

低电场下 LiNbO_3 薄膜在非晶 衬底上的取向生长

吴状春 胡卫生 刘俊明 王 牧 刘治国

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(1997 年 6 月 9 日收到; 1997 年 8 月 6 日收到修改稿)

报道了外加低电场和衬底温度对脉冲激光淀积法制备的 LiNbO_3 薄膜取向的影响. 在衬底温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 和外加电场为 7 V/cm 的条件下, 在石英玻璃等非晶态衬底上获得了完全 (001) 取向的 LiNbO_3 薄膜. 在对具有自发极化的 LiNbO_3 在电场作用下成核生长机制和温度对 LiNbO_3 自发极化强度的影响进行分析的基础上, 给出了低电场诱导铁电薄膜取向生长的物理依据.

PACC: 4265; 8115; 6855

1 引 言

LiNbO_3 (LN) 因其优良的电光、压电和非线性光学特性, 广泛地应用于声学、集成光学、光通信、非线性光学等领域. LN 薄膜因其具有易与器件集成、体积小、响应快等优点正受到越来越多的关注^[1,2]. 自 70 年代以来, 就有多种方法制备过 LN 薄膜, 如溅射^[3]、分子束外延 (MBE)^[4]、液相外延 (LPE)、化学汽相沉积 (CVD)^[5]、sol-gel^[6] 和脉冲激光淀积 (PLD)^[7] 等, 在蓝宝石、 LiTaO_3 等衬底上获得了不同取向的外延膜. 由于这些衬底价格昂贵而且与目前的半导体工艺不兼容, 其实用性较差. 在硅基衬底上取向生长显得尤为有意义. 这将更有利于与目前的半导体工艺相兼容且价格低廉, 因此应用前景广阔.

LN 晶体属 $3\text{ }m$ 点群, 而 (001) 取向的 LN 薄膜属 $6\text{ }mm$ 点群, 两者的一阶、二阶张量相同, 三阶张量的主项相同, 即两者的热释电系数、介电常数、折射率、压电系数等相同. 因此基于这些效应的应用, (001) 取向 LN 薄膜的物性足以满足需求^[1]. 为获得完全 (001) 取向, 通常的办法有两种: 1) 在居里点 ($T_c = 1210\text{ }^\circ\text{C}$)^[8] 附近加一低电场导致极化. 但在高温下 (高于 $850\text{ }^\circ\text{C}$) Li 原子挥发严重^[9], 因此不能采用. 2) 在较低的温度加一极化电场约 20 kV/cm 使之极化, 但这往往导致材料的击穿^[10]. 我们发展了一种新方法, 利用低电场诱导脉冲激光淀积法很好地解决了这一问题, 在熔融石英和二氧化硅覆盖的硅片等衬底上制备出了完全 (001) 取向的 LN 薄膜.

2 实验装置及制备方法

所用 PLD 装置, 已在文献[1]中作了详细描述. 激光器输出的激光波长为 248 nm , 脉

冲宽度为 30 ns, 采用的脉冲频率为 5 Hz, 激光束通过透镜聚焦到达靶面, 其能量密度为 2.0 J/cm^2 . 淀积腔在生长过程中引入反应性气体 O_2 并保持流动氧压为 30—35 Pa. 在靶

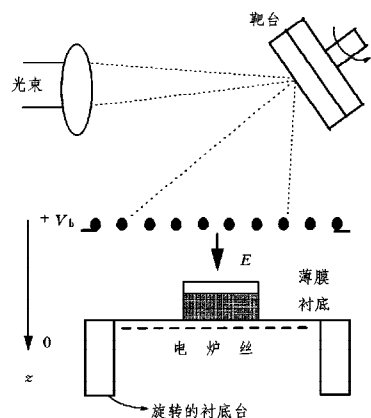


图 1 实验装置示意图

与衬底之间加一低电场. 实验装置示意图见图 1. 为防止薄膜生长厚度的不均匀性, 将衬底放在衬底台中央并在生长过程中不断旋转衬底台. 为了能让等离子体羽辉顺利通过电场, 我们选一金属网栅作为上电极, 金属丝的直径为 2 mm, 网孔距 d_1 为 4 mm, 它与衬底台之间的距离 d_2 为 3 cm. 金属衬底台作为下电极. 在上电极加一正偏压 V_b , 从 0 到 110 V, 对应于铁电薄膜内的电场 E_f 从 0 到 7 V/cm 左右. 所加电场垂直于衬底. 在此实验装置里 $d_2 \gg 2d_1$, 因此在衬底表面附近电场是均匀的, 靶材选用 LN 单晶, 为了排除晶态衬底对 LN 膜取向作用的影响, 我们选用的衬底为熔融石英或二氧化硅覆盖的硅片. 通过分别改变电场强度 E_f 和衬底温度 T_s 来研究它们对薄膜取向性和组分

的影响.

所制备的薄膜由转靶 X 射线衍射仪和 X 射线光电子能谱仪进行表征, 分别得到结构和组分的信息. 通过原子力显微镜扫描获得了亚微米量级薄膜的表面形貌.

3 实验结果与分析

图 2 示出衬底温度 $T_s = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时不同偏压下生长 LN 薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 谱. 图 2(a) 为未加电场的情形, 薄膜呈现出明显的多晶. 加上电场后, (006) 峰获得加强, 表明有许多晶粒的 c 轴和电场方向平行, 亦即垂直于薄膜表面. 当 E_f 从 2 V/cm 增加到 6 V/cm 时, 其他峰如 (110), (104), (012) 等都逐渐减弱, 而 (006) 成为最主要的峰. 如图 2(b)—(d) 所示. 当 E_f 增至 7 V/cm 时, 谱图上只有 (006) 峰, 表明所测薄膜为完全 c 取向. 由于谱图上未见 LN 以外的峰, 可知所生长薄膜的组分比例适当, X 射线光电子能谱 (XPS) 分析表明膜的化学成分为 $\text{Li:Nb} = 1.01:1.00$.

薄膜的取向主要决定于形核阶段晶核的取向. 根据 Volmer-Weber 关于形核的理论^[11], 形成一个体积为 V , 表面积为 S 的晶核, 总自由能的改变量 ΔG 可以表示为

$$\Delta G = -V\Delta\mu + S\sigma, \quad (1)$$

其中 $\Delta\mu$ 为单位体积的化学势差, σ 为单位面积的界面能. 因为 σ 是各向异性的, 所以晶核的取向主要取决于界面能. 在不加外场的情况下, (012) 峰处于优先地位, 表明 (012) 取向界面能较低.

电场的作用是引入一个静电能, 即 $W_1 = -P_s \cdot E_f = -P_s E_f \cos \theta$,

$$\Delta G = -V(\Delta\mu + P_s E_f \cos \theta) + S\sigma, \quad (2)$$

其中 θ 为电场 E_f 和自发极化 P_s 间的夹角, 称之为取向角. $\theta = 0$ 时, 即 $P_s \parallel E_f \parallel c$ 轴, W_1 取极小值. 很显然, 如果 E_f 足够大, 静电能将取代界面能而成为决定总自由能改变量的最

主要的一项,这正是本实验中的情形.当 $E_f = 7 \text{ V/cm}$ 时,静电能的影响超过界面能的影响使 LN 薄膜完全沿(001)取向.

除电场外,我们还观测到衬底温度对 LN 薄膜取向有重要影响.选择 $E_f = 7 \text{ V/cm}$,保持其他条件不变,研究了衬底温度对薄膜取向性以及组分的影响.

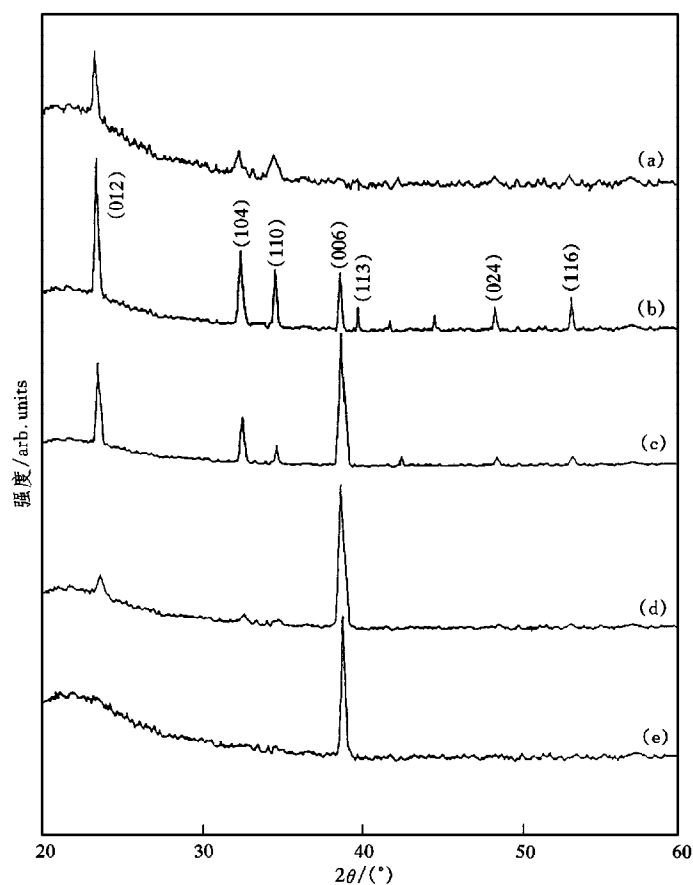


图2 $T_s = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,不同电场强度下在石英玻璃衬底上所制备 LN 薄膜的 XRD 谱图 (a)为 $E_f = 0 \text{ V/cm}$, (b)为 $E_f = 2 \text{ V/cm}$, (c)为 $E_f = 4 \text{ V/cm}$, (d)为 $E_f = 6 \text{ V/cm}$, (e)为 $E_f = 7 \text{ V/cm}$

衬底温度低于 $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 薄膜不能结晶. T_s 升高至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,得到最佳取向膜,如图 3 (a)所示.随着衬底温度从 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $700 \text{ }^\circ\text{C}$, (012), (104), (110)等诸峰纷纷出现并且强度随着衬底温度升高而增强.到 $T_s = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,虽然(006)峰仍占主导地位,但这些杂峰已很强了.如图 3(b)—(d)所示.另外,随着衬底温度的提高,在(006)峰边上出现了缺 Li 相的峰,且其强度随着衬底温度的升高而加强.预示着所生长薄膜组分的偏离.我们用 XPS 对 $T_s = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ 时所生长的薄膜进行分析,测得 $\text{Li:Nb} = 22:100$.这个比例说明所生长薄膜中 Li 的缺失是非常严重的.

由(2)式可知,当 $E_f = 7 \text{ V/cm}$ 并且 $T_s = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,静电能足够克服表面能的影响而使薄膜完全 c 取向.但根据 Weiss 定律,当 $T_s < T_c$,

$$P_s \propto (T_c - T_s)^{1/2}. \quad (3)$$

P_s 随着衬底温度 T_s 的增加而下降,则静电能亦随着 T_s 的增加而下降.同时,随着 T_s 的增加,Li 的缺失就更严重.根据 Lerner 的计算^[12],当 Li 的比例从 50% 下降到 46% 时, T_c 从 $1210 \text{ }^\circ\text{C}$ 下降到 $1020 \text{ }^\circ\text{C}$.因此,随着 T_s 的增加和 T_c 的降低都将使 P_s 变小,因而静电能项也将迅速下降.当 $T_s = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,静电能和表面能的改变量应处于相同的数量级.

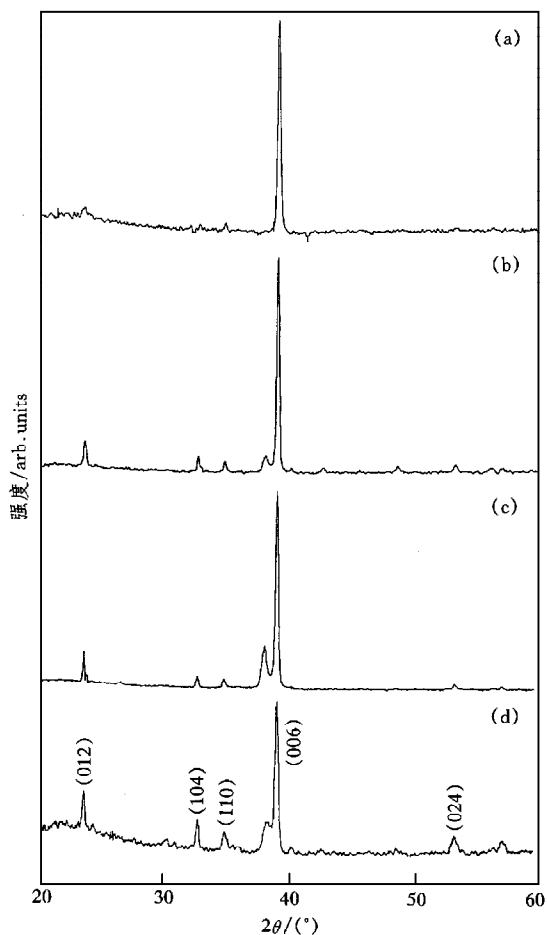


图3 $E_f = 7 \text{ V/cm}$ 时,不同衬底温度下所制备 LN 薄膜的 XRD 谱 (a)为 $T_s = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, (b)为 $T_s = 650 \text{ }^\circ\text{C}$, (c)为 $T_s = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, (d)为 $T_s = 750 \text{ }^\circ\text{C}$

用肉眼观察所制备的薄膜表面,其平整度好、光洁.在光学显微镜和扫描电子显微镜 (SEM)下,其表面形貌平整、颗粒度均匀.进一步用原子力显微镜 (AFM)对 $E_f = 7 \text{ V/cm}$ 且 $T_s = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时所生长的薄膜进行扫描,在 $12 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$ 范围内观察,表面形貌平整,未发现大的液滴,只有小的起伏.增加放大倍数,在微米量级上可以清楚地看到一颗颗的晶

粒.不同晶粒的尺寸大致相同,且都是等轴的.整个膜面起伏不超过 5 nm ,如图 4 所示.这已能充分满足集成电路的要求.

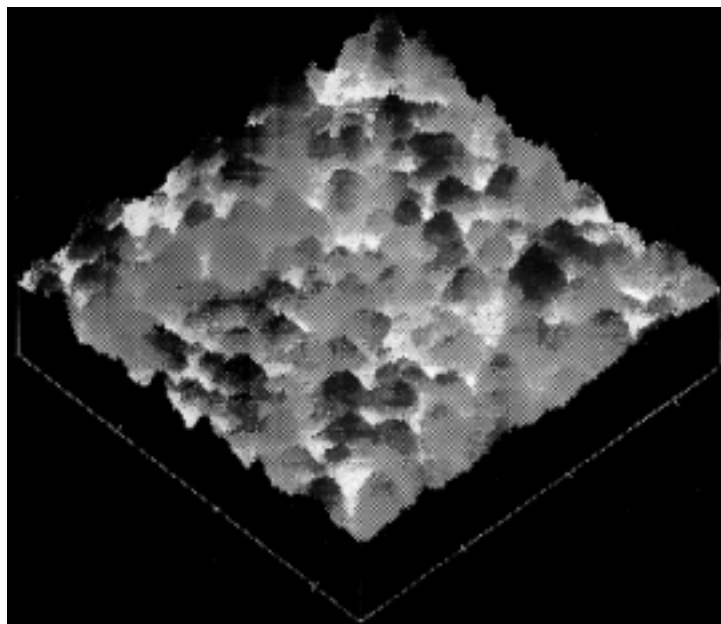


图 4 $T_s = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $E_t = 7\text{ V/cm}$ 时,所生长薄膜表面的 AFM 像 x, y 均为 $0.5\text{ }\mu\text{m/div}$; z 为 6.0 nm/div .

4 结 论

通过在垂直膜面方向加一适当低电场并选择合适的衬底温度,利用脉冲激光淀积技术在熔融石英等衬底上生长出了择优取向的 LiNbO_3 薄膜.分别研究了电场强度和衬底温度对薄膜取向和组分的影响,得到如下结论:

1. 随着电场强度的加大, LN 薄膜表现出 (001) 择优取向.在衬底温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 电场强度为 7 V/cm 时,所生长的薄膜为完全 (001) 取向的 LN 薄膜.

2. 对温度效应的研究发现,当电场强度为 7 V/cm 时,衬底温度低于 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 薄膜不能结晶; $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时得到最佳取向膜.随着衬底温度的继续升高,一方面 (012), (104) 等峰出现,取向性变差;另一方面缺 Li 相的出现,表明过高的衬底温度导致 Li 的挥发.

3. (001) 取向出现的物理原因是外电场对 LN 自发极化的取向作用.外电场的适度增大和因衬底温度下降而导致的自发极化强度的增加有利于 (001) 取向的发生.

[1] J. M. Liu, Z. G. Liu, S. N. Zhu *et al.*, *Mater. Lett.*, **20**(1994), 35.

[2] H. Nishihara, M. Haruna, T. Suhara, *Optical Intergrated Circuit*(McGraw-Hill Book Co., New York, 1989).

[3] S. Takada, M. Ohnishi, H. Hayabawa *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **24**(1994), 490.

[4] B. A. Betts, C. W. Pitt, *Electron. Lett.*, **21**(1985), 960.

[5] Y. Sakashita, H. Segawa, *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 5995.

- [6] K. Nashimoto, M. J. Cima, *Matt. Lett.*, **10**(1991), 348.
- [7] Y. Shibata, K. Kaya, K. Akashi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 1000.
- [8] K. Nassau, *J. Phys. Chem. Sol.*, **27**(1966), 989.
- [9] P. W. Hayacock, P. D. Townsend, *Appl. Phys. Lett.*, **48**(1986), 698.
- [10] M. Yamada, N. Nada, M. Saitoch *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 435.
- [11] M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.*, **119**(1926), 227.
- [12] P. Lerner, C. Legras, J. P. Dumas, *J. Cryst. Growth*, **3**(1968), 231.

ORIENTED GROWTH OF LiNbO_3 THIN FILMS ON AMORPHOUS SUBSTRATES IN A LOW ELECTRIC FIELD

WU ZHUANG-CHUN HU WEI-SHENG LIU JUN-MING WANG MU LIU ZHI-GUO

(State Key Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093)

(Received 9 June 1997; revised manuscript received 6 August 1997)

ABSTRACT

Both the strength of an applied biased electrical field and the substrate temperature were found to have significant effect on the oriented growth of LiNbO_3 thin films prepared by pulsed laser deposition technique. At a substrate temperature of 600 °C and an applied electrical field of 7 V/cm, completely (001) oriented LiNbO_3 films were deposited on silica and other amorphous substrates successfully. The physical background of the oriented growth of ferroelectrical films induced by low electric field was analyzed in terms of nucleation and growth theory of ferroelectrics with spontaneous polarization in electrical field and the deposition temperature effect on the intensity of spontaneous polarization of the ferroelectrics.

PACC: 4265; 8115; 6855