

文章编号: 1001-9014(2004)02-0095-04

不同组分 La-Ni-O 薄膜的红外光谱特性研究

赵强^{1,2}, 胡志高², 黄志明², 王根水², 褚君浩²

(1. 华东师范大学纳米功能材料与器件应用研究中心, 上海 200062;

2. 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: 采用射频磁控溅射和组合靶在 260℃ 的 (111)Si 上制备了不同 Ni、La 含量比的 La-Ni-O 薄膜. 通过拟合 2~12.5μm 波长范围的反射和透射光谱, 得出了薄膜在此区间的折射率和消光系数. 薄膜的折射率随波长的增长均呈现单调增大的变化趋势, 并且随组分的变化, 此趋势没有大的变化. 而消光系数的色散却对薄膜的组分具有很大的依赖性. 实验结果同时表明, 在 La 含量较高时, 薄膜为无定型结构, 并且具有较大的电阻率. 当 Ni、La 含量比大于 1:1.44 后, 薄膜具有 (100) 择优取向的赝立方钙钛矿结构, 同时具有金属导电性. 薄膜的晶面间距、电导率、折射率和消光系数随着 Ni 含量的增加具有相似的变化规律. 并在 Ni:La = 1:1 时, 晶面间距和电阻率达到最小值, 对所有实验现象, 文中从 LaNiO₃ 薄膜的导电机理出发给出了理论分析, 并取得了比较一致的结果.

关键词: LaNiO₃ 薄膜; 光学特性; 导电性; 晶格常数

中图分类号: TM223 **文献标识码:** A

STUDY ON THE COMPOSITION DEPENDENCE OF IR SPECTRA ON La-Ni-O THIN FILMS

ZHAO Qiang^{1,2}, HU Zhi-Gao², HUANG Zhi-Ming², WANG Gen-Shui², CHU Jun-Hao²

(1. Nanotech Center, East China University, Shanghai 200062, China;

2. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: La-Ni-O thin films of different La and Ni concentration ratios were deposited on (111)Si at substrate temperature 260℃ by a rf-magnetron sputtering system with a combined target. The optical refractive index and extinction coefficient were derived by simultaneously fitting the transmittance and reflectance spectra in the wavelength region of 2~12.5μm. And they increase monotonically with the wavelength, and change significantly with different composition. Results also show that the film is of amorphous structure when La content is too high. The film is with (100) preferred orientation and metallic electric conduction as the atomic concentration ratio of La to Ni is less than 1.44:1. When the composition gets the stoichiometric composition (Ni:La = 1:1), the lattice constant and sheet resistivity of the film reach their minimums. A practicable explanation for all experimental results is also developed according to the conducting mechanism of LaNiO₃.

Key words: LaNiO₃ films; optical properties; electric conductivity; lattice constant

引言

近几年来, 含氧八面体结构的氧化物薄膜引起人们越来越浓厚的兴趣, 含氧八面体结构的薄膜在金属-绝缘体相变 (MIT)、高温超导、铁电和巨磁电阻以及它们的异质结构研究和应用领域具有广阔的

应用前景^[1,2,3]. 研究结果表明这些薄膜的性能主要取决于薄膜的结构和界面结构. 所以选择晶格匹配的衬底材料或过渡层具有非常显著的实际意义^[4-6]. 虽然金属薄膜, 诸如 Pt 和 Ir, 已经被广泛应用为电极层和过渡层, 但由于存在界面扩散和会产生过多的氧空位, 都会降低这些氧化物薄膜的獨特

收稿日期: 2003-11-11, 修回日期: 2004-02-04

基金项目: 上海市科研计划资助项目 (0352NM077)

作者简介: 赵强 (1972-), 男, 新疆奇台县人, 现任华东师范大学纳米功能材料与器件应用研究中心副研究员, 主要从事光电子材料薄膜及器件方面的研究.

Received date: 2003-11-11, revised date: 2004-02-04

性能^[7],同时,在光电子器件中应用时,往往要求电极层具有较好的导电性能的同时也要满足一定的光学性能要求,所以导电金属氧化物薄膜,特别是具有与含氧八面体结构相近的导电金属氧化物薄膜,成为最具实力的替代材料. LaNiO_3 (LNO) 具有良好的导电性和较好的结构稳定性,特别是具有赝立方钙钛矿结构($a = 3.84 \text{ \AA}$),所以,可以和具有钙钛矿结构的氧化物薄膜较好地实现晶格匹配. 因而成为广为关注的少数导电氧化物薄膜之一^[8,9],目前已经被应用于非制冷铁电红外焦平面等器件中. 多种制备技术(如:溅射、脉冲激光沉积(PLD)和化学溶液法)已经被用来制备 LaNiO_3 薄膜^[10-14]. 其中射频溅射已经在科学研究和工业技术领域得到广泛应用,它具有容易引入反应气体、大的样品面积以及可原位热处理等优点. 然而,在射频溅射制备 LaNiO_3 薄膜的众多研究中,组分对该薄膜的结构、红外光学特性和导电性能的影响及其内在机制的研究尚未见到报道.

1 实验过程

将纯度均为 99.9% 的 La_2O_3 粉末和 Ni_2O_3 粉末按 1:2 的 Ni、La 原子比混合研磨后,压制成厚度为 5mm、直径为 100mm 的块体,然后进行高温烧结制成所需的 La_2NiO_4 陶瓷靶. 在溅射刻蚀区均匀放置纯度为 99.9% 的 Ni 片构成组合靶,通过改变 Ni 片的数目来控制薄膜中 Ni 的含量. 利用射频(13.6MHz)磁控溅射系统来制备薄膜. 等系统背景真空达到 $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 后,将衬底加热至 265°C ,并用离子束对衬底表面进行清洗. 然后在真空中充入氩气和氧气(O_2 流量占 40%) 达到 2Pa 的溅射气压,气体流量用质量流量计控制. 对靶表面进行 30 min 的

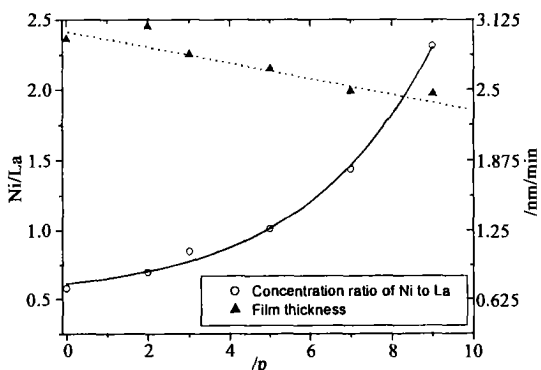


图1 薄膜的组分和生长速率随 Ni 片数目的变化

Fig. 1 The dependences of the composition and the growth rate on the number of Ni chips

预溅射以达到稳定的溅射气氛,然后在衬底上沉积薄膜. 溅射功率为 80W. 溅射后,直接切断加热器电源,使薄膜自然降温,没有进行任何形式的后续热处理. 薄膜的结晶取向采用 X-ray 衍射仪($\text{Cu K}\alpha\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) $\theta - 2\theta$ 模式分析,组分采用电感耦合等离子体发光能谱(ICP-AES)测得,表面电阻采用标准四探针法在室温下测量,薄膜的表面形貌采用扫描电子显微镜(SEM)观测,薄膜的厚度采用光学方法拟合和 SEM 断面扫描得出. 光学特性采用傅里叶红外光谱仪(Bio-Rad FTS65A)测量垂直透射和反射谱($2 \sim 12.5 \mu\text{m}$),然后用商业软件分析得出.

2 结果与分析

图1给出了薄膜中 Ni、La 原子比随靶表面 Ni 片数目的变化,由于靶中化合态 Ni 的溅射产额小于金属 Ni 的溅射产额,所以随着 Ni 片数目的增加,薄膜中的 Ni 含量呈非线性增加. 薄膜生长速率的变化在图中由虚线给出,随着 Ni 片的增加,薄膜的生长速率有所下降. Ni 片数为 5 和 7 时薄膜横截面的 SEM 照片由图2给出,可以看出膜厚与用光学方法得出的结果比较吻合,而且薄膜比较致密连续. 薄膜均具有均匀平整的表面形貌,典型的 SEM 照片由图3给出. 图4给出了不同 La、Ni 比例下所得的薄膜的 XRD 衍射谱. 从谱图可以看出,当 Ni、La 比例小于 0.58 时,薄膜为无定形结构. 在比例达到 0.69 后,薄膜为(100)择优取向的赝立方钙钛矿结构. 当 Ni、La 含量比大于 1.4 后,薄膜中出现了 NiO 相,并在大于 2.3 后出现了(110)取向的衍射峰.

根据 Bragg 衍射公式, $2d\sin(\theta) = \lambda$ (d : 晶面间距; θ 衍射角),可知所制备的薄膜样品的(100)取向

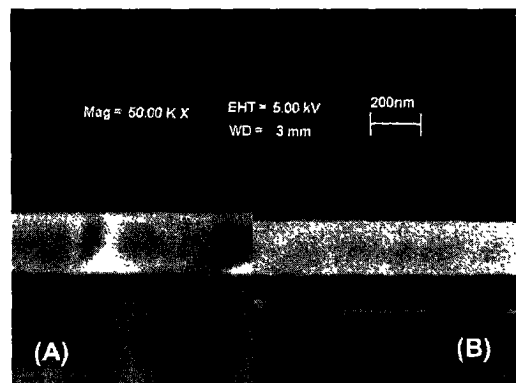


图2 Ni 片数目为(A)5 和(B)7 时薄膜的横截面 SEM 照片

Fig. 2 The cross-section SEM images of the films [The number of Ni chips is (A)5 and (B)7]

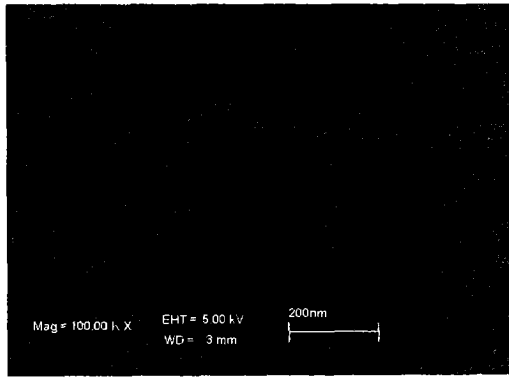


图3 薄膜的表面 SEM 照片
Fig. 3 A typical SEM image of the film surfaces

的晶面间距均比粉末样品的 0.385nm (JCPDS 卡: # 33-0710) 大. 晶面间距的变化如图 5 所示, 在 Ni 含量增加的初始阶段, 晶面间距达到了最小值 0.389 nm, 然后随着 Ni 含量的增加, 晶面间距开始缓慢增大. 薄膜的导电性能也具有同样的变化趋势. 但是, 从面电阻随 (100) 取向晶面间距的变化关系可以得出, 在 La 缺量时, 面电阻随晶面间距减小的下降速率要比在 La 过量时大, 而且化学配比偏离 1:1 越多, 电阻率对晶面间距越敏感.

经过对薄膜在红外波段 2 ~ 12.5 μm 的透射谱和反射谱进行拟合分析可以得出薄膜在此波段的折射率和消光系数的色散, 图 6 给出了 Ni 片数目分别为 3、5 和 7 时的结果. 分析时考虑了衬底和薄膜中的多次反射以及界面效应. 分析中所采用的 Lorentz oscillator 模型由式(1)给出

$$\varepsilon \equiv (n - ik)^2 = \varepsilon_\infty + \frac{A}{E_c^2 - E(E - i\nu)} \quad (1)$$

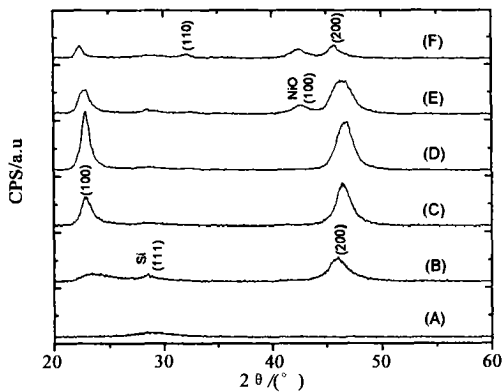


图4 不同 Ni 片数目时薄膜的 X-ray 衍射谱 (A)0 (B)2 (C)3 (D)5 (E)7 (F)9
Fig. 4 The XRD spectrums of the films deposited with different number of Ni chips. (A)0 (B)2 (C)3 (D)5 (E)7 (F)9

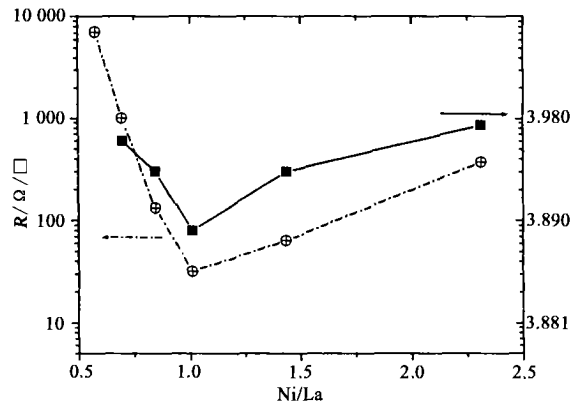


图5 薄膜的晶面间距和面电阻对 Ni、La 含量比的依赖性
Fig. 5 The dependence of the lattice constants and the sheet resistances on the concentration ratio of Ni to La

其中, ε 为介电系数, n 为折射率, k 为消光系数, A 为振幅, E_c 为振子中心能量, E 为振子能量, ε_∞ 为高频晶格介电系数, ν 为电子散射频率 (振子的展宽). 拟合的性能用由式(2)给出的均方根误差评价函数 δ 来评价.

$$\delta^2 = \frac{1}{N_R - M} \sum_{i=1}^{N_R} \left(\frac{R_i^{mod} - R_i^{exp}}{\delta_{R,i}^{exp}} \right)^2 + \frac{1}{N_T - M} \sum_{j=1}^{N_T} \left(\frac{T_j^{mod} - T_j^{exp}}{\delta_{T,j}^{exp}} \right)^2 \quad (2)$$

其中, N_R 和 N_T 分别为拟合中所采用的反射谱 R 和透射谱 T 实验点的数目, M 为所要拟合的参数的数目.

从拟合分析的结果来看, 薄膜的折射率和消光系数均随波长的增长而增大, 而且对组分具有较强的依赖性. 并且折射率对组分的依赖性小于消光系数. 进而可以看出, 折射率和消光系数对组分的依赖性与导电率对组分的依赖性具有相同的变化趋势.

J. B. Torrance 等对 $RNiO_3$ (R 为稀土元素) 的金属-绝缘体相变 (MIT) 研究的结果表明, $LaNiO_3$ 的导电性主要来源于 $2p-O$ 和 $3d^8-Ni$ 之间的能带交叠. 能带的交叠状况主要取决于 $Ni-O-Ni$ 的键角和 $Ni-O$ 间距 [1]. 由于 La 离子的半径大于 Ni 离子, 所以随着 La 含量的增加, 对晶格常数带来的影响也较大. 当 La 过量较多时, 则会造成晶格的严重变形, 从而在 XRD 谱中呈现无定型结构. 当 Ni 过量时, 薄膜中的 Ni 向低价态方向偏离, 这一点也在 XRD 谱中由 $NiO(100)$ 峰的出现得到了证实. 当 Ni^{3+} 被还原为 Ni^{2+} 时, Ni 离子半径会由 0.60 \AA 增大为 0.69 \AA . 所以, 晶格常数的增大导致了 $Ni-O$ 间距的增大和

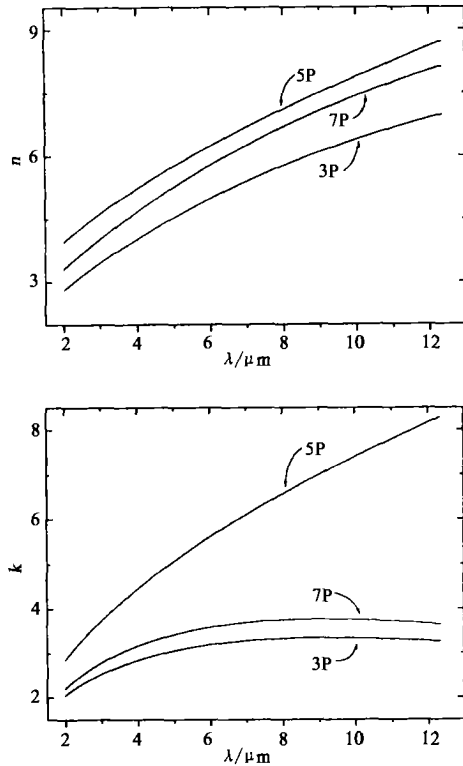


图6 薄膜的折射率和消光系数对组分的依赖性
Fig. 6 The dependence of the refractive index and the extinction coefficient on the composition

键角的变化,从而导致能带交叠的减少和甚至消失,使导电性能下降.

由折射率 n 和消光系数 k 可以表述为

$$n^2 = \frac{1}{2} \varepsilon \left\{ \left[1 + \left(\frac{\sigma}{\omega \varepsilon \varepsilon_0} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + 1 \right\}, \quad (3)$$

$$k^2 = \frac{1}{2} \varepsilon \left\{ \left[1 + \left(\frac{\sigma}{\omega \varepsilon \varepsilon_0} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \right\}. \quad (4)$$

其中, σ 为光频 ω 下电导率, ε_0 为真空介电常数. 电导率 σ 对 n, k 值都具有同等的影响. 所以折射率和消光系数对组分的依赖性与电导率对组分的依赖性具有相同的变化趋势.

因此,在 LNO 薄膜作为过渡层或电极层的时候,可以通过改变组分的方法来实现其晶格参数和导电性能的改变. 这对实现与其它薄膜的晶格匹配方面具有一定的实际意义.

3 结论

基于上述的实验结果和分析. 采用射频溅射和组合靶的方式可以制备出表面平整,连续致密的 LNO 薄

膜,制备的薄膜可以满足电极层和过渡层的要求. 薄膜的组分的变化对 LNO 薄膜的晶格类型虽然没有明显的影响,但是对晶格参数、薄膜的光学特性和导电性能的影响比较显著. 在满足化学配比时薄膜具有最小的晶格常数和最佳的导电性能. 折射率和消光系数对组分的依赖性与电导率对组分的依赖性具有相同的变化趋势. 所有结果可以从 LNO 薄膜的导电机制出发得到合理的解释.

REFERENCES

- [1] Torrance J B, Lacorre R, Nazzari A I. Systematical study of insulator-metal transitions in perovskites $RNiO_3$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu$) due to closing of charge-transfer gap [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **45**: 8209
- [2] Von Helmolt R, Wecker J, Holzapfel R, et al. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ ferromagnetic films [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**: 2331
- [3] Ramesh R, Aggarwal S, Auciello O. Science and technology of ferroelectric films and heterostructures for non-volatile ferroelectric memories [J]. *Materials Sci. and Eng. R: Report*, 2001, **32**: 191
- [4] Batzer, BiMing Yen, Donhang Liu, et al. A high-temperature x-ray-diffraction study of epitaxial $PbTiO_3$ thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**: 6235
- [5] Floquet N, Hector J, Gaucher P. Correlation between structure microstructure and ferroelectric properties of $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ integrated film; influence of the sol-gel process and the substrate [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**: 3815
- [6] Reza Moazzami. Ferroelectric thin film technology for semiconductor memory [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 1995, **10**: 375
- [7] Wu W, Wong K H, Chan P W. Epitaxial growth of α -axis oriented $YBa_2Cu_3O_{7-y}/LaNiO_3$ heterostructures on (100) $SrTiO_3$ by pulsed laser deposition [J]. *Physica C*, 1998, **297**: 247
- [8] Chen M S, Wu T B, Wu J M. Effect of textured $LaNiO_3$ electrode on the fatigue improvement of $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**: 1430
- [9] Sánchez F, Ferrater C, Alcobee X, et al. Pulsed laser deposition of epitaxial $LaNiO_3$ thin films on buffered Si(100) [J]. *Thin Solid Films*, 2001, **384**: 200
- [10] Yang C C, Chen M S, Hong T J, et al. Preparation of (100)-oriented metallic $LaNiO_3$ thin films on Si substrates by rf-magnetron sputtering for the growth of textured $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**: 2643
- [11] Kyuseog Hwang, Yongmu Lim, Byunghoon Kim. Epitaxially grown $LaNiO_3$ thin films on $SrTiO_3$ (100) substrates by the chemical solution method [J]. *Materials Research Bulletin*, 2000, **34**: 2069
- [12] Krishna Seshan, Stephen Rossnagel. *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Technologies* [M]. 2nd edition, USA: Noyes Publications, Norwich, N. Y., 2002: 323