

# 化学溶液分解法制备 $\text{LaNiO}_3$ 薄膜的研究

李亚巍<sup>1,2)</sup> 孟祥建<sup>1)</sup> 于 剑<sup>1)</sup> 王根水<sup>1)</sup> 孙璟兰<sup>1)</sup> 褚君浩<sup>1)</sup> 张伟风<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院上海技术物理所红外物理国家实验室, 上海, 200083;

<sup>2)</sup>河南大学物理系, 河南, 开封, 475001)

**摘要** 采用化学溶液分解法直接在单晶 Si(100) 衬底上制备了  $\text{LaNiO}_3$  薄膜, 研究了不同热处理气氛(空气和氧气)对薄膜的结晶性、晶粒尺寸、电阻率以及其上面生长的锆钛酸铅(PZT)薄膜的影响. 结果发现二种气氛得到的  $\text{LaNiO}_3$  薄膜的电阻率相差较大, 其中在氧气中制备的薄膜电阻率仅为在空气中得到的 1/2. 对  $\text{LaNiO}_3$  薄膜的导电机制进行了讨论.

**关键词** 退火气氛,  $\text{LaNiO}_3$  薄膜, CSD, 电阻率.

## STUDY ON THE PREPARATION OF $\text{LaNiO}_3$ THIN FILMS USING CHEMICAL SOLUTION DECOMPOSITION METHOD

LI Ya-Wei<sup>1,2)</sup> MENG Xiang-Jian<sup>1)</sup> YU Jian<sup>1)</sup> WANG Gen-Shui<sup>1)</sup> SUN Jing-Lan<sup>1)</sup>  
CHU Jun-Hao<sup>1)</sup> ZHANG Wen-Feng<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Shanghai 200083, China;

<sup>2)</sup>Department of Physics, Henan University, Kai feng, Henan 475001, China)

**Abstract**  $\text{LaNiO}_3$  thin films on Si(100) substrates were prepared using chemical solution decomposition method (CSD). The effects of annealing atmosphere (air and oxygen) on the crystallinity, grain size and resistivity of  $\text{LaNiO}_3$  thin films, and the PZT films grown on the LNO layers were studied. The results showed that the value of the resistivity of the  $\text{LaNiO}_3$  thin films annealed in oxygen is only half of that obtained in air. The conductive mechanism of  $\text{LaNiO}_3$  thin films was discussed.

**Key words** annealing atmosphere,  $\text{LaNiO}_3$  thin films, CSD, resistivity.

### 引言

作为制备非挥发性存储器的候选材料, 锆钛酸铅(PZT)铁电薄膜被人们广泛地研究. 然而, 由于极化疲劳现象, 使得该种材料的应用受到了限制. 后来, 人们发现用一类钙钛矿结构的金属性氧化物, 如  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , 以及  $\text{SrRuO}_3$  等, 来代替金属作为底电极, 可以大大增强 PZT 铁电薄膜的抗疲劳特性<sup>[1,2]</sup>. 最近, 又一种钙钛矿结构的金属性氧化物, 镍酸镧 ( $\text{LaNiO}_3$ ) 引起了人们极大的关注, 成为铁电薄膜底电极的首选材料之一. 这主要是因为  $\text{LaNiO}_3$  的晶胞参数 ( $a = 0.383\text{nm}$ ) 与 PZT 铁电薄膜非常接近, 使之不仅可作为电极材料, 而且还可以作为籽晶层来优化铁电薄膜的结构和性能<sup>[3]</sup>. 人们已采用不同的工艺, 如射频磁控溅射 (rf sputtering),

脉冲激光沉积 (PLD), 金属有机物沉积 (MOD) 等制备了 LNO 薄膜<sup>[3-5]</sup>. 然而, 不同的工艺得到的 LNO 薄膜的导电性相差较大, 并且影响其导电性的因素, 如薄膜微结构、氧空位浓度等也需要进一步研究<sup>[6,7]</sup>. 本文采用化学溶液分解法 (CSD) 分别在空气和氧气气氛中制备了 LNO 薄膜, 表征了其结晶质量、表面形貌和电学性质等, 并对不同退火气氛得到的 LNO 对 PZT 的影响进行了研究.

### 1 实验

LNO 薄膜的制备采用改进的 CSD 工艺, 具体的工艺过程已在相关文献中报道<sup>[8]</sup>. LNO 前驱体溶液的合成以醋酸镍  $[\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  和硝酸镧  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$  作为原料, 以醋酸和水为溶剂. 采用 Spin-coating 方式, 将 LNO 前驱体溶液滴到旋转的 Si

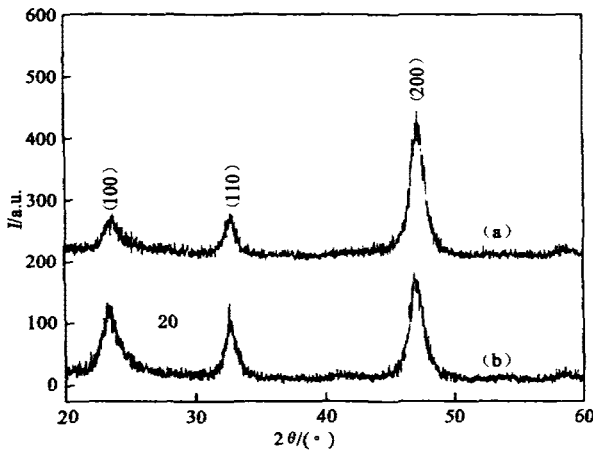


图1 在 Si(100) 衬底上不同退火气氛得到的 LNO 薄膜的 XRD 谱 (a)空气(b)氧气  
 Fig.1 XRD patterns of LNO films from different annealing atmospheres (a) air (b) O<sub>2</sub>

(100) 衬底上, 匀胶速度为 4000r/min, 时间为 20s. 在快速退火炉 (RTP500) 中对薄膜进行热处理: 烘烤温度 180℃, 保持时间 240s; 380℃ 热解, 保持时间 300s; 650℃ 退火, 保持时间 240s. 根据文献报导<sup>[8]</sup>, 热处理过程中所采用的温度和时间为最佳. 重复上述过程 4 次, 得到所需薄膜样品. 做 2 个样品, 其中样品 1 的热处理完全在空气条件下进行, 样品 2 则在氧气气氛中制得.

为了研究 LNO 薄膜对 PZT 的影响, 我们在上述 LNO 薄膜上制备了 Pb(Z)Pb(Zr<sub>0.3</sub>, Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> (PZT30/70) 薄膜. PZT30/70 薄膜的制备采用改进的溶胶-凝胶工艺<sup>[9]</sup>. 以醋酸铅 [Pb(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O], 硝酸锆 [Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O], 钛酸丁酯 [Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>] 为原料, 用乙二醇甲醚作溶剂配制 PZT 前驱体溶液. Pb(Zr<sub>0.3</sub>, Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> 薄膜制备方法和 LNO 相似, 匀胶速度 3000r/min, 时间 20s. 烘烤、热解和退火温度分别为 180、380 和 650℃, 保持时间均为 300s. 重复上述过程 8 次, 得到所需厚度的 PZT 薄膜样品. PZT 薄膜的热处理均在空气条件下进行.

利用 x-射线衍射 (XRD) 和原子力显微镜 (AFM) 分析薄膜的结晶性和表面形貌. 样品的厚度用 Dektak3 型台阶仪测量, LNO 样品电阻率通过标准四探针法测量. PZT 薄膜的电学性能采用 RT66A 标准系统进行表征.

## 2 结果与讨论

图 1(a) 和图 1(b) 分别是在空气和氧气气氛中得到的 LNO 薄膜样品的 XRD 图. 从图 1 中可以看

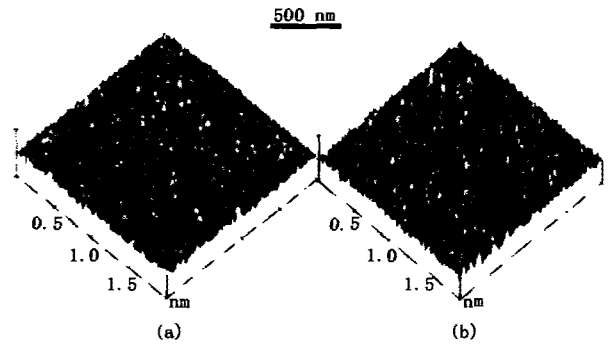


图2 在 Si(100) 衬底上不同退火气氛得到的 LNO 薄膜的 AFM (a)空气(b)氧气  
 Fig.2 AFM images of LNO films from different atmospheres (a) air (b) O<sub>2</sub>

到, 二种条件下制得的 LNO 薄膜都形成单一的钙钛矿相, 而且有一定的择优取向性. 根据 XRD 数据, 计算得到二片 LNO 样品的晶格常数分别为 0.382nm 和 0.385nm, 与相关文献提供的数据 0.383nm 基本吻合.

为了进一步观察样品的结晶性和表面情况, 我们又采用 AFM 对样品进行了表征. 图 2(a) 和图 2(b) 分别为在空气条件下和氧气气氛中制备的样品. 从图 2 中可见, 二块样品表面都很均匀, 没有明显的裂纹. 从 AFM 得到的数据表明, 在 2μm × 2μm 的范围内, 表征表面起伏度的方均根 (RMS) 数值分别为 0.796nm 和 0.937nm, 说明两块样品表面都比较平整. 同时还可以看出, 两种条件下得到的 LNO 薄膜中的晶粒大小均匀.

所用衬底 Si 为重掺杂半导体材料, 为了准确得到 LNO 样品的电阻率, 我们又在绝缘的 SiO<sub>2</sub>/Si(100) 衬底上制备了 LNO 样品. LNO 薄膜的厚度用台阶仪测定. 在样品边界的不同位置取点测量厚度,

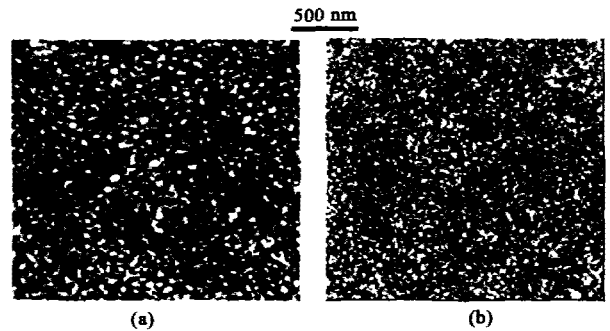


图3 在 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底上不同退火气氛得到的 LNO 薄膜的 AFM 图 (a)空气(b)氧气  
 Fig.3 AFM images of LNO films on Si/SiO<sub>2</sub> substrates from different atmospheres (a) air (b) O<sub>2</sub>

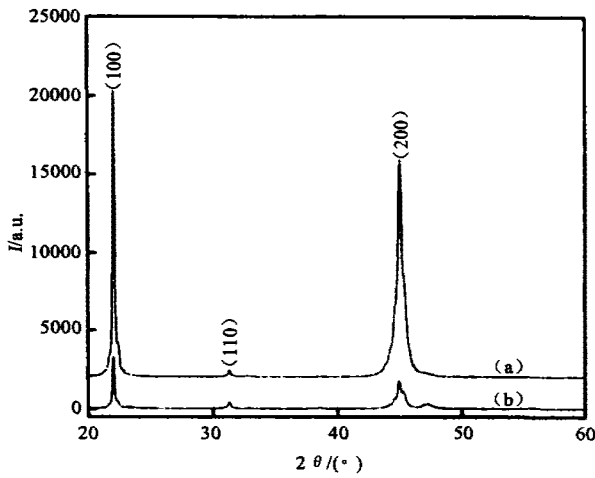


图4 不同退火气氛得到的 Si(100)/LNO 衬底上生长的 PZT 薄膜的 XRD 谱(a)空气(b)氧气

Fig. 4 XRD patterns of PZT films on Si(100)/LNO Substrates from different atmospheres (a) air (b)  $\text{O}_2$

数值差别不大,这也说明得到的 LNO 薄膜厚度均匀.结果发现在空气和氧气气氛中制备的 LNO 薄膜厚度相差不大,均在 120 ~ 130nm 之间.图 3(a)和图 3(b)分别为在空气和氧气气氛中制备的 LNO 样品的 AFM 图.由图(3)可见,在氧气气氛中得到 LNO 薄膜晶粒小于在空气条件下制备的 LNO 薄膜.影响晶粒大小的原因尚不明确.

样品电阻率的测量采用标准四探针法.空气条件下制备的 LNO 薄膜的电阻率为  $5.188 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ,而氧气中制备的 LNO 薄膜的电阻率为  $2.677 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ .后者的电阻率约为前者的一半.有报道称 LNO 薄膜的晶界对其电阻率有一定的影响<sup>[6]</sup>.我们的样品晶粒相对比较均匀,因此晶界差别的影响可以忽略.由于退火气氛不一样,薄膜中引入的氧空位浓度也不一样.我们将电阻率的差异归结于氧空

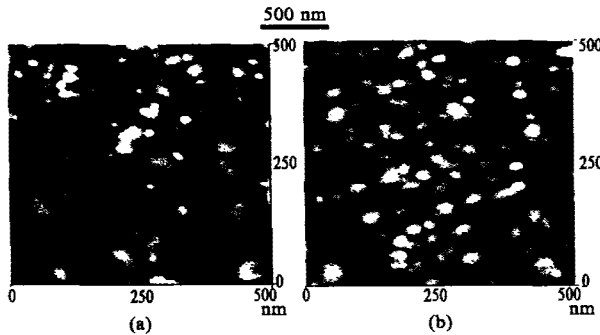


图5 不同退火气氛得到的 Si(100)/LNO 衬底上生长的 PZT 薄膜的 AFM 图(a)空气(b)氧气

Fig. 5 AFM images of PZT films on Si(100)/LNO substrates from different atmospheres (a) air (b)  $\text{O}_2$

位浓度的不同.不同的氧空位浓度引起 LNO 能带结构的变化<sup>[7]</sup>.在严格化学计量比的  $\text{LaNiO}_3$  中,O 的 2p 能带与 Ni 的 3d<sup>8</sup> 能带交迭,费米能级位于 2p-O 和 3d<sup>8</sup>-Ni 的交迭区,使用 Ni 的 3d<sup>8</sup> 带部分被电子填充,因而严格化学计量比的  $\text{LaNiO}_3$  表现出金属行为.随着氧缺陷的增加,交迭区逐渐减小最终消失,LNO 由金属过渡到半导体.对于存在大量氧缺陷的  $\text{LaNiO}_{3-x}$ ,其 2p-O 与 3d<sup>8</sup>-Ni 无交迭,费米能级位于 3d<sup>8</sup>-Ni 与 3d<sup>9</sup>-Ni 之间,其中 3d<sup>8</sup>-Ni 为全满,3d<sup>9</sup>-Ni 为全空,LNO 薄膜表现为绝缘体行为<sup>[7]</sup>.我们在氧气气氛中制备的样品,其氧空位的浓度小于在空气中制备的样品,其 2p-O 与 3d<sup>8</sup>-Ni 的交迭接近于文献<sup>[7]</sup>中所表示的金属行为的情况,因而电阻率较小.空气中制备的样品由于氧空位相对较多,2p-O 和 3d<sup>8</sup>-Ni 交迭程度有所减小,因而电阻率较大.

为了研究 LNO 薄膜对 PZT 薄膜的影响,我们在两片 Si(100)衬底上的 LNO 上做了 PZT(30/70)薄膜,并通过 XRD 和 AFM 对其结晶质量和表面形貌进行了表征.图 4 为 LNO 上的 PZT(30/70)的 XRD.从图中可见,二种情况的 PZT 薄膜都形成单一的钙钛矿物相.我们采用取向度  $R_{(100)}$  标定样品在(100)方向的取向程度,其中  $R_{100} = I_{100}/I_{100} + I_{110} + I_{111}$ ,  $I_{(hkl)}$  为样品在(hkl)方向的衍射强度.从 XRD 的数据计算得到:空气条件下退火 LNO 上制备的 PZT,  $R_{(100)} = 98\%$ ,而在氧气气氛中退火的 LNO 上制备的 PZT,  $R_{(100)} = 85\%$ .可见,前者的(100)取向度远高于后者.

图 5 为在 LNO 上生长的 PZT(30/70)的 AFM

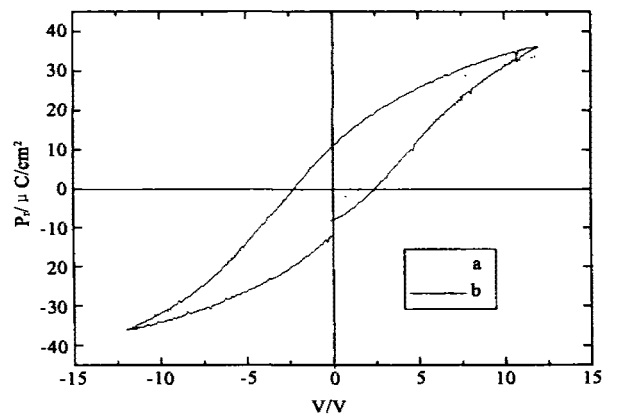


图6 不同退火气氛得到的 Si(100)/LNO 衬底上生长的 PZT 薄膜的电滞回线图(a)虚线为空气(b)实线为氧气

Fig. 6 P-E hysteresis loops of PZT films on Si(100)/LNO substrates from different atmospheres (a) air (b)  $\text{O}_2$

图. 从图中可见: 空气条件下退火的 LNO 上制备的 PZT, 其晶粒尺寸较大, 而氧气气氛中退火的 LNO 上制备的 PZT, 其晶粒尺寸较小且致密. 前者表面起伏度 (1.680nm) 大于后者 (1.653nm). 实验结果表明: 二种条件下得到的 LNO 薄膜的表面形貌没有明显的差别, 但在它们上面生长的 PZT 薄膜却差别很大. 其中的原因尚不明确, 可能与 LNO 薄膜的结晶性的差异有关. 如从前面的 XRD 实验数据可以得出二种条件得到的 LNO 薄膜的取向度和晶胞参数都有微小的差别. 另外, 我们测试了 2 个 PZT 样品 I-V 和铁电特性, 其中上电极为 Pt, 采用光刻技术和直流溅射工艺得到. I-V 测试结果表明, 与空气气氛中制备的样品相比较, 氧气气氛中制备的 LNO 对 PZT 的漏电流没有明显的影响. 图 6 为极化-电压 (P-V) 电滞回线. 可以看到氧气气氛中得到的 PZT, 其剩余极化和矫顽场均高于空气中得到的 PZT. 这与两者中的晶粒大小和 (100) 取向度的差别有关.

#### 4 结论

采用化学溶液分解法在 Si(100) 衬底上分别在空气和氧气气氛中制备 LNO 薄膜, 通过对其结晶性、表面形貌和电学性质的比较得出, 氧气气氛中制备的 LNO 薄膜晶粒和电阻率较小. 我们将 LNO 电阻率的不同归结于不同退火条件引入的氧空位浓度的不同. 对以它们为底电极生长的 PZT 薄膜的结构和性质的研究表明, 二种条件下得到的 LNO 薄膜对铁电薄膜的影响较大. 要制备具有特殊性能的铁电薄膜可以通过控制 LNO 薄膜的退火条件来实现. 有

关氧气对 LNO 影响的机理, 及氧气气氛中制备的 LNO 对 PZT 薄膜的抗疲劳特性等性质的影响, 我们将做进一步深入研究.

#### REFERENCES

- [1] Hong J W, Jo W, Kim D C, *et al.* Nanoscale investigation of domain retention in preferentially oriented  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$  thin films on Pt/and on  $\text{LaNiO}_3$ . *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**: 3183—3185
- [2] Ramesh R, Glichrist H, Sands T, *et al.* Ferroelectric La-Sr-Co-O/Pb-Zr-Ti-O/La-Sr-Co-O heterostructures on silicon via template growth. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**: 3592—3594
- [3] Tseng T F, Liu K S, Wu T B. Effect of  $\text{LaNiO}_3/\text{Pt}$  double layers on the characteristics of  $(\text{Pb}_x\text{La}_{1-x})(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**: 2505—2507
- [4] Satyalakshmi K M, Mallya R M. Epitaxial metallic  $\text{LaNiO}_3$  thin films grown by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 1233—1235
- [5] Li Aidong, Ge ChuanZhen, Lü Peng. Preparation of perovskite conductive  $\text{LaNiO}_3$  films by metalorganic decomposition. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**: 1347—1349
- [6] Sánchez F, Ferrater C, Guerrero C, *et al.* High-quality epitaxial  $\text{LaNiO}_3$  thin films on  $\text{SrTiO}_3$  (100) and  $\text{LaAlO}_3$  (100). *Appl. Phys. A.*, 2000, **71**: 59—64
- [7] Sánchez R D, Causa M T, Caneiro A, *et al.* Metal-insulator transition in oxygen-deficient  $\text{LaNiO}_{3-x}$  perovskites. *Phys. Rev.*, 1996, **B54**: 16574—16578
- [8] Meng X J, Cheng J G, Li B, *et al.* Preparation and properties of highly (111) oriented PZT thin films by a modified sol-gel technique. *J. Cryst. Growth*, 2000, **208**: 541—544
- [9] Meng X J, Sun J L, Ye H J, *et al.* Preparation of highly (100) oriented metallic  $\text{LaNiO}_3$  films on Si substrates by a modified metalorganic decomposition technique. *Applied Surface Science*, 2001, **171**: 68—73