

Effect of Post-Anneal and NaClO Oxidation on the Properties of SrCoO_x Epitaxial Thin Films

Zhenghua Jiang, Zhijie Shi, Hao Zhou, Rujun Tang*

College of Physics, Optoelectronics and Energy of Soochow University, Suzhou Jiangsu
Email: jzh08@foxmail.com, *tangrj@suda.edu.cn

Received: Sep. 30th, 2016; accepted: Oct. 14th, 2016; published: Oct. 19th, 2016

Copyright © 2016 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

Abstract

SrCoO_{2.8} target was prepared with the conventional solid state reaction method and epitaxial SrCoO_{2.5} thin films were deposited on (001) (LaAlO₃)_{0.3}-(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O₃)_{0.7} (LSAT) substrates by pulsed laser deposition. Through the study of micro structure and pattern of surface, we find that post-anneal and oxidation of NaClO can both effectively improve the oxygen content of SrCoO_x thin films, but have different effects on the film structure. When it comes to physical properties, annealed SrCoO_x film is a semiconductor and the coercivity is larger than other samples. The sample oxidized by NaClO shows metallic properties and saturation magnetization is improved obviously.

Keywords

SrCoO_x Thin Film, Post-Anneal, Oxidation, Resistivity, Magnetic Properties

后退火及NaClO氧化对外延SrCoO_x薄膜性质的影响

江正华, 史志界, 周浩, 汤如俊*

苏州大学物理与光电·能源学部, 江苏 苏州
Email: jzh08@foxmail.com, *tangrj@suda.edu.cn

*通讯作者。

收稿日期：2016年9月30日；录用日期：2016年10月14日；发布日期：2016年10月19日

摘要

本文采用固相反应法制备了 $\text{SrCoO}_{2.8}$ 块材，又利用脉冲激光沉积技术(PLD)在(001)取向的 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}\text{-}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ (LSAT)上制备外延良好的 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜。通过对薄膜微结构和形貌的表征，我们发现后退火和 NaClO 氧化都能有效地提高薄膜氧含量，但对薄膜的结构有着不同程度的影响。在性质方面，后退火的 SrCoO_x 薄膜是半导体，磁场矫顽力较大；而 NaClO 氧化后的薄膜表现为金属性，饱和磁化强度明显提高。

关键词

SrCoO_x 薄膜，后退火，氧化，电阻率，磁学性质

1. 引言

随着材料学研究的逐渐深入，性质优良、易于调控的钙钛矿结构材料不仅是基础物理研究的重要对象，也是电化学、光解水等新兴领域广泛关注的焦点。 $\text{SrCoO}_x(\text{SCO}_x)$ 的氧含量丰富多变，根据氧含量的多少，可以分为钙铁石和钙钛矿结构两种存在方式。钙铁石结构中最典型的是 $\text{SrCoO}_{2.5}$ ，可近似看作赝立方，晶格常数为 $a_t = b_t = 3.905 \text{ \AA}$ ， $c/4 = 3.936 \text{ \AA}$ [1]。 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 的催化能力优越， $\text{SrCoO}_{2.5}$ 及其掺杂化合物是燃料电池领域的新型材料[2] [3]；当 $x > 2.8$ 时， SCO_x 表现为钙钛矿结构，例如 SrCoO_3 ，晶格常数为 3.842 \AA ，具有铁磁性和金属性，是研究复杂氧化物序参量耦合关系的重要材料[4]。2013年，Jun Hee Lee课题组研究了两种结构间的拓扑相变，初步揭示了结构与物化性质之间的关系[5]。2016年，Ho Nyung Lee通过对 SCO_x 薄膜的研究验证了应变对氧含量具有调控作用[6]。由于钙铁石 SCO_x 薄膜的生长更加容易，通过后续的处理就可以获得氧含量更高的钙钛矿型薄膜。本文从晶体结构、表面形貌的角度出发，结合电学和磁学方面的测试，研究了后退火和 NaClO 溶液氧化对 SCO_x 薄膜性质的影响。

2. 靶材及薄膜样品的制备

本文采用固相反应法制备了 SCO_x 靶材。将99.99%高纯的 SrCO_3 、 Co_3O_4 粉末按照化学计量比配料，球磨24 h，在 900°C 预烧6 h，研磨后再在 1150°C 氧气氛围下烧结24 h [7]。用日本理学X射线衍射仪(XRD，型号为Rigaku D/Max 2000PC)测试靶材的结晶性。图1为靶材的X衍射结果，与 $\text{SrCoO}_{2.8}$ 的pdf卡片吻合，说明利用固相反应法成功制备出了 $\text{SrCoO}_{2.8}$ 的靶材。

我们采用脉冲激光沉积(PLD)制备 SCO_x 薄膜，保证了薄膜中Sr和Co元素在化学组分上与靶材的一致性。生长气氛为5 Pa的氧气，弥补PLD工艺带来的氧偏析。为了清晰地看到薄膜的外延峰，也为了避免晶格失配过大带来的应变效应，我们选用晶格常数介于 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 和 SrCoO_3 之间的LSAT ($a = 3.868$)作为生长基底，具体组分为 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}\text{-}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ ，基底取向为(001)。原位样品其他制备条件如下：基底温度 700°C ；激光频率5 Hz；激光能量240 mJ；沉积时间为30 min。利用台阶仪测得薄膜厚度约为240 nm，即便有一定的应变作用，也几乎不可能影响到如此厚的薄膜。图2黑色曲线为原位生长 SCO_x 薄膜的XRD结果，*表示LSAT的(002)峰。从图中可以看到，LSAT(002)峰附近有明显的薄膜外延峰(008)，除此以外还可以清晰地看出薄膜的(006)衍射峰。说明薄膜为钙铁石结构。薄膜氧含量处于较低的状态， x 约为2.5。由于Co元素的价态复杂，且 Co^{3+} 比 Co^{4+} 更稳定，所以出现薄膜与靶材之间有成分偏析的现象。

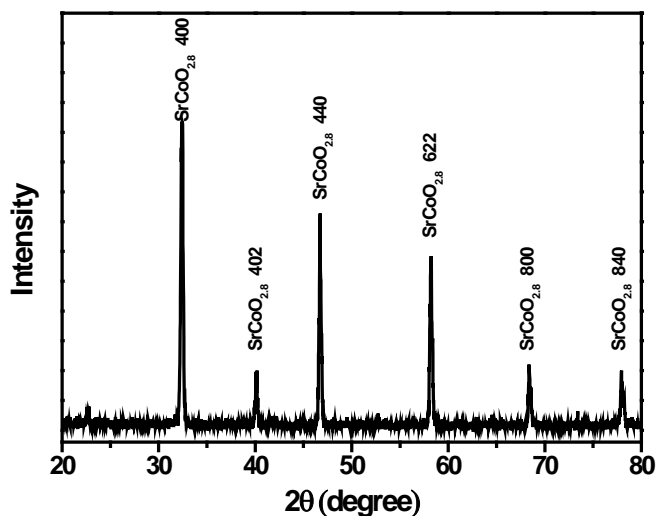


Figure 1. XRD θ - 2θ scans for SCO_x target

图 1. SrCoO_x 靶材 XRD θ - 2θ 测试图

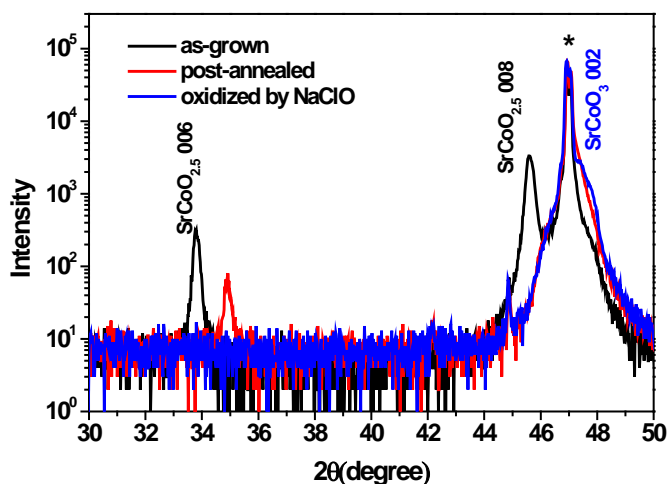


Figure 2. Results of XRD θ - 2θ scans for as-grown, post-annealed and oxidized SCO_x films on (001)LSAT

图 2. 生长在(001)LSAT 基底上的原位生长、后退火和氧化后的 SrCoO_x 薄膜 XRD θ - 2θ 测试结果

Ho Nyung Lee 发现 300°C 是 SCO_x 薄膜的结构相变点[8]。为了保证顺利发生相变，我们将原位生长的薄膜放在 400°C 、氧气氛围中退火 6 小时，获得后退火样品。退火后的样品 XRD 结果如图 2 红色曲线所示。薄膜的(006)峰明显减弱并向右移动，薄膜的(008)峰被基底的(002)峰掩盖，薄膜晶格常数降低。同时，晶格的缩小说明退火后的薄膜氧含量高于原位生长的样品[9]。当 x 大于 2.75 时， SCO_x 为稳的立方钙钛矿结构，由于该薄膜仍然是钙铁石型，故而我们认为 x 的值不高于 2.75。

强氧化剂的作用也会使 SCO_x 薄膜的氧含量明显提高[10]。我们将原位样品放在活性 Cl 含量为 2.5% 的 NaClO 溶液中浸泡 2 小时。利用 NaClO 与 CO_2 反应产生的氧和 NaClO 本身的强氧化性，使原位 SCO_x 薄膜中氧含量增加。氧化后的样品 XRD 结果如图 2 蓝色曲线所示。钙铁石结构的(006)峰彻底消失，根据基底(002)峰右侧的峰推算，晶格常数降低到约 3.84 \AA ，说明薄膜被氧化成了立方钙钛矿结构。由此可见，化学氧化可以使原位样品的氧含量接近 SCO_3 。氧化效果明显强于后退火。

3. 不同工艺对 SCO_x 薄膜性质的影响

本文使用原子力显微镜(AFM)对薄膜的表面形貌进行了表征。为了不损伤样品并保证图像清晰,测试时我们采用了轻敲模式。之前很多工作研究了退火对氧化物薄膜表面结构的影响,例如后退火会增大表面颗粒的尺寸[11],随着退火温度的上升,薄膜表面的粗糙度也会逐渐增加[12]。这里我们对原位生长、后退火和化学氧化的样品的表面形貌分别作了测试。原位生长的 SCO_x 薄膜较为平整,如图 3(a)所示。薄膜表面几乎没有颗粒凸起,说明激光烧蚀出来的各种粒子在基底表面均匀沉积。图 3(b)是后退火样品的表面形貌图,与原位生长相比,薄膜表面出现了密集的亮点,说明退火过程中 SCO_x 薄膜表面物质聚集产生团簇。从三维图(图未给出)可以观察到,颗粒平均高度约 6 nm,表面粗糙度明显高于原位样品。图 3(c)是 NaClO 溶液氧化后的样品表面形貌,样品表面出现了尺寸较大的亮斑,说明氧化过程中薄膜表面物质也会有一定程度的聚集。但因为氧化过程在室温进行,不能为粒子迁移提供足够的能量,所以氧化后的 SCO_x 薄膜表面的颗粒明显比退火样品要低,表面粗糙度介于原位样品和退火样品之间。遗憾的是,NaClO 溶液氧化似乎更容易在薄膜表面残留一些灰尘或者杂质,形成了图中间几个较明显的亮斑。

SCO_x 薄膜的电阻和磁学性质与氧含量有着密切关系。当 $x = 2.5$ 时,薄膜呈现反铁磁性,尼尔温度为 570 K [13],导电特性表现为绝缘性;当 x 的范围在 2.80 至 3.0 时, SCO_x 薄膜为铁磁性,居里温度点随着氧含量的增加从 220 K 逐渐提高到 280 K [14]。 SCO_x 系列薄膜中, SCO_3 的饱和磁化强度最强,试验中测得的饱和波尔磁子可以达到 $2.5 \mu\text{B}/\text{Co}$ [15],导电特性为金属性。

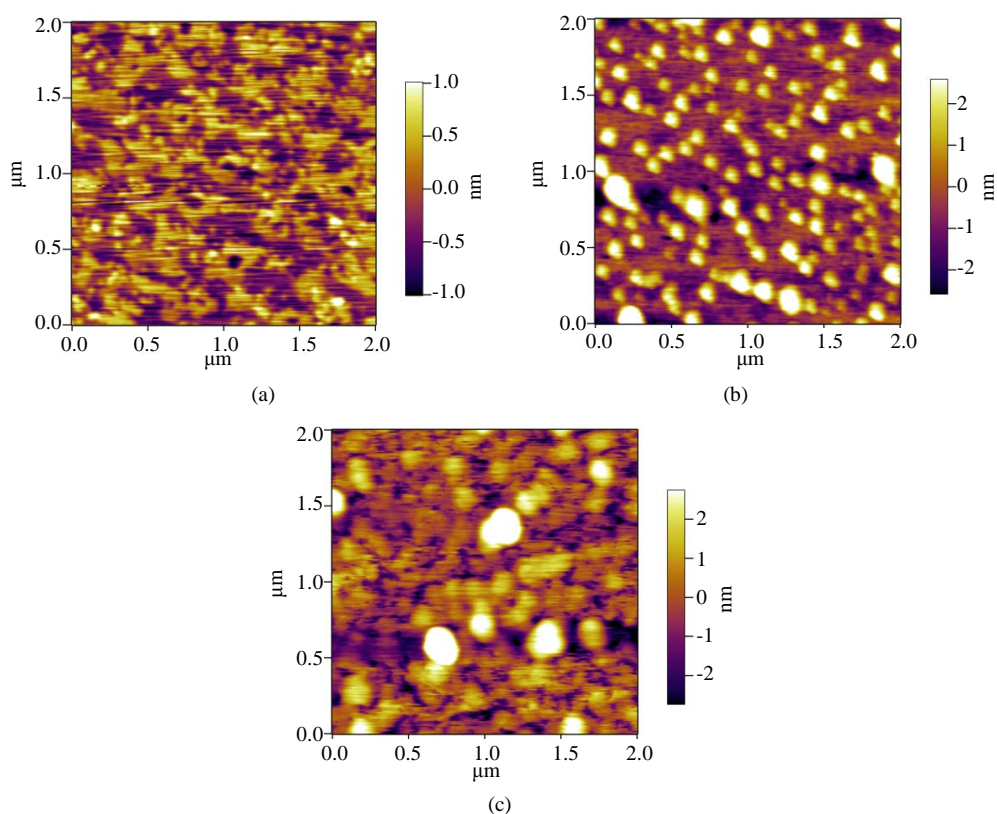


Figure 3. AFM surface morphologies of SCO_x films: (a) Two-dimensional diagram of as-grown film; (b) Two-dimensional diagram of film annealed at 400°C ; (c) Two-dimensional diagram of film oxidized by NaClO solution

图 3. SCO_x 薄膜表面的 AFM 图:(a) 原位生长薄膜的二维图;(b) 400°C 退火后薄膜的二维图;(c) NaClO 溶液中氧化后的薄膜二维图

我们用 PPMS 对薄膜的磁性和电阻率做了测试。所有磁滞回线数据都是在 10 K 温度下测得。从图 4 黑色曲线可以看，原位生长的薄膜磁性极弱，磁滞回线没有打开，符合反铁磁性的特征；图 4 红色曲线是退火后的样品的磁滞回线。饱和波尔磁子为 $0.47 \mu\text{B}/\text{Co}$ ，矫顽场约 2500 Oe。与原位生长相比有较强的铁磁性，验证了 XRD 测试得出的“薄膜氧含量增加”的推论。图 4 蓝色曲线为 NaClO 溶液氧化后样品的磁滞回线，饱和波尔磁子与 SCO_3 接近，矫顽场降低。说明充分氧化充分后的 SCO_x 薄膜是一种较为理想的软磁薄膜材料。不难发现，NaClO 溶液的氧化能力强于后退火，对薄膜磁性的影响更大。

三种样品的电阻率测试结果如图 5 所示。原位生长样品的电阻率最大，表现出绝缘体的特征。退火后样品电阻率下降了约 2 个数量级，电阻率随着测试温度的升高而降低，表现为半导体特征。NaClO 溶液氧化的样品电阻最小，并且电阻率随着温度的上升而降低。是明显的金属性特征。电阻率的大小由 SCO_x 的结构决定，相比于钙铁石结构，钙钛矿结构中有更多夹角接近 180° 的“O-Co-O”链，通过 Co 元素 3d 电子和 O 元素 2p 电子之间的超交换作用[16]，提高了样品的电输运能力。又因为氧含量直可以接决定 SCO_x 的晶体结构，故而电阻的降低与与氧含量也表现出一定的相关性，具体规律为氧含量越高 SCO_x 薄膜的电阻越小。

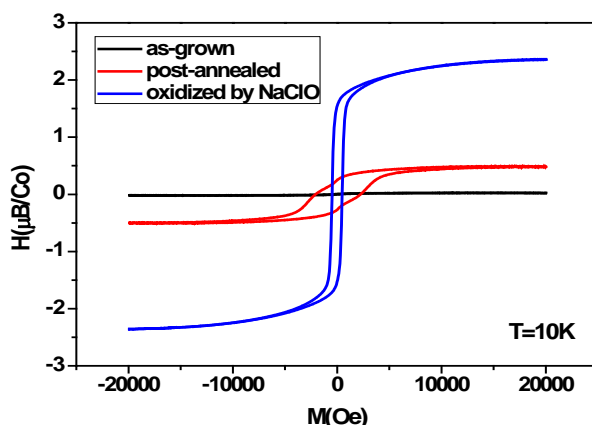


Figure 4. Hysteresis loop of as-grown, post-annealed and oxidized by NaClO SCO_x films at temperature 10 K

图 4. 原位生长、后退火和 NaClO 氧化的 SCO_x 薄膜在 10 K 温度下的磁滞回线

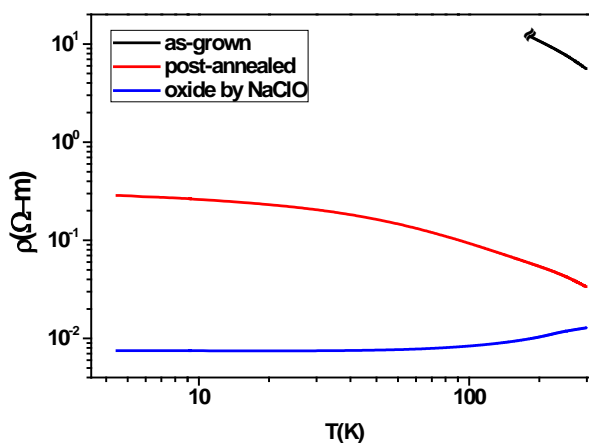


Figure 5. Curves of as-grown, post-annealed and oxidized by NaClO SrCoO_x films' resistivity versus temperature

图 5. 原位生长、后退火和 NaClO 氧化的 SCO_x 薄膜的电阻率随温度变化的曲线

4. 总结

不难发现,不同的处理方法对薄膜表面的粗糙程度影响不一样,退火为薄膜表面粒子的迁移提供了能量,更容易在表面观察到大颗粒的团簇;NaClO 氧化温度低,对薄膜表面粗糙度的增加程度低于后退火。另外,两种处理方法获得的样品氧含量也有较大差异,400℃退火后的样品 x 的值处于 2.5 至 2.75 之间。NaClO 氧化能力强于后退火,可以将薄膜氧化到饱和的 SCO_x 状态。 SCO_x 薄膜的晶体结构、磁性、电阻率等性质均与薄膜氧含量有着耦合关系。随着氧含量的增加,结构越接近钙钛矿型,磁性越强,同时电阻率明显下降,最终表现出金属性。由于 SCO_x 在自然环境中并不稳定,很多研究者发现氧化后的 SCO_x 材料有向低氧含量方向退化的现象[6] [17],这两种氧化工艺处理的样品在稳定性方面的差异还有待进一步研究。

参考文献 (References)

- [1] Muñoz, A., de La Calle, C., Alonso, J.A., Botta, P.M., Pardo, V., Baldomir, D. and Rivas, J. (2008) Crystallographic and Magnetic Structure of $\text{SrCoO}_{2.5}$ Brownmillerite: Neutron Study Coupled with Band-Structure Calculations. *Physical Review B*, **78**, 054404. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.054404>
- [2] Aguadero, A., Perez-Coll, D., Alonso, J.A., Skinner, S.J. and Kilner, J. (2012) A New Family of Mo-Doped $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ Perovskites for Application in Reversible Solid State Electrochemical Cells. *Chemistry of Materials*, **24**, 2655-2663. <http://dx.doi.org/10.1021/cm300255r>
- [3] Huang, S., Feng, S., Lu, Q., Li, Y., Wang, H. and Wang, C. (2014) Cerium and Niobium Doped $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ as a Potential Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **251**, 357-362. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.096>
- [4] Jeon, H., Choi, W.S., Freeland, J.W., Ohta, H., Jung, C.U. and Lee, H.N. (2013) Topotactic Phase Transformation of the Brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$ to the Perovskite $\text{SrCoO}_{3-\delta}$. *Advanced Materials*, **25**, 3651-3656. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201300531>
- [5] Lee, J.H. and Rabe, K.M. (2011) Coupled Magnetic-Ferroelectric Metal-Insulator Transition in Epitaxially Strained SrCoO_3 from First Principles. *Physical Review Letters*, **107**, 067601. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.067601>
- [6] Petrie, J.R., Mitra, C., Jeon, H., Choi, W.S., Meyer, T.L., Reboredo, F.A., Lee, H.N., et al. (2016) Strain Control of Oxygen Vacancies in Epitaxial Strontium Cobaltite Films. *Advanced Functional Materials*, **26**, 1564-1570. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201504868>
- [7] 兰玉岐, 妥万禄, 常爱民, 孙俊菊. $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 陶瓷材料的导电机理和低温热敏特性[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(10), 44-46.
- [8] Jeon, H., Choi, W.S., Biegalski, M.D., Folkman, C M., Tung, I.C., Fong, D.D., Lee, H.N., et al. (2013) Reversible Redox Reactions in an Epitaxially Stabilized SrCoO_x Oxygen Sponge. *Nature Materials*, **12**, 1057-1063. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3736>
- [9] Le Toquin, R., Paulus, W., Cousson, A., Prestipino, C. and Lamberti, C. (2006) Time-Resolved *in Situ* Studies of Oxygen Intercalation into $\text{SrCoO}_{2.5}$, Performed by Neutron Diffraction and X-Ray Absorption Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 13161-13174. <http://dx.doi.org/10.1021/ja063207m>
- [10] Ichikawa, N., Iwanowska, M., Kawai, M., Calers, C., Paulus, W. and Shimakawa, Y. (2012) Reduction and Oxidation of $\text{SrCoO}_{2.5}$ Thin Films at Low Temperatures. *Dalton Transactions*, **41**, 10507-10510. <http://dx.doi.org/10.1039/c2dt30317e>
- [11] 顾经纬, 史志界. 后退火对外延 $\text{Eu}_0.5\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜表面形貌的影响[J]. 应用物理, 2015, 5(12): 165-171.
- [12] Martin, N., Rousselot, C., Rondot, D., Palmino, F. and Mercier, R. (1997) Microstructure Modification of Amorphous Titanium Oxide Thin Films during Annealing Treatment. *Thin Solid Films*, **300**, 113-121. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09510-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09510-7)
- [13] Takeda, T., Yamaguchi, Y. and Watanabe, H. (1972) Magnetic Structure of $\text{SrCoO}_{2.5}$. *Journal of the Physical Society of Japan*, **33**, 970-972. <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.33.970>
- [14] Xie, C.K., Nie, Y.F., Wells, B.O., Budnick, J.I., Hines, W.A. and Dabrowski, B. (2011) Magnetic Phase Separation in SrCoO_x ($2.5 \leq x \leq 3$). *Applied Physics Letters*, **99**, 052503. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3622644>
- [15] Long, Y., Kaneko, Y., Ishiwata, S., Taguchi, Y. and Tokura, Y. (2011) Synthesis of Cubic SrCoO_3 Single Crystal and

Its Anisotropic Magnetic and Transport Properties. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **23**, 245601.
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/23/24/245601>

- [16] Choi, W.S., Jeon, H., Lee, J.H., Seo, S.A., Cooper, V.R., Rabe, K.M. and Lee, H.N. (2013) Reversal of the Lattice Structure in SrCoO_x Epitaxial Thin Films Studied by Real-Time Optical Spectroscopy and First-Principles Calculations. *Physical Review Letters*, **111**, 097401. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.097401>
- [17] Rueckert, F.J., Nie, Y.F., Abughayada, C., Sabok-Sayr, S.A., Mohottala, H.E., Budnick, J.I., Wells, B.O., *et al.* (2013) Suppression of Magnetic Phase Separation in Epitaxial SrCoO_x Films. *Applied Physics Letters*, **102**, 152402.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4801646>

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