0.7 nm. 薄膜制

* 国家自然科学基金(90201039, 10474031), 南京理工大学科研发展基金和南京理工大学青年学者基金(Njust200403)资助

1) E-mail: tweishi@sina.com

成后未进行氧气氛下的退火处理.

掠入射X射线衍射是一种基于X射线全反射的材料表层结构分析技术^[10], 测量的是垂直或接近垂直于样品表面的晶面的衍射信息. 实验在北京同步辐射实验室的X射线漫散射实验站完成. X射线波长为0.155345nm, 光斑尺寸0.1mm×1mm, 接收狭缝0.3mm. 衍射强度采用NaI闪烁计数器记录. 常规X射线衍射实验($\theta/2\theta$ 扫描)在Rigaku Dmax-rB 12kW转靶X射线衍射仪上进行, 采用Cu-K α 辐射. 薄膜的磁电阻等输运性质用标准的四探针法测量, 最大的外加磁场为6T, 磁场方向垂直于薄膜表面.

3 结果与讨论

图1(a)所示为厚度50nm的LCMO/MgO薄膜的常规X射线衍射谱($\theta/2\theta$ 扫描), 图中仅观察到LCMO/MgO薄膜和MgO基片的(00L)衍射峰, (004)衍射峰摇摆曲线的半宽度为0.32°, ϕ 扫描表明薄膜具有四次对称性, 这些结果说明LCMO/MgO薄膜为(001)取向的薄膜, 结晶质量优于文献报道的情形^[3]. 对于其他具有不同厚度的样品的衍射谱, 除了衍射峰位置略有偏移外, 具有与图1(a)一致的特征. 对于厚度5nm的超薄膜, 其薄膜衍射峰的强度较弱, 宽度较大, 在确定衍射峰位置时会引入误差. 根据常规X射线衍射谱中衍射峰的位置, 消除误差后计算得到的法向点阵常数 c 如图2(b)所示, 图中同时用虚线标明LCMO靶材的 c 轴点阵常数. 结果表明, LCMO的法向点阵常数随着薄膜厚度的增加而逐步增加, 在厚度为150nm时接近等于靶材的点阵常数.

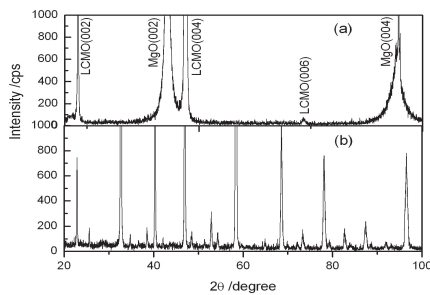


图1 厚度50nm的LCMO/MgO薄膜(a)和La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃靶材(b)的X射线衍射谱

采用文献[10]的实验配置测量各样品(200)面的 $\phi/2\theta$ 衍射谱, 测量时将X射线的掠入射角 α 固定为0.3°(按文献[10]计算得到的La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃薄膜的X射线临界角 $\alpha_c = 0.34^\circ$), 此时掠入射X射线衍射强度最强, 分辨率最高. 计算得到各样品的面内点阵

常数 a 如图2(a)所示. 图中同时用虚线示出LCMO靶材的点阵常数 a . 考虑到LCMO/MgO薄膜界面内的相对生长取向关系是正交晶胞LCMO的 a 轴和 b 轴沿MgO(001)晶面内的(110)晶向生长^[11], 为便于比较, 图中同时示出MgO基片点阵常数的 $\sqrt{2}$ 倍, 即(001)面内对角线方向的长度 $\sqrt{2}a = 0.5946$ nm. 图2(a)表明LCMO薄膜的面内点阵常数随着薄膜厚度的增加而逐步增加, 在厚度为150nm时等于靶材的点阵常数. 对于一个晶格失配的外延膜/基片系统, 通常通过产生失配位错等缺陷来弛豫外延膜中的晶格应变, 相应地存在一个产生失配位错的临界厚度 h_c ^[12], 当厚度超过临界厚度时, 外延膜的晶格应变开始发生弛豫. 本研究中MgO基片(001)面内对角线方向的长度大于LCMO薄膜的点阵常数, 晶格失配度为8.6%, LCMO薄膜生长平面内存在张应变, 如果按照通常的四方畸变机制, 则相应地在生长方向上存在压应变, 这样就可以理解图2(b)所示的结果: 薄膜应变随着厚度的增加而逐步弛豫, 从而LCMO的法向点阵常数逐步增加而接近靶材的点阵常数(相当于薄膜应变接近完全弛豫的情形). 但是这样的物理图象不能用来解释图2(a)的结果. 图2(a)的结果表明在厚度小于5nm时薄膜即已经开始弛豫, 在薄膜中引入较多的结构缺陷, 而且弛豫行为不同于通常四方畸变的情形. 随着厚度增加, 薄膜晶格结构趋于完善, 薄膜点阵常数也接近于靶材的点阵常数. 在本研究中是利用同一个LCMO靶材制备不同厚度的薄膜样品, 从而各薄膜样品的化学成分在实验误差范围之内是相同的, 也就是说图2(a)的结果不是由于薄膜成分的差异造成的, 这个结果说明LCMO/MgO系统的应变弛豫机制可能不同于四方畸变情形, 其临界厚度小于5nm, 与Gommert等人^[13]通过高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察的结果一致.

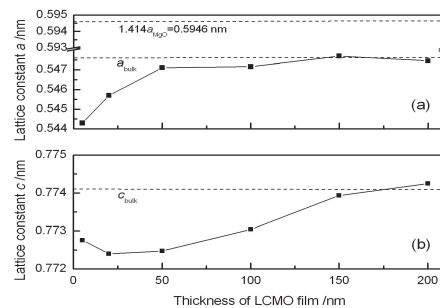


图2 LCMO/MgO薄膜面内点阵常数(a)和法向点阵常数(b)与薄膜厚度的关系

图3(a)表示厚度为100nm的LCMO/MgO薄膜的电阻-温度特性曲线, 表现出与锰氧化物块体材料一

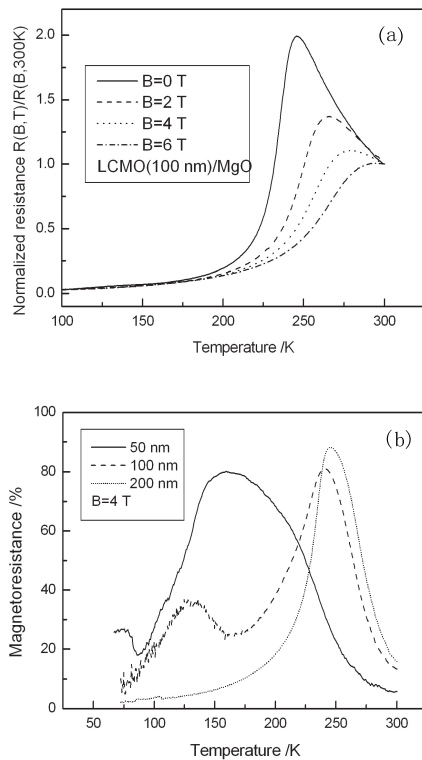


图 3 (a) 厚度为 100nm 的 LCMO/MgO 薄膜的电阻-温度曲线; (b) 不同厚度 LCMO/MgO 薄膜的磁电阻特性

致的典型特征: 存在一个由绝缘体到金属性导电的转变温度 T_{MI} , 并且 T_{MI} 随着外加磁场的增加而增加, 同时电阻下降. 图 3(b) 表示不同厚度的 LCMO/MgO 薄膜的磁电阻特性: 磁电阻峰值温度和磁电阻随薄膜厚度增加而增加, 这里磁电阻定义为 $MR(\%) = (R_{B=0T} - R_{B=4T})/R_{B=0T} \times 100\%$. 厚度 100nm 以上的薄膜具有与块体材料类似的磁电阻特性, MR 达到 90% 以上, 峰值温度 T_P 达 260K 以上, 表明因晶格失配等因素引入的微应变已经接近完全弛豫, 这与从点阵常数分析得到的结果是一致的. 厚度 100nm 以下的薄膜在 150K 以下的低温区出现第 2 个弱的磁电阻峰, 目前还没有关于这个弱磁电阻峰来源的确切解释, 初步分析表明可能与薄膜内部的不均匀性以及氧成分的缺失有关.

4 结论

利用 90° 离轴射频磁控溅射方法制备的不同厚度 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO)/MgO 薄膜具有良好的 (001) 取向生长特性, 在厚度小于 5nm 时开始发生应变弛豫, 但是其弛豫行为不同于通常四方畸变的情形. 当薄膜厚度为 100nm 以上时, 薄膜晶格接近于应变完全弛豫的情形, 表现出与块体材料类似的磁电阻特性, 具有较大的磁电阻和较高的磁电阻峰值温度.

参考文献(References)

- Edwards D M. *Adv. Phys.*, 2002, **51**(5): 1259—1318
- Van Tendeloo G, Lebedev O I, Hervieu M et al. *Rep. Prog. Phys.*, 2004, **67**(8): 1315—1365
- Vengalis B, Maneikis A, Anisimovas F et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2000, **211**(1-3): 35—40
- Prellier W, Lecoœur P, Mercey B. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001, **13**(48): R915—R944
- ZHANG J, Tanaka H, Kanki T et al. *Phys. Rev.*, 2001, **B64**(18): 184404-1—184404-7
- GAO J, Häuser B, Rogalla H. *J. Appl. Phys.*, 1990, **67**(5): 2512—2515
- Chechersky V, Nath A, Isaac I et al. *Phys. Rev.*, 1999, **B60**(5): 3005—3008
- Goldman A M, Vas'ko V, Kraus P et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, **200**(1-3): 69—82
- TAN W S, YANG L, WU X S et al. *Physica*, 2003, **C384**(4): 437—442
- JIANG Xiao-Ming, JIA Quan-Jie, ZHENG Wen-Li et al. *High Energy Phys and Nucl. Phys.*, 2000, **24**(12): 1185—1190 (in Chinese)
(姜晓明, 贾全杰, 郑文莉等. *高能物理与核物理*, 2000, **24**(12): 1185—1190)
- TAN Wei-Shi, CAI Hong-Ling, WU Xiao-Shan et al. *Nuclear Technique*, 2004, **27**(12): 914—918 (in Chinese)
(谭伟石, 蔡宏灵, 吴小山等. *核技术*, 2004, **27**(12): 914—918)
- Matthews J W, Blakeslee A E. *J. Cryst. Growth*, 1974, **27**(DEC): 118—125
- Gommert E, Cerva H, Wecker J et al. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(8): 5417—5419

Strain Relaxation and Magnetoresistance of La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ Film Deposited on MgO Substrate^{*}

TAN Wei-Shi^{1,2;1)} CAI Hong-Ling² LIU Jin-Sheng² WU Xiao-Shan²
JIANG Shu-Sheng² JIA Quan-Jie³

1 (Department of Applied Physics, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

2 (National Key Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

3 (Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃(LCMO) thin films with the thickness ranging from 5 nm to 200 nm were deposited on (001)-oriented single crystal MgO substrate by 90° off-axis radio frequency magnetron sputtering. Grazing incidence X-ray diffraction technique, combined with normal X-ray diffraction, was applied to study the lattice strain and strain relaxation in LCMO films. The magnetoresistance of films were measured by means of standard four-probe technique. The results indicated that the microstrain of LCMO/MgO film began to relax when the film thickness is less than 5 nm. The LCMO film is fully strain-relaxed with thickness larger than 100 nm and exhibit LCMO bulk-like magnetoresistance properties, i.e. with relatively larger magnetoresistance ratio and higher peak temperature of magnetoresistance.

Key words La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ film, grazing incidence X-ray diffraction, strain relaxation, magnetoresistance properties

^{*}Supported by National Natural Science Foundation of China (90201039, 10474031), Scientific Developing Foundation and Young Scholar Foundation (Njust200403) of Nanjing University of Science and Technology

1) E-mail: E-mail:tweishi@sina.com