

退火温度对 $\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜结构及 CMR 的影响

财喜雅拉图¹, 刘建^{1*}, 金永军²

(1. 内蒙古大学物理科学与技术学院, 内蒙古 呼和浩特 010021; 2. 内蒙古工业大学理学院, 内蒙古 呼和浩特 010020)

摘要: 利用射频磁控溅射法结合后退火工艺在 $\text{LaAlO}_3(100)$ 衬底上制备了 $\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (LNSMO) 一系列薄膜样品。通过 X 射线衍射仪(XRD)、原子力显微镜(AFM)、光电子能谱(XPS)、四探针法对其结构及性质进行了测试。结果表明, 薄膜在 700~900 °C 温度区间退火形成单相的赝立方钙钛矿结构。退火温度不同导致薄膜中氧含量发生变化并且对晶粒的尺寸也有很大影响。经过 850 °C 退火的薄膜样品, 在室温 300 K, 磁场为 1.5 T 的条件下, 磁电阻达到 24.9%。

关键词: 薄膜; 退火; 结构; 磁电阻; XPS 谱; 稀土

中图分类号: O482.54 文献标识码: A 文章编号: 1000-4343(2011)04-0411-06

钙钛矿锰氧化物 $\text{RE}_{1-x}\text{T}_x\text{MnO}_3$ (RE 为稀土元素, 如 La, Nd, Pr 等; T 为碱金属元素, 如 Sr, Ca, Ba, Pb 等), 由于其具有庞磁电阻(CMR)效应, 同时, 在磁传感器、高速度高密度磁存储器件及光电子器件等方面具有潜在的应用前景, 引起人们的广泛关注^[1,2]。对于 CMR 效应的起源, 人们提出了各种理论模型, 其中最重要的是双交换作用和 Jahn-Teller 效应^[3,4]。当改变碱金属元素的种类和含量时, 两个因素会同时起作用, 从而可以改变材料的性质和 CMR 效应^[5~7]。如果保持碱土元素不变, 而用具有不同半径的第二类稀土离子对化合物中的 RE 元素进行替代, 即采用 $(\text{RE}_{1-x}\text{RE}_{bx})_{1-y}\text{T}_y\text{MnO}_3$ 的双稀土结构(其中 RE_b 为第二种稀土离子), 可保持 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的比例不变, 通过改变 A 位阳离子的平均半径和平均磁矩来改变材料的 CMR 效应及其他性质。然而, 对这类锰氧化物块体材料的研究表明, 只有在低温和强磁场条件下, 才表现出显著的磁电阻效应, 这一苛刻条件限制了其广泛应用。实验证实室温低场下薄膜材料的 CMR 效应比块体材料更加明显, 所以近年来人们将目光投到对 CMR 薄膜材料的研究之中^[8~10]。通过各种手段如掺杂、外加磁场、电场、温度场、等静压、超声、激光等来研究 CMR 薄膜材料。对于

$(\text{RE}_{1-x}\text{RE}_{bx})_{1-y}\text{T}_y\text{MnO}_3$ 的双稀土掺杂已有报道^[11,12], 考虑到 Nd^{3+} 半径(0.094 nm)比 La^{3+} (0.118 nm)小, 且磁矩适中, 部分替代 La^{3+} 一方面会引起 AO 和 BO₂ 平面的晶格匹配情况发生变化, 引起晶格轻微的畸变; 另一方面 Nd^{3+} 掺杂后 A 位离子的平均磁矩将发生微小变化, 这个变化对材料的结构、磁学性能都将产生不同程度的影响, 这方面的研究工作还未见报道。本文以 Nd^{3+} 部分替代 La^{3+} , 利用磁控溅射及不同温度后退火方法在 $\text{LaAlO}_3(100)$ 衬底沉积了 $\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 一系列薄膜, 并对其结构及性质进行了系统的研究, 得到了很有意义的结论。

1 实验

多晶样品 $\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 用标准的固相反应法制备, 将高纯度的 La_2O_3 , Nd_2O_3 , SrCO_3 , MnO_2 化学试剂按名义组分进行配比, 在玛瑙研钵里经充分混合和研磨后在 1000 °C 预烧 12 h, 研磨后在 1200 °C 烧结 24 h, 再研磨后 35 MPa 的压力下压成直径 60 mm 厚 5 mm 圆片, 在 1250 °C 烧结 24 h, 自然降温, 以获得良好的结晶, 冷却后的靶材供溅射使用。

采用磁控溅射法在衬底 $\text{LaAlO}_3(100)$ 上制备

收稿日期: 2011-03-21; 修订日期: 2011-03-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60561001)

作者简介: 财喜雅拉图(1982-), 男, 蒙古族, 硕士研究生; 研究方向: 磁性薄膜材料

* 通讯联系人(E-mail: ndliuj@imu.edu.cn)

了 $\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 一系列薄膜。用 FJL560B1 型超高真空磁控溅射系统上采用 RF 磁控反应溅射法,靶与衬底距离 25 cm,氧氩比为 1:8,气压 1.5 Pa,功率 120 W,溅射时间 2 h。为使薄膜具有高质量外延特性及补充氧缺陷,将沉积的 LNSMO 薄膜在空气中 700,750,800,850,900 °C 分别退火 2 h,得到 5 个薄膜样品供测试用。

样品的 X 射线衍射在 Advance Bruker Gemen D8 型衍射仪进行,采用 Cu K α 射线($\lambda = 0.154 \text{ nm}$),扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$,步长 0.02° 。薄膜的微结构采用 CSPM5500 型扫描探针显微镜进行观察。采用标准的四探针方法对薄膜进行磁电阻测量。XPS 测试在英国产的 Kratos Amicus 型光电子能谱上进行;靶源:锥形阳极 Mg K α 射线,X 射线: 12 kV,180 W,最佳能量分辨率: 小于 0.5 电子伏特,分析室真空度: $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的结构

图 1 给出靶材的 XRD 测试结果与表面形貌图。从图中可以看出,靶材有很好的单相性,除了 LNSMO 衍射峰外没有出现其他杂相衍射峰,表面基本没出现杂相颗粒。

图 2 比较了不同退火温度分别为 700,750,800,850,900 °C 时 LNSMO 薄膜的 XRD 衍射峰。由图可见,850 °C 时衍射峰的强度大大增加,衬底衍射峰消失,这表明退火温度为 850 °C 时 LNSMO 薄膜具有更好的结晶性^[13]。

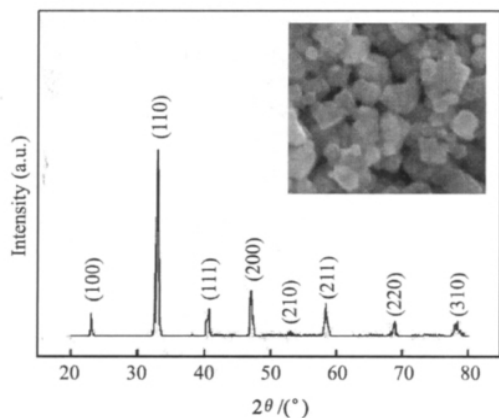


图 1 LNSMO 靶材 XRD 图谱和扫描电镜像

Fig. 1 XRD patter and SEM of LNSMO target

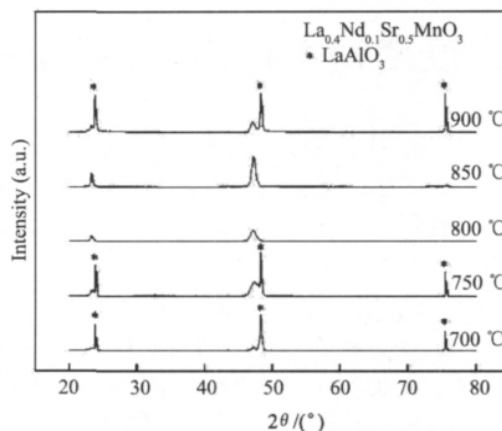


图 2 LNSMO 薄膜样品于不同退火下的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patters of LNSMO film annealed at different temperatures respectively

XRD 衍射图谱显示, $\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜在 700 ~ 900 °C 退火温度下,完全的($h00$)方向生长,有良好的 a 轴取向。除衬底衍射峰仅含有(100),(200)衍射峰,没有出现其他杂相衍射峰,对应 2θ 角分别为 23.3° 和 47.2° ,所有样品都有很好的单相性,这表明薄膜在 700 °C 就已形成钙钛矿立方结构。薄膜衍射峰与衬底底 LAO 的峰很靠近,这是因为薄膜和衬底的晶格常数很接近,衍射峰的强度提高,表明随着温度的增加,薄膜的取向程度提高。

图 3(a ~ e) 分别为 700,750,800,850,900 °C 退火温度下的表面形貌图。从图中可以看出:700 ~ 900 °C 的退火温度下,LNSMO 薄膜的表面呈现出锥形晶粒组成的多孔结构,且晶粒与晶粒之间存在空隙。在退火温度 700 ~ 850 °C 时,随着退火温度的升高,颗粒尺寸逐渐变大,当退火温度在 900 °C 时,表面颗粒的平均尺寸有所减小。700,750,800,850,900 °C 退火温度下平均晶粒尺寸分别为 161,189,210,214,162 nm。退火温度 700 °C 时薄膜表面的晶粒之间有较多的空隙,高于 700 °C 时,薄膜表面晶粒之间的空隙逐渐变小及消失。这是由于低气压下制备的样品中存在大量的气孔以及晶粒之间的氧空位导致的。随着空气中退火温度的升高,薄膜表面晶粒吸附空气中的氧,同时晶粒之间的氧空位逐渐消失;并且,薄膜晶体颗粒长大、熔融、颗粒边界消失,形成大的晶粒,挤兑气孔。

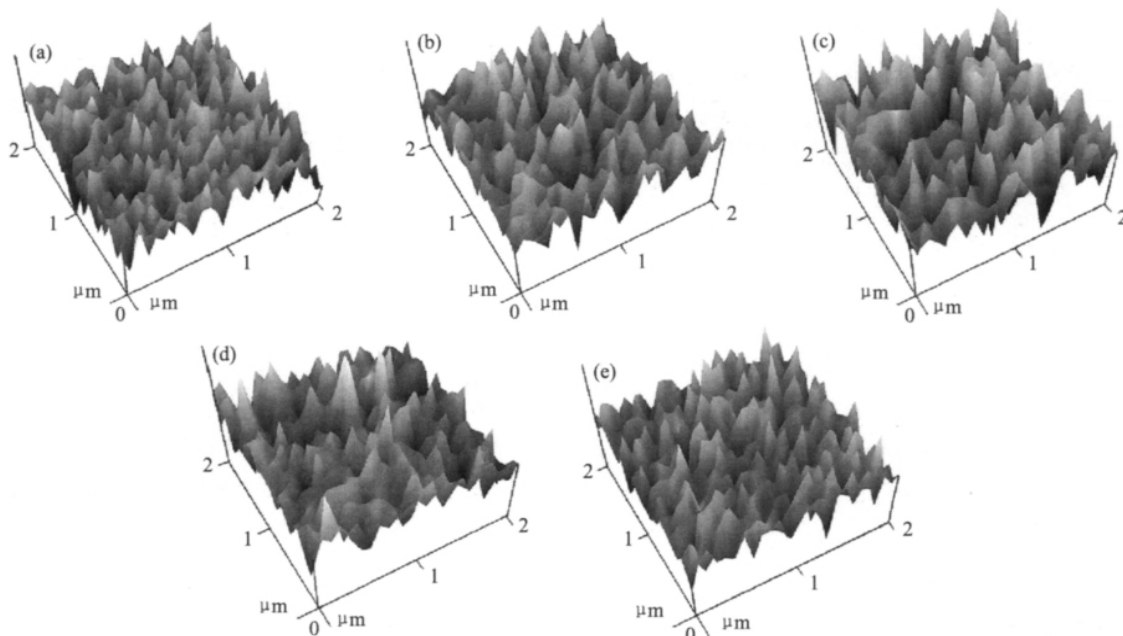


图3 不同退火温度下 LNSMO 薄膜的 AFM 表面形貌

Fig. 3 AFM surface morphology of LNSMO film with different annealing temperature

(a) $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$; (e) $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.2 薄膜的 XPS 分析

图4 为在 $\text{LaAlO}_3(100)$ 衬底上生长的 LNSMO 薄膜的 XPS 全谱图。从图中可以看出,薄膜的表面除 La, Nd, Sr, Mn, O 元素外,无其他杂质存在。其中 C 元素为 XPS 图谱定标时所用。

图5 为薄膜表面 O1s XPS 图谱。XPS 图谱中每个样品都有双峰结构。所以,我们采用高斯峰型拟合方法,每个样品 O1s 的图谱拟合成两个谱。这说明薄膜表面氧元素两种形式存在,电子结合能较低的峰对应晶格氧(O_I),与金属离子的氧化还原

性质有关;电子结合能较高的峰对应吸附氧(O_{II}),与钙钛矿型氧化物中氧空位的浓度有关。两种物种高斯峰型拟合结果列于表1中,结果表明,退火温度对 LNSMO 薄膜的氧空位浓度有明显影响,随着退火温度的升高,晶格氧的含量有所增大,退火温度为 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时最高,到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 又出现降低的趋势。这是由于溅射时的较低氧分压导致薄膜中严重缺氧,进而出现氧空位。随着退火温度的

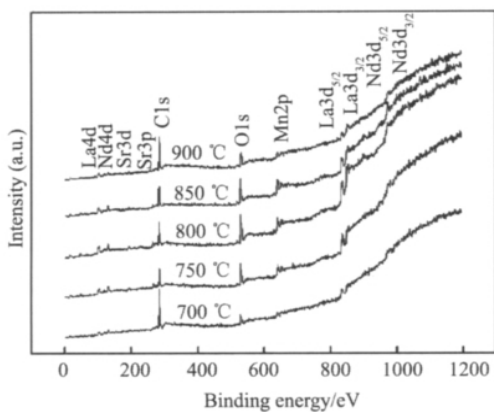


图4 LNSMO 薄膜的 XPS 全谱图

Fig. 4 XPS spectra of LNSMO film

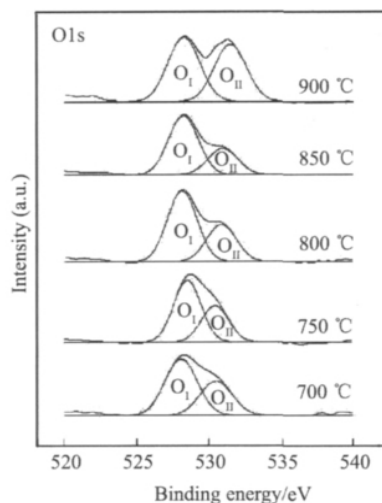


图5 LNSMO 薄膜的 O(1s) XPS 谱

Fig. 5 O(1s) XPS spectra of LNSMO film

表1 两种氧化物对 O(1s) 谱面积的贡献率

Table 1 Proportion of the two different types of oxygen

Temperature	Crystal lattice O _I /%	Absorption oxygen O _{II} /%	O _I /O _{II}
700 °C	62.21	37.79	1.65
750 °C	62.87	37.13	1.69
800 °C	65.50	34.50	1.90
850 °C	69.25	30.75	2.25
900 °C	52.84	47.16	1.12

升高, 体系中氧空位浓度减少, 氧含量升高, 使晶格氧增加^[14-16]。

图6为薄膜表面 Mn 2p XPS 谱。图中低结合能处峰是 Mn(2p_{3/2}) 的贡献, 高结合能处是 Mn(2p_{1/2}) 的贡献。电子云密度较低, 其 2P 电子的结合能较大, 因此较大结合能亚谱应归属为 Mn⁴⁺ 的贡献; 相反, 较小结合能的亚谱则应归属为 Mn³⁺ 的贡献。两种不同价态的锰高斯峰型拟合结果列于表2中。结果表明, 随着退火温度的升高, Mn⁴⁺/Mn³⁺ 的比例增大, 到退火温度为 850 °C 时

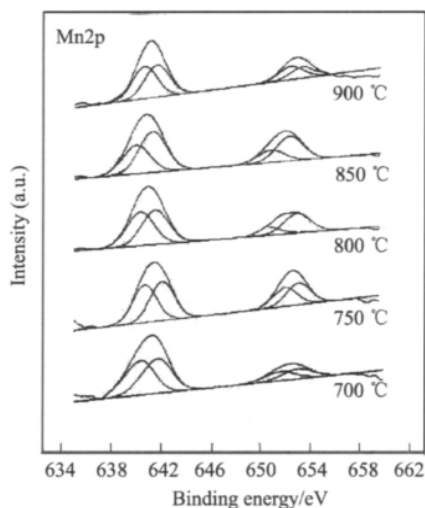


图6 LNSMO 薄膜的 Mn(2p) XPS 谱

Fig. 6 Mn(2p) XPS spectra of LNSMO film

表2 两种价态 Mn 对 Mn(2p) 谱面积的贡献

Table 2 Proportion of the two different valence states

Temperature	Mn ⁴⁺ /%	Mn ³⁺ /%	Mn ⁴⁺ /Mn ³⁺
700 °C	50.50	49.50	1.02
750 °C	51.89	48.11	1.08
800 °C	56.12	43.88	1.28
850 °C	61.30	38.70	1.58
900 °C	49.02	50.98	0.96

Mn⁴⁺/Mn³⁺ 的比例最大, Mn⁴⁺ 含量最大。根据化合价平衡原理, 体系中进入氧离子会使部分的 Mn³⁺ 变成 Mn⁴⁺, 导致 Mn⁴⁺ 含量增大。退火温度为 900 °C 时, 体系中会溢出氧离子使部分的 Mn⁴⁺ 变成 Mn³⁺, 进而导致 Mn⁴⁺ 含量减少^[14-16]。

图7为薄膜表面 La 3d XPS 谱。图中 La 的 3d 能谱由 4 个峰组成, 低结合能处峰是 La(2d_{5/2}) 的贡献, 高结合能处是 La(2d_{3/2}) 的贡献。金属 La 的 3d 特征峰是双峰, 即当 La 的 4f 轨道未受到任何化学环境影响时, 在 851.6 eV (3d_{3/2}) 和 835.7 eV (3d_{5/2}) 处出现特征峰。当 La 与氧形成氧化物时, La3d_{3/2} 和 La3d_{5/2} 均表现为双峰, 即伴峰现象。伴峰产生的原因是光电离时发射出一个光电子后, 对于外层价电子来说, 相当于增加了一个核电荷, 由此引起的弛豫过程会使价电子产生重排, 可能就是使一个价电子由原来占据的轨道向尚未占据的轨道跃迁, 这样的过程称为携上 (shake-up), 在主峰的高结合能侧出现一个能量损失峰, 即携上峰。La3d 能谱伴峰出现的原因是由于 La3d_{3/2} 和 La3d_{5/2} 内壳层的电子电离后, 与 La 配位的氧的 2p 价电子转移到 La 的 4f 空轨道上, 引起 La3d 特征峰劈裂, 从而导致产生 La3d_{3/2} 和 La3d_{5/2} 的携上伴峰。从伴峰的产生及其强度的变化中可以反映出氧的 2p 电子给予 La 的能力, 也就是 La-O 共享电子程度的大小, 即共价性的大小。薄膜表面 La 3d XPS 谱图显示在 LNSMO 薄膜中 La 以三种形式存在^[17]。

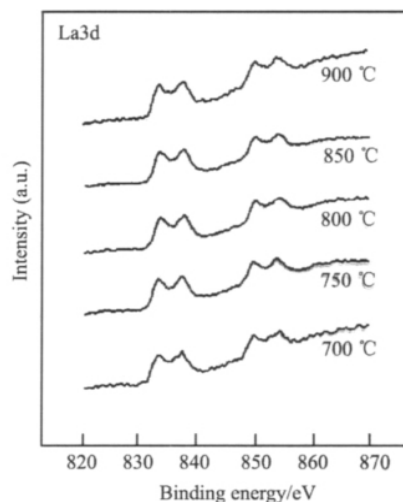


图7 LNSMO 薄膜的 La(3d) XPS 谱

Fig. 7 La(3d) XPS spectra of LNSMO film

图 6 和 7 显示随着退火温度的升高, $\text{Mn}2p_{3/2}$ 和 $\text{La}3d$ 携上伴峰向结合能高的方向移动。这可能是由于 La 和 Mn 配位的晶格氧数的变化所引起的, 因为与吸附氧相比, 晶格氧使 La 和 Mn 离子外层电子云密度降低的程度更大, La-O 的键合程度有所增强^[14-17]。

2.3 薄膜的磁性质

图 8 是不同退火温度下样品在室温 (300 K) 下测得的 MR , 所有样品的 MR 都随着磁场的增大而增大, 1.5 T 的磁场下, 700, 750, 800, 850, 900 °C 退火温度的薄膜, 其磁电阻 (MR) 值分别为 16.5%, 17.6%, 20.1%, 24.9%, 11.7%。LNSMO 薄膜室温低场下得到高达 24.9% 的 MR , 有 3 个因素: (1) LaMnO_3 是绝缘体, 当 Sr^{2+} 替代 La^{3+} 后, A 位平均离子半径 $\langle r_A \rangle$ 变大, 使 Mn-O-Mn 键角的畸变减小, 导致 e_g 单电子能带宽度变宽, 从而增强了双交换作用^[18,19], 使得从绝缘体向金属的转变温度 T_p 向高温区移动。而不改变 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 比例的前提下, 进一步用适当磁性 Nd^{3+} 部分替代 La^{3+} 后, 虽然 A 位平均离子半径 $\langle r_A \rangle$ 变小, 导致 e_g 单电子能带宽度变小, 从而减弱双交换作用, 但有助于提高磁电阻^[19]。(2) 由于晶粒表面处电子的自旋处于一种无序态^[20], 这种无序强烈影响了材料的电磁性质。随着晶粒尺寸的增加, 晶粒表面处磁矩无序部分所占据的比重逐渐减少而铁磁有序相占的比重逐渐增加, 导致样品磁矩升高, 因此随着晶粒尺寸的增大, T_p 升高。(3) Mn^{4+} 离子的浓度 (e_g 轨道的载流子浓度直接有关)。随着退火温度升高到 850 °C, 晶格氧含量增加, 样品中的 Mn^{4+}

离子增多, Mn^{3+} 离子减少, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的比例随之增大, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 趋近双交换最佳配比 1/2, 同时, 晶格氧含量的增加导致了 Mn-O 键的键长缩短、Mn-O-Mn 的键角增大, 增强了电子-声子的双交换作用, 导致了 T_p 的升高^[21,22]。正是在这 3 个方面共同作用下, 退火温度 850 °C 的薄膜样品在室温下获得较大的 MR 。

3 结 论

1. 退火温度 700 ~ 900 °C 时薄膜形成单一相的钙钛矿结构, 表面颗粒形成规则的锥形分布结构, 与衬底之间存在着稳定的外延关系。

2. 退火温度影响氧空位浓度和 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的比例, Mn^{4+} 的浓度影响 MR 效应。

3. 在退火温度 850 °C 时, LNSMO 薄膜具有最好的结晶性, 在 300 K 温度, 1.5 T 磁场下, MR 可达到 24.9%。

参考文献:

- [1] Von Helmolt R, Wecker J, Holzapfel B, Schultz L, Samver K. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{3/2}\text{Ba}_{3/1}\text{MnO}_3$ ferromagnetic films [J]. Phys. Rev. Lett., 1993 71(14): 2331.
- [2] Jin S T H, Tiefel M, McCormack R A, Fastnacht R Ramesh, Chen L H. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films [J]. Science, 1994, 264(5157): 413.
- [3] Gao J, Shen S, Li Q, Sun T K. Current-induced effect on the resistivity of epitaxial thin films of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ [J]. Appl. Phys. Lett., 2003, (82): 4732.
- [4] Hundley M F, Hawley M, Heffner R H, Jia Q X, Neumeier J J, Tesmer J, Thompson J D. Transport-magnetism correlations in the ferromagnetic oxide $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [J]. Appl. Phys. Lett., 1995, 67(6): 860.
- [5] Xu S J, Wei T, Ji Y F, Gao J. Influence of doped Dy on magnetic and electronic properties in $\text{La}_{0.67-x}\text{Dy}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ [J]. J. of Magn. and Megn. Mater., 2005, 288: 92.
- [6] 刘宁, 高贵珍, 童伟, 张裕恒. A 位的 Gd 掺杂对 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 体系磁电性质影响 [J]. 物理学报, 2003, 52(12): 3168. Liu N, Gao G Z, Tong W, Zhang Y H. The influence of Gd doping at A site on the magnetic and electrical properties in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [J]. Acta Physica Sinica, 2003, 52(12): 3168.
- [7] 刘宁, 郭焕银, 彭振生, 蔡之让, 曲哲. $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 体系的磁性和电性 [J]. 无机材料学报, 2008, 23(2): 271. Liu N, Guo H Y, Peng Z S, Cai Z R, Qu Z. Magneto-electric behaviors of $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ system [J]. J. of Inorganic Materials, 2008, 23(2): 271.
- [8] 韩立安, 孟泉水, 常琳, 廖少俊, 陈长乐. $\text{La}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 外延膜的制备及磁电特性 [J]. 无机材料学报, 2008, 23

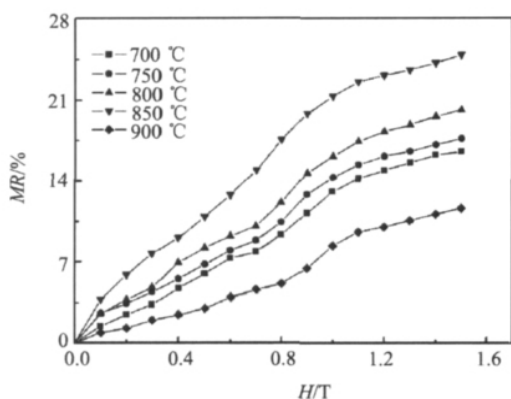


图 8 室温下薄膜的磁电阻 MR 随磁场强度的变化关系

Fig. 8 Field dependence of MR for the annealed films at 300 K

- (4): 683.
- Han L A, Meng Q S, Chang L, Liao S J, Chen C L. Preparation, magnetic and transport properties of $\text{La}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{MnO}_3$ epitaxial film [J]. *J. of Inorganic Materials*, 2008, 23(4): 683.
- [9] 熊昌民, 孙继荣, 王登京, 沈保根. 厚度与应变效应对 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜电输运与居里温度的影响 [J]. *物理学报*, 2004, 53(11): 3909.
- Xiong C M, Sun J R, Wang D J, Shen B G. Thickness and strain effects on electronic transport and Curie temperature in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ films [J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, 53(11): 3909.
- [10] Feng J F, Zhao K, Huang Y H, Zhao J G, Han X F, Zhan W Sh, Wong Y H. Magnetotransport properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ bilayers [J]. *Chin. Phys.*, 2005, 14(9): 1879.
- [11] Darshan C, Kundaliya, Tulapurkar A A, Shinde S R, Pinto R, Yelon W B, Kulkarni R G, Malik S K. Giant magnetoresistance properties of the $\text{La}_{1-2x}\text{R}_x\text{A}_x\text{MnO}_3$ (R = Nd, A = Ca) perovskites [J]. *Appl. Phys.*, 2003, 93(10): 8086.
- [12] Fan J Y, Ling L Sh, Bo H, Zhang L, Li P, Zhang Y H. Critical properties of the perovskite manganite $\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [J]. *Phys. Rev. B*, 2010, 81(14): 144426-1.
- [13] 刘生满, 张玉广, 王庭太, 张景昌. 退火温度对 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜取向的影响 [J]. *中原工学院学报*, 2009, 20(1): 8.
- Liu S M, Zhang Y G, Wang T T, Zhang J C. Annealed temperature influence on the epitaxy of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films [J]. *Journal of Zhongyuan University of Technology*, 2009, 20(1): 8.
- [14] Zhao X, Yang Q H, Cui J J. XPS study of surface absorbed oxygen of ABO_3 mixed oxides [J]. *Journal of Rare Earths*, 2008, 26(4): 511.
- [15] 张利文, 丁铁柱, 王强, 朱志强, 赵倩, 姜涛. $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 阴极薄膜材料的 XRD 和 XPS 研究 [J]. *稀土*, 2008, 29(5): 5.
- Zhang L W, Ding T Z, Wang Q, Zhu Z Q, Zhao Q, Jiang T. XRD and XPS study of $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ cathode thin film [J]. *Chinese Rare Earths*, 2008, 29(5): 5.
- [16] Francesco Offi, Norman Mannella, Tommaso Pardini, Giancarlo Panaccione, Andrea Fondacaro, Piero Torelli. Temperature-dependent electronic structure of the colossal magnetoresistive manganite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ from hard X-ray photoemission [J]. *Phys. Rev. B*, 2008, 77(17): 174422-1.
- [17] 吕笑公, 刘建, 董苏雅拉图, 金永军. $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$ 薄膜的结构及物性研究 [J]. *航空材料学报*, 2009, 29(5): 1.
- Lv X G, Liu J, Dong S Y L T, Jin Y J. Impact of annealing temperature on microstructures and magnetic properties of ($\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}$) ($\text{Cu}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}$) O_3 films [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2009, 29(5): 1.
- [18] Eva Pavarini, Erik Koch. Origin of Jahn-Teller distortion and orbital order in LaMnO_3 [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 104(08): 086402-1.
- [19] Liu K, Wu X W, Ahn K H, Sulchek T, Chien C L. Charge ordering and magnetoresistance in $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ due to reduced double exchange [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, 54(5): 3007.
- [20] 李燕飞, 张光宇, 桂太龙, 王义杰, 宋威. $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 低场磁电阻的晶格效应 [J]. *低温物理学报*, 2004, 26(2): 126.
- Li Y F, Zhang G Y, Gui T L, Wang Y J, Song W. Lattice effects on low fields Magnetoresistance in polycrystalline $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [J]. *Chinese Journal of Low Temperature Physics*, 2004, 26(2): 126.
- [21] 董帅, 刘俊明. 锰氧化物相竞争的理论研究 [J]. *物理学进展*, 2010, 30(1): 1.
- Dong S, Liu J M. Phase competitions in Perovskite manganites: A theoretical review [J]. *Progress in Physics*, 2010, 30(1): 1.
- [22] Chen Z, Tyson T A, Ahn K H, Zhong Z, Hu J. Origin of the non-linear pressure effects in perovskite manganites: Buckling of Mn-O-Mn bonds and Jahn-Teller distortion of the MnO_6 octahedra induced by pressure [J]. *J. of Magn. and Magn. Mater.*, 2010, 322: 3049.

Effect of Annealing Temperature on Structures and CMR of $\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ Films

Cai Xi Ya La Tu¹, Liu Jian^{1*}, Jin Yongjun² (1. School of Physical Science and Technology, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China; 2. College of Sciences, Inner Mongolia University Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: By the method of RF magnetron sputtering and annealing at different temperatures, a series of $\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (LNSMO) films were grown on (100) LaAlO_3 single crystal substrates. The thin film was characterized by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscope (AFM), X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS) and four probe method. The results showed the LNSMO films annealed at temperature

Key words: thin film; annealing; structure; magneto-resistance; XPS spectra; rare earths

range of 700 ~ 900 °C had a single-phase with a pseudo-cubic perovskite structure. The different annealing temperature led to changing of oxygen content and crystal grain size in the thin film. The magneto-resistance of the thin film, which was annealed at 850 °C, arrived at about 24.9% when the temperature was at 300 K and the magnetic field was at 1.5 T.