

MgF₂ 作为镁离子内扩散 LiNbO₃ 单晶 扩散源的研究*

阙文修 姚 熹

(西安交通大学电子材料研究室, 西安 710049)

(1994年7月21日收到)

利用 MgF₂ 作为扩散源进行镁离子内扩散 LiNbO₃ 单晶基片的研究. 经电子探针显微镜分析表明, 镁的扩散层镁离子浓度分布具有近似半抛物形和阶跃形分布, 并得到镁的激活能为 104 kJ/mol. X 射线衍射分析发现, 当镁离子内扩散超过一定程度时, 在镁的扩散层出现具有 LiNb₃O₈ 的物相结构, 并发现该物相结构的出现与 LiNbO₃ 体内锂离子的外扩散和扩散表面氟离子的存在有关. 由扫描电子显微镜观察到氟离子以 LiF 的形式出现, 并随着扩散程度的增大, 挥发和脱离开扩散层表面.

PACC: 6630;8140

1 引 言

自从 Midwinter^[1]报道掺镁 LiNbO₃ 的寻常光和非寻常光折射率比纯 LiNbO₃ 的折射率小以后, Noda 等人^[2]在 1978 年利用镁离子内扩散法降低了 LiNbO₃ 的折射率, 接着 Sudo 等人^[3,4]在 1987 年首次利用镁离子内扩散 LiNbO₃ 单晶光纤实现了晶纤具有芯-包层波导结构. 本文作者在文献[5, 6]中已对镁离子内扩散 LiNbO₃ 的机理、镁的扩散层的结晶特性、镁的扩散层折射率降低的原因等进行了较为全面系统的分析, 但前述的所有镁离子扩散源均为 MgO. 本文以 MgF₂ 代替 MgO 作为镁离子内扩散 LiNbO₃ 的扩散源进行研究, 通过电子探针显微分析(EPMA), X 射线衍射(XRD)分析和扫描电子显微镜(SEM)观察, 揭示了镁离子的扩散过程、镁的扩散层的结构特性和氟离子的存在形式等.

2 实 验

实验中选取 0.5 mm 厚, 单面抛光 y 切 LiNbO₃ 单晶基片. 为了便于分析和比较, 进行了两组扩散实验. 扩散参数分别见表 1 和表 2. 值得注意的是 LiNbO₃ 单晶基片在蒸镀 MgF₂ 膜之前(在抛光面上蒸镀), 应在 1050 °C 的温度下退火 3 h 以消除单晶基片内部的残余应力和缺陷等. 同时镁离子内扩散时必须在富锂的气氛中进行, 以抑制 Li₂O 的外扩散. 这是因为 LiNbO₃ 其非寻常光折射率随着 Li₂O 从体内脱离出而增加^[7], 所以这对用

* 西安交通大学精细功能电子材料与器件开放研究实验室基金资助的课题.

镁离子内扩散来降低镁的扩散层折射率是很不利的。

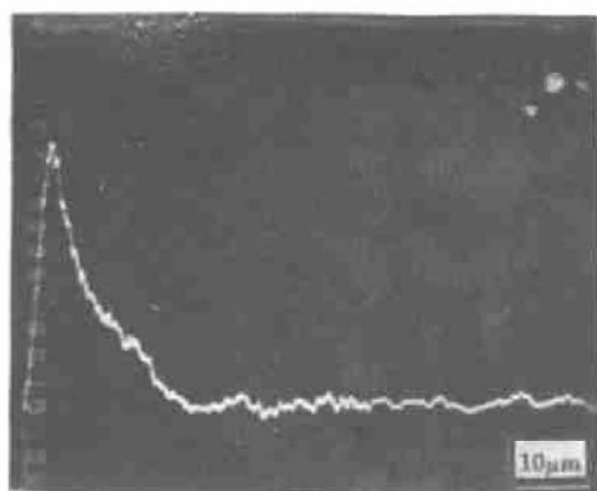
表 1 组 1 样品的扩散参数

样品编号	MgF_2 膜厚/nm	扩散温度/ $^{\circ}\text{C}$	扩散时间/h
LN/ MgF_2 -15	380	1050	15
LN/ MgF_2 -20	380	1050	20
LN/ MgF_2 -25	380	1050	25
LN/ MgF_2 -30	380	1050	30

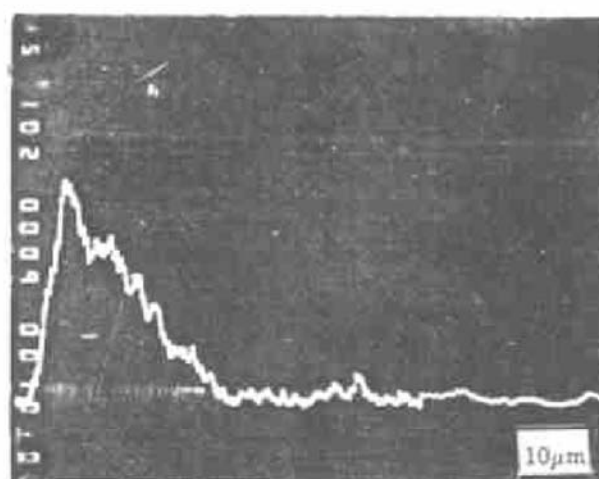
表 2 组 2 样品的扩散参数

样品编号	MgF_2 膜厚/nm	扩散温度/ $^{\circ}\text{C}$	扩散时间/h
LN/ MgF_2 -1000	380	1000	15
LN/ MgF_2 -1050	380	1050	15
LN/ MgF_2 -1100	380	1100	15

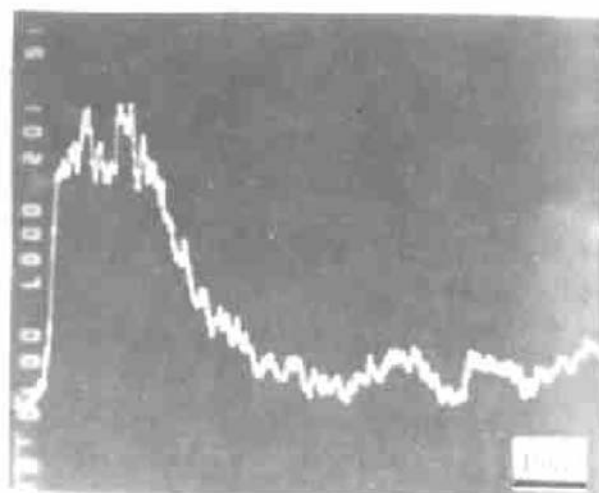
3 EPMA 的结果与讨论



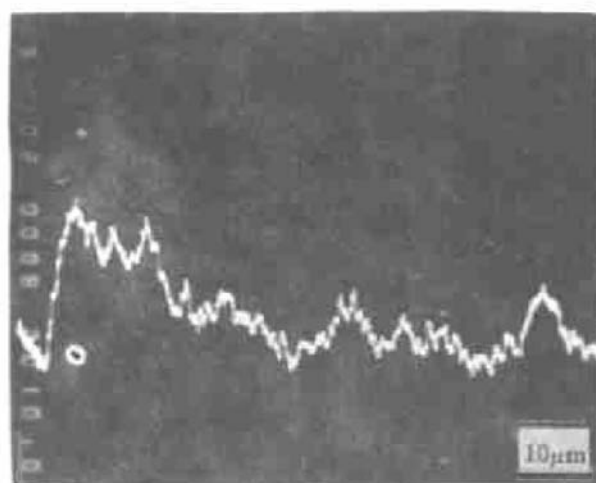
(a) LN/ MgF_2 -15 样品



(b) LN/ MgF_2 -20 样品



(c) LN/ MgF_2 -25 样品



(d) LN/ MgF_2 -30 样品

图 1 组 1 样品镁离子浓度随扩散深度分布的 EPMA 波谱图

EPMA 被用来分析镁的扩散层镁离子浓度随扩散深度的分布. 仪器型号为 JEOL-733, 加速电压为 25 kV, 电流为 10 nA, 电子束扫描速度为 $8 \mu\text{m}/\text{min}$, 束斑大小为 $1 \mu\text{m}$. 样品经 EPMA 测试前, 其垂直于扩散面的端面必须按严格的光学抛光工艺进行抛光处理, 并在抛光面上喷上一薄层金膜才能进行 EPMA 测试. 其测试结果如图 1 和图 2 所示.

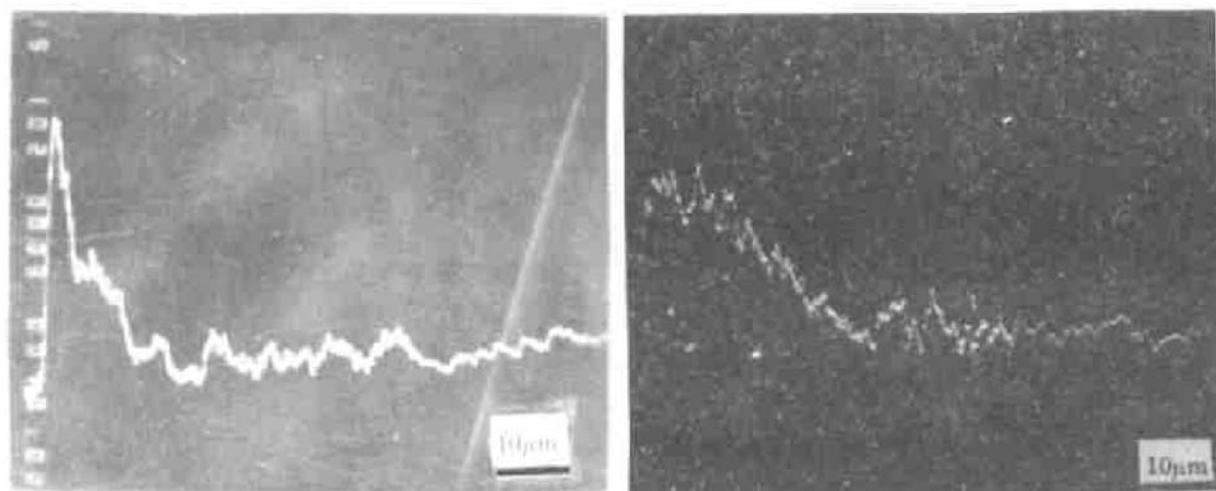
(a) LN/MgF₂-1000 样品(b) LN/MgF₂-1100 样品

图 2 组 2 样品镁离子浓度随扩散深度分布的 EPMA 波谱图

图 1 的实验结果表明对于一定的 MgF₂ 膜厚和扩散温度, 镁的扩散层镁离子浓度随着扩散深度的分布, 其形状逐渐发生变化. 图 1(a) 和 (b) 接近半抛物形分布, 图 1(c) 近似于阶跃形分布. 当扩散时间为 30 h 时 (图 1(d)), 镁离子浓度分布波动比较大, 显得零乱且极不光滑. 这表明对于一定的 MgF₂ 膜厚, 镁离子内扩散进入 LiNbO₃ 有一定限度. 当然镁离子浓度分布的形状可能还与 LiNbO₃ 体内锂离子的外扩散有关. 图 2 和图 1(a) 是保持扩散时间一样 (15 h), 而扩散温度不一样的组 2 样品实验结果. 图 2(a) 表明镁离子几乎没有扩散进去, 当扩散温度逐渐升高时, 镁离子浓度的幅值逐渐减小, 形状越来越接近半抛物形分布 (图 1(a) 和图 2(b)).

图 3 是由图 1 结果作出的镁离子内扩散深度 d 与扩散时间根号 $\sqrt{t}$ 的关系曲线. 图 4 是图 2 和图 1(a) 实验结果作出的扩散系数自然对数 $\ln D(T)$ 与扩散温度的倒数 T^{-1} (单位: K^{-1}) 的关系曲线. 利用最小二乘法得到图 4 的拟合直线方程为

$$\ln D(T) = 10.27 - 12.50 \times 10^3 / T. \quad (1)$$

假如镁离子内扩散过程认为是理想的恒定源扩散^[8], 则有

$$d = 2\sqrt{D(T)} \sqrt{t}, \quad (2)$$

$$\ln D(T) = \ln D_0 - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (3)$$

式中 R 是普适气体常数, Q 是激活能 (单位: kJ/mol), T 是扩散的绝对温度 (单位: K), 通过比较 (1) 与 (3) 式, 可得

$$D_0 = 2.89 \times 10^4 \mu\text{m}^2/\text{h},$$

$$Q = 104 \text{ kJ/mol}.$$

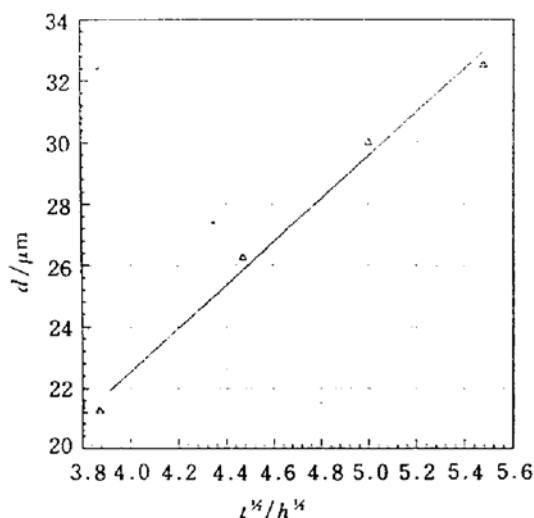


图3 组1样品镁离子扩散深度 d 与扩散时间开方 $t^{1/2}$ 的关系

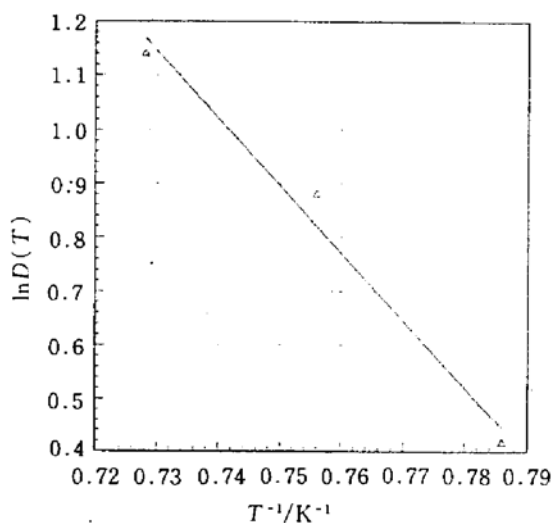


图4 组2样品的镁离子扩散系数自然对数 $\ln D(T)$ 与扩散温度倒数 T^{-1} 的关系

由图3的直线方程斜率并结合(2)式可得 1050°C 的扩散系数为

$$D(T) = 12.45 \mu\text{m}^2/\text{h}.$$

由此可见,此时镁离子的激活能比 MgO 作为扩散源时镁离子的激活能(221 kJ/mol)小得多,而扩散系数(MgO 的 $D(T) = 5.2 \mu\text{m}^2/\text{h}$)大得多.

4 XRD 的结果与讨论

为了便于对镁离子内扩散过程的进一步理解,我们对组1样品利用日本理学2000型12 kW 阳极转靶自动X射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$ 线)进行了分析,测试条件为电压44 kV,电流120 mA,寻峰速度 $10^\circ/\text{min}$,步进 0.02° . 实验测试结果见图5. 从图5中可见经过镁离子内扩散后, LiNbO_3 的衍射峰强突然下降,被严重压缩. 这些事实表明镁的扩散层晶格已发生严重畸变,如 $\text{LN/MgF}_2 - 30$ 样品在 $2\theta = 16^\circ - 30^\circ$ 之间,由于晶格的严重畸变,出现了结晶不完整的 LiNb_3O_8 物相结构. 当然该物相结构的出现可能与 LiNbO_3 体内的锂离子(Li^+)外扩散有关. 事实上从 LiNbO_3 变成 LiNb_3O_8 显然就是缺锂所致. 不过值得注意的是: $\text{LN/MgF}_2 - 15$, $\text{LN/MgF}_2 - 20$ 和 $\text{LN/MgF}_2 - 25$ 三个样品从其XRD结果来看,并没有出现 LiNb_3O_8 的物相结构. 我们认为这可能是当扩散时间短时,镁离子没有扩散完全,表面的 F^- 不多,随着扩散时间的增长,镁离子扩散完全,在扩散表面就剩下大量的 F^- ,而这些 F^- 易与从来自体内外扩散到表面的 Li^+ 结合成 LiF ,生成的 LiF 在高温下又易挥发而脱离表面,从而导致镁的扩散层缺锂,以致出现 LiNb_3O_8 物相结构. 这从图1的EPMA结果也可说明这一点. 图1中 $\text{LN/MgF}_2 - 15$, $\text{LN/MgF}_2 - 20$ 和 $\text{LN/MgF}_2 - 25$ 三个样品其镁的扩散层镁离子浓度分布比较光滑而且有规律,而 $\text{LN/MgF}_2 - 30$ 样品的镁的扩散层镁离子浓度分布波动大、不光滑而且零乱. 这表明此时 MgF_2 已完全扩散完,而且扩散

过多,已不能作为理想的恒定源扩散情况.图5中LN/MgF₂-15样品在 $2\theta = 29^\circ$ 左右出现一个又尖又强、不能被该系统中其它已知化合物的衍射峰来确认,而且其它扩散镁样品均没有出现这一异常衍射峰,这有可能是该样品被污染的缘故.

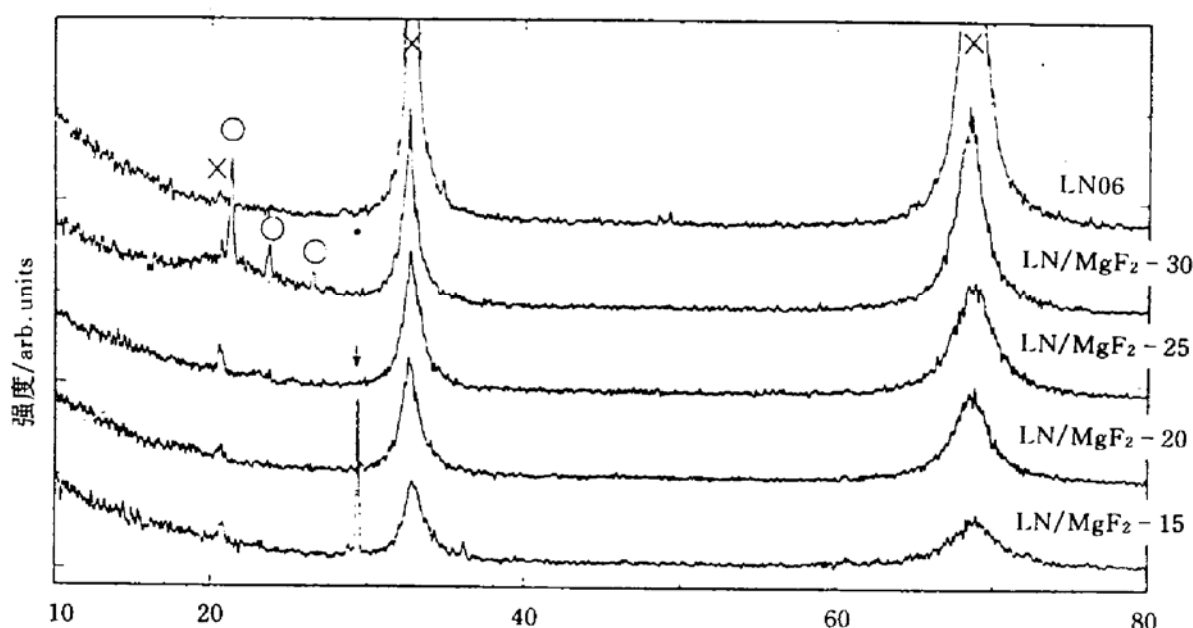


图5 组1样品和未扩散镁LiNbO₃的XRD结果 x表示LiNbO₃的衍射峰;o表示LiNb₃O₈的衍射峰;↓表示未能被确认为何种化合物的衍射峰;LN06表示未扩散镁LiNbO₃的XRD结果;LN/MgF₂-15—LN/MgF₂-30表示扩散时间逐渐增长的实验结果

根据XRD的实验结果,即经镁离子内扩散后LiNbO₃的衍射峰强被严重压缩,以及结合EPMA的实验结果,即镁离子内扩散的激活能比较低,而扩散系数大,我们认为镁离子内扩散可能是填隙式的,以致引起镁的扩散层晶格严重畸变.

5 SEM的结果与讨论

在XRD的实验结果分析中,指出LiNb₃O₈物相结构的出现,与体内Li⁺的外扩散和扩散表面存在大量的F⁻有关,而且随着扩散的进行,F⁻与Li⁺结合生成LiF颗粒,并不不断地从扩散表面挥发掉.为了进一步证实这一结论,对镁离子内扩散后的扩散样品表面进行了SEM观察,结果如图6和图7所示.图6是扩散时间不同的一组实验结果.图7是扩散温度不同的实验结果.

图6(a)可见,对于一定的膜厚和扩散温度,当扩散时间较短时,扩散表面出现很多小颗粒,我们认为这些小颗粒可能是LiF.因为随着镁离子内扩散的过程,LiNbO₃体内的Li⁺不断往表层扩散,这样由镁离子的内扩散导致在扩散表面剩下的F⁻就不不断地和体内外扩散到表层的Li⁺结合生成LiF小颗粒,并附着在扩散表面,从而出现图6(a)的结果.随着扩散时间的增长,LiF小颗粒逐渐在减少,而出现相应的小孔洞(照片上的小黑点).特别是扩散时间越长,小颗粒就越少,而小孔洞就越多(图6(d)).这些实验事实表明,随

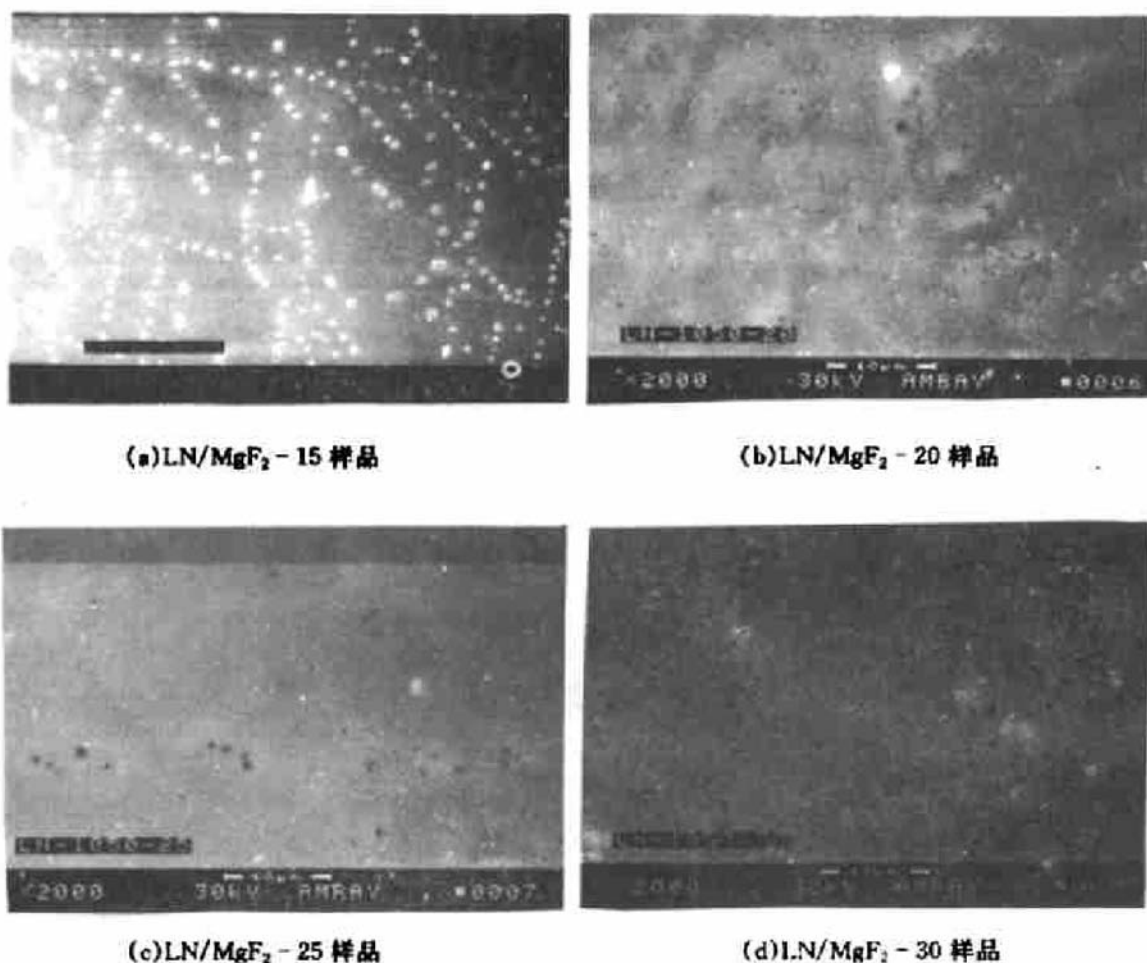


图 6 组 1 样品镁的扩散层表面的 SEM 形貌图

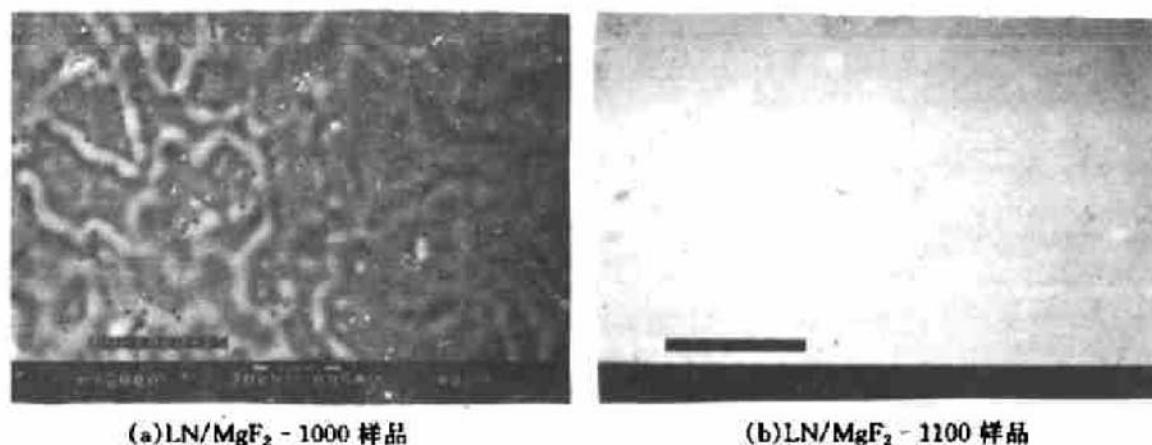


图 7 不同扩散温度的镁的扩散层表面 SEM 形貌图

随着扩散时间的增长, LiF 小颗粒逐渐挥发并脱离扩散表面, 从而出现相应的小孔洞. 扩散时间越长, 挥发得越完全, 出现的小孔洞就越多. 图 7 和图 6(a) 是表示一组扩散时间相同而扩散温度不一样的实验结果. 当扩散温度为 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时(图 7(a)), LiF 小颗粒很少, 扩散表面呈现一些岛状带, 这可能是此时镁离子基本还未扩散进 LiNbO_3 体内的缘故. 这从图 2 中该样品的 EPMA 结果也可说明这一点, 所以这些岛状带很可能还是 MgF_2 . 当扩散温

度为 1050 ℃ 时(图 6(a)), 岛状带已消失, 而 LiF 小颗粒非常明显, 这表明扩散温度越高, 镁离子越容易往里扩散, 而 LiNbO₃ 体内更多的 Li⁺ 往外扩散, 所以在扩散表面出现更多的 LiF 小颗粒. 当扩散温度进一步上升到 1100 ℃ 时, LiF 小颗粒已完全挥发掉, 剩下的只是小孔洞(图 7(b)).

上述 SEM 的结果表明, 对于一定的 MgF₂ 膜厚, 随着扩散时间的增长或扩散温度的升高, 镁离子不断地内扩散进入 LiNbO₃ 体内, 留在扩散表面的 F⁻ 又不断地和从 LiNbO₃ 体内外扩散来的 Li⁺ 结合生成 LiF 颗粒, 而这些颗粒随着镁离子扩散的进行又不断地挥发, 并在扩散表面出现一些小孔洞.

6 结 论

利用 MgF₂ 作为扩散源进行镁离子内扩散 LiNbO₃ 单晶的扩散源. 经 EPMA, XRD 和 SEM 研究, 表明镁的扩散层镁离子浓度分布随扩散参数的不同具有半抛物形和阶跃形分布, 并得到镁的激活能为 104 kJ/mol. 结合镁扩散后 LiNbO₃ 的衍射峰强度被严重压缩, 我们认为镁离子可能是以填隙式的方式挤入 LiNbO₃ 体内, 从而引起镁的扩散层晶格严重畸变. 发现当镁离子内扩散超过一定限度后, 在镁的扩散层出现不完整的 LiNb₃O₈ 物相结构. 证实该物相结构与体内 Li⁺ 的外扩散和扩散表面大量 F⁻ 的存在有关. 观察到 F⁻ 和 Li⁺ 结合生长 LiF 颗粒, 随着镁扩散的进行, 这些颗粒又完全挥发脱离扩散表面.

- [1] J. E. Midwinter, *J. Appl. Phys.*, **39**(1968), 3033.
- [2] J. Noda, M. Fukuma and S. Saito, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 3150.
- [3] S. Sudo, A. Cordova-Plaza, R. L. Byer and H. J. Shaw, *Opt. Lett.*, **12**(1987), 938.
- [4] S. Sudo, I. Yokohama, A. Cordova-Plaza, M. M. Fejer and R. L. Byer, *Appl. Phys. Lett.*, **56**(20)(1990), 1931.
- [5] 阙文修、姚熹, 物理学报, **44**(1995), 606.
- [6] 阙文修、姚熹, 物理学报, **44**(1995), 614.
- [7] J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso and P. M. Bridenbaugh, *J. Appl. Phys.*, **42**(1971), 1846.
- [8] D. F. Clark, A. C. G. Nutt, K. K. Wang, P. J. R. Laybourn and R. M. Delakue, *J. Appl. Phys.*, **54**(1983), 6218.

A STUDY OF MgF_2 AS A DIFFUSION SOURCE FOR Mg-ION INDIFFUSION LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTAL

QUE WEN-XIU YAO XI

(*Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049*)

(Received 21 July 1994)

ABSTRACT

A study of the Mg-ion indiffusion of lithium niobate single crystal substrate is made by MgF_2 as a diffusion source. By means of electron probe microanalysis, the Mg-ion concentration of the Mg diffused layer is obtained, which is approximately a half parabolic and step profiles. The activation energy of Mg-ion indiffusion is 104 kJ/mol. It is found by X-ray diffraction analysis that in the Mg diffused layer LiNb_3O_8 compound appears with Mg-ion indiffusion beyond a certain extent. The appearance of LiNb_3O_8 compound is related to the Li-ion outdiffusion from the bulk of lithium niobate and existence of a great deal of F-ion at the diffused surface. It is observed by scanning electron microscopy that the F-ion is in the form of LiF and LiF will go away from the surface of the Mg diffused layer with increasing of Mg-ion indiffusion degree.

PACC: 6630; 8140