

文章编号: 1001 - 9014 (2009) 06 - 0410 - 04

不同衬底温度生长的 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 薄膜椭圆偏振光谱研究

李文武^{1,2}, 李亚巍^{1,2}, 胡志高^{1,2*}, 朱自强¹, 褚君浩¹

(1. 华东师范大学 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241; 2. 华东师范大学 电子工程系, 上海 200241)

摘要:采用脉冲激光沉积法 (PLD) 在不同 Si(100) 衬底温度下制备了 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSCO) 导电金属氧化物薄膜. X 射线衍射 (XRD) 分析表明, 随着衬底温度升高 LSCO 薄膜的结晶质量增加, 在 650 和 700 K 下制备的薄膜是具有单一钙钛矿结构的多晶薄膜. 通过椭圆偏振光谱仪测量了 400 ~ 1100 nm 波长范围内该导电金属氧化物薄膜的光学性质, 采用双 Lorentz 振子色散关系及三相结构模型 (Air/LSCO/Si) 拟合获得了薄膜的光学常数. 结果表明, 薄膜的折射率随着衬底温度的升高而减小, 然而在可见-近红外波长范围内消光系数随着衬底温度的升高而增大. 这主要与薄膜的晶化质量和导电性能有密切的关系.

关键词:脉冲激光沉积法; $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 薄膜; 椭圆偏振光谱; 光学常数

中图分类号: TN204; TN206 文献标识码: A

STUDY ON THE SPECTROSCOPIC ELLIPSONOMETRY OF $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ FLMS PREPARED AT DIFFERENT SUBSTRATE TEMPERATURES

LI Wen-Wu^{1,2}, LI Ya-Wei^{1,2}, HU Zhi-Gao^{1,2*}, ZHU Zi-Qiang¹, CHU Jun-Hao¹

(1. Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200241, China;

2. Department of Electronic Engineering, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

Abstract: $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSCO) conductive metal oxide films were prepared on Si(100) substrates under different growth temperatures by using pulsed laser deposition (PLD). X-ray diffraction (XRD) analysis shows that the crystallinity of the LSCO films increases with the increase of substrate temperature, and the films deposited at 650 and 700 K are polycrystalline with a single perovskite phase. The optical properties of the LSCO films were measured by spectroscopic ellipsometry in the wavelength range of 400 ~ 1100 nm. Double Lorentz oscillator dispersion relation and a three layer model (Air/LSCO/Si) were used to fit the optical constants of the films. The results show that the refractive index of the LSCO films decreases as the substrate temperature increases. Extinction coefficient of the LSCO films increases as the substrate temperature increases in the visible and near-infrared wavelength range. It is found that the crystallinity of the films and conductivity are mainly responsible for these phenomena.

Key words: pulsed laser deposition; $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ films; spectroscopic ellipsometry; optical constant

引言

近年来, 采用钙钛矿结构导电金属氧化物做电极的研究引起了广泛关注, 如: SrRuO_3 , $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSCO), LaNiO_3 , $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 等^[1-4]. 这类材

料在结构和化学组成上与钙钛矿铁电材料相兼容, 使用它们替代传统的贵金属 (Pt) 作为电极可显著改善铁电薄膜的抗疲劳特性与保持特性. 在这些导电金属氧化物中, LSCO 具有良好的导电性能和较高的化学稳定性, 其结构与大多数钙钛矿型铁电材料

收稿日期: 2008 - 08 - 21, 修回日期: 2009 - 04 - 30

Received date: 2008 - 08 - 21, revised date: 2009 - 04 - 30

基金项目: 上海市科委基础研究重点项目 (08JC1409000); 上海市科委国际合作计划项目 (08520706100); 上海市科委研发公共服务平台建设专项 (07DZ22943)

作者简介: 李文武 (1984-), 男, 广西武鸣人, 硕士研究生, 主要从事凝聚态物质光谱和光学性质的研究.

* 通讯作者: zghu@ee.ecnu.edu.cn

匹配,因而被认为是钙钛矿型铁电薄膜器件电极的良好选择^[5].迄今为止,人们已经对 LSCO 外延薄膜的结构和电学性能进行了广泛的研究^[6-8]. LSCO 薄膜的光学性质对器件应用具有重要的实际意义,但薄膜的光学性质目前研究的不多,王根水等人对化学溶液法制备的 LSCO 薄膜的光学性质进行了研究,但没有对脉冲激光沉积法 (PLD) 制备的不同衬底温度 (T_s) 下生长的薄膜进行相应研究.由于制备工艺的差别,薄膜的形成和其内部晶体结构也明显不同,从而导致薄膜光学性质呈现不同程度的变化,因此 LSCO 薄膜的光学性质有待进一步研究.

本文作者在 Si(100) 上采用 PLD 法于不同 T_s 下制备了 LSCO 薄膜,采用椭圆偏振光谱仪研究了薄膜的光学性质.

1 实验

LSCO 薄膜采用 PLD 法沉积在 Si(100) 衬底上.沉积使用的激光源是脉冲频率为 5Hz 的 KrF 准分子激光器. LSCO 陶瓷靶材采用固态反应烧结法烧制而成,标称组分值 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$. 沉积过程中氧压控制为 25Pa. 样品在不同温度下生长, T_s 分别为 500、550、600、650 和 700. 薄膜的结晶性和取向性通过 X 射线衍射 (XRD) 谱来表征 (D/MAX-2550V, Rigaku Co.). 薄膜的表面形貌和界面结构采用扫描电镜 (SEM) 进行观察.

LSCO 薄膜的光学性质采用上海三科仪器公司生产的 SC620UVN 自动椭圆偏振光谱仪进行研究,实验测量入射角为 75° ; 测量波长范围为 400 ~ 1100nm, 所有测试均在室温下进行. 椭圆测量的两个基本参数是 ρ 和 Δ , 它们与被测样品的结构和光学性质有密切的关系, 定义为: $\rho = r_p/r_s = \tan^{-1} e^i$, 其中 r_p 和 r_s 分别为偏振光在与入射面水平和垂直方向上的菲涅耳反射系数^[9]. 测量光谱采用合适的拟合模型进行拟合, 拟合模型与样品的物理性质有关. 在模型中, 每一层的厚度和光学常数等未知参数都可作为拟合变量^[10].

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 是 Si(100) 衬底上制备的不同 T_s 时的 LSCO 薄膜 XRD 图. 从图中可以看出, 在 650 和 700 下制备的 LSCO 薄膜是具有单一钙钛矿结构的多晶薄膜. 薄膜结晶状况强烈依赖于薄膜生长的 T_s , 在 500 生长的薄膜几乎没有衍射峰, 随着 T_s 的增大, 从

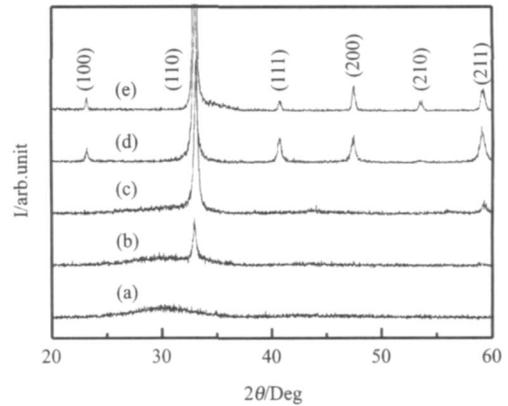


图 1 不同衬底温度下制备的 LSCO 薄膜 XRD 图 (a) 500 (b) 550 (c) 600 (d) 650 (e) 700 (I 衍射强度, θ 衍射角)

Fig 1 XRD patterns of LSCO films grown at different substrate temperatures (a) 500 (b) 550 (c) 600 (d) 650 (e) 700 (I -intensity of diffraction, θ -diffraction angle)

XRD 图可以看出一些衍射峰开始出现并越来越强, 注意到 T_s 为 700 的样品出现了很多衍射峰, 这表明该薄膜为多晶结构且晶化质量较好. 随着 T_s 的增大 LSCO 薄膜的半峰宽逐渐减小, 峰位先是从小衍射角向大衍射角移动然后基本保持不变. 显然, LSCO 薄膜的晶化质量随着 T_s 的增大得到了极大改善, T_s 为 700 的薄膜的 XRD 图显示了非常好的衍射峰.

2.2 椭圆偏分析

SEM 图 (未给出) 显示 LSCO 薄膜样品与衬底的界面非常清晰, 因此五个样品都采用三相结构 (Air/LSCO/Si) 进行拟合计算椭圆偏参数. 拟合程序变量包括薄膜厚度和与 LSCO 薄膜本身光学性质有关的光学色散模型参数等. Lorentz 色散关系基于阻尼谐振子近似, 适用于绝缘体和半导体, LSCO 薄膜的介电响应函数由双 Lorentz 振子色散关系表示, 如方程 (1) 所示:

$$\epsilon = \epsilon_\infty + i_2 = \epsilon_\infty + \sum_{k=1}^2 \frac{A_k}{E_k^2 - E^2 - iEB_k}, \quad (1)$$

其中, ϵ_∞ 是高频介电常数, A_k 、 E_k 、 B_k 分别代表振子的强度、振荡中心能量、振子的展宽特性, E 为入射光子能量. LSCO 薄膜的光学常数 n 和 k 由方程 (2) 决定^[11]:

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\frac{2}{1 + \frac{2}{2} + 1}}}, \quad k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\frac{2}{1 + \frac{2}{2} - 1}}}. \quad (2)$$

2.3 光学性质

入射角为 75° 时, 不同 T_s 下制备的 LSCO 薄膜的

椭圆参数光谱图(和)如图2(a)和(b)所示,注意到每个样品的和值相对于上一个样品分别增加了20和10°。可以看出, T_s 较小的三个样品值相差不大,且随着波长增加而略有减小;而另外两个样品值随着 T_s 的增大而增大,且随着波长的增加先变小后变大。所有样品的值随着 T_s 的增大而增大,当波长增加时 T_s 较小的三个样品值减小,而 T_s 较大的两个样品值增大。这表明650和700下制备的薄膜具有完全不同的光学响应行为。实验数据和拟合数据分别通过圆圈和直线表示在图中,可以看出实验数据和拟合数据在整个测量波长范围内符合得非常好。需要强调的是,拟合结果表明 T_s 较大的两个样品 E_k 值近似为0,此时一个Lorentz振子色散关系变成了Drude振子色散关系,说明这两个薄膜样品是完全导电的。因此可以得出结论,生长温度对LSCO薄膜的光学和电学性质有重要的影响。SEM图显示不同 T_s 下制备的LSCO薄膜样品的厚度相差不大,约为几百纳米,这和椭圆参数拟合结果一致。

通过式(2)计算得到的不同 T_s 下制备的LSCO薄膜样品的光学常数 n 和 k 与波长色散关系如图3(a)和(b)所示, T_s 为650和700的样品折射率和消光系数随着波长的增大而增大,说明这两个样品已经显示出金属特性^[12]。从图3(a)可以看出,所有样品的折射率随着 T_s 的增大而减小(除 T_s 较小的三个样品在长波段外)。 T_s 较大的两个样品折射率随着波长的增加先变大后变小。消光系数的变化趋势却截然不同,从图3(b)可以看出在可见近红外波长范围内所有样品的消光系数随着 T_s 的增大而增大, T_s 较大的两个样品消光系数随着波长的增加而增大, T_s 较小的三个样品消光系数随着波长的增加而减小,这和值的变化趋势非常相似。在波长为1.1 μm 处,LSCO薄膜的折射率约从2.19变化到1.56,消光系数约从0.25变化到1.78。这和王根水等人报道的化学溶液法制备的LSCO薄膜的光学常数并不一样,他们报道的LSCO薄膜在波长为1.1 μm 处的折射率和消光系数分别约为1.01和0.61,在可见近红外波长范围内折射率和消光系数的变化范围分别约为0.85~1.12和0.15~1.02。这种差异可能与制备工艺和晶体质量有关。

波长为1.1 μm 时不同 T_s 制备的LSCO薄膜的折射率和消光系数如图4所示,可以看出薄膜的光学常数分成两个不同区域, T_s 较小时LSCO薄膜的折射率基本不变约为2.19,消光系数略有增加从0.25增大到0.38。当 T_s 超过600时,薄膜的折射率

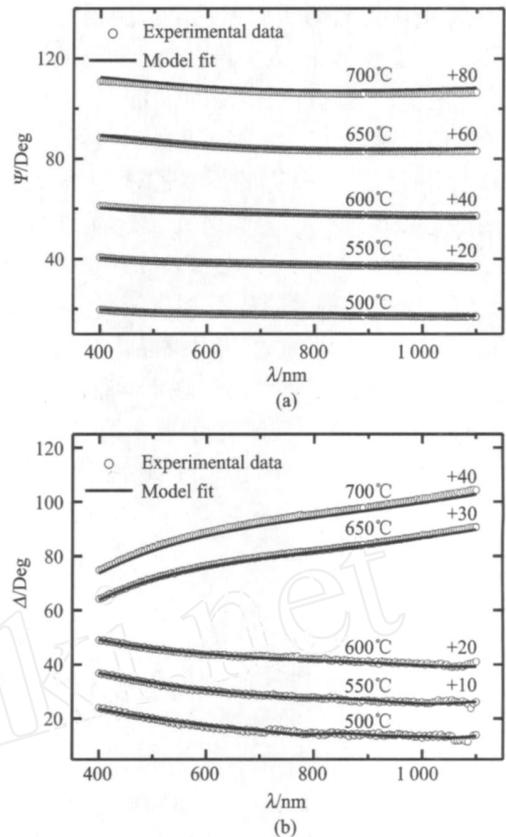


图2 入射角 75° 时不同衬底温度制备的LSCO薄膜的实验(圆圈)和拟合(实线)椭圆光谱(a)(b)(和分别表示平行和垂直入射面方向反射波的相对振幅衰减和相位移之差, λ 为波长)

Fig 2 Experimental (circle dots) and fitted (solid lines) ellipsometric spectra of the LSCO films with different substrate temperatures at the incident angle of 75° (a) (b) (and is the relative variation in amplitude and phase of the polarized light, which are parallel and perpendicular to the incident plane respectively, λ is wavelength)

急剧减小而消光系数陡然增加,折射率由2.19减小到1.56,消光系数由0.38增大到1.78。这说明 T_s 对LSCO薄膜的光学性质有很大影响。薄膜晶化质量和晶格点缺陷对薄膜光学性质有严重的影响,不同 T_s 制备的LSCO薄膜的结晶状况和晶粒尺寸都不一样。颗粒边界和形貌对入射偏振光的消偏能力也不一样,他们的相互作用发生改变,从而进一步影响椭圆测量参数,因此我们相信LSCO薄膜的结晶性如晶粒尺寸以及颗粒边界和形貌是导致其光学性质变化的主要原因, T_s 是LSCO薄膜生长的一个重要参数^[10]。本文研究结果将会对铁电红外探测器和光电器件的设计与利用起到关键作用。

3 结论

在400~1100nm波长范围内,测量了在不同温

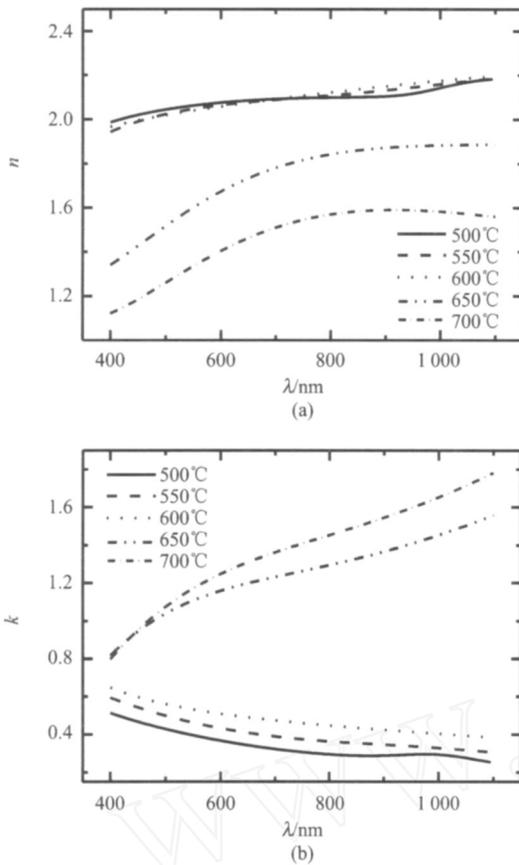


图3 不同衬底温度制备的 LSCO 薄膜的光学常数(a) 折射率 n 和(b) 消光系数 k

Fig.3 The optical constants of LSCO films with different substrate temperatures (a) refractive index n (b) extinction coefficient k

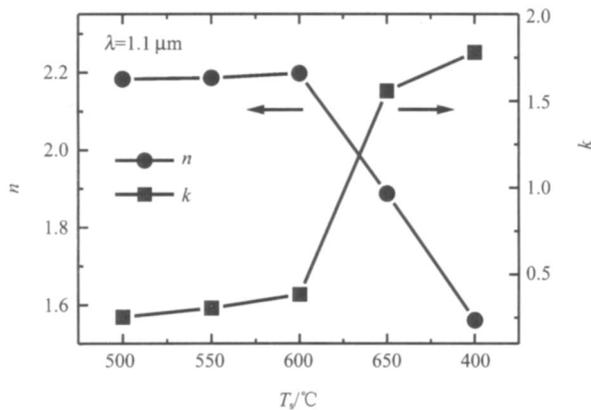


图4 波长为 $1.1 \mu\text{m}$ 时不同衬底温度 T 生长的 LSCO 薄膜的折射率 n 和消光系数 k

Fig.4 The refractive index n and extinction coefficient k of LSCO films prepared under different substrate temperatures T_s at the wavelength of $1.1 \mu\text{m}$

度 Si(100)衬底上制备的 LSCO 薄膜的椭圆偏振光谱. XRD 分析表明,在 650 和 700 下制备的 LSCO 薄膜是具有单一钙钛矿结构的多晶薄膜. 采用双 Lorentz 振子色散关系和三相结构模型,同时拟合椭圆参数 和 获得了薄膜的光学常数. LSCO 薄膜的折射率随着 T_s 的增大而减小, T_s 较大的两个样品折射率随着波长的增加先变大后变小,在测量波长范围内消光系数随着 T_s 的增大而增加. 分析表明,这些差异主要与 LSCO 薄膜的晶化质量有关.

REFERENCES

- [1] Lee Jang-Sik, Kang B S, Jia Q X. Data retention characteristics of $\text{Bi}_{1.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin films on conductive SrRuO_3 electrodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **91** (142901): 1—3.
- [2] Mantese Joseph V, Micheli Adolph L, Catalan Antonio B, et al. Formation of lanthanum strontium cobalt thin films by metaborganic decomposition [J]. *Appl Phys Lett*, 1994, **64** (25): 3509—3511.
- [3] Jain M, Karan N K, Yoon J, et al. High tunability of lead strontium titanate thin films using a conductive LaNiO_3 as electrodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **91** (07): 2908—2910.
- [4] Wu W B, 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 [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, **77** (21): 3441—3443.
- [5] Wang G S, Hu Z G, Huang Z M, et al. Infrared optical properties of $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ heterostructures on platinumized silicon substrate [J]. *Appl Phys A*, 2004, **78** (1): 119—123.
- [6] Chen X, Wu N J, Rittums D L, et al. Pulsed laser deposition of conducting porous La-Sr-Co-O films [J]. *Thin Solid Films*, 1999, **342** (1-2): 61—66.
- [7] Ramesh R, Gilchrist H, Sands T, et al. Ferroelectric La-Sr-Co-O/Pb-Zr-Ti-O/La-Sr-Co-O heterostructures on silicon via template growth [J]. *Appl Phys Lett*, 1993, **63** (26): 3592—3594.
- [8] Cheung Jeffrey T, Morgan Peter E D, Lowndes Douglas H, et al. Structural and electrical properties of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ epitaxial films [J]. *Appl Phys Lett*, 1993, **62** (17): 2045—2047.
- [9] Azzam R M A, Bashara N M. *Ellipsometry and Polarized Light* [M]. Amsterdam: Elsevier, 1977, 181.
- [10] Hu Z G, Huang Z M, Wu Y N, et al. Ellipsometric characterization of LaNiO_{3-x} films grown on Si (111) substrates: Effects of oxygen partial pressure [J]. *J Appl Phys*, 2004, **95** (8): 4036—4041.
- [11] Huang Zhiming, Meng Xiangjian, Yang Pingxiong, et al. Optical properties of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ on platinumized silicon by infrared spectroscopic ellipsometry [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, **76** (26): 3980—3982.
- [12] Palik E D. *Handbook of Optical Constants of Solids* [M]. Orlando: Academic, 1985, 341.