

不同衬底上 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 薄膜 生长及导电性质的研究

彭巨擘¹, 王建禄¹, 李丽萍¹, 普朝光², 蔡毅², 张鹏翔¹

(1. 昆明理工大学 光电子新材料研究所, 云南 昆明 650051;

2 昆明理工大学 昆明物理所, 云南 昆明 650032)

摘要: 用脉冲激光沉积法 (PLD) 分别在 Si(100), $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, LaAlO_3 衬底上制备了 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 薄膜. 在 LaAlO_3 衬底上实现了 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 薄膜的近外延生长, 薄膜的电阻率最低. 这是由于 LaAlO_3 的晶格常数与 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 最为接近. 在 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 衬底上生长的 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 薄膜的电阻较 Si(100) 衬底上薄膜小, XRD 表明 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 衬底更易于薄膜的择优生长.

关键词: 脉冲激光沉积法 (PLD); 电阻率; 钙钛矿氧化物

中图分类号: TF16 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2006)03-0012-03

Study of the Growth and Electrical Conductivity of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ Thin Film on Different Substrates

PENG Ju-bo¹, WANG Jian-lu¹, LI Li-ping¹,

PU Chao-guang², CAI Yi², ZHANG Peng-xiang¹

(1. Institute of Advanced Materials for Photoelectronics, Kunming University of Science and Technology,

Kunming 650051, China; 2 Kunming Institute of Physics, Kunming 650032, China)

Abstract $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ thin film are prepared by pulsed laser deposition (PLD) on Si(100), $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ and LaAlO_3 substrates separately. Experiments show that the resistance of the thin film on LaAlO_3 substrate is lowest. And the films are grown on LaAlO_3 substrates with high quality because of the closeness of the lattice parameter of LaAlO_3 and $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ thin film. The resistance of the thin film on $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ substrate is lower than that on Si(100) substrate, and XRD shows the $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ substrate is favorable to the preferential growth of the thin film.

Key words pulsed laser deposition (PLD); resistance; perovskite oxide

0 引言

钙钛矿结构氧化物具有众多优良的性能, 人们已经研究了许多, 如: 高温超导、铁电体、超巨磁电阻等^[1-5]. 利用钙钛矿 ABO_3 结构不仅可以实现 Si 大规模集成中的几乎所有功能, 还可以应用于磁敏感元件、超导电子学器件、自旋阀器件、铁电压电元件、非线性光学器件等. 最近, 人们又研究了一些导电性能良好的钙钛矿结构氧化物, 如 SrRuO_3 , LaNiO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 等^[6], 作为燃料电池和铁电器件的电极材料. 这些导电钙钛矿氧化物应用于铁电器件中, 比传统的金属薄膜电极如 Au-Pt-Ag 等有更多优良的性能, 它们不仅导电性能良好、不易氧化、性能稳定, 并且与大多属钙钛矿结构的铁电薄膜无论在化学方面还是晶体结构方面都相当匹配, 从而可大大提高铁电薄膜存储元件的抗疲劳度和寿命. 在

收稿日期: 2005-05-26 基金项目: 云南省教育厅科学研究基金 (项目编号: 5Y0663D)

第一作者简介: 彭巨擘 (1975~), 男, 讲师. 主要研究方向: 材料科学研究工作. E-mail: pjl@impe.com

这些氧化物中, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSCO) 因具有优良的金属导电性 (室温下电阻率约 $90 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) 和 (准) 立方钙钛矿结构, 而被广泛地应用于燃料电池和铁电器件的电极材料^[7-10]. RAMESH 等人^[11] 利用 LSCO, SrRuO_3 等钙钛矿化合物制备了与 PZT 等钙钛矿结构铁电体完全兼容的外延薄膜电极, 成功实现了电极/铁电薄膜界面的结构匹配, 大大延长了铁电器件的寿命. 此后, 铁电器件中的钙钛矿结构的异质结就成了一个非常引人注意的方向. 为了广泛应用于集成铁电器件, 使之与传统的半导体工艺兼容, 在 Si 衬底生长 LSCO 薄膜及其在器件方面的应用十分重要. 考虑到 LSCO 和 Si 的点阵失配较大的因素, 可在 Si 衬底上增加缓冲层以提高薄膜生长质量. 本文选取了 Si(100) 衬底、具有 SiO_2 缓冲层的 Si(100) 衬底以及与 LSCO 有相同结构的 LaAlO_3 (LAO) 为衬底, 用脉冲激光沉积法进行 LSCO 薄膜的沉积, 研究 LSCO 薄膜的结构、表面形貌和电性能.

1 实验

用脉冲激光沉积法 (采用 Lambda Physik 公司生产的 LPX 305 型 KrF_2 准分子激光器和中科院沈阳科学仪器研制中心生产的 PLD- 型脉冲激光镀膜设备) 分别在 Si(100), $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 和 LAO 衬底上制备钙钛矿结构氧化物 LSCO 薄膜. 有关实验参数如下:

KrF_2 准分子激光器, 波长为 248 nm, 频率为 5 Hz, 镀膜时间为 5~10 min, 激光功率为 400~600 mJ, 实验镀膜温度为 700°C , 镀膜氧压为 30~70 Pa.

对沉积出的薄膜, 采用四探针法测量薄膜的电阻; 用 XRD 表征薄膜的晶体结构及晶化程度; 用 SEM 观察薄膜表面形貌.

2 测试结果与分析

2.1 XRD 分析

在 LAO 衬底上生长的 LSCO 薄膜的 X 射线衍射图 (图 1) 只出现了 3 个衍射峰, 这 3 个衍射峰分别包含了 LAO 衬底和 LSCO 薄膜的贡献. 由于 LSCO 薄膜与 LAO 衬底的晶格常数非常接近 (LSCO 为 0.382~0.384 nm, LAO 为 0.379). 在低角度 (001), 两者衍射峰无法分辨开, 而在高角度 (002), 通过局部放大图 (见图 1 右上角小图) 可见 (002) 衍射峰是由薄膜和衬底两个衍射峰构成, (003) 衍射峰也一样. 由此表明, 在 LAO 衬底上生长的 LSCO 薄膜为外延取向的织构膜.

在 Si 衬底上生长的 LSCO 薄膜的 X 射线衍射图见图 2. 除衬底衍射峰外出现了 LSCO 薄膜的 (001), (110), (002) 三个衍射峰, 显示薄膜为多晶状态. 在 SiO_2/Si 衬底上生长的 LSCO 薄膜的 X 射线衍射图 (图 2b), 除衬底衍射峰外只有 LSCO 薄膜的 (110) 衍射峰, 而薄膜 (001)、(002) 衍射峰消失了, 显示薄膜择优取向生长.

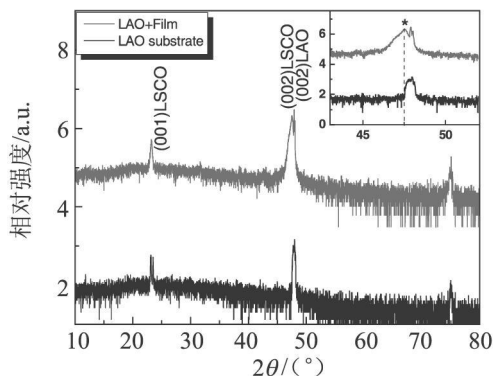


图1 LAO衬底上LSCO薄膜的X射线衍射图
Fig.1 XRD pattern of LSCO film on LAO

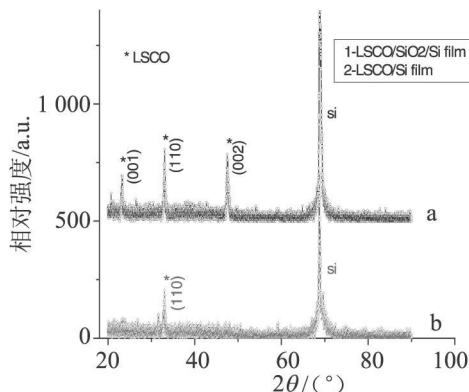


图2 Si衬底上LSCO薄膜的X射线衍射图
Fig.2 XRD pattern of LSCO film on Si

2.2 SEM 分析

对 SiO_2/Si 衬底上 LSCO 薄膜, Si 衬底上 LSCO 薄膜和 LAO 衬底上 LSCO 薄膜通过扫描电子显微镜 (SEM) 分析表面形貌. 可见在 SiO_2/Si 衬底和 Si 衬底上衬底上生长的 LSCO 薄膜表面有较多裂纹及球形颗粒, 而在 LAO 衬底上生长的 LSCO 薄膜表面没有裂纹出现. 经过进一步工艺改善后能消除 SiO_2/Si 衬底和 Si 衬底上 LSCO 薄膜表面裂纹及减少大颗粒 (另文报道) 见图 3~5.

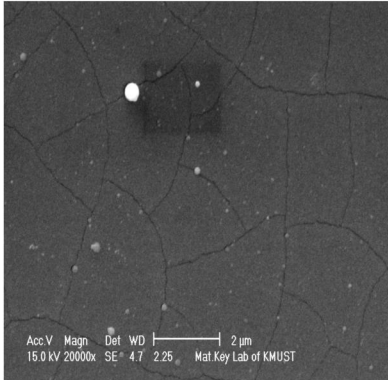


图3 SiO_2/Si 衬底上LSCO薄膜的SEM照片
Fig.3 SEM of LSCO film on SiO_2/Si

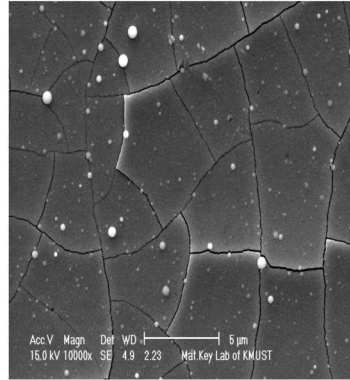


图4 Si衬底上LSCO薄膜的SEM照片
Fig.4 SEM of LSCO film on Si

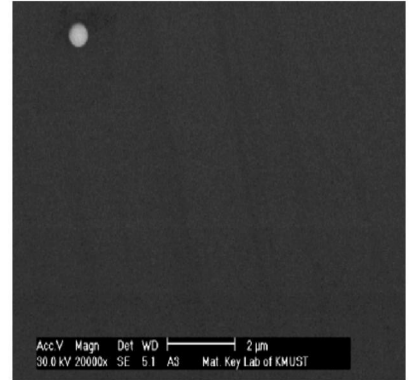


图5 LAO衬底上LSCO薄膜的SEM照片
Fig.5 SEM of LSCO film on LAO

2.3 电阻率测量

分别对在 LAO, Si, SiO_2/Si 衬底上生长的 LSCO 薄膜 (在相同镀膜条件下) 用四探针法测量薄膜室温电阻率, 数据如表 1:

测量结果显示在 Si 衬底生长的 LSCO 薄膜电阻最大, SiO_2/Si 衬底上生长的 LSCO 薄膜电阻次之, 而在 LAO 衬底上生长的 LSCO 薄膜电阻最小, 较之其他两种小一个多数量级.

表 1 在 LAO, Si, SiO_2/Si 衬底上生长的 LSCO 薄膜的电阻率

Tab 1 The resistance of the LSCO films growing on LAO, Si, SiO_2/Si substrate

衬底	LAO	Si	SiO_2/Si
电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$	8.3×10^{-5}	3.5×10^{-3}	2.4×10^{-3}

3 讨论

在不同衬底上生长的 LSCO 薄膜有不同的生长行为, 在 LAO 衬底上 LSCO 薄膜为外延取向的织构膜; 在 Si 衬底上生长的 LSCO 薄膜呈多晶生长; SiO_2/Si 衬底上生长的 LSCO 薄膜具有一定的择优取向. 这是由于 LAO 和 LSCO 具有同样的立方钙钛矿结构, 且晶格常数非常接近, 点阵失配很小. 并且 LAO 和 LSCO 含有相同的 La 以及类似的 La-O 面, 这些相同的原子层可以成为 LSCO 薄膜在 LAO 衬底上外延生长的共有界面, 这有利于 LSCO 薄膜的外延生长. LSCO 和 Si 具有不同的立方结构类型, 其晶格不匹配, 晶格常数相差较大 (LSCO 为 0.382~0.384 nm, Si 为 0.541), 这使薄膜难于实现外延生长. 通过在 LSCO 和 Si 衬底间添加缓冲层, 在带有 SiO_2 缓冲层的 Si 衬底上生长的 LSCO 薄膜对薄膜择优取向生长有一定的帮助.

在不同衬底上生长的 LSCO 薄膜电阻率相差较大, 结合 SEM 分析可见在 LAO 衬底上生长的薄膜表面没有裂纹, 电阻率也最小. 其他两种衬底表面都有裂纹且有较大的电阻率. 这是因为除薄膜和衬底的点阵失配影响以外, 薄膜和衬底的热膨胀失配及热传导也可能对薄膜的电性能产生影响. 因为薄膜生长是在较高温度 (700 °C) 下进行, 薄膜在冷却过程中可能会由于热应力来不及释放而使薄膜表面形成裂纹, 这导致了薄膜的电阻增大.

(下转第 18 页)

分离和富集效果. 但真空炉的处理能力就会适当地减小了.

3 结论

利用专门改造后的卧式真空炉处理废旧锌锡合金, 既可使锌得到充分的挥发与锡分离, 又能使残留物锡得到较好的富集, 锡可以从 15% ~ 20% 富集到大于 85% 以上. 蒸馏挥发的锌得到净化, 产出的锌品质可达到 2 级锌以上, 是一种分离锌锡合金的新方法. 这种方法不需加任何熔剂, 只是利用了金属的物理特性, 就可使之分离得到较好纯度的不同金属, 使之得以充分的再生利用. 不产出废渣、废气、废水、对环境不会造成任何污染, 直收率高, 效益较好, 是一种三无工艺和点型的绿色工程.

参考文献:

- [1] 戴永年, 杨斌. 有色金属材料的真空冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000 142.
- [2] 东北工学院有色重金属冶炼教研室. 锌冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社出版, 1978.

(上接第 14 页)

4 结论

在 Si(100), $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, LaAlO_3 3 种衬底上制备了 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 薄膜. 通过本实验可以发现生长在与 LSCO 晶格常数非常接近的 LAO 衬底上的物 LSCO 薄膜能实现近外延生长且电阻率最低; 在 Si 衬底与 LSCO 薄膜间增加 SiO_2 缓冲层有利于薄膜择优生长, 对电阻降低有适当的作用.

参考文献:

- [1] BRICENO G, CHANG H, SUN X D, et al A Class of Cobalt Oxide Magnetoresistance Materials Discovered with Combinatorial Synthesis [J]. Science, 1995, 270: 273.
- [2] 顾梅梅, 张鹏翔, 李国桢. 超巨磁阻测辐射热仪 [J]. 物理学报, 2000, 8: 1567.
- [3] ALLSWORTH M D, CHAKALOV R A, COLLOCLOUGH M S et al Superconductivity in Thin-Film $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ bilayers [J]. Appl Phys Lett 2002, 80: 4196.
- [4] ZHANG J, TANAKA H, TOMOJIK. Strain-Induced Insulator-Metal Transition and Room-Temperature Colossal Magnetoresistance in Low-Doped $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ Thin Films [J]. Appl Phys 2001, 90: 6275.
- [5] SUCHARITA M, AGGARWAL S, DHOTE A M, et al Effect of Oxygen Stoichiometry on the Electrical Properties of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ Electrodes [J]. Appl Phys 1997, 81: 3543.
- [6] POLK C, REICHMANN K, HUTTER H. Comparative Study of LNO, LSCO and LSMO as Electrode Layers for Microelectronic Capacitors by Synaptic SMO [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 150: 119.
- [7] YIN J, ZHU T, LIU Z G, YU T. Enhanced Fatigue and Retention Properties of $\text{Pb}(\text{Ta}_{0.05}\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ Films Using $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{CoO}_3$ Top and Bottom Electrodes [J]. Appl Phys Lett 1999, 75: 3698.
- [8] KEQIN H, PEGGY Y, JOHN B H. Goodenough Characterization of Iron-Based Alloy Interconnects for Reduced Temperature Solid Oxide Fuel Cells [J]. Solid State Ionics, 2000, 129: 237.
- [9] DAT R, LICHTENWALNER D J, AUCIELLO O, et al Polycrystalline $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3/\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ Ferroelectric Capacitors on Platinized Silicon with no Polarization Fatigue [J]. Appl Phys Lett 1994, 64: 2673.
- [10] CHEN X, WU N J, RITUMSD L, et al Pulsed Laser Deposition of Conducting Porous La-Sr-Co-O Films [J]. Thin Solid Films, 1999, 342: 61.
- [11] RAMESH R, DUTTA B, RAVIT S et al Scaling of Ferroelectric Properties in La-Sr-Co-O/Pb-La-Zr-Ti-O/La-Sr-Co-O Capacitors [J]. Appl Phys Lett 1994, 64: 1588.