

УДК 621.793:621.315.61

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛЯРИЗОВАННОГО СОСТОЯНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ НИОБАТА ЛИТИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ИЗОЛИРОВАННЫЕ КРЕМНИЕВЫЕ ПОДЛОЖКИ

© 2012 г. Д. А. Киселев, Р. Н. Жуков, А. С. Быков, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко, Е. А. Выговская
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Методом атомно–силовой микроскопии в режиме силовой микроскопии пьезоотклика и Кельвин–моды построены картины распределения индуцированного состояния и поверхностного потенциала в тонких пленках ниобата лития, полученных осаждением на оксидированную подложку Si (100) методом высокочастотного магнетронного распыления. Используя электрическое поле, прикладываемое с помощью проводящего кантилевера, показано, что возможно сформировать и затем визуализировать индуцированное состояние поляризации. Установлено, что при измерении в режиме Кельвин–моды индуцированное состояние сохраняется значительно дольше, чем в режиме силовой микроскопии пьезоотклика.

Ключевые слова: тонкие пленки, метод зонда Кельвина, силовая микроскопия пьезоотклика, поверхностный потенциал, ниобат лития

Введение

Тонкие ориентированные поликристаллические пленки ниобата лития (LiNbO_3) представляют большой интерес для различных электро- и акустооптических приложений [1–3]. Преимущество приборов на основе таких пленок по сравнению с приборами на основе монокристаллов, применяемых в настоящее время, состоит в следующем:

- возможность использования большой разницы показателей преломления пленки и подложки;
- возможность монолитного интегрирования с широко используемыми микро- и оптоэлектронными компонентами приборов;
- более высокая оптическая стойкость пленок [3].

Наиболее перспективно, по-видимому, получение высококачественных (ориентированных и обладающих малыми оптическими потерями) тонких пленок LiNbO_3 на кремнии, так как пластины кремния представляют собой жесткую и плоскую основу, идеальную для производства методами литографии разного рода приборов, использующих электрооптические свойства ниобата лития.

Для определения сегнетоэлектрических свойств тонких пленок широко применяют метод силовой микроскопии пьезоотклика, который позволяет выявить направление поляризации и локальное распределение доменов [4]. В работах

[5, 6] показано, что этот метод может быть использован для получения результатов о характере поляризации в пленках LiNbO_3 на проводящей подложке, тогда как на диэлектрических и содержащих толстый слой SiO_2 подложках кремния данный метод неприменим.

Ниже представлены результаты исследований методами сканирующей зондовой микроскопии, которые являются продолжением работы [7] о сегнетоэлектрической активности состаренных тонких пленок LiNbO_3 , полученных ВЧ магнетронным распылением на окисленную подложку кремния.

Образцы и методы исследования

Пленки толщиной 150 нм получали методом ВЧ магнетронного распыления пластины монокристалла ниобата лития, выращенного методом Чохральского. Распыление осуществляли в атмосфере аргона ($6 \cdot 10^{-1}$ Па) при мощности магнетрона 150 Вт. Разброс по толщине пленки составлял ± 5 нм. Подробное описание технологии синтеза пленок LiNbO_3 изложено в работе [7].

Локальные пьезоэлектрические свойства были изучены методом силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) на сканирующей зондовой нанолаборатории NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия). СМП–изображения получали в контактной моде путем приложения переменного напряжения амплитудой 10 В и частотой

150 кГц. Для СМП-измерений использовали проводящие зонды (жесткость $12 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, резонансная частота 240 кГц, NSG10/Pt, NT-MDT) длиной 15 мкм и радиусом кривизны иглы кантилевера $\sim 30 \text{ нм}$. Постоянное напряжение в процессе поляризации прикладывали к образцу, в то время как зонд был заземлен. Профили поверхностного потенциала (Кельвин-мода — **КМ**) получены в полуконтактном режиме сканирования. «Остаточная» петля гистерезиса пьезоотклик—напряжение (зависимость эффективного модуля от напряжения) была получена в импульсном режиме. Локальной реполяризации тонких пленок достигали путем подачи на зонд постоянного напряжения различной амплитуды с последующей визуализацией изображений в режимах СМП и КМ

Результаты и их обсуждение

Сканирующая зондовая микроскопия в контактной моде является эффективной методикой, применяемой как для визуализации доменов, так и для неразрушающей оценки в наномасштабе пьезоэлектрических свойств тонких пленок LiNbO_3 [7, 8]. На рис. 1 приведены изображения топографии и пьезоотклика неполяризованной области пленки, выращенной на подложке (100) Si. На изображении топографии пленки хорошо видны зерна, размер которых варьируется в пределах от 100 до 170 нм. Из статистического анализа топографии получено, что шероховатость тонких пленок ниобата лития составляет менее 13 нм, что свидетельствует о высоком качестве поверхности.

Картина пьезоотклика (см. рис. 1, б) на поликристаллической гетероструктуре $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ не позволяет выявить пьезоконтраст отдельных зерен, которые отражают распределение доменов в подобных разориентированных сегнетоэлектрических пленках. Однако визуализация доменного состояния возможна после поляризации пленки подачей постоянного напряжения на систему кантилевер — пленка — подложка (рис. 2, а). Для этого поверхность пленки (размером $6 \times 6 \text{ мкм}^2$) поляризовали сначала постоянным напряжением $\pm 20 \text{ В}$, а затем сканировали больший участок пленки в режиме пьезоотклика ($7 \times 7 \text{ мкм}^2$). Результаты исследований представлены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что индуцированные области повторяют профиль, заданный зондом в процессе сканирования. «Темные» и «светлые» области свидетельствуют о противоположном направлении вектора поляризации. Анализ фазы пьезоотклика показал, что темные области соответствуют доменам с вектором поляризации, направленным от зонда (далее обозначены как «отрицательные» домены), светлые — доменам, направленным к зонду (далее обозначены как «положительные» домены). Профили остаточного сигнала пьезоотклика (см. рис. 2, б) отражают эволюцию во времени созданной индуцирован-

ной структуры в тонких пленках LiNbO_3 . В отличие от полученных ранее результатов по релаксации заполяризованных областей в свежеприготовленных пленках LiNbO_3 [7], где на фоне уменьшения амплитуды индуцированной области также происходит эволюция ее площади, на состаренных образцах эффекта «превращения» квадратной области в круг не наблюдается. Зависимость амплитуды сигнала пьезоотклика для «положительных» и «отрицательных» индуцированных областей как функции времени представлена на рис. 2, в. Сплошные линии на рис. 2, в соответствуют эмпирической зависимости [9]

$$y = y_0 + C \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right). \quad (1)$$

Время релаксации t_0 «положительной» области составило 7,7 мин, «отрицательной» — 7,6 мин.

Следующим шагом было исследование стабильности полученной индуцированной структуры во времени в зависимости от режимов измерения: СМП (контактный), и КМ (бесконтактный) режимы. На исходной (предварительно неполяризованной) структуре не было выявлено фазового контраста как в КМ, так и в СМП-изображении. Поэтому была осуществлена поляризация области пленки размером $6 \times 6 \text{ мкм}^2$ сканированием зонда по поверхности

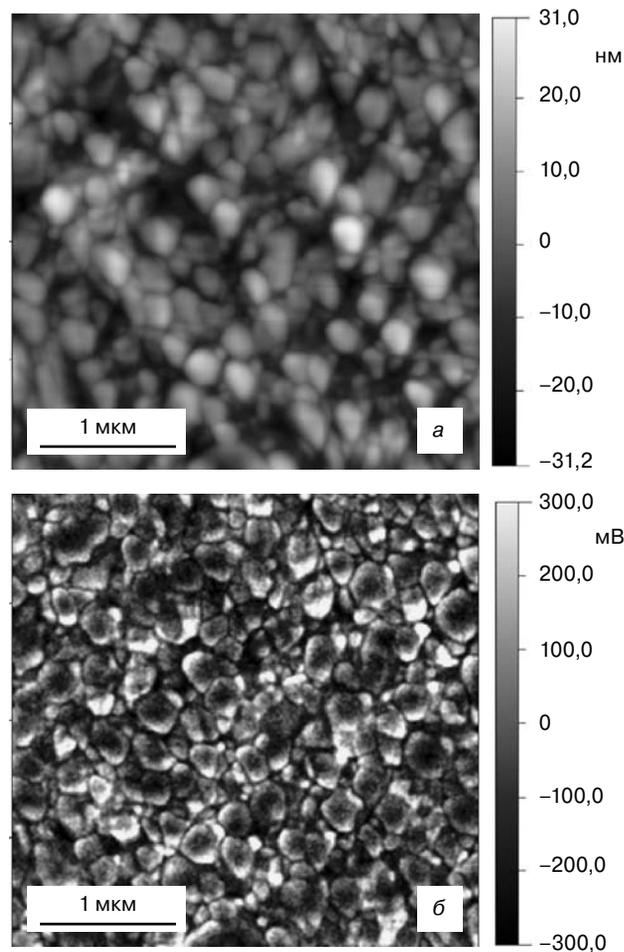


Рис. 1. Топография (а) и сигнал пьезоотклика (б) гетероструктуры $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$

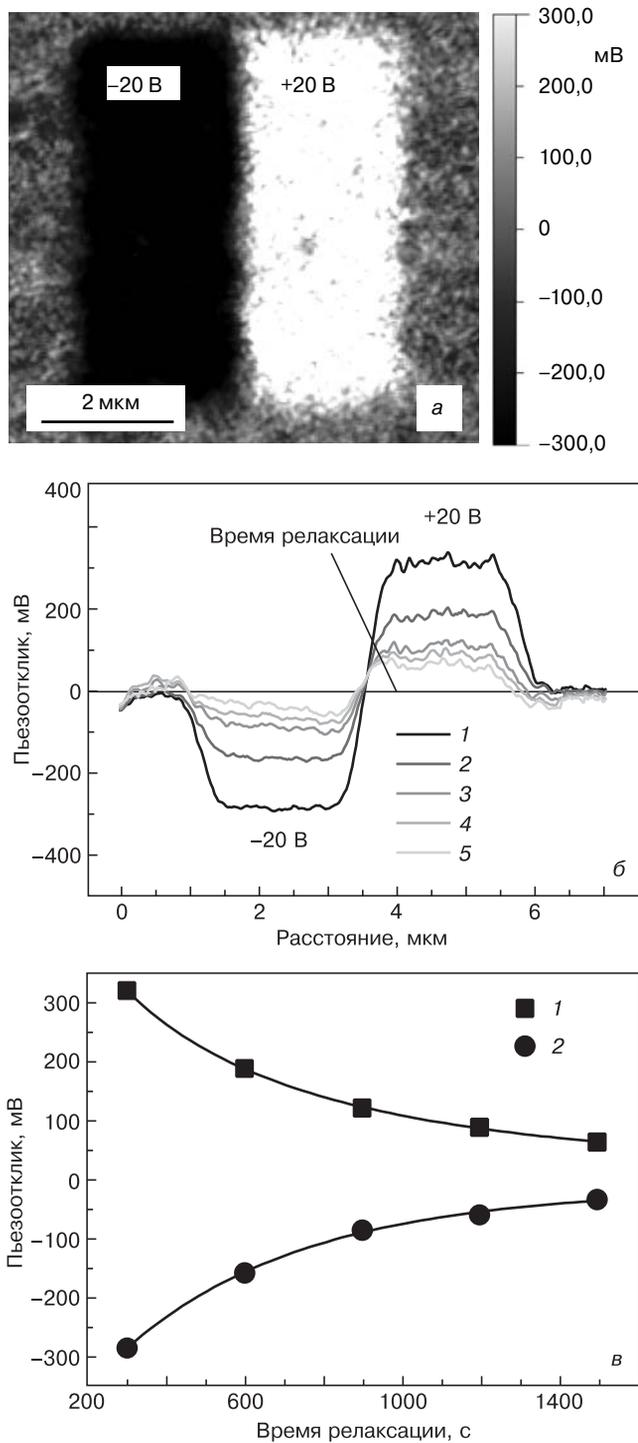


Рис. 2. Вертикальная компонента пьезоотклика гетероструктуры $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2$ после поляризации напряжением ± 20 В (а), профили сигнала пьезоотклика при различном времени t , прошедшем после процесса поляризации (б), и релаксационные зависимости сигнала пьезоотклика для «светлой» и «темной» областей (в): б: 1 — $t = 5$ мин; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20; 5 — 25; в: 1 — «светлая» область; 2 — «темная»

в контактной моде. В процессе поляризации между зондом и образцом подавали напряжение ± 10 , ± 15 и ± 20 В, в результате были созданы 6 полос размером $1 \times 6 \text{ мкм}^2$ (рис. 3). Как видно из рис. 3, амплитуда сигнала пьезоотклика и значение поверхностного потенциала напрямую зависят от поляризующего

потенциала [10]: контраст поляризованных областей возрастает с увеличением поляризующего потенциала. Картины пьезоотклика и потенциала поверхности модифицированной области были получены в СМП- и КМ-режимах сразу после формирования индуцированного состояния (см. рис. 3). На полученной КМ-картине виден явный контраст, обусловленный разностью потенциалов между участком образца, находящимся под зондом, и самим зондом, которая возникла вследствие нескомпенсированного зарядового состояния доменов. Сигнал пьезоотклика и контраст поверхностного потенциала (для модифицированной области $+20$ В, $1 \times 6 \text{ мкм}^2$) как функция времени показаны на рис. 4. Контраст поверхностного потенциала для напряжения поляризации $+20$ В убывает от 2 до 1,1 В за 144 мин. Уменьшение контраста поверхностного потенциала наиболее сильно в начальный момент времени и в большинстве своем связано с миграцией заряда в соседние области. Наибольшую скорость релаксации поляризованного состояния наблюдали в режиме СМП. Полученные экспериментальные значения для сигналов КМ и СМП, представленные на рис. 4, аппроксимировали уравнением (1) (сплошные линии), описывающим релаксационное поведение системы. Время релакса-

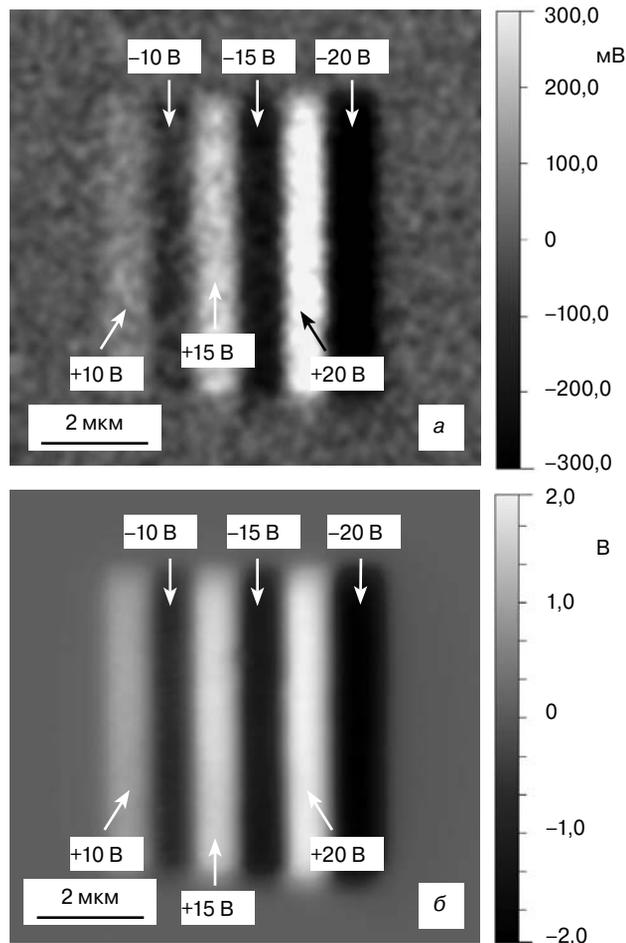


Рис. 3. Остаточный сигнал пьезоотклика (а) и карта распределения потенциала (б) заполяризованных областей, сформированных при различном поляризующем напряжении

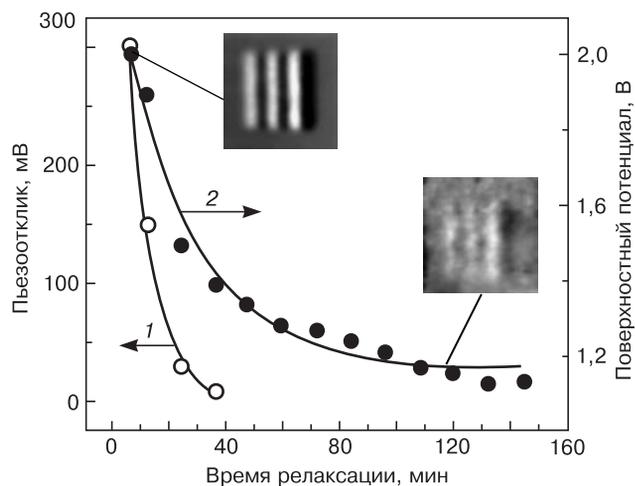


Рис. 4. Сравнение релаксационных кривых амплитуд заполяризованной линии при напряжении +20 В, снятых методами СМП (1) и КМ (2). Вставка — сканы КМ, полученные в начальный момент измерения (слева) и спустя 2 ч после процесса поляризации (справа)

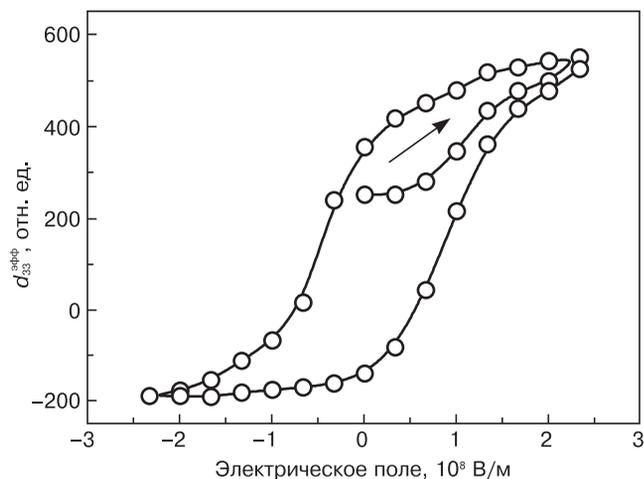


Рис. 5. Локальная петля пьезоэлектрического гистерезиса для пленки LiNbO_3 толщиной 150 нм

ции t_0 составило 25 мин для сигнала в КМ и ~8 мин для СМП-изображения.

Как видно из рис. 4, заполяризованные области, просканированные в контактной моде, быстро, в течение нескольких минут, релаксировали, тогда как контраст таких же индуцированных областей, визуализированный в КМ сохранялся в течение нескольких часов. Эффект быстрого, по сравнению с экспериментами в КМ, процесса релаксации индуцированного состояния в СМП-измерениях связан с тем, что регистрация сигнала пьезоотклика происходит в непосредственном контакте зонда с поверхностью пленки при приложении переменного напряжения амплитудой 10 В. Если считать, что проводящий зонд играет роль верхнего электрода, то в рассматриваемом случае получим значение напряженности поля под кантилевером, равное 0,6 МВ/см. Это значение близко к коэрцитивному полю для тонких гетероструктур металл — сегнетоэлектрик — полупроводник на основе ниобата лития [11], что способствует

процессу деполяризации индуцированной области непосредственно в процессе сканирования.

Одновременно релаксация поверхностного потенциала происходит из-за кулоновского отталкивания, т. е. если вокруг доменов имеется достаточно большая область заряда, сила кулоновского отталкивания делает их нестабильными и заставляет сдвигаться в сторону от исходной. Другими словами, если имеется большой заряд на поверхности домена, он может стать нестабильным в силу кулоновского взаимодействия, и в таком случае система будет стремиться к своему исходному состоянию, понижая свой потенциал.

Также были проведены исследования полевых зависимостей локального пьезоотклика, т. е. получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса [12] в исследуемом образце. В этом случае измерения сигнала остаточного пьезоотклика проводили спустя 10 с после снятия поляризующего импульса постоянного напряжения длительностью 10 с. На рис. 5 представлена петля гистерезиса, полученная на тонкой пленке LiNbO_3 при циклическом приложении к зонду напряжения в диапазоне от -35 В до +35 В с шагом 5 В. Даже при небольшом напряжении, приложенном к зонду, возможно получить напряженность поля величиной до нескольких сотен МВ/м. Такое высокое электрическое поле достаточно для переполаризации доменов площадью, сравнимой с радиусом кривизны зонда, и остаточный СМП-сигнал, полученный на тонкой пленке LiNbO_3 , позволяет говорить о ее сегнетоэлектрической природе. Таким образом, можно предположить, что петля гистерезиса вызвана локальной переполаризацией доменов под зондом.

Заключение

С помощью сканирующей зондовой микроскопии на наномасштабном уровне исследованы качественные характеристики состаренных тонких пленок LiNbO_3 , полученных методом ВЧ магнетронного распыления на изолированных кремниевых подложках. На основе наличия индуцированного поляризованного состояния и остаточной петли пьезоэлектрического гистерезиса доказана возможность локальной переполаризации образца. Методом зонда Кельвина показано, что заряд, т. е. поляризованное состояние, сохраняется в течение нескольких часов, в то время как при измерении в режиме СМП имеет место быстрая (с постоянной времени 8 мин) релаксация поляризации. Из этого следует, что сам процесс измерения в режиме СМП способствует деполяризации доменов вследствие высоких значений напряженности электрического поля на тонких структурах даже при небольших потенциалах. Экспериментально получено качественное отличие «состаренных» образцов от исходных — отсутствие эффекта распространения (растекания) области поляризованного состояния,

вероятно, вследствие постепенного (медленного) экранирования зарядов доменов.

Установлено, что имеется возможность относительно устойчивой поляризации тонких слоев ниобата лития на электрически изолированных подложках и формирования новых типов гетероструктур, сочетающих сегнетоэлектрические и электрооптические свойства LiNbO_3 для применения в современной электронной технике.

Библиографический список

1. **Feigelson, R. S.** Epitaxial growth of lithium niobate thin films by the solid source MOCVD method / R. S. Feigelson // J. Cryst. Growth. – 1996. – V. 166. – P. 1.
2. **Tsukada, I.** Pulsed-laser deposition of LiNbO_3 in low gas pressure using pure ozone / I. Tsukada, S. Higuchi. // Jap. J. Appl. Phys. – 2004. – V. 43. – P. 5307.
3. **Lee, S. Y.** Reduced optical losses in MOCVD grown lithium niobate thin films on sapphire by controlling nucleation density / S. Y. Lee, R. S. Feigelson // J. Cryst. Growth. – 1998. – V. 186. – P. 594.
4. **Киселев, Д. А.** Пьезо- и пьезоэлектрические петли гистерезиса униполярных тонких пленок цирконата-титаната свинца / Д. А. Киселев, А. Л. Холкин, А. А. Богомолов, О. Н. Сергеева, Е. Ю. Каптелов, И. П. Пронин // ПЖТФ. – 2008. – Т. 34. – С. 28.
5. **Gautier, B.** Nanoscale observation of the distribution of the polarization orientation of ferroelectric domains in lithium niobate thin films / B. Gautier, V. Bornand // Thin Solid Films – 2006. – V. 515. – P. 1592.
6. **Bornand, V.** Growth and nanoscale ferroelectric investigation of radiofrequency-sputtered LiNbO_3 thin films / V. Bornand, B. Gautier, Ph. Papet // Mater. Chem. and Phys. – 2004. – V. 86. – P. 340.
7. **Жуков, Р. Н.** Распространение поляризации сегнетоэлектрических зерен в электрически изолированных пленках ниобата лития / Р. Н. Жуков, Д. А. Киселев, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко, Е. А. Выговская, О. В. Торопова // Изв. вузов. Материалы электрон. техники – 2011. – № 4. – С. 12–16.
8. **Bornand, V.** Growth technologies and studies of ferroelectric thin films—application to LiTaO_3 and LiNbO_3 materials / V. Bornand, Ph. Papet // Ferroelectrics. – 2003. – V. 288. – P. 187.
9. **Jonscher, A. K.** Universal relaxation law / A. K. Jonscher. – London : Chelsea Dielectric Press, 1996. – 415 p.
10. **Hong, S.** Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope / S. Hong, J. Woo, H. Shin, J. U. Jeon, Y. E. Pak, E. L. Colla, N. Setter, E. Kim, K. No // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 89. – P. 1377.
11. **Lim, D. G.** Characteristics of LiNbO_3 memory capacitors fabricated using a low thermal budget process / D. G. Lim, B. S. Jang, S. I. Moon, C. Y. Won, J. Yi // Solid-State Electr. – 2001. – V. 45. – P. 1159.
12. **Gautier, B.** Nanoscale study of the ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ thin films grown by pulsed laser deposition on epitaxial Pt electrodes using atomic force microscope / B. Gautier, J.-R. Ducle-reb, M. Guilloux-Viry // Appl. Surf. Sci. – 2003. – V. 217. – P. 108.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (контракт № 16.513.12.3023).

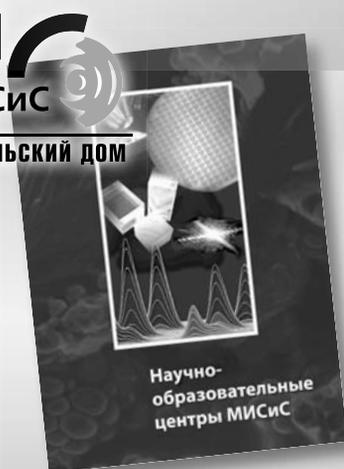
Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2013 годы».

* * *



МИСиС

ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ



Научно-образовательные центры МИСиС

Издательский Дом МИСиС предлагает:

Научно-образовательные центры МИСиС / Колл. авторов. – М. : Издательский дом МИСиС, 2010. – 176 с. ISBN 978-5-87623-363-9

Представлена информация о научно-образовательных центрах различного профиля Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», ориентированных на потребителя как научной продукции, так и образовательных услуг. Подобные центры — новая форма организации научно-исследовательской и учебной работы в системе высшего образования в современных рыночных условиях.

Книга представляет большой интерес для научных и инженерно-технических работников, производителей наукоемкой продукции и специалистов, занятых в областях разработки новых материалов и высоких технологий, а также для руководителей организаций и предприятий, заинтересованных в целевой подготовке высококвалифицированных специалистов.

Книгу можно приобрести за наличный и безналичный расчет

Адрес: Ленинский проспект, д. 4, главный корпус МИСиС, цокольный этаж.

Тел.: (495) 638-44-28,
(495) 638-45-31