

# Growth Strain Effect on the Magnetic Behavior of $\text{EuTiO}_{3-\delta}$ Epitaxial Thin Films

Yi Liang\*, Shuo Li\*, Yang Yang, Ruxin Zhao, Hao Lu, Meng Zhao, Run Zhao#

Jiangsu Key Laboratory of Micro and Nano Heat Fluid Flow Technology and Energy Application, School of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou Jiangsu  
Email: #zhaorun3@gmail.com

Received: Oct. 15<sup>th</sup>, 2018; accepted: Oct. 30<sup>th</sup>, 2018; published: Nov. 6<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

This paper investigated the preparation, structure, and magnetic behavior of strained  $\text{EuTiO}_{3-\delta}$  (ETO) thin films, which were prepared by pulsed laser deposition under low oxygen pressure. Due to the specific atmosphere, the growth strain can be generated along with the deposition and its value is +2.48%. In addition, the epitaxial relationship is  $(002)_{\text{ETO}}// (002)_{\text{STO}}$  and  $[200]_{\text{ETO}}// [200]_{\text{STO}}$  confirmed via XRD measurement. Under such tension, the ETO films exhibit a ferromagnetic transition around 3.6 K and reenter into a spinglass phase at a lower temperature, while the magnetic behavior is dominated by the ferromagnetic exchange below  $T_C$ .

## Keywords

$\text{EuTiO}_{3-\delta}$  Thin Film, Growth Strain, Ferromagnetic Behavior, Crystal Structure

# $\text{EuTiO}_{3-\delta}$ 薄膜磁性质的生长应变调控效应研究

梁熠\*, 李硕\*, 杨杨, 赵茹欣, 卢豪, 赵蒙, 赵润#

苏州科技大学数理学院, 江苏省微纳热流技术与能源应用重点实验室, 江苏 苏州  
Email: #zhaorun3@gmail.com

收稿日期: 2018年10月15日; 录用日期: 2018年10月30日; 发布日期: 2018年11月6日

## 摘要

本文系统地研究了应变 $\text{EuTiO}_{3-\delta}$  (ETO)薄膜的沉积过程、晶体结构和磁性质, 该薄膜是通过脉冲激光沉

\*第一作者。

#通讯作者。

积制备。由于高真空的沉积条件，沉积过程中产生了+2.48%的生长应变。此外通过XRD测试确定了ETO薄膜的外延关系为(002)<sub>ETO</sub>//(002)<sub>STO</sub>和[200]<sub>ETO</sub>//[200]<sub>STO</sub>。在此张应变的作用下，ETO薄膜在3.6 K附近出现了铁磁转变。并在低于该温度区间，发现了自旋玻璃态的现象。最终确定了低于 $T_c$ 温度条件下磁性主导机理仍是铁磁交换。

## 关键词

EuTiO<sub>3-δ</sub>薄膜，生长应变，铁磁性，晶体结构

Copyright © 2018 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

## 1. 引言

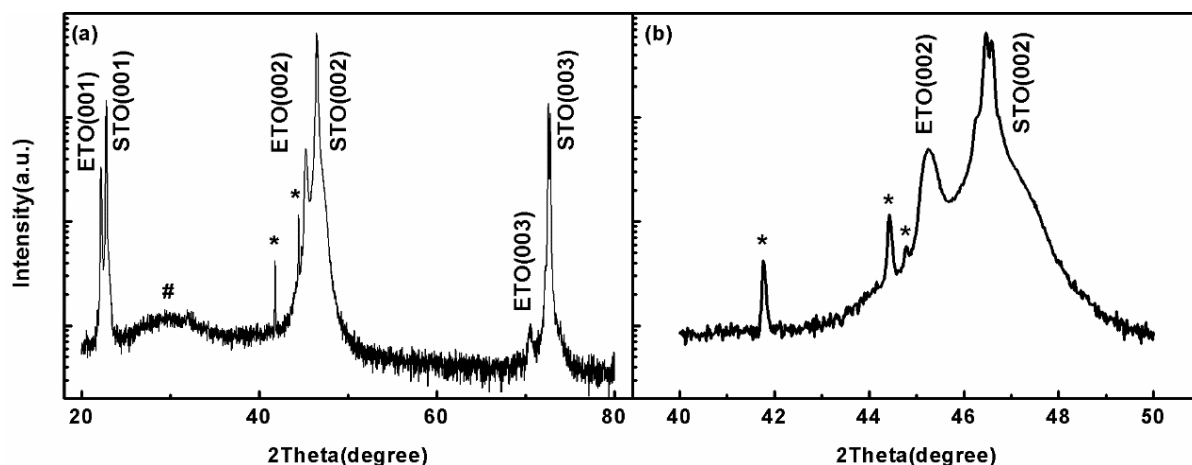
多铁性材料是指含有多种基本铁序的功能性材料，因其具有铁磁、铁电和铁弹等丰富物理性质，使其在能源、环境、医学和微电子等多领域受到广泛关注[1] [2]。考虑到铁磁性和铁电性之间存在着互斥性，自然界中反铁磁-铁电材料较多。但是考虑到反铁磁性材料很难获得较强的净磁矩，因此反铁磁序-铁磁序转变的物理机制和调控手段成为了研究热点。钙钛矿结构的EuTiO<sub>3</sub>(ETO)材料是一种典型的反铁磁-顺电材料，并且其磁电性质之间存在极强的耦合关联[3]。2006年，Fennie和Rabe第一性原理计算预言了在压应变作用下可转变ETO材料的铁序基态[4]。2010年，Lee等人借助水平应变实现了ETO材料的铁磁-铁电性[5]。2018年，Takahashi等人通过改变ETO材料的费米面实现了反常霍尔效应的调控过程[6]。以上的理论和实验结果表明ETO这种多铁材料仍具有很大的研究潜力，尤其是在应变-电子结构之间的耦合作用关系上。因此本文选择ETO单晶薄膜的生长应变效应作为研究对象，系统地研究了其晶体结构和磁性转变机理。

## 2. EuTiO<sub>3-δ</sub>外延薄膜制备和晶体结构

本文采用脉冲激光沉积法(Pulsed Laser Deposition, PLD)制备了(00 $l$ ) ETO外延薄膜，沉积过程在激光分子束外延系统(Neocera Pioneer 180 PLD Systems)上完成。其中选择的沉积衬底是(00 $l$ ) SrTiO<sub>3</sub>(STO)单晶衬底，这是因为该衬底的晶格参数(3.905 Å)和晶体结构与块材ETO的完全一致。同时为了保证目标薄膜的组分，沉积靶材使用的是ETO陶瓷多晶靶材。其它沉积条件还包括沉积温度为650°C和沉积氧压为 $1 \times 10^{-5}$  Pa，目的是在高温和高真空条件下获得一定强度的生长应变[7] [8]，以便后续研究该生长应变对其磁性质的调控效应。

为了获得原位生长ETO薄膜的晶格常数和生长应变强度，我们使用X射线衍射仪(XRD, Burker D8)测量了相关的实验数据。图1给出了ETO薄膜的XRD  $\theta$ - $2\theta$ 扫描实验结果，扫描范围分别为20°~80°(图1(a))和40°~50°(图1(b))。图1(a)除了发现ETO薄膜和STO薄膜的(00 $l$ ) ( $l = 1, 2, 3$ )衍射峰之外，并未明显发现其它杂项的衍射峰。与此同时，两者衍射峰一一对应关系说明ETO薄膜外延生长在STO单晶衬底上，具体的外延关系将在下文介绍。结合上述两个实验结果证明了原位生长的ETO薄膜表现出单晶特性。

除此之外，实验结果显示ETO衍射峰的角度小于STO衍射峰的，这说明ETO薄膜晶格常数大于STO衬底的(根据布拉格公式 $2d \sin \theta = n\lambda$ )。因此ETO薄膜受到沿着面外方向的张应变，如图1(b)所示。同时我们通过应变计算公式 $\eta = (c_{\text{film}} - c_{\text{bulk}}) / c_{\text{bulk}}$ ，确定了ETO薄膜上所受面外张应变强度约为+2.48%。

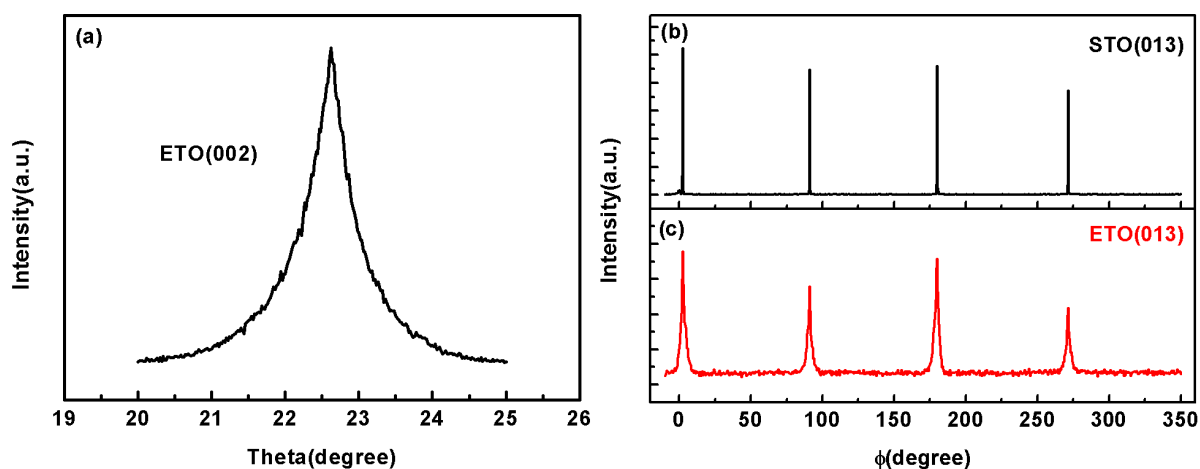


**Figure 1.** (a) XRD  $\theta$ - $2\theta$  scan of ETO thin film; (b) The relationship between the (002) peak of ETO film and STO substrate. And the background (#) and the peaks (\*) come from the diffraction and X-ray

**图 1.** (a) ETO 薄膜的 XRD  $\theta$ - $2\theta$ 扫描; (b) ETO 薄膜和 STO 衬底的(002)衍射峰的对对应关系。其中鼓包(#)和衍射峰(\*)分别来自于衍射仪和 X 射线

图 2(a)给出了 ETO 外延薄膜(002)衍射峰的半高宽(FWHM)约为  $0.554^\circ$ ，远大于先前报道的单晶块材值( $\sim 0.010$ ) [9]。这说明该单晶薄膜材料中存在着大量的晶体缺陷，而这些缺陷使得 ETO 薄膜在面外方向上产生了生长应变。

通过上述的实验结果我们可以得到面外生长关系为 $(002)_{\text{ETO}}// (002)_{\text{STO}}$ ，接着需要确定 ETO 薄膜在面内方向上的外延关系。如图 2(b)所示，我们测量了 ETO 薄膜和 STO 衬底(013)晶面的  $\phi$  扫描。对比两组数据不难发现两者都呈现出四重对称并且衍射峰位置相同，表明 ETO 薄膜的生长模式为典型的立方-立方模式，具体的面内外延关系为 $[200]_{\text{ETO}}// [200]_{\text{STO}}$ 。类似变宽的 ETO 薄膜(013)衍射峰 FWHM 同样来源于上文所提到的生长应变效应。



**Figure 2.** (a) The rocking curves of ETO(002) diffraction peak; (b)  $\phi$  scans of STO(013) and ETO(013) planes

**图 2.** (a) ETO(002)衍射峰的摇摆曲线; (b) STO(013)和 ETO(013)晶面的  $\phi$  扫描曲线

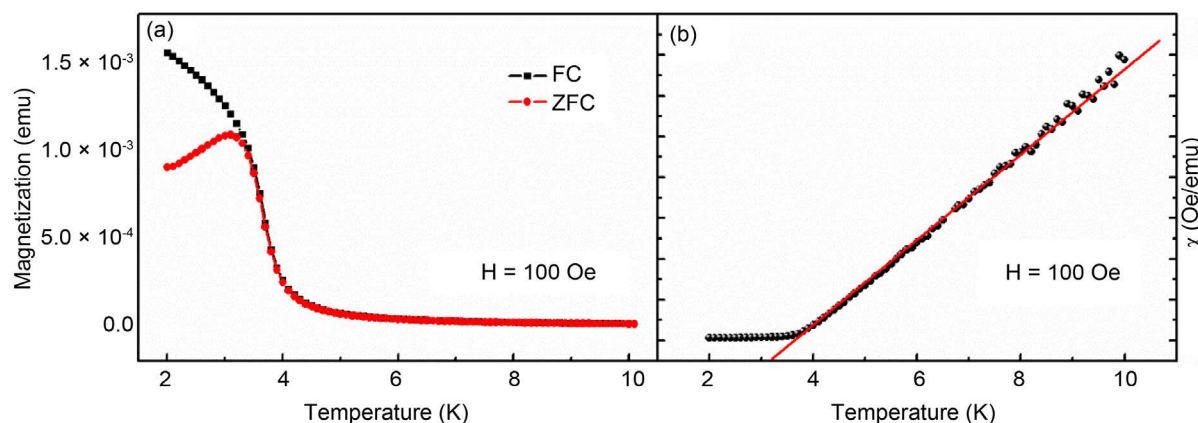
### 3. $\text{EuTiO}_{3-\delta}$ 外延薄膜的磁性质

应变作为有效的调控手段已被广泛地应用到了功能薄膜材料中，尤其在磁性质调控中实现了多种磁性铁序转变的过程[10] [11] [12]。因此深入研究不同种类的应变调控手段也就成为了研究热门课题之一，

无论是较为成熟的水平应变调控[11], 还是新颖的垂直应变调控(面外离子排列畸变) [13]。其中水平应变来源于薄膜和衬底之间的晶格失配, 而垂直应变则产生于垂直间隔生长两相之间的晶格失配。两者的晶格失配都会导致微观结构上钙钛矿晶体结构发生畸变, 进而导致铁序基态的改变和基本物理特性的优化。

首先我们得回顾一下块材 ETO 材料的磁性质, 考虑到其磁性来自于钙钛矿结构中顶角  $A$  位置的  $\text{Eu}^{2+} 4f$  内层轨道, 其磁性转变温度通常非常低约在 3~5 K 之间[14]。同时, 由于  $\text{Eu}^{2+} 4f$  和  $\text{Ti}^{4+} 3d$  轨道之间的超交换作用, ETO 材料的磁性基态表现为 G 型反铁磁性[15]。但是反铁磁序相邻的自旋排列相反, 宏观上很难得到较大的净磁矩, 使其在实际应用领域不受欢迎。因此需要寻找到相应的物理机理和调控手段, 以便改变反铁磁序和提高磁转变温度。而在众多调控手段中, 应变已被证明可用于调控 ETO 铁序基态[5] [16]。因此本文基于 ETO 薄膜沉积过程中所出现的生长应变, 测量和分析了 ETO 薄膜磁性质的变化过程和具体机理。

其次我们借助综合物性测量系统的振动样品磁强计(VSM), 测量了应变 ETO 外延薄膜的磁性质。图 3(a)描述了随温度改变的 ETO 薄膜磁矩变化规律(M-T), 其中包括零场冷却(ZFC)和场冷却(FC)测量结果。当温度处于高温区时, 该薄膜样品表现出典型的顺磁性特征; 随着温度继续下降至 4 K 以下, 磁矩出现了大幅增长的趋势, 该实验结果预示着 ETO 薄膜的磁性质由顺磁性逐渐转变为铁磁性。从 M-T 曲线的拐点位置来判断, 我们预估该 ETO 薄膜的铁磁居里转变温度( $T_C$ )约为 3.6 K。当温度低于  $T_C$  时, ZFC 和 FC 曲线出现了明显的分叉现象, 这种分叉曲线说明该薄膜材料中出现了自旋玻璃冻结过程[17]。如图 3(b)所示, 磁化率( $\chi^{-1}$ )在不同温区表现出完全不同的变化规律。温度较高时磁化率随温度降低而降低, 并且线性的曲线特征说明该温区内满足居里 - 外斯定律。通过外推该直线可得到交点即外斯温度  $\theta_W$  约为 3.4 K, 此正值说明在自旋玻璃性和铁磁性之间的竞争关系中, 铁磁性最终占据了主导地位, 具体的宏观磁性质将在下文给出。



**Figure 3.** (a)  $M(T)$  curves of strained ETO thin film measured at  $H = 100$  Oe; (b)  $\chi^{-1}(T)$  measured at  $H = 100$  Oe (blackballs) as well as the fit of Curie-Weiss law to the experimental data (red line)

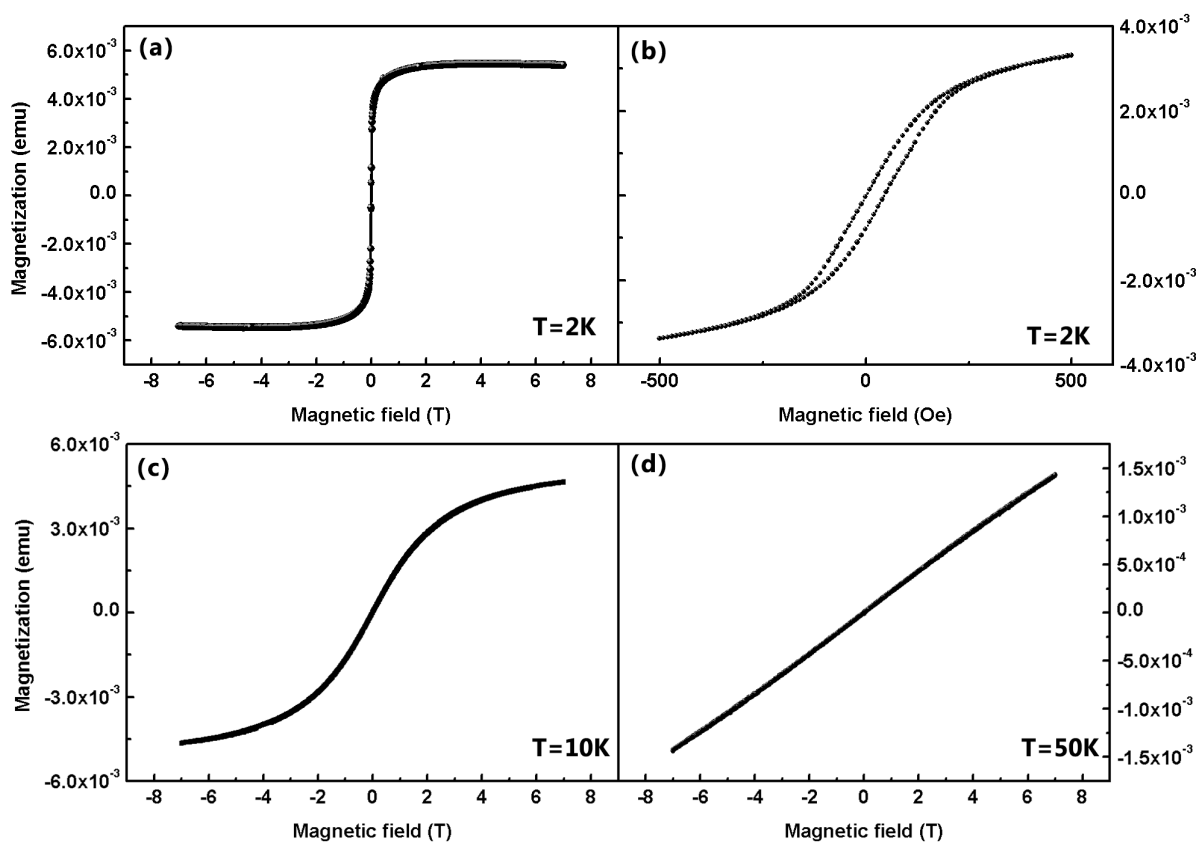
**图 3.** 100 Oe 磁场作用下, (a) 应变 ETO 薄膜随温度变化的磁化强度曲线; (b) 磁化率随温度变化曲线(黑球), 以及满足居里 - 外斯定律的延长线(红线)

最后我们测量了不同温度条件下 ETO 薄膜的宏观磁性质, 主要是通过磁化强度随磁场强度变化曲线 (M-H) 来判断。如图 4(a)所示, 2 K 温度条件下测量的 M-H 曲线呈现出极强的铁磁特性。具体表现为低场作用下磁化强度迅速增加, 并在外加磁场 0.5 T 以上达到饱和状态。这再次说明了当温度低于铁磁居里温度时, 宏观磁性主要表现为铁磁性即两种竞争机制中铁磁机理占据了主导地位。同时我们通过精细测量发现了低场作用下的铁磁回线(图 4(b)), 并得到其矫顽场仅为 20 Oe, 这是因为极小的  $\text{Eu}^{2+}$  磁各向异性使

其自旋极易被外加磁场所转动。而在铁磁居里温度之上(10 K 温度左右), 图 4(c)中低磁场( $-2\sim 2$  T)作用下 M-H 曲线表现出线性即 ETO 薄膜磁性转变为顺磁性, 这与上文所述该温区顺磁性磁化率特征相吻合; 而当磁场大于 2 T 时,  $\text{Eu}^{2+}$  自旋受到强外磁场作用并发生偏转, 逐渐趋近于外加磁场方向但未出现饱和特征。当温度远高于铁磁居里温度(比如 50 K)时, 图 4(d)中 M-H 曲线表现出典型的顺磁性直线特征, 这与居里 - 外斯定律符合。因此当 ETO 受到 +2.48% 生长应变时, 高温区仍然表现出顺磁特性; 而在低温区, 在铁磁和自旋玻璃竞争关系中铁磁序最终占据了主导作用, 宏观上薄膜表现为铁磁性。具体来说, 生长应变导致了 ETO 材料转变为铁磁性。最直接的原因在于生长应变使得 ETO 晶胞只沿着面外方向拉伸, 这样的拉伸效应导致了 Eu-Ti-Eu 超交换作用键角( $180^\circ$ )的变小。最终导致面内铁磁交换作用强于面外反铁磁交换作用, 进而在 ETO 材料中铁磁性占据了主导地位。

#### 4. 总结

本文使用脉冲激光法制备了(001) ETO 单晶薄膜并测量了其晶体结构和磁性质。由于在高真空条件下进行了沉积过程, 该薄膜材料中产生了大量的晶体缺陷进而出现了 +2.48% 的生长张应变。通过 XRD 测试确定了 ETO 薄膜生长在 STO 衬底上的外延关系为(002)ETO// (002)STO 和[200]ETO// [200]STO。基于生长应变调控效应, ETO 薄膜的磁序基态由本征的反铁磁性转变为铁磁性, 铁磁居里温度大约在 3.6 K。同时对比 ZFC 和 FC 曲线发现低于 3.6 K 时 ETO 薄膜中存在着自旋玻璃和铁磁序共存的现象。最后 2 K 条件下典型的磁滞回线验证了 ETO 薄膜中铁磁性占据了主导机理。



**Figure 4.** The magnetic field dependence of the M at (a) 2 K, (c) 10 K and (d) 50 K. (b) A clear magnetic hysteresis loop of ETO film at 2 K, under low magnetic field ( $\pm 500$  Oe)

**图 4.** (a) 2 K, (b) 10 K 和(c) 50 K 温度条件下磁化强度随磁场变化曲线。(b) 低磁场( $\pm 500$  Oe)和 2 K 温度条件下 ETO 薄膜的磁滞回线

## 致 谢

本论文感谢国家自然科学基金(11704272, 51802210, 51502186)。

## 参考文献

- [1] Eerenstein, W., Mathur, N.D. and Scott, J.F. (2006) Multiferroic and Magnetoelectric Materials. *Nature*, **442**, 759-765. <https://doi.org/10.1038/nature05023>
- [2] Spaldin, N.A. (2017) Multiferroics: From the Cosmically Large to the Subatomically Small. *Nature Reviews Materials*, **2**, Article ID: 17017. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.17>
- [3] Katsufuji, T. and Takagi, H. (2001) Coupling between Magnetism and Dielectric Properties in Quantum Paraelectric  $\text{EuTiO}_3$ . *Physical Review B*, **64**, Article ID: 054415. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.054415>
- [4] Fennie, C.J. and Rabe, K.M. (2006) Magnetic and Electric Phase Control in Epitaxial  $\text{EuTiO}_3$  from First Principles. *Physical Review Letters*, **97**, Article ID: 267602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.267602>
- [5] Lee, J.H., Fang, L., Vlahos, E., Ke, X., Jung, Y.W., Kourkoutis, L.F., Kim, J.W., Ryan, P.J., Heeg, T., Roeckerath, M., Goian, V., Bernhagen, M., Uecker, R., Hammel, P.C., Rabe, K.M., Kamba, S., Schubert, J., Freeland, J.W., Muller, D.A., Fennie, C.J., Schiffer, P., Gopalan, V., Johnston-Halperin, E. and Schlom, D.G. (2010) A Strong Ferroelectric Ferromagnet Created by Means of Spin-Lattice Coupling. *Nature*, **466**, 954-958. <https://doi.org/10.1038/nature09331>
- [6] Takahashi, K.S., Ishizuka, H., Murata, T., Wang, Q.Y., Tokura, Y., Nagaosa, N. and Kawasaki, M. (2018) Anomalous Hall Effect Derived from Multiple Weyl Nodes in High-Mobility  $\text{EuTiO}_3$  Films. *Science Advances*, **4**, Article ID: 7880. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aar7880>
- [7] Fujita, K., Wakasugi, N., Murai, S., Zong, Y. and Tanaka, K. (2009) High-Quality Antiferromagnetic  $\text{EuTiO}_3$  Epitaxial Thin Films on  $\text{SrTiO}_3$  Prepared by Pulsed Laser Deposition and Postannealing. *Applied Physics Letters*, **94**, Article ID: 062512. <https://doi.org/10.1063/1.3072598>
- [8] Zhao, R., Li, W.W., Chen, L., Meng, Q.Q., Yang, J., Wang, H., Wang, Y.Q., Tang, R.J. and Yang, H. (2012) Conduction Mechanisms of Epitaxial  $\text{EuTiO}_3$  Thin Films. *Applied Physics Letters*, **101**, Article ID: 102901. <https://doi.org/10.1063/1.4750073>
- [9] Allieta, M., Scavini, M., Spalek, L.J., Scagnoli, V., Walker, H.C., Panagopoulos, C., Saxena, S.S., Katsufuji, T. and Mazzoli, C. (2012) Role of Intrinsic Disorder in the Structural Phase Transition of Magnetoelectric  $\text{EuTiO}_3$ . *Physical Review B*, **85**, Article ID: 184107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.184107>
- [10] Lee, J.H. and Rabe, K.M. (2010) Epitaxial-Strain-Induced Multiferroicity in  $\text{SrMnO}_3$  from First Principles. *Physical Review Letters*, **104**, Article ID: 207204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.207204>
- [11] Schlom, D.G., Chen, L.Q., Fennie, C.J., Gopalan, V., Muller, D.A., Pan, X., Ramesh, R. and Uecker, R. (2014) Elastic Strain Engineering of Ferroic Oxides. *MRS Bulletin*, **39**, 118-130. <https://doi.org/10.1557/mrs.2014.1>
- [12] Chen, D., Nelson, C.T., Zhu, X., Serrao, C.R., Clarkson, J.D., Wang, Z., Gao, Y., Hsu, S.L., Dedon, L.R., Chen, Z., Yi, D., Liu, H.J., Zeng, D., Chu, Y.H., Liu, J., Schlom, D.G. and Ramesh, R. (2017) A Strain-Driven Antiferroelectric-to-Ferroelectric Phase Transition in La-Doped  $\text{BiFeO}_3$  Thin Films on Si. *Nano Letters*, **17**, 5823-5829. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03030>
- [13] Zhang, W., Ramesh, R., MacManus-Driscoll, J.L. and Wang, H. (2015) Multifunctional, Self-Assembled Oxide Nanocomposite Thin Films and Devices. *MRS Bulletin*, **40**, 736-745. <https://doi.org/10.1557/mrs.2015.198>
- [14] Akahoshi, D., Horie, H., Sakai, S. and Saito, T. (2013) Ferromagnetic Behavior in Mixed Valence Europium ( $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ) Oxide  $\text{EuTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Al}^{3+}$  and  $\text{Ga}^{3+}$ ). *Applied Physics Letters*, **103**, Article ID: 172407. <https://doi.org/10.1063/1.4826942>
- [15] Akamatsu, H., Kumagai, Y., Oba, F., Fujita, K., Murakami, H., Tanaka, K. and Tanaka, I. (2011) Antiferromagnetic Superexchange via  $3d$  States of Titanium in  $\text{EuTiO}_3$  as Seen from Hybrid Hartree-Fock Density Functional Calculations. *Physical Review B*, **83**, Article ID: 214421. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.214421>
- [16] Ryan, P.J., Kim, J.W., Birol, T., Thompson, P., Lee, J.H., Ke, X., Normile, P.S., Karapetrova, E., Schiffer, P., Brown, S.D., Fennie, C.J. and Schlom, D.G. (2013) Reversible Control of Magnetic Interactions by Electric Field in a Single-Phase Material. *Nature Communications*, **4**, Article ID: 1334. <https://doi.org/10.1038/ncomms2329>
- [17] Zong, Y., Fujita, K., Akamatsu, H., Murai, S. and Tanaka, K. (2011) Ferromagnetic Properties with Reentrant Spin-Glass Behavior in Amorphous  $\text{EuZrO}_3$  Thin Film. *Physica Status Solidi C*, **8**, 3051-3054. <https://doi.org/10.1002/pssc.201000703>

**知网检索的两种方式：**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7567，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[app@hanspub.org](mailto:app@hanspub.org)