

文章编号: 1000- 1638(2009)04-0413-06

退火温度对 $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LBM O) 薄膜结构及性质的影响*

玉英¹, 刘建¹, 金永军²

(1 内蒙古大学物理科学与技术学院, 呼和浩特 010021;

2 内蒙古工业大学理学院, 呼和浩特 010051)

摘要: 用射频磁控溅射方法在 $\text{Si}[100]$ 衬底上沉积了 $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_3$ 多晶薄膜, 再在不同温度下进行退火热处理. 使用XRD 衍射仪、原子力显微镜(AFM) 分别对薄膜微结构进行了表征. 结果显示薄膜随着退火温度的升高逐渐晶化, 晶体结构属于钙钛矿菱形结构; 薄膜的表面致密, 晶粒大小均匀, 850 °C 退火的薄膜晶粒尺寸约40 nm 左右. 薄膜的X 射线光电子能谱(XPS) 测量表明薄膜中Bi 的价态为 Bi^{3+} 和 Bi^{5+} . 经过退火的薄膜在室温300 K、液氮77 K 下都存在巨磁电阻效应. 850 °C 退火的薄膜, 温度为300 K 和77 K、磁场为1.5 T 条件下, 磁电阻分别达到22.50% 和26.98%.

关键词: $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_3$; 巨磁电阻效应; 薄膜; 结构; 掺杂

中图分类号: O482.54 **文献标识码:** A

引言

近年来, 伴随着空穴掺杂型锰氧化物的研究热潮^[1,2], 电子掺杂型锰氧化物 $\text{RE}_{1-x}\text{T}_x\text{MnO}_3$ (RE 为三价稀土元素如La, Nd, Y 等, T 为四价或五价元素如Te, Ce, Sb 等), 由于其丰富的物理内涵和广阔的应用前景而吸引了国内外科研工作者的极大兴趣^[3-6]. 首先, 电子掺杂锰氧化物的研究有助于理解锰氧化物的物理性质及全面探讨其CMR 效应的物理机制. 李荫远^[7]指出, 在过渡族金属的合价系统中, 二价与三价离子间存在着双交换相互作用. Mitra 等论证了双交换机制对于母体中的电子掺杂或空穴掺杂是对称的^[8]. 样品的导电机理可以用双交换模型来解释. Mn^{3+} 有3 个局域电子(t_{2g}^3) 及1 个巡游电子(e_g^1), 而 Mn^{2+} 有3 个局域电子(t_{2g}^3) 及2 个巡游电子(e_g^2). 在这种情况下, Mn^{2+} 位没有空穴, 所以只有 Mn^{3+} 的 e_g 电子是电荷载流子, 电子在 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 之间发生跳跃, 因此, 电子掺杂锰氧化物的CMR 效应来源于 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 的双交换作用. 在 LaMnO_3 中掺Bi 是典型的电子掺杂, 这方面的报道很少. 由于 Bi^{3+} 的半径是0.124 nm, 稍大于 La^{3+} 的离子半径0.122 nm, Bi^{3+} 替代部分 La^{3+} 可以引起晶格畸变从而改变 e_g 电子的带宽^[9]. 本文采用射频磁控溅射法成功制备了 $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_3$ 多晶薄膜, 并对其结构、性质进行了系统的研究, 得到了有意义的结论.

* 收稿日期: 2009-03-19; 修回日期: 2009-04-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60561001); 内蒙古自然科学基金资助项目(200408020105); 内蒙古自治区教育厅高校研究项目(NJ04094)

作者简介: 玉英(1978~), 女(蒙古族), 兴安盟科右前旗人, 2006 级硕士研究生. E-mail: yuyingyu_ying@163.com

通讯作者: 刘建(1966~), 男, 内蒙古呼和浩特人, 教授, 研究方向为磁性材料. E-mail: ndliuj@im.u.edu.cn

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 实验过程

实验采用固相反应法制备了LBMO 钙钛矿锰氧化物靶材。我们首先按名义组份称量分析纯的 La_2O_3 (99.5%)、 MnO_2 (99%) 以及 Bi_2O_3 (99.5%) 的粉末进行研磨,使粉末混合均匀后压成圆片,经 1100°C 预烧 12 h,冷却后再研磨,最后将粉末在 $3.4 \times 10^8 \text{ Pa}$ 下压成直径为 60 mm,厚度为 3 mm 圆片,并在 1350°C 的高温炉里煅烧 36 h,制得靶材。用射频磁控溅射方法在预先清洗干净的 Si 衬底上镀膜,溅射条件设置为溅射频率 150 W、基片温度 430°C 、氧气和氩气比 1:6,经过 3 h 溅射得到表面较致密且没有裂纹的薄膜。将薄膜裁成 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 大小,分别在 700°C 、 750°C 、 800°C 、 850°C 温度下空气中退火热处理 1 h。

用日本 Rigaku D/MAX2 θ/θ XRD 型转靶 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$ 射线, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 步长为 0.02°),对薄膜的晶体结构进行了分析。采用 CSEM 4000 型原子力显微镜分析了薄膜的表面形貌。用 XSAM 800 型多功能 XPS 表面分析系统确定了掺杂元素的 Bi 的价态。用直流四端引线法测量了薄膜的电输运性质。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的微结构表征

2.1.1 薄膜的物相分析 图1为薄膜在 700°C 、 750°C 、 800°C 、 850°C 等温度下空气中进行热处理后的 XRD 谱峰。从图中可以看出,经过 700°C 热处理的样品开始晶化,随着退火温度的升高,样品的所有特征峰都逐步出现,表明退火温度促进样品逐渐晶化,标注 (*) 峰是 Si[100] 衬底的峰,薄膜的衍射峰除了衬底峰外没有其它杂峰,衬底峰随着退火温度升高逐渐变弱,当退火温度 850°C 时衬底峰基本被薄膜特征峰覆盖,这个结论与 XPS 的成分分析结果一致,即没有硅(衬底)元素的成分。由于薄膜和衬底的晶格取向不一致,薄膜没有沿着衬底峰生长,而是自然生长的。衍射峰表明薄膜晶体结构具有单相钙钛矿菱形结构,根据衍射峰得知该样品最佳退火温度是 850°C ,薄膜此温度下结晶质量最佳。

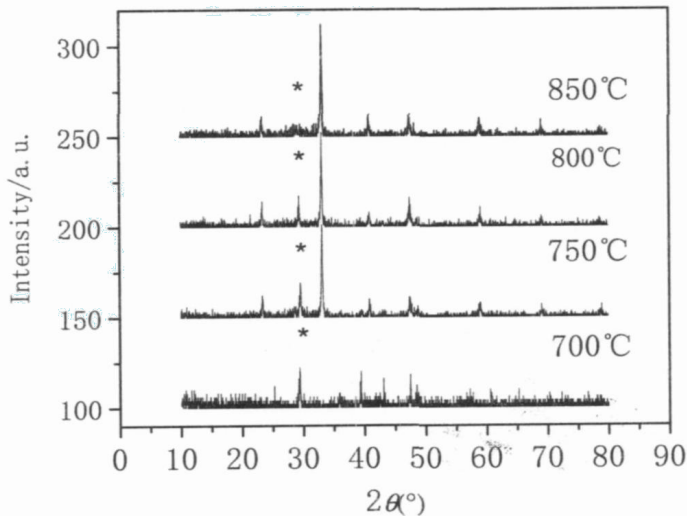


图1 不同温度退火后LBMO 薄膜的XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of LBMO thin films annealed at different temperatures

2.1.2 薄膜表面形貌的分析 薄膜生长表面的形貌与粗糙度问题一直是人们关注的研究课题,它的重要性在于制备高质量薄膜器件的实际需要。图2(a)、(b)、(c)、(d)分别是沉积在 Si[100] 衬底上获得的 $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜经过不同温度 ($700^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$) 下退火后的 AFM 的平面和三维视图。退火温

度为700 ℃时(见图2(a)),薄膜刚开始晶化,但其间不规则地分布有大小不均匀的颗粒状物质,直径尺寸量级为微米数量级,产生原因有两种:一是薄膜沿衬底生长时由于晶格失配等因素的影响,薄膜通常会有几个或几十个原子层的过渡层,这些原子层结构往往会有较大的畸变;二是衬底表面不平整而引起,因此在选择衬底时尽可能使用质量较好的新衬底。当退火温度为750 ℃时(见图2(b)),薄膜基本完全晶化,但是晶粒度较小,随着退火温度的升高薄膜晶界移动引起了晶粒的相互吞并,晶粒尺寸随温度的升高而增大。当退火温度为800 ℃时(见图2(c)),晶粒开始横向长大,此时晶粒的大小差别较大。当退火温度升至850 ℃时(见图2(d)),晶粒大小趋于一致,柱状晶粒直径粗化为40 nm左右,这个尺寸和根据XRD衍射数据计算得到结果基本吻合。实验结果表明,随着退火温度的升高,薄膜的晶粒逐渐长大,晶粒尺寸逐渐趋向一致,均方根粗糙度增大(除了700 ℃的样品)。表1为在不同温度退火后薄膜的晶粒大小和表面均方根粗糙度(RMS)。

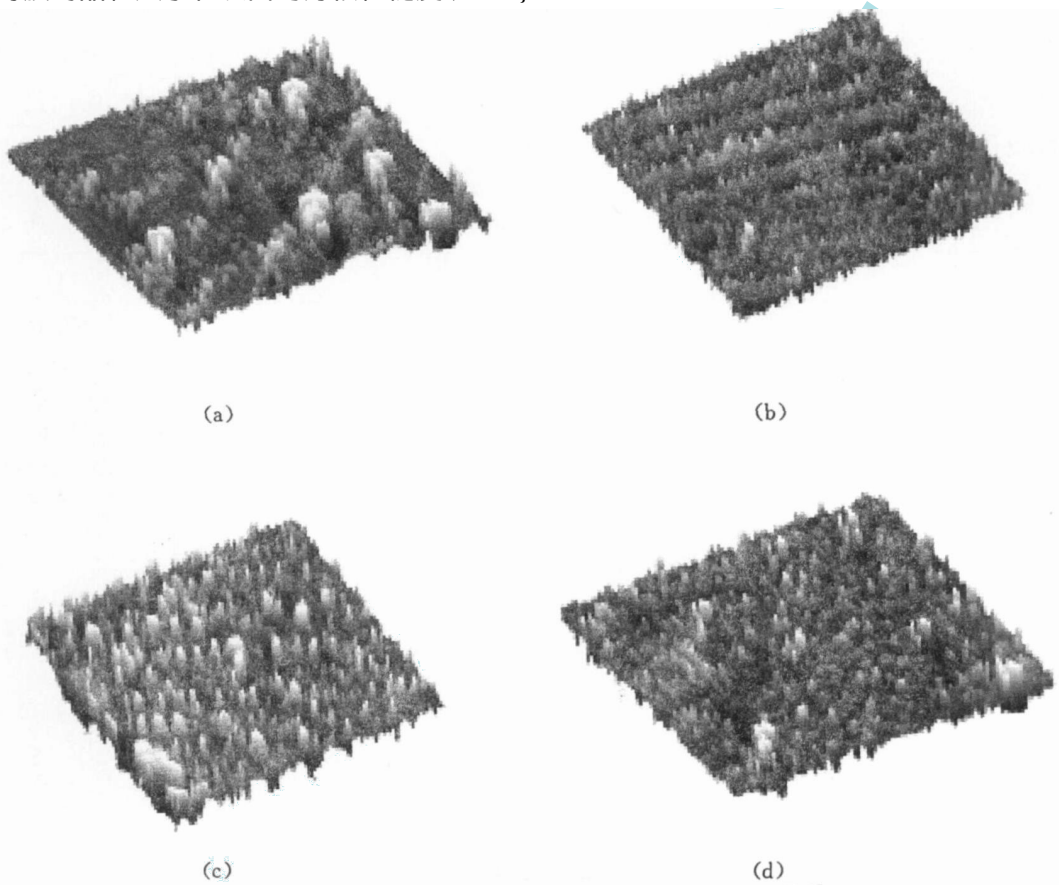


图2 不同温度退火后LBMO 薄膜的AFM 扫描图片

Fig. 2 AFM images of LBMO thin films annealed at different temperatures

表1 700 ~ 850 温度退火后LBMO 薄膜的平均晶粒尺寸和表面均方根粗糙度(RMS)

Table 1 Average grain size and RMS surface roughness of LBMO thin films annealed at 700 ~ 850

退火温度()	平均晶粒尺寸 (nm)	RMS (nm)
700	21	8.160
750	28	0.659
800	58	1.560
850	42	2.050

2.2 光电子能谱分析

通过XPS的全谱和高分辨谱对薄膜表面成分和价态进行分析。图3为850 °C退火后 $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜的XPS全谱图,结果显示了薄膜中含有La、Bi、Mn、O和微量的C元素,微量碳元素可能是由于制备靶材时掺进去的粘合剂在烧结过程中没有完全挥发而导致的。表2列出了薄膜中各种元素的百分含量随退火温度的变化情况。随着退火温度的升高薄膜中氧元素的含量逐渐减少,这是由于高温退火下部分氧挥发导致的。

从图3中观察到铋元素两个峰,分别是 $\text{Bi } 4f$ 和 $\text{Bi } 4d$ 峰,根据分析得知 $\text{Bi } 4d$ 峰是Bi类似于 Bi_2O_3 的 Bi^{3+} 状态存在。图4为 $\text{Bi } 4f$ 的XPS精细扫描谱,步长为0.1 eV, $\text{Bi } 4f$ 峰又分裂成两个峰 $\text{Bi } 4f_{5/2}$ 和 $\text{Bi } 4f_{7/2}$,其中 $\text{Bi } 4f_{5/2}$ 位于164.64 eV处, $\text{Bi } 4f_{7/2}$ 位于159.27 eV处,根据标准谱, Bi_2S_3 的 $\text{Bi } 4f_{5/2}$ 峰位于164.70 eV处, NaBiO_3 的 $\text{Bi } 4f_{7/2}$ 峰位于159.10 eV处,所以LBM薄膜中 $\text{Bi } 4f_{5/2}$ 类似于 Bi_2S_3 的 Bi^{3+} 状态存在, $\text{Bi } 4f_{7/2}$ 类似于 NaBiO_3 的 Bi^{5+} 状态存在。最终得出结论LBM薄膜中Bi元素的价态是3+价和5+价。因此根据电荷守恒锰氧化物体系中部分 Mn^{3+} 转变为两个 Mn^{2+} 。XPS测量结果得到薄膜中氧元素的百分含量随着退火温度的升高而减少,当 O^{2-} 浓度减少,一个 Mn^{3+} 转变为两个 Mn^{2+} 。所以我们制作的LBM薄膜的导电机理可以用 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 之间的双交换模型来解释。

表2 700 ~ 850 °C退火后LBM薄膜中各种原子百分含量

Table 2 Atomic percent content of LBM thin films annealed at 700 ~ 800

退火(°C)	La	Mn	Bi	O
700	16.43	13.59	3.87	66.11
750	16.34	16.88	3.64	63.14
800	17.45	17.64	3.66	61.25
850	17.55	18.12	3.58	60.75

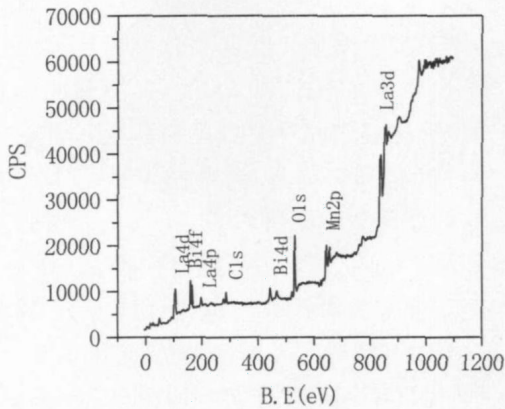


图3 850 °C退火后LBM薄膜的XPS全谱扫描谱

Fig. 3 XPS image of LBM thin films annealed at 850

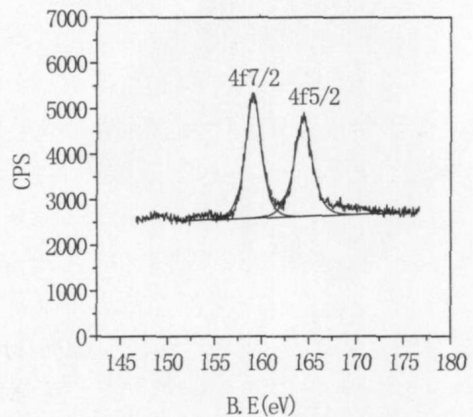


图4 850 °C退火后LBM薄膜的Bi 4f的XPS精细扫描谱

Fig. 4 Bi 4f XPS image of LBM thin films annealed at 850

2.3 磁性质的研究

为了研究 $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜经过退火处理后的磁电阻的变化,我们在室温和液氮温度下测试了薄膜磁电阻随磁场的变化,并用公式 $MR = [\rho(0) - \rho(H)] / \rho(H)$, ($\rho(H)$, $\rho(0)$ 分别为磁场 H ,零磁场下的电阻率)计算 MR 值,图5(a)、(b)分别为经过不同退火温度处理的薄膜在300 K、77 K的磁电阻随磁场的变化曲线。测试结果表明,所有样品的磁电阻都随磁场的增加而增加,300 K和77 K的

曲线表现出相同的变化趋势,且77 K 的磁电阻变化相比300 K 的磁电阻变化明显 同一个磁场下,薄膜的磁电阻随着退火温度的升高而增大,这是由于后退火处理使薄膜的组成粒子进一步扩散,并且氧含量的减少使Mn²⁺含量增加,则双交换作用增强,导致薄膜电阻率降低,外加磁场时产生了显著的磁电阻效应 经过850 °C 退火的薄膜在室温300 K 和液氮温度77 K 下磁电阻分别达到22.50%和26.98%.

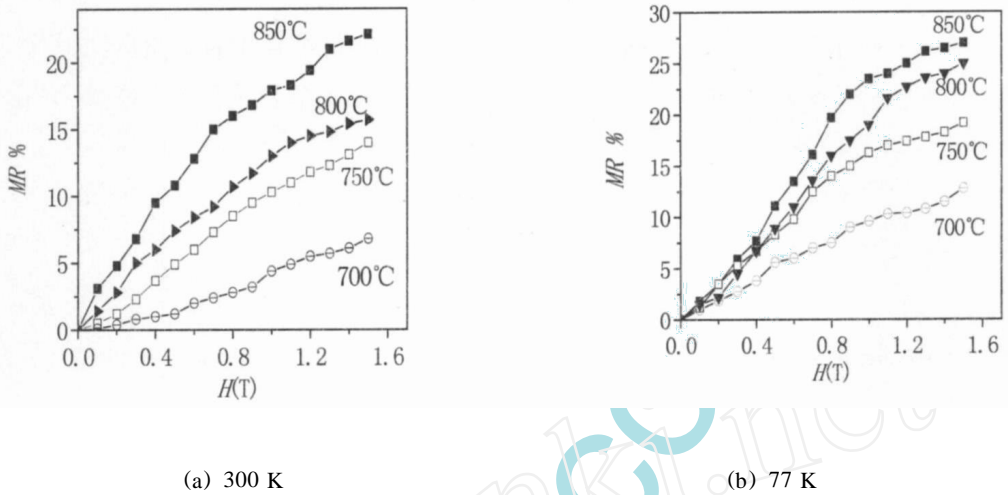


图5 不同温度退火后LBM O 薄膜在300 K 和77 K 下,MR 随磁场H 的变化关系

Fig 5 M agnetic field H dependence of MR for LBM O thin film s annealed at different temperatures of 300 K and 77 K

3 结 论

- 3.1 本文采用射频磁控溅射法制备了LBM O 薄膜,薄膜晶体结构具有菱形钙钛矿结构
- 3.2 退火温度为(750 ~ 850 °C)薄膜的晶粒尺寸和表面粗糙度随着退火温度逐渐变大,当退火温度为850 °C 时晶粒平均尺寸40 nm. 表面粗糙度为2.050 nm.
- 3.3 薄膜中掺杂的铋元素价态为Bi³⁺和Bi⁵⁺离子的形式存在,Mn 的价态为Mn³⁺和Mn²⁺,所以薄膜是电子掺杂锰氧化物,该薄膜中双交换作用是Mn³⁺和Mn²⁺离子间产生的
- 3.4 经过850 °C 退火的薄膜在室温300 K 和液氮温度77 K 下磁电阻分别为MR = 22.5%和MR = 26.98%.

参考文献:

- [1] Von Helmlolt R, Wecker J, Holzapfel B, et al Giant negative magnetoresistance in Perovskite-like La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x ferromagnetic film s [J] *Phys Rev Lett*, 1993, **71**(2): 2331~ 2333
- [2] 陈水源, 赖恒, 肖艳, 等 二元掺杂系列La-(Ca, Ba)MnO 材料巨磁电阻特性研究 [J] *稀有金属材料与工程*, 2003, **32**(8): 615
- [3] Das S, Mandal P. Giant magnetoresistance in Ce-doped manganite system s [J] *Z Phys B*, 1997, **104**(1): 7~ 9
- [4] Sujoy R, Naushad A. Charge transport and colossal magnetoresistance phenomenon in La_{1-x}Zr_xMnO₃ [J] *Appl Phys*, 2001, **89**(11): 7425~ 7427
- [5] Tan G T, Duan P. Structural magnetic properties and spin-glass behavior in La_{0.9}Te_{0.1}MnO₃ [J] *Appl Phys*, 2003, **93**(12): 9920
- [6] 王永仓, 陈长乐, 高国棉, 等 脉冲激光沉积La_{1/3}(Ca_{2/3}SR_{1/3})_(2/3)MnO₃ 薄膜结构及运输特性的研究 [J] *稀有金属材料与工程*, 2005, **34**(12): 1854
- [7] 李荫远, 李国栋 铁氧体物理学(修订本) [M] 北京: 科学出版社, 1978

- [8] Raychaudhuri P, Mukherjee S, Nigam A K, et al Transport and magnetic properties of laser ablated $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ films on LaAlO_3 [J] *Appl Phys*, 1999, **86**: 5718
- [9] Coey J M D, Viret M, Von Molnar S, et al Mixed-valence manganites [J] *Advances in Physics*, 1999, **48**(2): 167.

(责任编辑 李国栋)

Influence of Annealing on Structure and Properties of $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LBMO) Thin Films

YU Ying¹, LU Jian¹, JIN Yong-jun²

(1. School of Physical Science and Technology,
Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China;

2. College of Sciences, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract By using RF magnetosputtering technique, $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_3$ thin films were fabricated on Si[100] substrates. Then these films were annealed at different temperatures, and characterized by X-ray diffraction and Atomic Force Microscope (AFM). The results showed that the crystal structure of the film is rhombohedral. The surface of thin films was dense, and the grain size of thin films, which had uniform particles, annealed at 850 °C was about 40 nm. The valence state of bismuth (doped element) was confirmed by XPS measurements. The results show that Bi mainly exists Bi^{3+} and Bi^{5+} valence state forms. The thin films after annealing have a giant magnetoresistance (GMR) effect at room temperature 300 K and liquid nitrogen 77 K. The value of MR of the thin film annealed at 850 °C at 1.5 T is 22.50% at 300 K, and 26.98% at 77 K, respectively.

Key words: $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_3$; giant magnetoresistance effect; thin film; structure; doping