

# Study on the Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Nanostructures Induced by Reconstruction of Sapphire surface

Mingjie Wang\*, Yanda Ji, Hao Yang

College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing Jiangsu  
Email: wangmingjienuaa@163.com

Received: Jan. 19<sup>th</sup>, 2020; accepted: Feb. 3<sup>rd</sup>, 2020; published: Feb. 10<sup>th</sup>, 2020

## Abstract

Two-dimensional  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  nanofilms were prepared on transverse nanocomposites with nanogrooves reconstructed from the surface of sapphire with m surface. The crystal structure and the composition of the samples were determined by X-Ray Diffraction (XRD), and the surface morphology of the films was tested by atomic force microscope (AFM). The Vanderbilt method was applied to measure the temperature-resistance (R-T) curve of the films in order to characterize its MIT properties. It is found that the MIT of reconstructed sapphire substrate shows anisotropy in different orientations of channels. From the variation of magnetization intensity with temperature, we found that LSMO film showed paramagnetic-ferromagnetic (PM-FM) phase transition, and its PM-FM also showed anisotropy in different directions of the channel.

## Keywords

Surface Reconstruction, Sapphire,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , MIT Anisotropy, PM-FM Anisotropy

# 重构蓝宝石表面诱导 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 纳米结构及其性质研究

王明洁\*, 吉彦达, 杨浩

南京航空航天大学理学院, 江苏 南京  
Email: wangmingjienuaa@163.com

收稿日期: 2020年1月19日; 录用日期: 2020年2月3日; 发布日期: 2020年2月10日

\*通讯作者。

## 摘要

二维 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 纳米薄膜在由m面蓝宝石表面重构的具有纳米凹槽的横向纳米复合材料下制备。通过XRD测试样品晶体结构,确定样品物质组成,用原子力显微镜(AFM)测试薄膜表面形貌。我们通过范德堡法测试了薄膜温度-电阻(R-T)曲线来表征其金属-绝缘体转变(MIT)特性,发现在重构蓝宝石基片的不同取向,即在沟道的不同方向上,其MIT表现出各向异性。从磁化强度随温度的变化,我们发现LSMO薄膜显示出顺磁-铁磁(PM-FM)相变,并且在沟道的不同方向上,其PM-FM也表现出各向异性。

## 关键词

表面重构, 蓝宝石, LSMO, MIT各向异性, PM-FM各向异性

Copyright © 2020 by author(s) 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

近年来部分纳米材料在薄膜的改性应用中取得了很多成果。纳米材料因为其特殊的性能在材料科学、生物医学、电子学、光学、磁学、储能和电化学等各个领域有众多潜在应用[1]。随着纳米材料的发展众多研究人员将纳米材料添加到薄膜中来改善薄膜性能。在制备薄膜的过程中应用纳米材料对薄膜进行掺杂、表面修饰,将贵金属纳米颗粒、金属氧化物、碳纳米管和石墨烯等纳米材料加入到各种薄膜中进行改性显示出了极大的应用前景[2]。我们是选择将基底表面进行重构也就是横向纳米细化来对薄膜进行物性调控。那么选择什么样的模板进行重构至关重要。模板需要满足可以进行纳米级重构,并且化学性质稳定。蓝宝石就是作为模板不错的选择,蓝宝石是常见的配位型氧化物晶体,主要的化学成分是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,化学稳定性好,还有良好的介电性能和力学性能,制备成本低且工艺成熟,因而成为光电器件的主要衬底材料[3][4]。引导生长优于后生长组装的主要优点之一是对样品方向,结晶取向和位置的控制。表面重构的基本物理机制一直是理论和实验关注的主题。Mullins首先提出了表面刻面演变的模型[5]。蓝宝石表面进行刻面用于引导生长,刻面是表面分解成两个或更多个平面的过程。它可能是由外部扰动引起的,例如化学物质的吸收或表面热力学不稳定的结果[6]。我们通过高温退火,为了降低整体表面自由能,表面将分解成山谷结构,在沟道上生长纳米薄膜并研究其性质[7]。钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A = 二价阳离子,如Sr, Ca, Ba等)薄膜成为人们研究的焦点,是因为它有从高温顺磁绝缘体到低温铁磁金属转变的性质,并且在某些组合中可以在超过室温的相变温度附近,观察到大的磁阻效应[6][8][9][10]。在自旋电子学中有潜在的应用前景,并且自旋电子器件也得到了很大的发展[11]。我们选择在水平方向上引导生长LSMO薄膜来调控其性质,水平结构有利于器件设计。近年来,基于表面重构来生长水平纳米线的研究也有很多。来自以色列的Ernesto Joselevich小组在蓝宝石基片上生长了水平GaN纳米线,ZnS纳米线,ZnSe纳米线,碳纳米管等物质,系统的研究了蓝宝石各个不同平面所生长纳米线的方向与性质[4][12][13]。Jason R.等人报道了在蓝宝石表面诱导生长横向的纳米结构的工艺[14]。这些结果都表明了纳米结构可以通过和进行刻面的模板之间的强相互作用来制备。本文在重构蓝宝石表面诱导生长水平LSMO纳米薄膜。

## 2. 实验

### 2.1. LSMO 薄膜的制备

我们选择蓝宝石作为模板，通过退火的方法将其表面进行重构。退火前，m 面蓝宝石衬底(10-10)要用乙醇超声清洗 10 min，然后用丙酮超声清洗 30 min 同时进行加热，最后用异丙醇进行超声清洗 10 min。然后将清洗干净的蓝宝石基片放入 KSL-1500X 箱式炉中退火。以 10°C/分钟的速率将基板加热到 1400°C，并在此保持 24 小时，冷却速率控制在每分钟 5°C，冷却至室温。在高温下退火后，表面会自发的分解成峰-谷结构，这种自发形成的沟道结构成为了生长二维材料的模板。

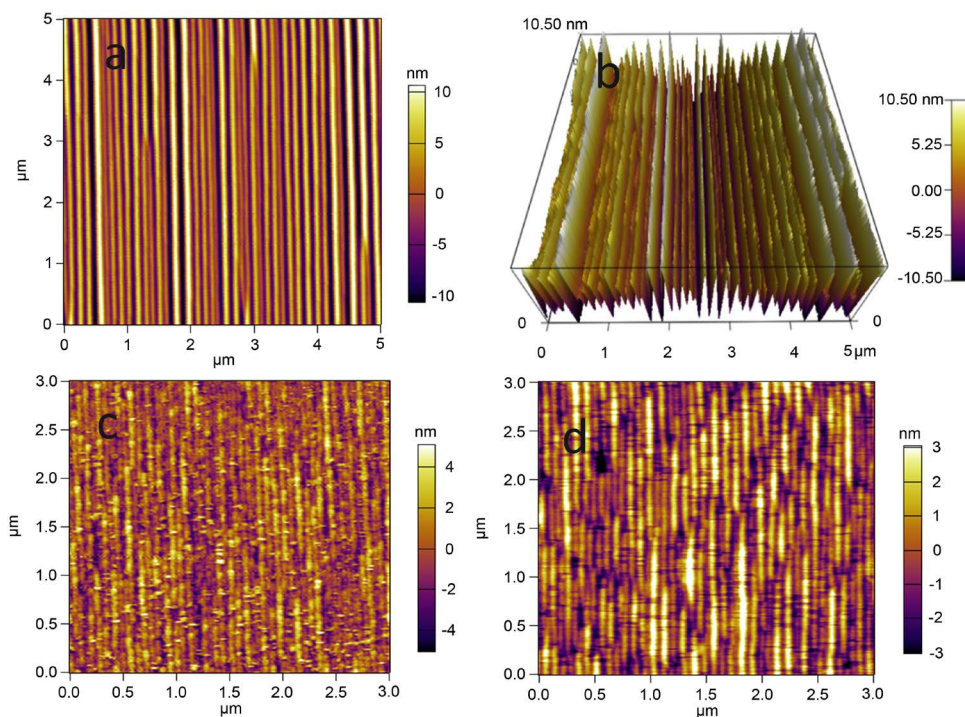
在此，我们通过采用脉冲激光沉积技术(PLD)在刻面 m 面蓝宝石表面上的水平限制下制备 LSMO 薄膜。使用 PLD 法制备薄膜时，激光照射到靶材表面形成等离子体羽辉，在衬底表面形成薄膜。

### 2.2. LSMO 薄膜的表征

首先，制备的 LSMO 薄膜的表面形貌和晶体结构分别通过原子力显微镜(AFM，型号为 MFP-3D-SA)和 x 射线衍射仪(XRD，型号为 Empyrean)来表征。通过物理性质测量系统研究温度和电阻率关系。使用磁性测量系统(Quantum Design MPMS 7T-XL)测量磁化特性。

## 3. 结果与讨论

我们采用切面 m 面蓝宝石作为横向纳米模板。通过在高温下退火后形成纳米级的沟槽。用原子力显微镜(AFM)对样品的表面形貌进行分析，结果如图 1(a)所示，图 1(b)为图 1(a)所在区域的三维效果图，在 m 面蓝宝石衬底上获得具有 1 个 1  $\mu\text{m}$  的 7 个周期的纳米级波纹，并且每个波纹的深度约为 10 nm。平行



**Figure 1.** (a) Reconstructed sapphire surface topography; (b) 3D rendering of sapphire surface; (c) Surface morphology of a film with 1000 pulses; (d) Surface morphology of a film with 700 pulses

**图 1.** (a) 重构蓝宝石表面形貌; (b) 蓝宝石表面三维效果图; (c) 生长 1000 脉冲的薄膜表面形貌; (d) 生长 700 脉冲薄膜表面形貌

于纳米条纹的方向是蓝宝石的面内方向[11-20]。分析不同厚度薄膜对沟道的覆盖，分别是沉积了 1000 脉冲、700 脉冲不同厚度的薄膜，其表面形貌如图 1(c)、图 1(d)所示，生长 1000 脉冲厚度的薄膜差不多把沟道填满，而生长 700 脉冲厚度的薄膜没有把沟道填满。利用 XRD 对在重构蓝宝石表面生长大约 6 nm 的 LSMO 薄膜样品进行扫描，图 2 是薄膜的  $\theta$ - $2\theta$  衍射图。

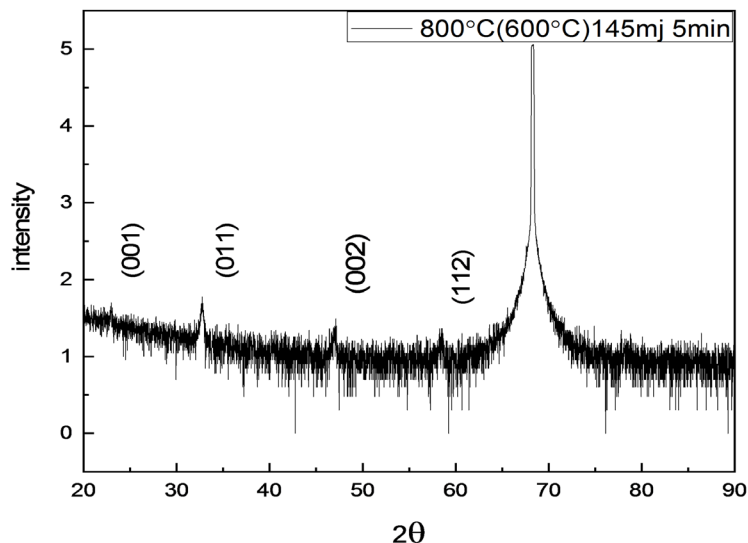


Figure 2. X-ray  $\theta$ - $2\theta$  scanning diffraction peak  
图 2. X 射线  $\theta$ - $2\theta$  扫描衍射峰

为了进一步研究 LSMO 的输运性质，我们通过范德堡原理进行测试[15]。在正方形样品表面四个角上引出四个电极，在沿着蓝宝石基片的[11-20]方向和[0001]分别施加正负 5  $\mu$ A 的电流，通过对施加电流的平行边测量电压，最后通过计算获得精确的电阻率。

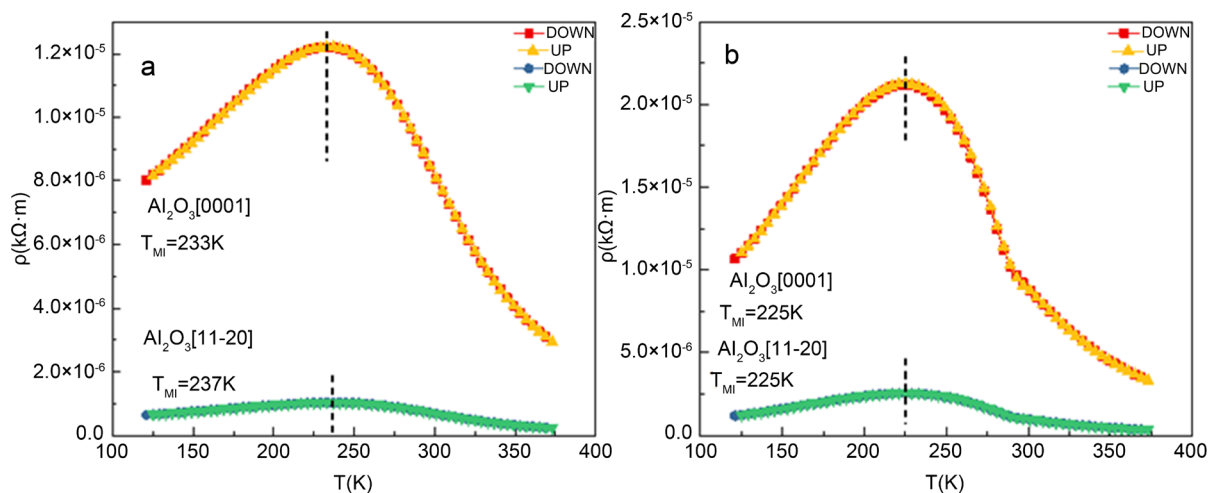
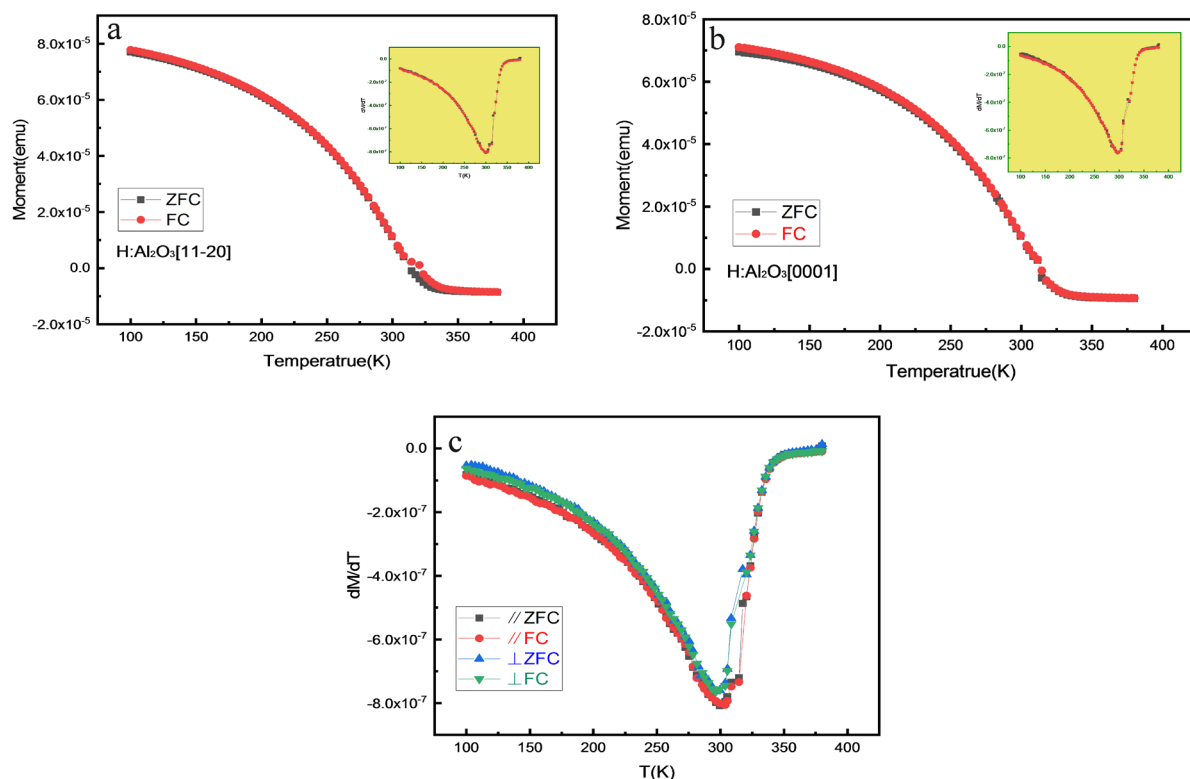


Figure 3. (a) Resistivity and temperature curves of reconstructed sapphire surface growth LSMO films; (b) Resistivity and temperature curves of unreconstructed sapphire surface growth LSMO films

图 3. (a) 重构蓝宝石表面生长 LSMO 薄膜测试的电阻率与温度曲线；(b) 未重构蓝宝石表面生长 LSMO 薄膜测试的电阻率与温度曲线

重构蓝宝石表面生长 LSMO 薄膜测试的电阻率与温度曲线如图 3 所示，从图 3(a)中可以看到在测试

的温度区间中, [0001]方向的电阻率均大于[11-20]方向的电阻率, 表明电阻率具有本征的各向异性。更明显的不同之处在于在[0001]方向上和[11-20]方向上的转变点。在升温过程中, [0001]方向 MIT 转变点在 233 K, 而[11-20]方向的转变点在 237 K, 同样的降温过程和升温过程重合的很好, 两个方向的转变点也是分别在 233 K 和 237 K。由此运输结果, 可以明显的看出, 在重构的蓝宝石(10-10)基片上生长的 LSMO 薄膜确实存在着 MIT 的各向异性。为了证明结果的可信性, 我们做了对照实验。使用同样的生长参数在没有重构的蓝宝石衬底(10-10)上生长 LSMO 薄膜, 使用同样的方法测试, 得到电阻率与温度曲线如图 3(b) 所示。可以看到在升温过程中, [0001]方向 MIT 转变点在 225 K, 而[11-20]方向的转变点也在 225 K, 同样的降温过程和升温过程, 两个方向的转变点也都在 225 K。这个结果表明了没有重构的蓝宝石衬底(10-10)上生长的 LSMO 薄膜只有电阻具有本征的各向异性, 而没有 MIT 的各向异性。通过实验组与对照实验的对比进一步说明了蓝宝石表面重构可以调控 LSMO 薄膜的运输性质。



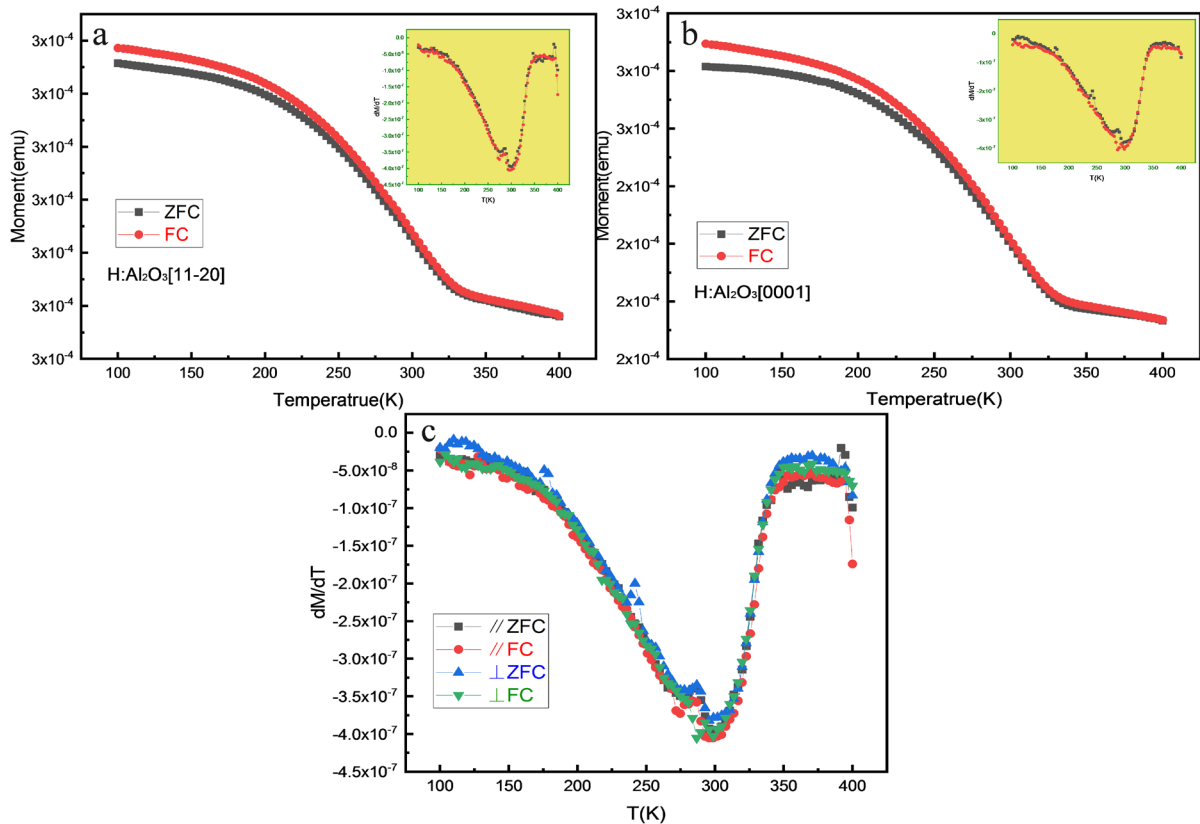
**Figure 4.** (a) The ZFC and FC curves of the magnetic field direction parallel to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11-20]; (b) The magnetic field direction is parallel to the ZFC and FC curve of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [0001]; (c) The magnetic field direction is parallel to the dM/dT curve of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11-20] and parallel to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [0001]. Inset shows the plots of dM/dT versus T

**图 4.** (a) 磁场方向平行于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[11-20]的 ZFC、FC 曲线; (b) 磁场方向平行于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [0001]的 ZFC、FC 曲线; (c) 磁场方向平行于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11-20]和平行于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [0001]的 dM/dT 曲线。插图显示了 dM/dT 与 T 的关系图

在一定的磁场下, 通过改变测试温度, 能够获得样品的磁化强度随温度的变化(M-T)曲线, 通过该曲线, 可以推算得到样品的居里温度。进一步, 可以比较零场冷却(Zero-field-cooled, ZFC)和加场冷却(Field-cooled, FC)过程中的磁化强度变化行为。如果在零场下, 有居里温度以上降温至低温处, 然后施加一外磁场升温测量磁化强度, 这样得到的结果为零场冷却磁化强度, 或称为 ZFC 磁化强度。在温度远高于居里温度时施加一外磁场, 然后保持磁场恒定降温至最低温度。仍保持外场不变, 升温的同时测量磁化强度。由此得到磁化强度随温度的变化曲线, 称之为加场冷却磁化强度, 即 FC 磁化强度。首先把薄膜按照薄膜平面和磁场方向相平行, 并且使得磁场方向和样品上的沟道平行进行测试。图 4(a)显示了按



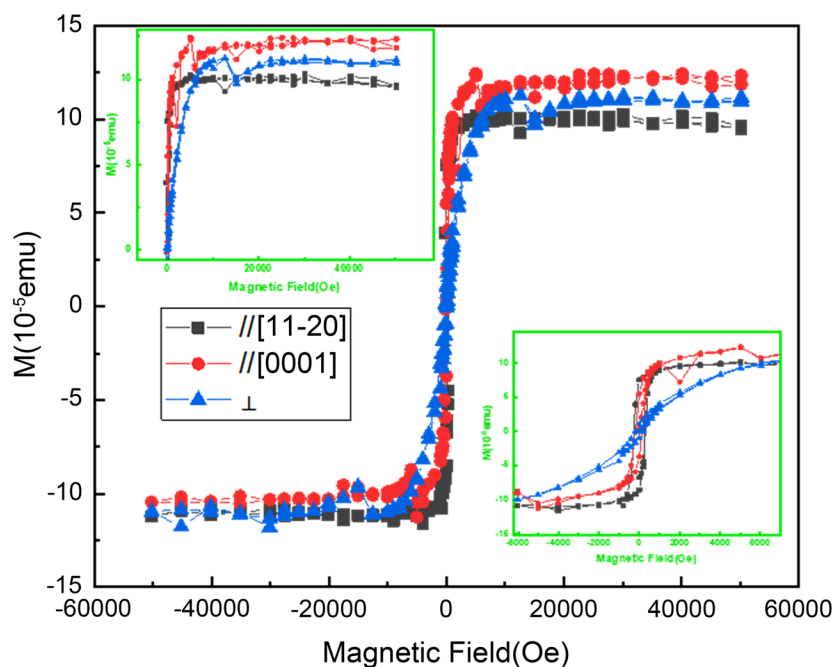
照样品与磁场这样的关系在 1000 Oe 的磁场下测量的 LSMO 的磁化强度与温度的关系。在图上可以观察到在 380 K 至 340 K, 随着温度降低磁化强度几乎保持不变, 对应于 PM 状态。在  $T < 340$  K, ZFC 和 FC 曲线都表现出从 PM 到 FM 的急剧磁转变。居里温度通常由  $dM/dT$  曲线的最小值定义。在图 4(a)的插图中, 居里温度, ZFC 确定为 296 K, FC 确定为 296 K。第二次测试, 把同一个样品按照薄膜平面和磁场方向平行, 并且使得磁场方向和样品上的沟道垂直进行测试。从图 4(b)可以观察到明显的 FM-PM 转变。ZFC 和 FC 的居里温度分别为 299 K 和 303 K。我们把图 4(a)、图 4(b)中的插图放到一起比较如图 4(c), 看到磁场方向平行于  $Al_2O_3$  [11-20]和平行于  $Al_2O_3$  [0001]的  $dM/dT$  曲线最小值确实有差别。在重构的蓝宝石(10-10)基片上生长的 LSMO 薄膜确实存在着磁性的各向异性。同样我们也做了对照实验。使用同样的生长参数在没有重构的蓝宝石衬底(10-10)上生长 LSMO 薄膜, 使用同样的方法测试, 图 5 显示了在 1000 Oe 的磁场下测量的 LSMO 的磁化强度与温度的关系, 图 5(a)、图 5(b)中可以看出 ZFC 和 FC 曲线都表现出从 PM 到 FM 的急剧磁转变。图 5(a)、图 5(b)的插图中, 由  $dM/dT$  曲线的最小值可以得到平行于沟道方向上测试的 ZFC 和 FC 的居里温度分别是 301 K 和 296 K。垂直于沟道方向上测试的 ZFC 和 FC 的居里温度分别是 301 K 和 296 K。所以在没有重构的蓝宝石表面生长的 LSMO 薄膜在薄膜平面和磁场方向相平行时的磁性没有各向异性。在图 4 中, 温度在 315 K 左右有一个跳变, 在图 5 中, 温度在 280 K 左右有同样的一个跳变, 是由于 LSMO 发生了相分离。进一步证明了, 在重构的蓝宝石(10-10)基片上生长的 LSMO 薄膜在薄膜平面和磁场方向相平行时确实存在着磁性的各向异性。



**Figure 5.** (a) The ZFC and FC curves of the magnetic field direction parallel to  $Al_2O_3$  [11-20]; (b) The magnetic field direction is parallel to the ZFC and FC curve of  $Al_2O_3$  [0001]; (c) The magnetic field direction is parallel to the  $dM/dT$  curve of  $Al_2O_3$  [11-20] and parallel to  $Al_2O_3$  [0001]. Inset shows the plots of  $dM/dT$  versus T

**图 5.** (a) 磁场方向平行于  $Al_2O_3$  [11-20]的 ZFC、FC 曲线; (b) 磁场方向平行于  $Al_2O_3$  [0001]的 ZFC、FC 曲线; (c) 磁场方向平行于  $Al_2O_3$  [11-20]和平行于  $Al_2O_3$  [0001]的  $dM/dT$  曲线。插图显示了  $dM/dT$  与 T 的关系图

我们除了测试 M-T 曲线外还测试了低温下的 M-H 曲线, 图 6 是测试的 LSMO 薄膜在 100K 的低温下的等温磁化强度曲线, 并且我们测试了磁场方向垂直于薄膜平面和磁场方向平行于薄膜平面两种情况, 两种情况下 LSMO 薄膜都表现出了明显的铁磁性行为。左上角的插图是低磁场的磁化过程, 黑色曲线和红色曲线都是磁场方向和薄膜平面平行, 区别在于黑色曲线是磁场方向平行于样品[11-20]方向, 红色曲线是磁场方向平行于样品[0001]方向。对于磁场方向平行于薄膜平面的情况, 也就是黑色曲线和红色曲线, 磁场强度很小的时候, 磁化强度随着磁场强度的增加迅速增加, 表现为铁磁性行为, 而磁场方向垂直于薄膜平面的情况, 也就是蓝色曲线, 在磁场强度很小的时候, 磁化强度随磁场强度的增加增长的缓慢, 类似于顺磁性行为。这个结果也说明了 LSMO 薄膜的易磁化方向在平面内。从图中蓝色曲线可以看出当磁场增大到 10,000 Oe 时, 铁磁耦合的自旋磁矩方向从薄膜平面内旋转到了薄膜平面外。右下角的插图是低磁场范围的磁滞回线, 在磁场方向平行于样品平面时可以看到都表现出铁磁性行为, 但是黑色曲线比红色曲线的铁磁性好, 也就是磁场平行于样品[11-20]方向比磁场平行于样品[0001]方向的磁性好, 而在磁场垂直于薄膜平面时并没有表现出任何的铁磁性性质, 这个现象说明了在低磁场内, 在薄膜平面方向上 LSMO 薄膜是铁磁性上的。综上, 关于温度和磁场大小的磁化强度曲线都证明了在重构的蓝宝石基片上生长的 LSMO 薄膜在磁场方向与薄膜平面平行和垂直两种情况下表现出了不同的磁性行为, 并且在磁场方向平行于薄膜样品的两种情况下也表现出了不同的磁性行为, 基片沟道对薄膜的磁性有调控作用。



**Figure 6.** The isothermal magnetization measured at 100 K for LSMO film; Bottom right inset shows the magnified magnetic hysteresis loop in low field region

**图 6.** 在 100 K 下测量的 LSMO 薄膜的等温磁化强度; 右下方插图显示放大低场区域的磁滞回线

#### 4. 结论

蓝宝石 m 面经过高温退火后形成表面沟槽结构, 将其作为模板生长二维  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  纳米薄膜, 并且测试了薄膜温度 - 电阻(R-T)曲线来表征其 MIT 特性和磁化强度随温度的变化。通过重构蓝宝石基片上的纳米沟槽的调控测试的温度 - 电阻(R-T)曲线在沟道的不同方向上 MIT 特性表现出各向异性, 也就是在升温 and 降温过程中得到同样的结果, [0001]方向 MIT 转变点在 233 K, 而[11-20]方向的转变点在 237 K,

金属 - 绝缘性转变的转变温度产生了差异。通过测试磁化强度随温度的变化也可以发现在沟道的不同方向上显示出 PM-FM 的各向异性, 在磁场平行于沟道方向时居里温度 ZFC 确定为 299 K, FC 确定为 303 K, 而在磁场垂直于沟道方向时 ZFC 和 FC 的居里温度都为 296 K, 也就是顺磁 - 铁磁的转变点存在差异。证明了在具有横向纳米约束的蓝宝石上生长  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜可以调控其纳米结构及其性质, 为进一步的器件设计打下了基础。

## 参考文献

- [1] Huczko, A. (2000) Template-Based Synthesis of Nanomaterials. *Applied Physics A (Materials Science Processing)*, **70**, 365-376. <https://doi.org/10.1007/s003390051050>
- [2] Wang, Q.R. (2018) Modified Emission of Polymer Films by Ultrathin Ag Nanoparticle Films. *Vacuum*, **157**, 111-114. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.08.025>
- [3] Lv, Y., Ma, J., Mi, W., *et al.* (2012) Characterization of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Thin Films on Sapphire (0001) Using Metal-Organic Chemical Vapor Deposition Technique. *Vacuum*, **86**, 1850-1854. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.04.019>
- [4] Tsvion, D., Schwartzman, M., Popovitz-Biro, R., von Huth, P. and Joselevich, E. (2011) Guided Growth of Millimeter-Long Horizontal Nanowires with Controlled Orientations. *Science*, **333**, 1003-1007. <https://doi.org/10.1126/science.1208455>
- [5] Mullins, W.W. (1961) Theory of Linear Facet Growth during Thermal Etching. *Philosophical Magazine*, **6**, 1313-1341. <https://doi.org/10.1080/14786436108241227>
- [6] Wecker, J., Holzapfel, B., Schultz, L. and Samwer, K. (1993) Giant Negative Magnetoresistance in Perovskitelike  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$  Ferromagnetic Films. *Physical Review Letters*, **71**, 2331-2333. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.2331>
- [7] Heffelfinger, J.R. and Carter, C.B. (1997) Mechanisms of Surface Faceting and Coarsening. *Surface Science*, **389**, 188-200. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00411-1](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00411-1)
- [8] 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>
- [9] Uehara, M., Mori, S., Chen, C.H. and Cheong, S.-W. (1999) Percolative Phase Separation Underlies Colossal Magnetoresistance in Mixed-Valent Manganites. *Nature*, **399**, 560-563. <https://doi.org/10.1038/21142>
- [10] Elbio, D., Hotta, T. and Moreo, A. (2001) Colossal Magnetoresistant Materials: The Key Role of Phase Separation. *Physics Reports*, **344**, 1-153.
- [11] Wolf, S.A. (2001) Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future. *Science*, **294**, 1488-1495. <https://doi.org/10.1126/science.1065389>
- [12] Oksenberg, E., Popovitz-Biro, R., Rechav, K. and Joselevich, E. (2015) Guided Growth of Horizontal ZnSe Nanowires and Their Integration into High-Performance Blue-UV Photodetectors. *Advanced Materials*, **27**, 3999-4005. <https://doi.org/10.1002/adma.201500736>
- [13] Rothman, A., Forsht, T., Danieli, Y., *et al.* (2018) Guided Growth of Horizontal ZnS Nanowires on Flat and Faceted Sapphire Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, **122**, 12413-12420. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04063>
- [14] Heffelfinger, J.R., Bench, M.W. and Carter, C.B. (1995) On the Faceting of Ceramic Surfaces. *Surface Science*, **343**, L1161-L1166. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00896-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00896-9)
- [15] Weiss, J.D. (2013) A Comparison of Two van-der-Pauw Measurement Configurations of Resistivity. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **16**, 1637-1644. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.05.013>