

SrMnO₃ Film Grown by Pulsed Laser Deposition

Xin Lu, Rujun Tang*, Hao Yang*

College of Physics, Optoelectronics and Energy of Soochow University, Suzhou

Email: tangrj@suda.edu.cn, yanghao@suda.edu.cn

Received: Dec. 16th, 2014; revised: Dec. 31st, 2014; accepted: Jan. 6th, 2015

Copyright © 2015 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

Two-step method through solid state reaction is used to synthesize high purity single phase polycrystalline SrMnO₃ target. Then we use Pulsed Laser Deposition to grow SrMnO₃ films on SrTiO₃(001) substrates, we have tried different temperatures of substrate and different oxygen pressures during our experiment. Results show that with deposition temperature above 700 degree and oxygen pressure around 5 Pa, SrMnO₃ film will grow with good crystallinity. X-Ray diffraction and synchrotron radiation X-Ray diffraction are measured here to identify the crystal structure. Epitaxy between film and substrate is confirmed and the orientation between film and substrate is SrMnO₃(001)//SrTiO₃(001), also phi scan shows that at in plane there is no rotation between film and substrate. X-ray photoelectron spectroscopy of Mn element reveal that in the film Mn have +3 and +4 two valence states, about 90 percentage of all the Mn are +4 valence. We speculate that the +3 valence state of Mn comes from defects in film or oxygen vacancy in it. Also XPS of O element is measured, spectroscopy shows that most of O element in film exist as lattice oxygen, another peak in spectroscopy may attribute to defect, absorbed oxygen or oxygen vacancy. Growth of SrMnO₃ film establishes foundation for further study of SrMnO₃.

Keywords

SrMnO₃, Pulsed Laser Deposition, Epitaxial Film

脉冲激光沉积法制备SrMnO₃薄膜

卢鑫, 汤如俊*, 杨浩*

苏州大学物理与光电·能源学部, 苏州

*通讯作者。

Email: *tangrj@suda.edu.cn, *yanghao@suda.edu.cn

收稿日期: 2014年12月16日; 修回日期: 2014年12月31日; 录用日期: 2015年1月6日

摘要

本文在采用固相反应法的基础上使用两步法制备出了较高纯度单相多晶SrMnO₃靶材, 并利用脉冲激光沉积法在SrTiO₃(001)衬底上使用不同的实验条件尝试制备SrMnO₃薄膜。结果表明在较高的衬底温度($\geq 700^\circ\text{C}$)和适当的氧压(5 Pa左右)条件下能够生长出结晶性较好的SrMnO₃薄膜。本文通过X射线衍射和同步辐射X射线衍射手段确定了SrMnO₃薄膜在SrTiO₃(001)衬底上的外延生长, 其取向关系为SrMnO₃(001)//SrTiO₃(001)。X射线光电子能谱分析显示薄膜中的Mn元素存在+3价和+4价两种价态, 其中大部分为+4价, 占有Mn元素的90%左右。Mn元素+3的价态存在的原因可能是薄膜生长过程中的缺陷以及薄膜中氧空位的存在。薄膜中氧元素的XPS图谱表明氧元素主要以晶格氧的形式存在。XPS图谱中氧元素另一个峰有可能是由于缺陷、吸附氧或氧空位的存在引起的。SrMnO₃单相薄膜的制备和测试为对其进一步研究奠定了基础。

关键词

SrMnO₃, 脉冲激光沉积, 外延薄膜

1. 引言

氧化物薄膜由于其特有的性质得到了科研工作者的广泛关注和研究。同样氧化物薄膜的自组装与微结构也引起了研究研究者的极大兴趣, 研究报道表明通过掺杂、应变和超晶格生长等一系列手段可以调控材料的晶格、轨道和自旋之间的相互作用从而改进材料的特性[1]-[5]。同样对于单相氧化物薄膜的制备和研究是非常重要的和必要的。2010年J. H. Lee等人通过第一性原理计算得到当立方结构的SrMnO₃(SMO)受到外延应力的时候, 它会逐渐从G型反铁磁顺电——C型反铁磁铁电——A型反铁磁铁电, 最终变为具有铁磁铁电性[6]。同时另一篇文章对立方结构SMO在受到三维应力情况下性质的研究也得到了类似的结果[7]。立方结构SMO块材已经得到了人们较为广泛的研究, 它是一种反铁磁顺电材料, 奈尔温度约为233~260 K [6] [8]-[11]。关于SMO薄膜方面研究有用其作为过渡层的报道[12], 也有许多利用SMO与其他材料形成超晶格体系的理论及实验工作报告[13]-[15]。但是单纯研究SMO薄膜制备的工作报道较少[16]。本论文旨在研究SMO多晶粉末和靶材的制备过程, 研究脉冲激光沉积法制备SMO薄膜过程中的沉积气压和衬底温度对薄膜结晶性的影响, 并对薄膜的微结构和元素价态进行了进一步的探讨, 为对其进一步的研究做准备。

2. SMO 靶材的制备

SMO具有两种晶格结构, 即立方钙钛矿结构和六角结构。本文研究的是立方钙钛矿结构的SMO, 因此在粉末的制备过程中要避免生成六角结构的SMO。而文献中一般制备立方结构的SMO使用的是固相反应法并采用两步烧结方式[17] [18], 即首先制备出具有正交结构的氧缺失的SrMnO_{2.5}, 随后再将其置于空气或者氧气气氛中于350°C的温度下补氧最终生成具有立方钙钛矿结构的SMO。粉末制备具体的实验过程如下: 原料为99.99%纯度的SrCO₃和MnO₂, 按适合的摩尔比混合球磨24 h后, 在Ar气氛下1400°C烧结5 h, 升温 and 降温均为2°C/min, 此时会得到SrMnO_{2.5}。使用Ar气是因为在较高温度下有氧气的环境中会生成六角结构的SMO [19]。烧结后粉末的X射线衍射 θ - 2θ 扫描图谱如图1所示。从图中

可以看出粉末为纯相的 SrMnO_{2.5} [17]。将 SrMnO_{2.5} 研磨均匀后于空气中 350℃ 退火 10 h，然后压制成直径为 2.54 cm 的靶材，就得到了立方钙钛矿结构的 SMO 单相多晶靶材。其 XRD θ -2 θ 扫描结果如图 2 所示。结果表明 SMO 靶材纯度高无杂相[17] [20]，符合接下来使用脉冲激光沉积法制备 SMO 薄膜的要求。

3. 薄膜的制备与测试

脉冲激光沉积法(PLD)由于其能够很好地保持薄膜与靶材中成分的一致性因而被广泛运用于薄膜的生长[21]，因此本文中采用 PLD 制备 SMO 薄膜。在薄膜制备过程中的衬底温度、激光频率和能量以及沉积气压等条件是影响薄膜质量的主要因素。本文主要研究衬底温度和沉积气压对 SMO 薄膜生长过程和结晶性的影响。薄膜的制备条件如下：沉积氧压为 5 Pa 到 20 Pa；衬底温度为 640℃ 到 700℃；激光频率为 4 Hz；激光能量为 50 mJ；沉积时间为 35 min；衬底与靶材间距约 4.5 cm。图 3 给出了不同衬底温度和不同氧压条件下在 SrTiO₃(STO) (001)的衬底上制备的 SMO 薄膜的 X 射线衍射(XRD) θ -2 θ 测试结果。结果显示 SMO 在 STO 衬底上的外延生长需要较高的衬底温度，同时氧压过高也不利于 SMO 的结晶。本文也试验了在更低气压如 10⁻¹Pa 气压的条件下制备 SMO，但出现了杂相且 SMO 结晶性并不理想。我们通过实验对比薄膜的 XRD 测试结果得到：当衬底温度不低于 700℃，氧压为 5 Pa 左右时生长出的 SMO 薄膜 002 衍射峰最强、结晶性最好。另外与块材的 XRD 峰位进行对比可以发现生长在 STO(001)衬底上的 SMO 薄膜 XRD 002 衍射峰向右偏移，即薄膜的面外晶格常数有所变小。这是由于在面内 SMO 受到衬底的拉应力，从而使得面内晶格常数变大从而导致面外晶格常数减小。

为了研究薄膜的性质我们选用制备过程中氧压为 5 Pa，衬底温度为 700℃ 的样品进行了以下测试：同

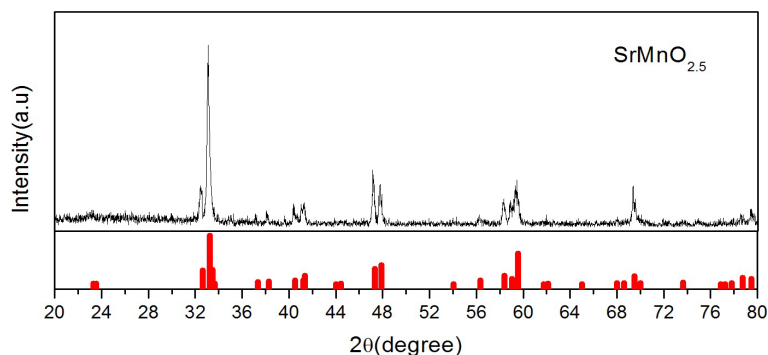


Figure 1. XRD θ -2 θ scan of SrMnO_{2.5} powder made by SrCO₃ and MnO₂ sintered in Ar atmosphere at 1400 degree for five hours

图 1. SrCO₃ 和 MnO₂ 粉末在 Ar 气氛中 1400℃ 烧结 5 h 后得到的 SrMnO_{2.5} 的 XRD θ -2 θ 扫描结果

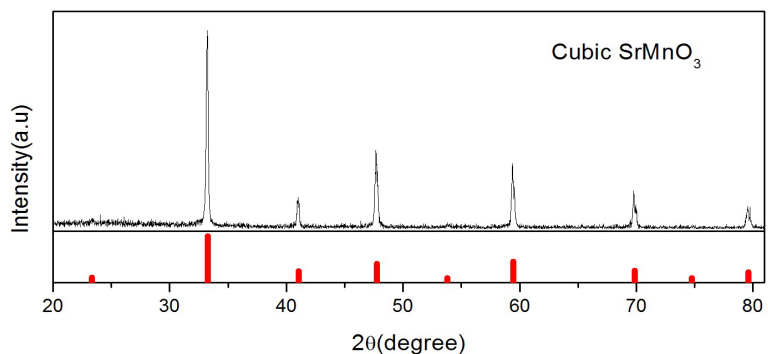


Figure 2. XRD θ -2 θ scan of cubic SrMnO₃ target made by solid state reaction

图 2. 固相反应法制备的立方钙钛矿结构 SrMnO₃ 靶材的 XRD θ -2 θ 扫描结果

步辐射 X 射线衍射、原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)以及 X 射线光电子能谱(XPS)。其中同步辐射 XRD 测试的 θ - 2θ 扫描结果与图 3 中的结果一致, 这里不再给出。同时倒易空间以及 Φ 扫描的测试结果如图 4 所示: 图 4(a)为 STO(001)衬底上生长的 SMO 薄膜 013 衍射峰附近 H-L 面倒易空间图, 图 4(b)为衬底 STO 及薄膜 SMO <013>面的 Φ 扫描测试结果。结果表明 SMO 薄膜在 STO(001)的衬底上是外延生长, 薄膜与基底的晶格取向关系为 SMO(001)//STO(001)。 Φ 扫描则显示在面内 SMO 与 STO 晶格之间没有发生相对旋转。图 5(a)为薄膜表面 AFM 测试高度图, 图 5(b)和图 5(c)分别为薄膜截面和表面 SEM 测试结果。AFM 测试结果显示薄膜表面平整, 表面平整度为 1.02 nm。图 5(c)中薄膜表面 SEM 测试结果与 AFM 测试结果相吻合。图 5(b)中薄膜与基底分界面清晰, 表明薄膜与衬底未发生反应, 同时薄膜具有较好的致密性。薄膜厚度约为 200 nm。

本文进一步使用 XPS 来确定薄膜中的元素状态, 分别测试了 Mn 2p_{3/2} 以及 O 1s 的图谱。由于 Sr 元素一般不是变价元素, 测试结果也显示其没有变价, 这里不再给出。图 6 为 Mn 2p_{3/2} 的窄区图谱。本文

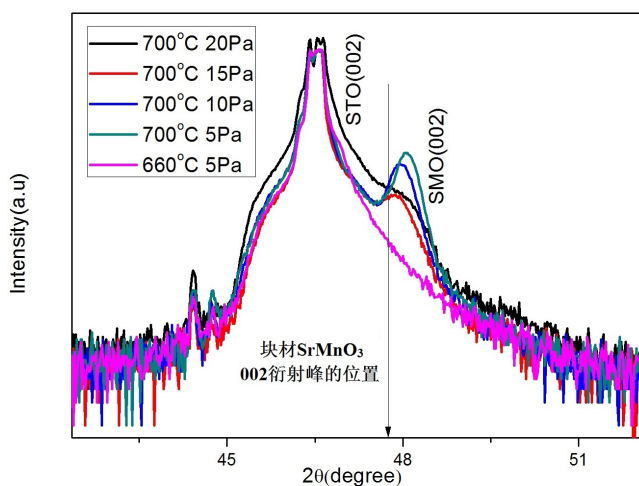


Figure 3. XRD θ - 2θ scan of SMO films grown on STO(001) substrates at different oxygen pressures and substrate temperatures, arrow shows the 002 diffraction peak of bulk SMO

图 3. STO(001)衬底上在不同氧压和衬底温度下制备的 SMO 薄膜的 XRD θ - 2θ 测试结果, 箭头位置为块材 SMO 002 衍射峰的位置

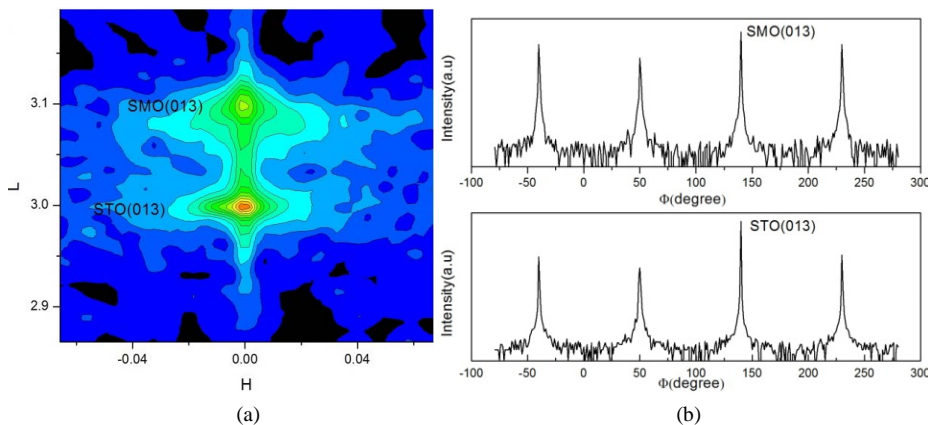


Figure 4. (a) (013) H-L plane reciprocal space mapping of SMO film grown on STO(001) substrate; (b) (013) Φ -scan of SMO film grown on STO(001) substrate

图 4. (a) STO(001)衬底上生长的 SMO 薄膜 013 衍射峰附近 H-L 面的倒易空间测试结果; (b) SMO 薄膜与 STO 衬底 013 面的 Φ 扫描结果

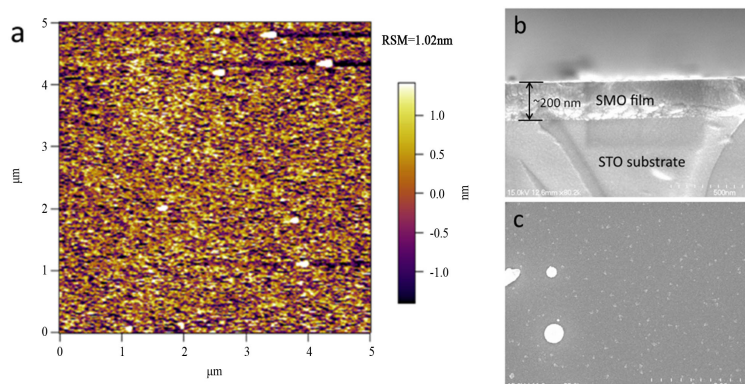


Figure 5. (a) Surface AFM image of SMO film grown on STO(001) substrate; (b) Cross section SEM image of SMO film; (c) Plane view SEM image of SMO film

图 5. (a) STO(001)衬底上生长的 SMO 薄膜表面 AFM 高度图; (b) SMO 薄膜截面 SEM 测试结果; (c) SMO 薄膜表面 SEM 测试结果

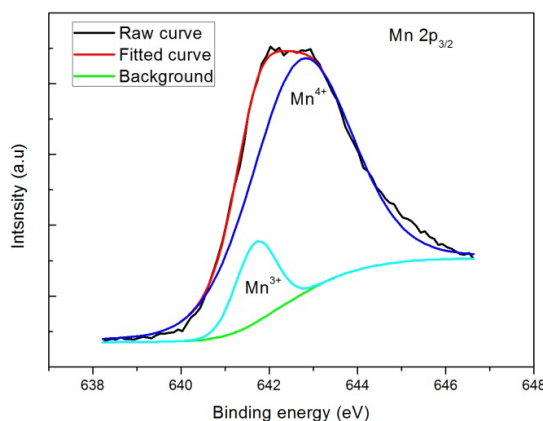


Figure 6. Mn 2p_{3/2} XPS spectrum of SMO film grown on STO(001) substrate

图 6. STO(001)衬底上生长的 SMO 薄膜中 Mn 元素 2p_{3/2} X 射线光电子能谱测试图谱

以 Mn^{3+} ($E_{\text{Mn}^{3+}} = 641.7 \text{ eV}$) 和 Mn^{4+} ($E_{\text{Mn}^{4+}} = 642.5 \text{ eV}$) 的激发终态对 Mn 2p_{3/2} 窄区谱进行分峰拟合[22][23]。拟合结果表明 Mn^{3+} 离子占 11.3%， Mn^{4+} 离子占 88.7%，即大部分 Mn 离子为+4 价。当 SMO 薄膜为化学计量比的 SrMnO_3 时 Mn 离子应全部为+4 价态，因此这里 Mn^{3+} 离子可能是由于薄膜生长过程中产生的缺陷及氧空位引起的。图 7 给出了薄膜中 O1s 窄区图谱，经过拟合在 530 eV 的峰位对应于薄膜中的晶格氧，含量为 83.7%。图谱中另外一个峰的位置为 532.3 eV，这个峰产生的原因有很多，有可能是生长过程中的缺陷或吸附氧，也有可能是氧空位。这在其他氧化物的研究中也有相似的报道[24][25]。

4. 总结

本文使用固相反应法分两个步骤制备出纯度较高的单相多晶 SMO 靶材，在此基础上使用脉冲激光沉积法研究了不同的条件对于在 STO(001)衬底上制备的 SMO 薄膜的影响。XRD 测试结果显示当衬底温度不低于 700℃，沉积气压在 5 Pa 左右时，薄膜的 XRD 衍射峰最强，半高宽最小，结晶性最好。通过对薄膜进行 XRD、同步辐射 XRD 和 Φ 扫描的测试，确定了 SMO 薄膜在 STO(001)衬底上的外延生长，且 SMO 在面内没有发生旋转，同时薄膜与衬底取向关系为 SMO(001)//STO(001)。后续对薄膜的 AFM、SEM 测试显示薄膜表面平整，与衬底界面清晰且薄膜致密性较好。XPS 测试显示薄膜中 Mn 元素大部分为+4

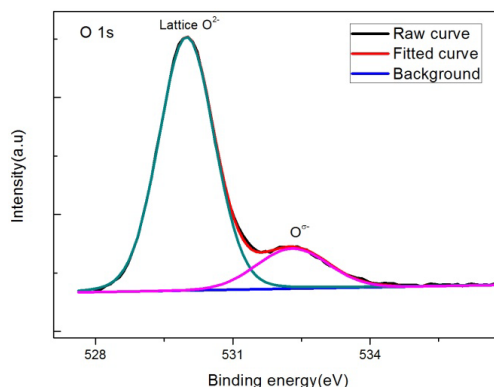


Figure 7. O1s XPS spectrum of SMO film grown on STO(001) substrate
图 7. STO(001)衬底上生长的 SMO 薄膜中 O1s X 射线光电子能谱测试图谱

价态，氧元素大部分以晶格氧的形式存在。以上结果表明本文使用脉冲激光沉积法在 STO(001)衬底上制备出了高质量的 SMO 外延薄膜，这为对该薄膜的进一步研究和应用奠定了基础。

基金项目

本论文感谢国家自然科学基金(51202153, 11004145, 11274237, 51228201)和教育部基金(20123201120028)及苏州大学的支持，感谢上海同步辐射光源 BL14B1 衍射线站提供的测试机时。

参考文献 (References)

- [1] Harrington, S.A., Zhai, J., Denev, S., Gopalan, V., Wang, H., Bi, Z. and MacManus-Driscoll, J.L. (2011) Thick lead-free ferroelectric films with high curie temperatures through nanocomposite-induced strain. *Nature Nanotechnology*, **6**, 491-495.
- [2] Kursumovic, A., Defay, E., Lee, O.J., Tsai, C.F., Bi, Z., Wang, H. and MacManus-Driscoll, J.L. (2013) A new material for high-temperature lead-free actuators. *Advanced Functional Materials*, **23**, 5881-5886.
- [3] Lee, J.H., Fang, L., Vlahos, E., Ke, X., Jung, Y.W., Kourkoutis, L.F. and Schlom, D.G. (2010) A strong ferroelectric ferromagnet created by means of spin-lattice coupling. *Nature*, **466**, 954-958.
- [4] Fouchet, A., Wang, H., Yang, H., Yoon, J., Jia, Q. and MacManus-Driscoll, J. (2009) Spontaneous ordering, strain control, and multifunctionality in vertical nanocomposite heteroepitaxial films. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, **56**, 1534-1538.
- [5] Schlom, D.G., Chen, L.Q., Fennie, C.J., Gopalan, V., Muller, D.A., Pan, X. and Uecker, R. (2014) Elastic strain engineering of ferroic oxides. *MRS Bulletin*, **39**, 118-130.
- [6] Lee, J.H. and Rabe, K.M. (2010) Epitaxial-strain-induced multiferroicity in SrMnO₃ from first principles. *Physical Review Letters*, **104**, Article ID: 207204.
- [7] Chen, X.Y., Zhu, W.L., Lin, S.Y. and Zhao, Y.J. (2014) Theoretical study of magnetic phase transitions of cubic srmno₃ under physical and chemical pressures. *Computational Materials Science*, **83**, 394-397.
- [8] Takeda, T. and Ohara, S. (1974) Magnetic structure of the cubic perovskite type SrMnO₃. *Journal of the Physical Society of Japan*, **37**, 275.
- [9] Mandal, P., Hassen, A. and Loidl, A. (2004) Effect of Ce doping on structural, magnetic, and transport properties of SrMnO₃ perovskite. *Physical Review B*, **69**, Article ID: 224418.
- [10] Søndena, R., Ravindran, P. and Stølen, S. (2006) Electronic structure and magnetic properties of cubic and hexagonal SrMnO₃. *Physical Review B*, **74**, Article ID: 144102.
- [11] Belik, A.A., Matsushita, Y., Katsuya, Y., Tanaka, M., Kolodiazhnyi, T., Isobe, M. and Takayama-Muromachi, E. (2011) Crystal structure and magnetic properties of 6 H-SrMnO₃. *Physical Review B*, **84**, Article ID: 094438.
- [12] Dai, H.Y., Wang, B., Zhang, M., Wang, R.Z., Song, X.M., Du, Y.S. and Yan, H. (2006) Growth of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ films on Si(001) using SrMnO₃ template layer. *Vacuum*, **80**, 914-917.
- [13] Aruta, C., Adamo, C., Galdi, A., Orgiani, P., Bisogni, V., Brookes, N.B., Ghiringhelli, G., *et al.* (2009) Evolution of magnetic phases and orbital occupation in (SrMnO₃)_n/(LaMnO₃)_{2n} superlattices. *Physical Review B*, **80**, Article ID:

140405.

- [14] Adamo, C., Perroni, C.A., Cataudella, V., De Filippis, G., Orgiani, P. and Maritato, L. (2009) Tuning the metal-insulator transitions of (SrMnO₃)_m/(LaMnO₃)_{2n} superlattices: Role of interfaces. *Physical Review B*, **79**, Article ID: 045125.
- [15] Lu, W.J., Xie, Y., Chen, G.B. and Tang, F.L. (2011) Thermal properties of (LaMnO₃)_m/(SrMnO₃)_n superlattice. *Physica B: Condensed Matter*, **406**, 1289-1294.
- [16] Kobayashi, S., Tokuda, Y., Ohnishi, T., Mizoguchi, T., Shibata, N., Sato, Y., Ikuhara, Y. and Yamamoto, T. (2011) Cation off-stoichiometric SrMnO_{3-δ} thin film grown by pulsed laser deposition. *Journal of Materials Science*, **46**, 4354-4360.
- [17] Kobayashi, S., Tokuda, Y., Mizoguchi, T., Shibata, N., Sato, Y., Ikuhara, Y. and Yamamoto, T. (2010) Quantitative analyses of oxidation states for cubic SrMnO₃ and orthorhombic SrMnO_{2.5} with electron energy loss spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, **108**, 124903.
- [18] Suescun, L., Chmaissem, O., Mais, J., Dabrowski, B. and Jorgensen, J.D. (2007) Crystal structures, charge and oxygen-vacancy ordering in oxygen deficient perovskites SrMnO_x (x < 2.7). *Journal of Solid State Chemistry*, **180**, 1698-1707.
- [19] Negas, T. and Roth, R.S. (1970) The system SrMnO_{3-x}. *Journal of Solid State Chemistry*, **1**, 409-418.
- [20] Tichy, R.S. and Goodenough, J.B. (2002) Oxygen permeation in cubic SrMnO_{3.5}. *Solid State Sciences*, **4**, 661-664.
- [21] 张瑞明, 李智华, 钟志成, 李小刚, 关丽 (2011) 脉冲激光沉积动力学原理. 科学出版社, 北京.
- [22] 赵巍, 刘凡, 冯雄汉, 谭文峰 (2012) 不同锰氧化度水钠锰矿的 XPS 研究. *中南大学学报(自然科学版)*, **2**, 776-782.
- [23] Nesbitt, H.W. and Banerjee, D. (1998) Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO₂ precipitation. *American Mineralogist*, **83**, 305-315.
- [24] Xing, G., Wang, D., Yi, J., Yang, L., Gao, M., He, M., Wu, T., et al. (2010) Correlated *d*⁰ ferromagnetism and photoluminescence in undoped ZnO nanowires. *Applied Physics Letters*, **96**, Article ID: 112511.
- [25] Liu, H., Zeng, F., Lin, Y., Wang, G. and Pan, F. (2013) Correlation of oxygen vacancy variations to band gap changes in epitaxial ZnO thin films. *Applied Physics Letters*, **102**, Article ID: 181908.

汉斯出版社为全球科研工作者搭建开放的网络学术中文交流平台。自2011年创办以来，汉斯一直保持着稳健快速发展。随着国内外知名高校学者的陆续加入，汉斯电子期刊已被450多所大中华地区高校图书馆的电子资源采用，并被中国知网全文收录，被学术界广为认同。

汉斯出版社是国内开源（Open Access）电子期刊模式的先行者，其创办的所有期刊全部开放阅读，即读者可以通过互联网免费获取期刊内容，在非商业性使用的前提下，读者不支付任何费用就可引用、复制、传播期刊的部分或全部内容。

