

La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ 薄膜的外延生长 及其机理研究^{*}

李美亚¹⁾²⁾ 王忠烈³⁾ 熊光成²⁾ 范守善⁴⁾ 赵清太³⁾ 林撰训¹⁾

¹⁾(汕头大学科学院材料研究所, 汕头 515063)

²⁾(北京大学物理系, 北京 100871)

³⁾(北京大学微电子研究所, 北京 100871)

⁴⁾(清华大学物理系, 北京 100084)

(1998 年 5 月 14 日收到; 1998 年 6 月 29 日收到修改稿)

利用脉冲激光制膜法, 在多种衬底和温度条件下, 系统研究了 La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ (LSCO) 薄膜的结构和外延生长特性, 在 LaAlO₃, SrTiO₃ 和 MgO 衬底上实现了 LSCO 薄膜的外延生长. 外延生长的薄膜具有低的电阻率和金属性导电特征. 研究表明, 外延生长的最佳温度范围为 700—800℃, 最佳衬底为 LaAlO₃. 并着重探讨了衬底材料和淀积温度等多种因素对 LSCO 薄膜的生长与性能的影响及其机理.

PACC: 6855; 81151; 6110; 7360

1 引 言

在薄膜特性及器件应用研究中, 常常需要制备薄膜电极. 传统的被广泛使用的金属薄膜电极如 Al, Ag, Au, Pt 等在许多方面已不能满足需要. 一些氧化物薄膜, 特别是氧化物介电、铁电薄膜, 对电极材料的性能有更高的要求^[1], 因而电极材料的选择往往就成为这类薄膜研究和器件应用中的关键因素. 高 T_c 超导材料 YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO) 就是近年来人们较多采用的一种优良电极材料, 此外, 最近还发现 La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ (LSCO) 是一种性能更好的氧化物电极材料, 正引起人们密切的关注和浓厚的研究兴趣^[2-4].

LSCO 具有各向同性的、低的电阻率(室温下约 100 μΩ·cm)和立方钙钛矿结构, 其晶胞参数为 0.3835 nm 与人们广泛研究的铁电等功能材料十分接近, 有利于在其上实现外延生长. 更重要的是, 它具有优于 YBCO 的更好的化学稳定性^[4-6], 可明显地改善铁电薄膜的寿命和疲劳特性, 因而被越来越多地应用于铁电等多种功能薄膜的研究中. 此外, 近期发现的 LSCO 膜的巨磁阻效应, 进一步激发了人们对它的物理特性的研究^[7-8].

对 LSCO 薄膜的制备、结构和性能的研究工作已有部分报道^[2-4]. 然而我们已注意到, 对不同衬底、不同的淀积温度对 LSCO 薄膜的制备、结构、形貌和电性能的影响, 尚没有进行系统研究的报道. 众所周知, 薄膜的性质是与薄膜的制备条件和微结构密切相关

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 19574003)资助的课题.

的,因而这种研究,对于制备出高质量的薄膜及薄膜器件的应用是十分重要的.在本文中,我们报道采用脉冲激光镀膜(PLD)法,在 Si, MgO, SrTiO₃ (STO) 和 LaAlO₃ (LAO) 等几种不同的衬底上,及不同的温度下淀积的 LSCO 膜的结构、形貌和电性能的研究;探讨了衬底、温度等因素对 LSCO 膜的结晶形态、外延和性能的影响及可能的机理.

2 实 验

LSCO 薄膜样品是用 PLD 法制备的,所用 PLD 系统及有关实验参数已另文介绍^[9],靶材是采用标准固态反应烧结法烧制而成^[6],其标称组分为 La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃.X 射线衍射表明靶为立方钙钛矿结构的单相.PLD 后,在约 7×10^4 Pa 氧气氛下以 50℃/min 的速率降温退火.为探讨淀积温度对 LSCO 膜的生长、结构和特性的影响,在常用的淀积温度(T_s) 范围内,从低到高选择了 500℃, 600℃, 700℃, 800℃ 和 850℃ 等几个温度点.同时为考察 LSCO 在不同衬底上的生长行为,我们从材料的代表性、晶体结构的对称性,晶胞参数等方面考虑,选择了 Si, MgO, STO 和 LAO 四种单晶基片作衬底.有关结构参数和物理性质见表 1.

表 1 LSCO 薄膜与几种衬底的结构参数

样 品	结 构	晶格常数/nm	点阵失配/%
LSCO	立方(钙钛矿)	$a=0.3834$	
LAO	立方(钙钛矿)	$a=0.3792$	1
STO	立方(钙钛矿)	$a=0.3905$	2
MgO	立方(面心)	$a=0.4213$	9
Si	立方(金刚石型)	$a=0.5410$	30

X 射线衍射 $\theta-2\theta$ 扫描方式用于测定 LSCO 膜的结构、结晶状态及相对于衬底的结晶取向.X 射线衍射 Φ 扫描方法用于测定 LSCO 薄膜在衬底上的外延结构及其在衬底界面内的外延取向关系,它是整体评价薄膜外延质量的很好的方法.由于 LSCO 与 LAO 的点阵失配很小,我们特别用反射高能电子衍射(RHEED)法来测定在 LAO 上生长的 LSCO 薄膜.

3 实验结果

3.1 LSCO 薄膜的外延生长

(A) LSCO/LAO(001) LSCO/LAO 膜的 X 射线衍射图只有峰位分别为~23.5°和~47.8°的两个很强的衍射峰,如图 1(a).这一衍射除来自 LAO 衬底的(001)晶面的贡献外,LSCO 薄膜(001)晶面的衍射也将包含在内.由于 LSCO 膜与 LAO 的晶格常数十分接近,因而无法将二者的(001)面的衍射峰分辨开.这说明 LSCO 薄膜晶化是沿(001)方向一致取向的.RHEED 谱的清晰明锐的棒状衍射斑进一步表明,这种晶态膜是外延生长的,

如图 2 所示.

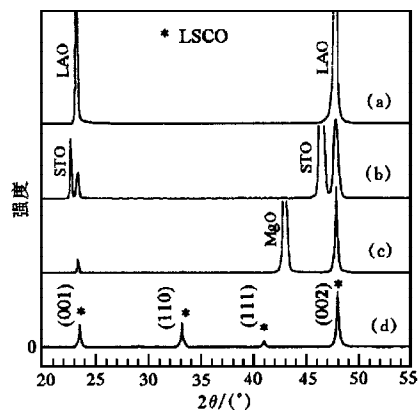


图 1 LSCO 薄膜在不同衬底上的 X 射线衍射图 ($T_s=800^{\circ}\text{C}$)

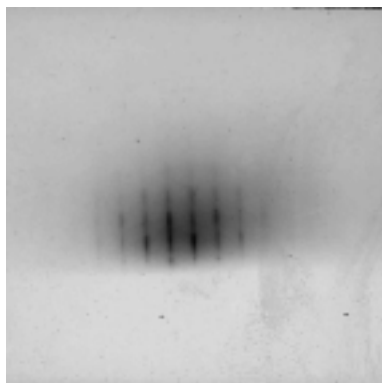


图 2 LSCO/LAO 薄膜的 RHEED 谱(电子束沿(100)方向掠入射)

(B) LSCO/STO(001) 在所研究的 $T_s=500\text{--}800^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内, LSCO/STO 膜的 X 射线衍射谱除 STO 衬底(001)面的两个衍射峰外, 只有 LSCO(001)晶面的两个衍射峰存在, 分别邻近于 STO(001)面两峰的高角端, 如图 1(b). 由此可见, 在 STO 衬底上生长的 LSCO 膜均为高度一致的(001)取向的晶态膜. 对 LSCO/STO 膜和衬底的(111)面的 X 射线衍射 Φ 扫描(图 3)图上, LSCO 膜的四个(111)衍射峰和 STO 衬底的四个(111)衍射峰一一对应, 出现在同一 Φ 角上. 这表明 LSCO 膜是外延生长在 STO 衬底上, 其界面内的外延取向是关系为 $\text{LSCO}[100]/\text{STO}[100]$ 和 $\text{LSCO}[010]/\text{STO}[010]$.

(C) LSCO/MgO(001) 图 4 给出了一系列不同温度下淀积的 LSCO/MgO 膜的 X 射线 $\theta\text{--}2\theta$ 衍射图. 由图可见, 随着衬底温度的升高, LSCO 膜的结构由微弱结晶向高度一致取向的结晶膜转变. $T_s=500^{\circ}\text{C}$ 时, 除 MgO 衬底的(002)衍射峰外, 仅有一微弱的

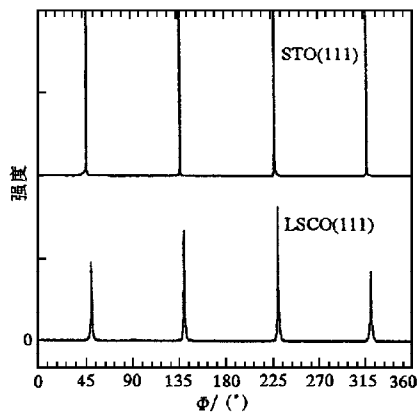


图 3 LSCO/STO 薄膜的 X 射线 Φ 扫描谱

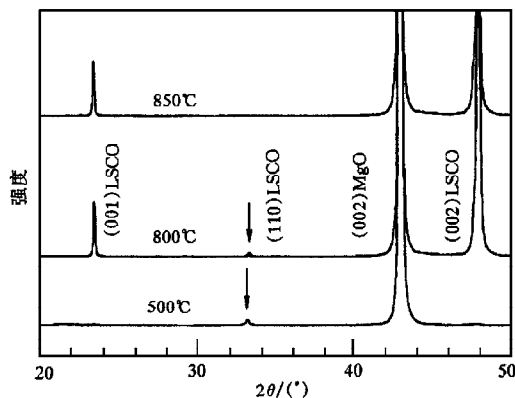


图 4 LSCO/MgO 薄膜的 X 射线 $\theta\text{--}2\theta$ 衍射谱

LSCO(110)衍射峰,表明只有少量沿(110)方向生长的微细晶粒形成,薄膜大部分处于非晶状态. T_s 逐渐升高时,LSCO(110)峰的强度无明显变化,而 LSCO(001)晶面的两个衍射峰出现并逐渐增强.当温度升至 $T_s=850^{\circ}\text{C}$ 时,LSCO(110)峰才完全消失,LSCO(001)面的两衍射峰达到最强,表明 LSCO 膜已完全按(001)取向结晶.对此样品的 Φ 扫描结果则表明 LSCO 膜为外延生长,其界面内仍具有 $\langle 100 \rangle$ 晶向相互平行的外延取向.

(D) LSCO/Si(001) 在考察的 500—850 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,LSCO/Si 膜的 X 射线衍射图谱(图 1(d))可以看到来自 LSCO 薄膜的(100)、(110)和(111)面的多个衍射峰,表明这种膜为多晶状态.表 2 列出了不同淀积条件下 LSCO 膜的结晶状态.

表 2 不同淀积条件下 LSCO 膜的结晶状态

淀积温度/ $^{\circ}\text{C}$	LSCO/LAO(100)	LSCO/STO(100)	LSCO/MgO(100)	LSCO/Si(100)
500	(001)外延	(001)外延	非晶 + 微晶	微晶
600	(001)外延	(001)外延	微晶	微晶
700	(001)外延	(001)外延	多晶	多晶
800	(001)外延	(001)外延	(001)择优	弱择优
850	(001)外延	(001)外延	(001)外延	弱择优

3.2 LSCO 薄膜的 SEM 分析

LSCO 膜的表面形貌是通过用扫描电子显微镜(SEM)的观察得到的.能量色散 X 射线谱(EDAX)成分分析表明,LSCO 膜具有和靶材基本一致的成分.对不同衬底和温度条件下的形貌观察表明在LSCO/STO膜上存在有裂纹(图5(a)).观察发现,在 $T_s=800^{\circ}\text{C}$

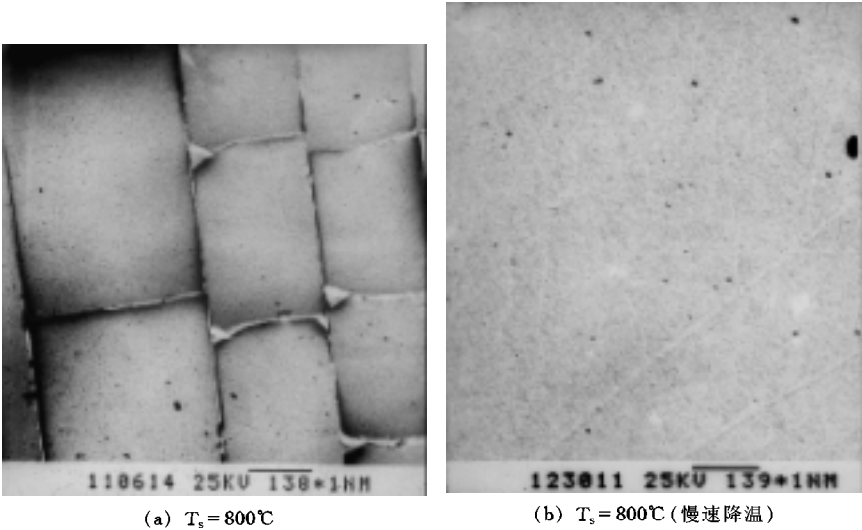


图 5 LSCO/STO 薄膜的 SEM 照片

温度条件下在 STO 衬底上生长的 LSCO 膜上含有大量正交的直线裂纹,形成了大小为数平方微米的规则矩形形貌,其薄膜的电阻也异常的大.随着淀积温度降低,裂纹迅速减小, $T_s=700^{\circ}\text{C}$ 和 600°C 的薄膜,只有少量不明显裂纹. $T_s=500^{\circ}\text{C}$ 的薄膜则具有光滑致密的表

面.将淀积后的降温速率由 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降至 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 对 $T_s = 800^{\circ}\text{C}$ 生长的 LSCO 膜, 则没有观察到明显裂纹(图 5(b)), 薄膜的电阻也恢复至较低的正常值(图 6).

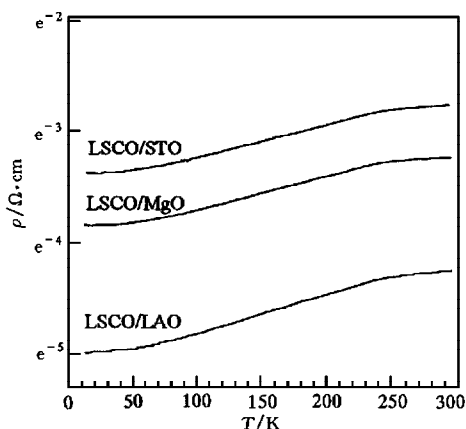


图 6 LSCO 薄膜的 $\rho-T$ 曲线

3.3 LSCO 薄膜的电阻率-温度 ($\rho-T$) 特性

对 LSCO 薄膜的电阻率-温度 ($\rho-T$) 特性的测量表明, 外延生长的 LSCO 薄膜具有低的电阻率和金属性导电特性, 具有用作薄膜电极的良好性能. 图 6 给出了在 $T_s = 800^{\circ}\text{C}$ 时在不同的衬底上制备的 LSCO 薄膜的 $\rho-T$ 曲线.

4 讨 论

4.1 衬底温度 T_s 的影响

对在 MgO 衬底上沉积的薄膜, 随着衬底温度的增加, 薄膜结构从微弱结晶变化到高度(001)取向的外延, 在 $T_s = 850^{\circ}\text{C}$ 的 XRD 谱中(图 4), (110) 峰完全消失, (001) 和 (002) 衍射峰则很强. 对淀积在 LAO 和 STO 衬底上的 LSCO 薄膜, RHEED 图和 XRD 谱均表明在高 T_s 下淀积的薄膜具有更好的晶体结构. 这些结果表明, 在所研究的 $500-850^{\circ}\text{C}$ 温度范围, 较高的 T_s 对 LSCO 薄膜的外延生长更有利. 这些结果可以从相的形成和生长动力学两个方面来理解. 较高的基底温度将会提高原子的迁移速率, 有利于晶粒的重新取向调节, 抑制非外延成核, 因而有利于外延生长. 同时, 外延温度与材料特性密切相关. 即外延温度与薄膜材料的熔点 (T_m) (结合能)、薄膜材料与基底材料的浸润性(结合能)有关^[10], 外延温度一般在 $T_m/2$ 以上. LSCO 块体靶材的烧结温度为 $1100-1250^{\circ}\text{C}$, 其熔点 T_m 则会更高, 因而, 比较而言, $T_s = 500-600^{\circ}\text{C}$ 对外延生长可能太低. 然而, 温度过高也可能导致热应力缺陷的增加并使电阻率增大. 因此, 考虑到这些因素, $T_s = 700-800^{\circ}\text{C}$ 左右是外延生长 LSCO 膜的最佳温度范围. 过高或过低的淀积温度, 会使薄膜难以获得完善的外延生长, 或者使其电性能变差.

4.2 衬底的影响

在 Si、MgO、STO 和 LAO 衬底上, LSCO 薄膜具有明显不同的生长行为. 在 Si 衬底上, 在低 T_s 时 LSCO 膜呈非晶态, 在高 T_s 时呈多晶生长, 外延生长未能实现; 在 MgO 衬底上, 从低 T_s 到高 T_s , LSCO 薄膜经历了从微弱结晶, 多晶到外延生长的转变; LSCO 薄膜在 STO 和 LAO 衬底上的外延温度比在 MgO 上要低很多, 并且在所研究的整个温度范围均可外延. 两个主要因素会影响 LSCO 膜在不同衬底上的外延生长: 一个是衬底和淀积原子之间不同的相互作用强度; 另一个是衬底和 LSCO 之间的点阵失配, 它们都直接影响其成核和生长动力学. LSCO 和 Si 具有不同的立方结构类型, 晶格不匹配, 而且 Si 表面存在的熟知的自然氧化的 SiO_2 非晶层也将影响 LSCO 膜结晶取向的有序化, 这样, 即使在较高的温度下, 也难以在 Si 上实现 LSCO 膜的外延生长. MgO 具有不同于 LSCO 的立方结构, 二者的晶格失配较大, 在较低的温度下, 不利于 LSCO 膜的结晶和取向, 只有在较高的温度下才能得到完全(001)方向的外延膜. 此外, 在低 T_s 时出现的可能与 MgO 表面构型缺陷有关的 LSCO(110)取向晶面, 也会阻碍外延膜的形成.

STO 和 LAO 都具有和 LSCO 同样的立方钙钛矿结构, 它们与 LSCO 的点阵失配都很小, 这些都有利于 LSCO 膜的外延生长. 另一方面, STO 和 LAO 分别含有和 LSCO 相同的 Sr 和 La 以及类似的 Sr-O 和 La-O 原子面. 在 LSCO 的(001)取向生长中, La/Sr-O 原子面分别平行于 STO(001)中的 Sr-O 面及 LAO(001)中的 La-O 面. 这些相同的原子层, 无论是最初已存在于衬底表面, 或是随后淀积而成, 都可以成为 LSCO 薄膜在这些衬底上外延生长的共有界面原子层, 因而有利于 LSCO 薄膜的外延生长^[11,12]. 因此, STO 和 LAO 衬底, 是 LSCO 薄膜外延生长的理想衬底. 但是, 在 LSCO 的外延生长中, 热膨胀失配也是一个不容忽视的重要因素, 尤其是当外延生长是在比较高的温度下进行是如此. 在 $T_s=800^\circ\text{C}$ 时, 在 STO 衬底上外延生长的 LSCO 膜的大量垂直相交的裂纹表明, 在界面存在很强的热应力. 降低冷却速率, 使得热膨胀失配应力得以弛豫, 是避免有害裂纹的一个简单有效的方法(图 5). 由此也可见, 与 STO 相比, LAO 是外延 LSCO 薄膜的更佳的选择.

5 结 论

综上所述, 可得下述主要结论:

(1) 实现了 LSCO 薄膜在 LAO, STO, MgO 衬底上的高质量的外延生长, 外延生长的薄膜具有低的电阻率和金属导电特性, 可用作优良的薄膜电极.

(2) 在不同的衬底温度 T_s 及不同的衬底上生长的 LSCO 薄膜具有十分不同的生长行为和性能特征. 较高的衬底温度、小的点阵失配以及薄膜与衬底组分的相似性有利于薄膜的外延生长. 从 LSCO 薄膜的外延结构、形貌和电阻率特性综合考虑, 淀积的最佳温度为 $T_s=700-800^\circ\text{C}$, 最佳的衬底材料为 LAO.

(3) 在影响 LSCO 薄膜质量的因素中, 除淀积温度 T_s 、衬底材料的结构、点阵失配等重要因素外, 热膨胀失配也是一个十分重要的影响因素. 薄膜淀积后的慢降温退火是避免

热失配应力缺陷的简便有效的方法. _

- [1] J. F. Scott, C. A. P. Araujo, *Science*, **246**(1989), 1400.
- [2] Jeffrey T. Cheung, Peter E. D. Morgan, Douglas H. Lowndes, X-Y Zheng, John Breen, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(17)(1993), 2045.
- [3] R. Ramesh, H. Gilchrist, T. Sands, V. G. Keramidas, R. Haakenaasen, D. K. Fork, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(26)(1993), 3592.
- [4] R. Ramesh, J. Lee, T. Sands, V. G. Keramidas, O. Auciello, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(19)(1994), 2511.
- [5] P. M. Raccach, J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.*, **39**(2)(1968), 1209.
- [6] G. H. Jonker, J. H. Van Santen, *Physica*, **19**(1953), 120.
- [7] G. Briceno, Chang Hau-ye, Sun Xiao-dong, Peter G. Schultz, X. D. Xiang, *Science*, **270**(1995), 273.
- [8] Z. L. Wang and Jiming Zhang, *Phys. Rev.*, **B54**(2)(1996), 1153.
- [9] Li Mei-ya, Wang Zhong-lie, Fan Shou-shan *et al.*, *Solid State Commun*, **103**(5)(1997), 285.
- [10] Walton D., *J. Chem. Phys.*, **37**(1962), 2182.
- [11] Z. L. Wang, A. J. Shapiro, *Surf. Sci.*, **328**(1995), 141.
- [12] Akihiko Hirata *et al.*, *Surf. Sci.*, **319**(1994), 267.

EPITAXIAL GROWTH OF $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ THIN FILMS AND ITS MECHANISMS *

LI MEI-YA^{1),(2)} WANG ZHONG-LIE³⁾ XIONG GUANG-CHENG²⁾

FAN SHOU-SHAN⁴⁾ ZHAO QING-TAI³⁾ LIN KUI-XUN¹⁾

¹⁾(Science Center, Shantou University, Shantou 515063)

²⁾(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

³⁾(Microelectronic Institute, Peking University, Beijing 100871)

⁴⁾(Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084)

(Received 14 May 1998; revised manuscript received 19 June 1998)

ABSTRACT

The structures and the epitaxial growth behavior of the $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ thin films prepared by pulsed laser deposition on various substrates and at different deposition temperatures have been studied systematically. Epitaxial growth of the LSCO thin films with low resistivity and metallic conducting features has been demonstrated on the substrates of LaAlO_3 , SrTiO_3 and MgO . Studies reveal that for the epitaxial growth of LSCO thin films, 700—800℃ are the optimal deposition temperatures and LaAlO_3 is the optimal substrate. Emphases are laid on the discussions of the influences and the mechanisms of substrates and deposition temperatures on the epitaxial growth of the LSCO thin films.

PACC: 6855; 8115I; 6110; 7360

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19574003).