

LSCO 薄膜的制备及光学性能研究

刘爱云

(上海师范大学物理系, 上海 200234)

摘要:采用化学溶液沉积法在 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 衬底上制备 La_xSr_{1-x}CoO₃ (简称 LSCO) 导电薄膜, 对不同的 La/Sr 比以及掺入 Ni 的情况下 LSCO 导电薄膜的红外光学性质进行了比较研究。结果表明: LSCO 薄膜的红外吸收与 La/Sr 的化学计量比值有关, 当 La/Sr 为 1:1 时, LSCO 薄膜的红外吸收最强; 在 LSCO 薄膜中掺入一定量的 Ni 后, 其红外光吸收将会增强, 这说明掺 Ni 有利于提高基于 LSCO 薄膜电极的铁电探测器的红外吸收能力。

关键词: LSCO 薄膜; 制备; 光学性能

中图分类号: O484.1 **文献标识码:** A

Study on the Preparation and Optical Properties of the LSCO Thin Film

LIU Ai-yun

(Department of Physics, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: La_xSr_{1-x}CoO₃ (LSCO) thin films were deposited on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrates by chemical solution routes. Infrared optical properties of LSCO thin films with different La/Sr stoichiometric ratio and that of the LSCO thin films doped nickel were studied. It is found that infrared absorption is relevant to the La/Sr stoichiometric ratio. When La/Sr value is 1:1 the infrared absorption of LSCO thin films is at the maximum. The infrared absorption of LSCO thin films doped nickel will increase.

Key words: LSCO thin film; preparation; optical properties

1 引言

钙钛矿结构氧化物因具有铁电、超导、巨磁阻效应而受到广泛关注, 其中, 高度 Sr 掺杂的 LaCoO₃, 即 La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃, 由于具有很高的电子和离子的导电性而广泛应用于燃料电池、氧渗透膜及铁电非挥发性存储器的电极材料^[1-4]。在过去几年里, 人们对作为新型电极材料的 La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ 的微结构和电学性质进行了大量的研究。由于钙钛矿结构导电金属氧化物具有与铅基钙钛矿铁电薄膜相匹配的晶

体结构, 可有效地改善铁电薄膜存储器的疲劳和老化行为, 因而受到铁电薄膜研究人员的广泛关注, 如 YBaCuO, La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃, LaNiO₃, SrRuO₃ 等被用作铁电薄膜的电极材料^[5-8]。La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ 的晶胞参数

基金项目:上海市教育委员会科学研究项目 (No. 07zz70); 上海高校选拔培养优秀青年教师科研专项基金 (No. RE658) 资助。

作者简介:刘爱云 (1975 -), 女, 讲师, 博士, 2006 年毕业于中国科学院上海技术物理研究所, 多年来一直从事铁电薄膜材料和红外光学材料的制备及物理研究。Email: liuaiyun2000@163.com

收稿日期: 2008-03-16

在 $3.84\text{\AA}$ ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$) 左右,且具有温度稳定性好、电阻率低、立方晶体结构等优点,因此备受青睐。目前,人们采用脉冲激光沉积法和化学溶液法来制备 LSCO 薄膜,并获得了一些研究成果。本文以醋酸盐为原料,采用化学溶液沉积法制备 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 导电薄膜。 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 作为制备基于铁电薄膜的红外探测器的材料之一,其红外光学性质是制作和设计探测器的重要参数,王根水研究了组分为 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 的薄膜的红外光学性质^[9],本文就不同的 La/Sr 化学计量比和掺入 Ni 的情况下 LSCO 导电薄膜的红外光学性质进行了研究。

2 实验

采用化学溶液沉积法在 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 衬底上制备 LSCO 导电氧化物薄膜。以醋酸铜、醋酸镧、醋酸钴和醋酸镍为原料来制备前驱体溶液,首先按一定化学计量比称量原料置于干净的烧瓶中,加入冰醋酸为溶剂,再用去离子水稀释,并加入少量乙酰丙酮为稳定剂,加热使原料充分溶解并保持一定的黏性,冷却后用注射型过滤器过滤即可获得透明、均一、稳定的前驱体溶液,然后在铂金衬底上旋转镀膜,转速为 4000r/min,时间是 60s,即得到凝胶膜,凝胶膜在 180℃ 下烘烤 5min,350℃ 下热解 5min,然后再在 800℃ 下热处理 4min,得到光滑致密的 LSCO 薄膜。上述过程重复多次,直到得到所需厚度为止^[2]。

3 结果与讨论

椭圆偏振光谱是研究材料光学性质非常有用的手段之一,而且对样品不具破坏性。椭圆偏振光谱测量可直接给出材料的光学常数,测量的基本公式为:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (1)$$

其中, r_p 和 r_s 分别是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以得到椭圆偏振参数 Ψ 和 Δ ,采用适当的模型拟合椭圆偏

振参数谱可以得到复介电常数:

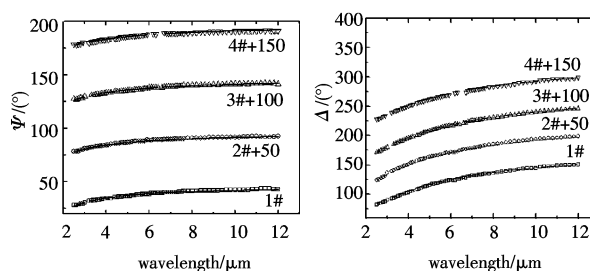
$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (2)$$

折射率 n 和消光系数 k 可以通过下式计算得到:

$$n = \frac{\sqrt{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}}{\sqrt{2}} \quad (3)$$

$$k = \frac{\sqrt{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}}{\sqrt{2}} \quad (4)$$

在此,用红外椭圆偏振光谱仪得到 2.5 ~ 12.5 μm 范围 LSCO 薄膜的椭圆偏振光谱。图 1 所示为 4 种不同组分 LSCO 薄膜的红外椭圆偏振光谱及拟合值(实线为拟合值),其中 1#样品为 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$, 2#样品为 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, 3#样品为 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_3$, 4#样品为 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$,测试时入射角度为 75°。采用空气/薄膜/Pt 三相模型表示薄膜结构,用 Tauc-Lorentz (T-L) + Drude 色散关系描述薄膜的红外光学性质,图中拟合数值和实验数据比较一致,说明 Tauc-Lorentz (T-L) + Drude 色散关系适合描述薄膜红外区的光学性质。



1#— $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$; 2#— $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$;
3#— $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_3$; 4#— $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$

图 1 不同组分 LSCO 薄膜的红外椭圆偏振光谱及其拟合值(实线为拟合值)

图 2 为 4 种组分 LSCO 薄膜在 2.5 ~ 12.6 μm 拟合得到的光学常数, LSCO 薄膜是一种导电氧化物薄膜,在红外区的光学性质类似金属,其折射率和消光系数都是随波长的增大而增大,这说明薄膜具有优良的导电性能,拟合参数和薄膜厚度如表 1 所示。从 2#、3#、4#样品比较来看,2#样品的消光系数最

大,说明当 La/Sr 化学计量比为 0.5 时薄膜的消光系数最大,而从 1#、2#比较来看,1#样品的消光系数大于 2#样品的消光系数,说明掺杂 Ni 来替代 Co 能提到薄膜对红外光的吸收能力,从而有利于提高基于 LSCO 薄膜电极的铁电探测器的红外吸收能力。王根水报道了 LSCO 薄膜厚度对其红外光学性能的影响^[9],而这里 1#~4#样品的厚度基本一致,从而排除了厚度的影响,另外这些样品采用同样的制备工艺,从而排除了工艺的影响。

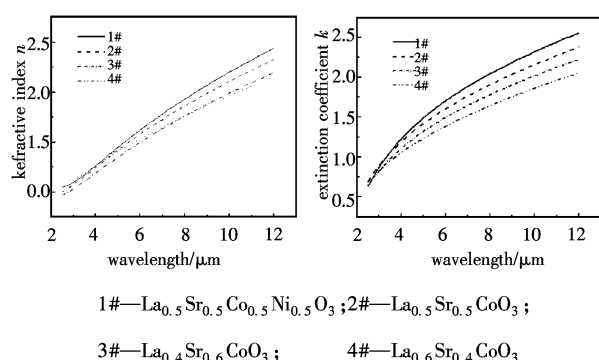


图2 不同组分 LSCO 薄膜的在 2.5~12.6 μm 范围内的光学常数

表1 Drude 色散关系中的拟合参数及薄膜厚度值

样品	thick/nm	ε_∞	ω_p/eV	ν/eV
1#	118	2.053	0.567	0.49
2#	127	1.69	0.64	0.5913
3#	133	1.5612	0.63	0.595
4#	124	1.4169	0.76	0.893

4 结 论

采用化学溶液沉积法在 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 衬底上制备了质量良好的 LSCO 导电薄膜,LSCO 薄膜的红外吸收与 La/Sr 的化学计量比值有关,当 La/Sr 为 1:1 时,LSCO 薄膜的红外吸收最强;在 LSCO 薄膜中掺入一定量的 Ni 后,其红外光吸收将会增强,这说明掺 Ni 有利于提高基于 LSCO 薄膜电极的铁电探测器的红外吸收能力。

参考文献:

[1] Sucharita Madhukar, S Aggarwal, A M Dhote, et al. Effect of oxygen stoichiometry on the electrical properties of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ electrodes[J]. Journal of Applied Physics, 1997, 81(8): 3543–3547.

[2] B J Kim, J Lee, J B Yoo. Sol-gel derived (La, Sr) CoO_3 thin films on silica glass[J]. Thin Solid Films, 1999, 341(1–2): 13–17.

[3] J-M Liu, C K Ong. The large magnetoresistance property of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 2x thin films prepared by pulsed laser deposition[J]. Applied Physics Letters, 1998, 73(8): 1047–1049.

[4] G P Luo, Y S Wang, S Y Chen, et al. Electrical and magnetic properties of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ thin films[J]. Applied Physics Letters, 2000, 76(14): 1908–1910.

[5] R Ramesh, W K Chan, B Wilkens, et al. Fatigue and retention in ferroelectric Y-Ba-Cu-O/Pb-Zr-Ti-Q/Y-Ba-Cu-O heterostructures[J]. Applied Physics Letters, 1992, 61(13): 1537–1539.

[6] R Ramesh, J Lee, T Sands, et al. Oriented ferroelectric La-Sr-Co-O/Pb-La-Zr-Ti-O/La-Sr-Co-O heterostructures on [001] Pt/SiO₂ Si substrates using a bismuth titanate template layer[J]. Applied Physics Letters, 1994, 64(19): 2511–2513.

[7] Moon-Ho Jo, Neil D Mathur, Jan E Evetts, et al. Inhomogeneous transport in heteroepitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ Multilayers[J]. Applied Physics Letters, 1999, 75(23): 3689–3691.

[8] Wang Fan, Uusimäki Antti, Leppävuori Seppo. Preparation of a $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3/\text{PbZr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_3/\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ multilayer structure on SrTiO_3 (100) and LaAlO_3 (100) substrates using the sol-gel method[J]. Applied Physics Letters, 1995, 67(12): 1692–1694.

[9] 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]. Journal of Infrared Millimetric Waves, 2002, 21(3): 57–60.

[10] W C Liu, W S Lour, C Y Sun. A novel, very high breakdown voltage, field effect transistor prepared by molecular beam epitaxy[J]. Thin Solid Films, 1991, 195(1–2): 1–6.

[11] R A Synowicki. Spectroscopic ellipsometry characterization of indium tin oxide film microstructure and optical constants[J]. Thin Solid Films, 1998, 313–314: 394–397.