

# 化学溶液法制备 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 铁电多层薄膜的结构和光学性质研究\*

王根水 胡志高 石富文 孟祥建 孙璟兰 赵强 郭少令 褚君浩

(中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海, 200083)

**摘要** 采用金属有机化学液相沉积法在 Si 衬底上制备了  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (LSCO) 导电金属氧化物薄膜, 采用溶胶-凝胶法在 LSCO 导电金属氧化物薄膜上沉积了  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  (PZT) 铁电薄膜. X-射线测量结果表明在  $700^\circ\text{C}$  的退火温度下制备的 PZT/LSCO 铁电多层薄膜呈 (110) 取向的钙钛矿结构, 谢乐公式估算铁电薄膜的晶粒尺寸为  $50 \sim 80\text{nm}$ . 原子力显微镜观察结果显示: 薄膜表面平整, 均方根粗糙度 (RMS) 小于  $5\text{nm}$ . 用拉曼光谱测量表明 PZT 薄膜呈拉曼活性. 椭圆偏振光谱仪用来表征薄膜在  $400 \sim 1700\text{nm}$  波长范围的光学性质. 用洛伦兹模型来描述 PZT 和 LSCO 薄膜的光学性质. 获得 PZT 和 LSCO 薄膜的折射率、消光系数等光学常数谱.

**关键词** 化学溶液法, 铁电多层薄膜, 椭圆偏振光谱, 光学常数谱.

## STRUCTUREAL AND OPTICAL PROPERTIES OF $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ MULTILAYER THIN FILMS PREPARED BY CHEMICAL SOLUTION ROUTES\*

WANG Gen-Shui HU Zhi-Gao SHI Fu-Wen MENG Xiang-Jian SUN Jing-Lan  
ZHAO Qiang GUO Shao-Ling CHU Jun-Hao

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical physics,  
Chinese Academy of Science, Shanghai 200083, China)

**Abstract**  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (LSCO) thin films were deposited on Si substrate by metalorganic chemical liquid deposition (MOCLD).  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  (PZT) were deposited on LSCO thin films by sol-gel process. X-ray diffraction investigation shows that PZT/LSCO multilayer thin films are polycrystalline with preferential (110)-orientation and contain perovskite phase only. The grain diameter of PZT was estimated to be about  $50 \sim 80\text{nm}$  by Scherrer's equation. Atomic force microscopy measurement shows that the films have smooth surface with  $\text{RMS} < 5\text{nm}$ . Raman spectrum was used to study the structural property of PZT/LSCO thin films. The optical properties of the films were measured by spectroscopic ellipsometry in the wavelength range of  $400 \sim 1700\text{nm}$ . Lorentz model was used to express the optical properties of PZT and LSCO thin films. Optical constants (refractive index  $n$  and extinction coefficient  $k$ ) of the PZT and LSCO films were obtained.

**Key Words** chemical solution routes, ferroelectric multilayer thin films, spectroscopic ellipsometry, optical constant spectra.

### 引言

锆钛酸铅 ( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ , 简称 PZT) 铁电薄膜具有高介电常数、低介电损耗、介电常数随电场的非线性变化等特点, 在超大规模动态随机存储器、铁电薄膜随机存取存储器、室温红外焦平面、微型马达等领

域具有广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>. 人们已对  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  薄膜的铁电、介电、漏电等特性进行了广泛的研究<sup>[5-6]</sup>. 采用钙钛矿结构的导电金属氧化物做底电极制备  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  薄膜的研究引起了广泛的兴趣, 如:  $\text{SrRuO}_3$ ,  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ <sup>[2-9]</sup>. 其中采用 LSCO 薄膜为底电极

\* 国家自然科学基金 (批准号 60076029) 资助项目  
稿件收到日期 2002-09-04, 修改稿收到日期 2002-09-26

\* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60076029)  
Received 2002-09-04, revised 2002-09-26

制备的  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  薄膜显示了极佳的电学性能<sup>[3,5-6,10-11]</sup>, 漏电小, 并可得到无疲劳的  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  薄膜. 但是关于 LSCO 衬底上沉积的  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  薄膜的光学性能还鲜有报道.

制备  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  薄膜的方法有多种, 如: 射频-磁控溅射法, 激光脉冲沉积法, 金属有机化学气相沉积和化学溶液法<sup>[12]</sup> 等. 最近, 用化学溶液沉积的方法, 采用乙二醇甲醚为溶剂的前驱体制备的  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  (PZT) 薄膜引起了极大的关注<sup>[11-13]</sup>. 本文采用化学溶液法在 Si (100) 衬底上制备了 LSCO 导电薄膜, 然后在 LSCO 薄膜上沉积 PZT 铁电薄膜. 采用椭圆偏振光谱仪研究了 PZT/LSCO 铁电多层薄膜的光学性能, 得到了它们的光学常数谱.

## 1 实验

### 1.1 样品制备

用于制备 LSCO 薄膜的原料为: 醋酸镧 [ $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ], 醋酸锶 [ $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ], 醋酸钴 [ $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ], 详细的制备过程可参见文献<sup>[10]</sup>. 采用改进的溶胶-凝胶法制备 PZT 薄膜. 原材料为醋酸铅 [ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ], 硝酸锆 [ $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ ], 钛酸丁酯 [ $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ], 乙二醇甲醚为溶剂, 去离子水为催化剂, 乙酰丙酮为稳定剂. 配制成 0.35M 的 PZT 前驱体溶液. 详细的制备过程可参见文献<sup>[12]</sup>. 我们的衬底材料为 Si (100), 采用多层镀膜技术制备 LSCO 和 PZT 薄膜. 首先在 Si 上沉积 LSCO 薄膜, 然后将上述的 PZT 前驱体溶液通过匀胶机在 4000rpm 的速度下, 甩胶到 LSCO/Si 衬底上, 得到凝胶膜. 凝胶膜在 180°C 烘烤 3min, 350°C 热解 3min, 然后在 700°C 退火 3min. 重复上述过程 8 次, 可得到所需厚度的薄膜. 薄膜的整个热处理过程都是在同一快速

热退火 (PTA) 炉中进行的.

### 1.2 样品的性能表征

X-射线衍射 (XRD) (D/Max-ra, CuK $\alpha$ , 40kV, 100mA) 分析技术用于表征薄膜的结晶性和取向性. 用原子力显微镜 (AFM) (美国 Digital Instrument 公司的 Multimode Nanoscope III a 型号) 来分析薄膜的微观表面形貌. 用拉曼光谱仪 (Dilor LabRam-INFINITY, Ar<sup>+</sup> (514.5nm) 激光源) 测量样品的拉曼光谱. 用椭圆偏振光谱仪 (美国 J. A. Woollam 公司制作的 V-VASE with AutoRetarder 型号) 测量了 PZT 薄膜的厚度及其光学性质, 包括折射率、消光系数等.

## 2 结果和讨论

### 2.1 结构和形貌

图 1 是在 Si 衬底上制备的 PZT/LSCO 铁电多层薄膜的 X-射线衍射图, 图中可看出 PZT 薄膜呈高度的 (110) 取向, 薄膜的结晶性能优良. (110) 方向的取向度由 (100)、(110) 和 (111) 衍射峰强度决定, 即:  $\alpha_{110} = I_{110} / (I_{100} + I_{110} + I_{111})$ . XRD 的结果表明 LSCO/Si 衬底上制备的 PZT 薄膜的 (110) 取向度为 0.73. 由图中的衍射峰的半峰宽度的值, 根据谢乐公式<sup>[14]</sup> 可估算出 PZT 薄膜晶粒尺寸约为 50 ~ 80nm. 制备的 PZT 薄膜表面平整、致密、无裂纹. 图 2 是在 LSCO/Si 薄膜上制备的 PZT 薄膜的 AFM 表面形貌图.

### 2.2 光学性能

#### 2.2.1 拉曼光谱

拉曼光谱表征薄膜的结构信息比 X-射线衍射的灵敏度高, 如图 3 给出了 Si (样品 a)、LSCO/Si (样品 b)、PZT/LSCO/Si (样品 c) 3 块样品的拉曼散射

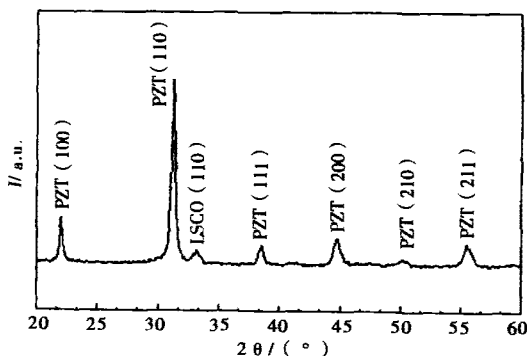


图 1 700°C 退火的 PZT/LSCO 铁电多层薄膜的 X-射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of a PZT/LSCO multi-layer thin film annealed at 700°C

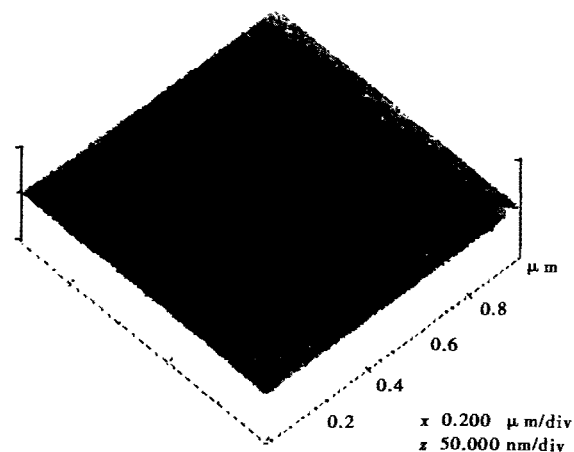


图 2 700°C 退火的 PZT/LSCO/Si 铁电多层薄膜的 AFM 表面形貌

Fig. 2 AFM images of surface morphology for a PZT/LSCO multi-layer thin film annealed at 700°C

光谱。(a)中  $520\text{cm}^{-1}$  散射峰是 Si 的散射峰。(b)中出现  $485\text{cm}^{-1}$ 、 $520\text{cm}^{-1}$ 、 $625\text{cm}^{-1}$ 、 $693\text{cm}^{-1}$  的散射峰中  $520\text{cm}^{-1}$  的散射峰为 Si 散射峰,而  $485\text{cm}^{-1}$ 、 $625\text{cm}^{-1}$ 、 $693\text{cm}^{-1}$  散射峰为 LSCO 薄膜的拉曼散射峰。依次类推 (c) 中出现的  $125\text{cm}^{-1}$ 、 $147\text{cm}^{-1}$ 、 $201\text{cm}^{-1}$ 、 $268\text{cm}^{-1}$ 、 $286\text{cm}^{-1}$ 、 $334\text{cm}^{-1}$ 、 $561\text{cm}^{-1}$ 、 $739\text{cm}^{-1}$ 、 $814\text{cm}^{-1}$  为 PZT 的拉曼散射峰<sup>[15]</sup>。

### 2.2.2 椭圆偏光

椭圆偏光仪是测量材料光学常数的强有力的工具,已有文献将椭圆偏光测量技术用到铁电薄膜的光学性能的测量上,获得了一些满意的结果<sup>[16-19]</sup>。椭圆偏光测量可直接给出材料的复光学常数。椭圆偏光测量的基本公式为<sup>[16,17]</sup>

$$\rho = \frac{\gamma_p}{\gamma_s} = \tan\psi e^{i\Delta}. \quad (1)$$

其中  $\gamma_p$  和  $\gamma_s$  分别为偏振光平行和垂直入射面方向的反射系数。通过测量反射光的偏振状态可得到椭圆偏参数  $\tan\psi$  和  $\cos\Delta$ , 采用适当的模型拟合椭圆偏参数谱可得到复介电常数:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2. \quad (2)$$

折射率  $n$  及消光系数  $k$  可通过获得的  $\varepsilon_1$  和  $\varepsilon_2$  计算<sup>[16]</sup>。

实验中入射角为  $65^\circ$ , 起偏器偏振方向固定在  $45^\circ$ 。以  $5\text{nm}$  间隔测量波长范围在  $400 \sim 1700\text{nm}$  薄膜的椭圆偏参数谱。

为了获得 PZT 薄膜的椭圆偏参数,我们首先进行 LSCO/Si 的椭圆偏测量,得到 LSCO 薄膜的光学常数。然后才进行 PZT/LSCO/Si 多层薄膜的椭圆偏测量。采用多层模型利用 Lorentz 色散关系进行拟合,图 4 给出了 PZT/LSCO 铁电多层薄膜的椭圆偏参数测量值和拟合值,拟合曲线与实验测量曲线符合得很好。

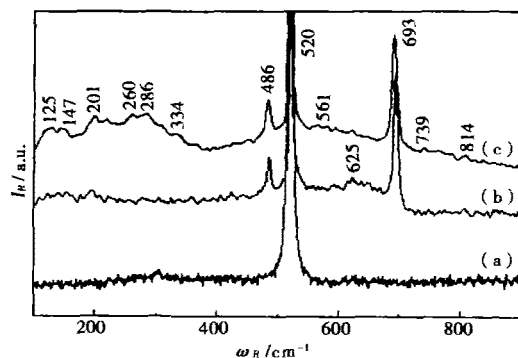


图3 拉曼散射光谱(a):Si; (b):LSCO/Si; (c):PZT/LSCO/Si

Fig. 3 Raman spectra of sample (a):Si; (b):LSCO/Si; (c):PZT/LSCO/Si

表1 拟合得到多层薄膜的各层厚度

Table 1 The thickness of every layer films by fitting

薄膜	Si	SiO <sub>2</sub>	LSCO	PZT
厚度	1 mm	2.78nm	68.15nm	268.68nm

拟合得到各层的厚度如表1所示。可以看出6层的PZT薄膜的厚度才268nm,那么单一退火层的厚度仅为45nm左右。测量的厚度和用场发射扫描电子显微镜得到的厚度的值275nm非常接近,这也说明了拟合光学常数的可靠性很好。

图5给出了通过拟合得到的折射率和消光系数随波长的变化曲线。随着光子能量的减少(波长增大),折射率  $n$  的变化满足科希色散模型<sup>[19]</sup>。

色散曲线在短波长区急剧升高,这是电子带间跃迁附近的典型色散曲线。折射率  $n$  和消光系数  $k$  的快速增大是带隙吸收的标志。制备的PZT薄膜的折射率  $n$  和文献报道的相当<sup>[20]</sup>,这表明制备的PZT薄膜致密度高,和原子力显微镜的结果相一致。这是因为薄膜折射率正比于电子极化强度,与薄膜的孔隙率成反比,因此薄膜孔隙率减少使薄膜的致密度增大,从而导致折射率增大。由于采用了逐层退火的方式,单一退火层厚度只有45nm左右,700℃退火得到致密度高的PZT薄膜。

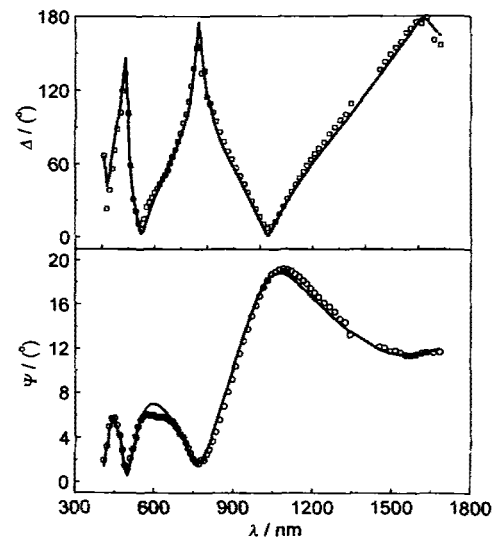


图4 700℃退火的PZT/LSCO铁电多层薄膜样品的测量和拟合的椭圆偏谱,图中□,○为测量的数据点,实线为拟合曲线

Fig. 4 Experimental and fitted ellipsometric spectra of PZT/LSCO multi-layer thin films annealed at 700℃, □, ○ are measured by spectroscopic ellipsometry, and the lines are the fitted curves

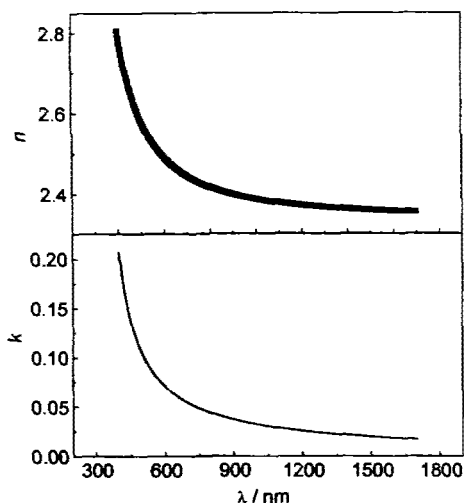


图5 拟合得到的 LSCO/Si 衬底上制备的 PZT 薄膜的折射率  $n$  和消光系数  $k$

Fig.5 The fitted dispersive curves of optical constants  $n, k$  of the PZT thin films on LSCO/Si substrate

### 3 结论

用化学溶液法在 Si 衬底上制备了 PZT/LSCO 铁电多层薄膜. PZT 薄膜呈 (110) 取向, 晶粒尺寸为 50 ~ 80nm, 表面平整. 测量了波长在 400 ~ 1700nm 范围内 PZT/LSCO 薄膜的椭圆光谱. 用 Lorentz 模型拟合, 获得 PZT 薄膜的光学常数谱, 椭圆光谱研究证明 PZT 薄膜的结构致密. 采用 700°C 的退火温度及逐层退火的方式可获得致密、高  $n, k$  的 PZT 薄膜.

**致谢** 感谢李志锋、黄志明、于剑等博士及吕翔、林铁等博士研究生的有益的讨论, 感谢王庆在拉曼测试上的帮助.

### REFERENCES

- [1] Scott James F, Araujo Carlos A Paz de. Ferroelectric memories. *Science*, 1989, **246**: 1400
- [2] Cho J H, Park K C. Comparison of epitaxial growth of  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$  on  $\text{SrRuO}_3$  and  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ . *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**: 549
- [3] Ramesh R, Lee J, Sands T, et al. Oriented ferroelectric La-Sr-Co-O/Pb-La-Zr-Ti-O/La-Sr-Co-O heterostructures on [001]  $\text{Pv/SiO}_2/\text{Si}$  substrate using a bismuth titanate template layer. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**: 2511
- [4] Yin J, Zhu T, Liu Z G, et al. Enhance 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. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**: 3698
- [5] Wang Fan, Uusimäki Antti, Leppävuori Seppo. Preparation of a  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3/\text{PbZr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_3/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  multi-layer structure on  $\text{SrTiO}_3$  (100) and  $\text{LaAlO}_3$  (100) substrates using the sol-gel method. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**: 1692
- [6] Wang Fan, Leppävuori Seppo. Properties of epitaxial ferroelectric  $\text{PbZr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_3$  heterostructures with  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  metallic oxide electrodes. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**: 1293
- [7] Dat R, Lichtenwalner D J, Auciello O, et al. Polycrystalline  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3/\text{PbZr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_3/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  ferroelectric capacitors on platinized silicon with no polarization fatigue. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**: 2673
- [8] Meng X J, Ma Z X, Sun J L, et al. Growth of (100)-oriented  $\text{LaNiO}_3$  thin films directly on Si substrates by a simple MOD technique for the highly oriented  $\text{PbZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$  thin films. *Thin Solid Films*, 2000, **372**: 271
- [9] Wu Wenbin, Wong K H, Choy C L, et al. Top-interface-controlled fatigue of epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  ferroelectric thin films on  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**: 3441
- [10] Wang G S, Lai Z Q, Yu J, et al. Preparation and properties of Lanthanum strontium cobalt films on Si(100) by metalorganic chemical liquid deposition. *J. Cryst. Growth*, 2001, **233**(3): 512
- [11] Wang G S, Meng X J, Sun J L, et al.  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  heterostructures prepared by chemical solution routes on silicon with no fatigue polarization. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(21): 3476
- [12] Wang G S, Meng X J, Yu J, et al. Effect of hydrolysis on properties of  $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$  ferroelectric thin films derived from a modified sol-gel process. *J. Cryst. Growth*, 2001, **233**: 269
- [13] Meng X J, Cheng J G, Li B, et al. Low-temperature preparation of highly (111) oriented PZT thin films by a modified sol-gel technique. *J. Cryst. Growth*, 2000, **208**: 514
- [14] Chattopadhyay Soma, Ayyub Pushan, Palkar V R, et al. Size-induced diffuse phase transition in the nanocrystalline ferroelectric  $\text{PbTiO}_3$ . *Phys. Rev. B*, 1995, **52**: 13177
- [15] Deb K K, Tamagawa T, Di Y, et al. Pyroelectric characteristics of thin  $\text{PbTiO}_3$  and La-modified  $\text{PbTiO}_3$  films on Platinum films for infrared sensors. *J. Electron. Mater.*, 2001, **30**: 89
- [16] Huang Zhiming, Yang Pingxiong, Chang Yong, et al. Infrared optical properties of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3$  ferroelectric thin films. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**(3): 1771
- [17] LI Hui-Qiu, ZHANG Yue-Li, WEN Jin-Hui, et al. Optical properties of Lead lanthanum zirconate titanate amorphous thin films. *J. Infrared Millim. Waves* (李辉道, 张日理, 文锦辉, 等. PLZT 非晶薄膜光学性质研究. *红外与毫米波学报*), 2000, **19**(3): 201
- [18] WANG Gen-Shui, LAI Zhen-Quan, YU Jian, et al. Study on  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  thin films prepared by chemical solution routes using spectroscopic ellipsometry. *J. Infrared Millim. Waves* (王根水, 赖珍荃, 于剑, 等.  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  薄膜的化学溶液制备及椭圆光谱研究. *红外与毫米波学报*), 2002, **21**(suppl.): 57
- [19] ZHAO Kai-Hua, ZHONG Xi-Hua. *Optics*. Beijing: Beijing University Press (赵凯华, 钟锡华. *光学*. 北京: 北京大学出版社), 1984
- [20] Trolrier-McKinstry S, Hu H, Krupanidhi S B, et al. Spectroscopic ellipsometry studies on ion beam sputter deposited  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  films on sapphire and Pt-coated silicon substrates. *Thin solid films*, 1993, **230**: 15