

文章编号:1673-2812(2010)06-0810-04

## SAW 器件用金刚石基 c 轴取向 LiNbO<sub>3</sub> 压电薄膜的制备

王新昌<sup>1,2</sup>, 田四方<sup>1</sup>, 贾建峰<sup>1</sup>, 王前进<sup>1</sup>

(1. 郑州大学物理工程学院材料物理教育部重点实验室, 河南 郑州 450052;

2. 浙江大学硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

**【摘要】** 采用脉冲激光沉积技术, 在以 c 轴取向 ZnO 作为缓冲层的金刚石/硅基底上制备出了结晶良好的高 c 轴取向 LiNbO<sub>3</sub> 薄膜。利用 X 射线衍射对薄膜的结晶质量和 c 轴取向性进行了研究, 结果表明制得的 LiNbO<sub>3</sub> 薄膜具有高度 c 轴取向且结晶质量良好。采用扫描电子显微镜和原子力显微镜对薄膜的表面形貌进行了分析, 发现薄膜表面光滑, 晶粒尺寸均匀, 薄膜表面粗糙度约为 20nm。

**【关键词】** LiNbO<sub>3</sub> 压电薄膜; 金刚石/硅基底; 脉冲激光沉积

中图分类号: TM282; O484

文献标识码: A

## Growth of Highly c-axis Oriented LiNbO<sub>3</sub> Films on Diamond Substrates for SAW Devices

WANG Xin-chang<sup>1,2</sup>, TIAN Si-fang<sup>1</sup>, JIA Jian-feng<sup>1</sup>, WANG Qian-jin<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Material Physics and Department of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;

2. State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**【Abstract】** Highly c-axis oriented LiNbO<sub>3</sub> thin films have been grown on diamond/Si substrates coated with c-axis oriented ZnO buffer layer by pulsed laser deposition. X-ray diffractometry (XRD) was applied to characterize the quality and c-axis orientation of the films. The results show that LiNbO<sub>3</sub> thin films have excellent crystalline structure and highly c-axis oriented texture. The scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) show that the achieved films have smooth surfaces and uniform grains. The root-mean-square (RMS) roughness of the film surface was about 20 nm.

**【Key words】** LiNbO<sub>3</sub> piezoelectric films; diamond/Si substrate; pulsed laser deposition

### 1 引言

金刚石是自然界所有物质中声传播速度最快的材料, 传播速度超过 10000m/s, 因此金刚石成为制作高频声表面波(SAW)器件的最理想材料。然而金刚石是一种非压电材料, 无法激发和接收声表面波, 需要与 AlN、ZnO、LiNbO<sub>3</sub> 等压电材料结合形成压电薄膜/金刚石多层复合膜结构<sup>[1-3]</sup>。LiNbO<sub>3</sub> 作为目前已知具有最大机电耦合系数的氧化物铁电材料之一, 与

AlN、ZnO 等压电材料相比, LiNbO<sub>3</sub> 在机电耦合系数、工作带宽、插入损耗等技术指标上将会大幅领先于其他压电材料。Nakahata H 等<sup>[4]</sup>通过理论计算发现 c 轴取向 LiNbO<sub>3</sub>/diamond/Si 结构的机电耦合系数能够达到 9%, 声表面波传播速度可高达 12000m/s, 因此 c 轴取向 LiNbO<sub>3</sub>/diamond/Si 薄膜结构在高频 SAW 器件领域将具有广阔的应用前景。

目前人们已经采用不同的镀膜技术如磁控溅射(sputtering)、金属有机物分解法(MOD)对金刚石基底上 LiNbO<sub>3</sub> 压电薄膜的制备及声表面波性能进行了

收稿日期: 2009-11-30; 修订日期: 2010-03-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50702051), 硅材料国家重点实验室开放课题资助项目(SKL2008-4)

作者简介: 王新昌(1976-), 男, 博士, 研究方向: 信息功能薄膜材料。E-mail: wxclhm@zzu.edu.cn.

研究。例如 Wang S 等<sup>[5]</sup>采用金属有机物分解法 (MOD) 制得了具有 (012) 取向的 LiNbO<sub>3</sub> 压电薄膜, Lee J T 等<sup>[6]</sup>利用射频磁控溅射技术于较低温度下在 diamond/Si 衬底上制得了无取向的 LiNbO<sub>3</sub> 多晶薄膜, Lee T C 等<sup>[7]</sup>利用 MOD 和射频溅射相结合的方法制备了无择优取向的 LiNbO<sub>3</sub>/diamond/Si 多层结构, 并测得该多层结构具有 7776m/s 的声表面波传播速度和高达 12.1% 的机电耦合系数。由于金刚石在氧气氛中温度高于 600℃ 时极易发生氧化<sup>[8]</sup>, 因此目前报道的金刚石基底上 LiNbO<sub>3</sub> 压电薄膜的制备多是在较低温度下 (低于 550℃) 进行的。因而尽管人们对 LiNbO<sub>3</sub>/diamond 多层薄膜的制备进行了较多的研究, 然而金刚石基底上高 c 轴取向 LiNbO<sub>3</sub> 压电薄膜的制备仍然是 LiNbO<sub>3</sub>/diamond 多层结构应用的关键问题。为了解决高温制备 LiNbO<sub>3</sub> 压电薄膜过程中金刚石基底表面氧化的问题, 本文引入 c 轴取向 ZnO 作为缓冲层, 首先利用直流磁控溅射技术在金刚石/硅衬底上低温 (350℃) 生长高 c 轴取向 ZnO 薄膜作为缓冲层, 然后采用脉冲激光沉积法 (PLD) 在 c 轴取向 ZnO 过渡层上外延生长高度 c 轴取向 LiNbO<sub>3</sub> 压电薄膜, 并利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 对样品进行分析。

## 2 实验过程

ZnO 薄膜制备采用直流磁控溅射技术。采用 ZnO 多晶陶瓷作为靶材, 溅射功率 450W, 沉积气压 0.6Pa, 氩气流量 40sccm, 薄膜基片温度 350℃, 靶材与衬底之间的距离固定为 6cm。随后, 将镀有 ZnO 缓冲层的基片放入 PLD 的真空室中沉积高度 c 轴取向 LiNbO<sub>3</sub> 压电薄膜。采用波长为 248nm, 最大单脉冲能量为 300mJ, 脉冲宽度为 25ns 的 KrF 激光器作为光源烧蚀 LiNbO<sub>3</sub> 多晶陶瓷靶材, 生长过程在氧气氛中进行, 氧气压强保持在 40 Pa, 衬底温度为 600℃, 衬底与靶材之间的距离为 4cm, 激光单脉冲能量密度约为 3J/cm<sup>2</sup>, 激光重复频率为 3Hz, 生长时间为 40min。沉积结束后, 氧气氛中逐渐冷却至室温。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Cu K<sub>α</sub> 辐射, 波长 λ = 0.154056 nm) 研究薄膜的晶体结构。用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-4800) 及原子力显微镜 (AFM) 测定 LiNbO<sub>3</sub> 薄膜的截面及表面形貌。

## 3 结果分析与讨论

图 1 给出了在金刚石/硅基底上溅射生长 ZnO 膜

的 XRD 图谱。图中除金刚石 (111) 衍射峰外, 还出现了 ZnO (100)、(002)、(101) 和 (102) 四个衍射峰, 其中 ZnO (002) 衍射峰强度要远大于其它三个衍射峰的强度, 并且 ZnO (002) 衍射峰尖锐对称, 其半高宽为 0.23°, 这表明生长得到的 ZnO 薄膜具有良好的结晶质量和高度的 c 轴择优取向性。脉冲激光沉积法因靶膜组分一致性好, 衬底温度比较低, 无蒸发热源影响成膜等优点而广泛应用于 LiNbO<sub>3</sub> 薄膜的制备研究中。由于小体积的 Li<sup>+</sup> 离子在高温和缺氧的情况下较易挥发扩散, 因而在蓝宝石、硅基 LiNbO<sub>3</sub> 薄膜的脉冲激光沉积研究中人们常发现有缺锂相 (LiNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) 出现<sup>[9,10]</sup>, 从而导致薄膜偏离化学计量比。为了抑止缺锂相的生成, 我们选择氧压 40Pa 和衬底温度 600℃ 作为制备工艺参数, 图 2 为该条件下制备 LiNbO<sub>3</sub> 薄膜的 XRD 图谱。由图 2(a) 可知直接在金刚石/硅基底上生长的 LiNbO<sub>3</sub> 薄膜无择优取向性, 并且薄膜的结

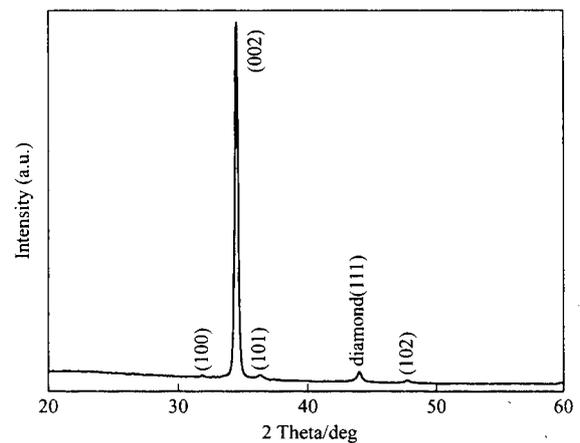


图 1 金刚石/硅基底上溅射生长 ZnO 膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the ZnO film on a diamond/Si substrate by sputtering

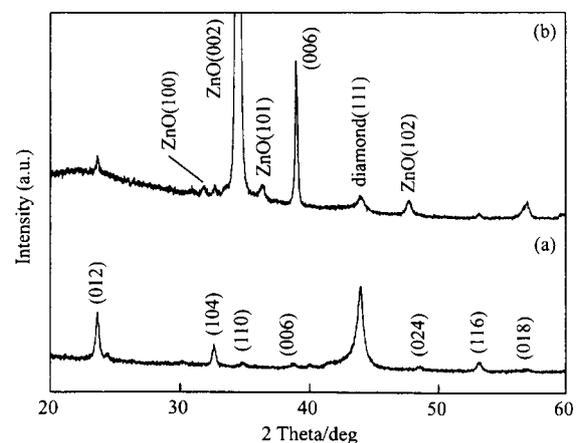


图 2 无 ZnO 缓冲层(a)和有 ZnO 缓冲层(b)的 LiNbO<sub>3</sub> 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of LiNbO<sub>3</sub> films deposited on diamond/Si substrates without a ZnO buffer layer (a) and with a ZnO buffer layer (b)

晶质量较差。这是由于金刚石与  $\text{LiNbO}_3$  具有不同的晶体结构,二者之间存在大的晶格失配,此外高温气氛中金刚石层表面易发生氧化,从而导致高结晶质量的  $c$  轴  $\text{LiNbO}_3$  薄膜难以制备。图 2(b)为在高  $c$  轴取向  $\text{ZnO}$  为缓冲层的金刚石/硅基底上外延生长  $\text{LiNbO}_3$  薄膜的 XRD 图谱,图中除了金刚石基底和  $\text{ZnO}$  缓冲层的衍射峰外,其余全部为  $\text{LiNbO}_3$  衍射峰,没有缺锂相出现。与(012)、(104)、(116)和(018)四个弱的  $\text{LiNbO}_3$  衍射峰相比, $\text{LiNbO}_3$  (006)衍射峰尖锐对称且衍射峰的强度高,其半高宽仅为  $0.12^\circ$ ,说明在  $c$  轴  $\text{ZnO}$  作为缓冲层的金刚石/硅基底上制备的  $\text{LiNbO}_3$  薄膜具有高度  $c$  轴择优取向性,且薄膜结晶质量良好。由于低温生长的  $\text{ZnO}$  缓冲层能够阻止高温生长  $\text{LiNbO}_3$  薄膜时金刚石表面发生氧化,同时  $\text{ZnO}$  与  $\text{LiNbO}_3$  之间的晶格失配相对较小,因而在  $c$  轴取

向  $\text{ZnO}$  缓冲层上能够生长具有良好结晶质量的高度  $c$  轴择优取向  $\text{LiNbO}_3$  薄膜。

在薄膜声表面波器件中,平整光滑、致密的压电薄膜表面有利于减少声表面波的散射,降低声表面波的传输损耗,从而提高器件的电声转换效率。图 3 为  $\text{ZnO}$  作为缓冲层的金刚石/硅基底上制得高  $c$  轴取向  $\text{LiNbO}_3$  薄膜的表面和截面 SEM 图。由图 3(a)可知  $\text{LiNbO}_3$  薄膜表面平整光滑,晶粒均匀,从图 3(b)中我们可以发现,制备的  $\text{LiNbO}_3$  薄膜晶粒具有明显的柱状结构且与金刚石/硅衬底垂直, $\text{LiNbO}_3$  薄膜与  $\text{ZnO}$  缓冲层的厚度分别约为  $400\text{nm}$  和  $700\text{nm}$ 。图 4 为  $\text{ZnO}$  作为缓冲层的高  $c$  轴取向  $\text{LiNbO}_3$  薄膜的 AFM 图( $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ ),薄膜表面粗糙度 RMS 约为  $20\text{nm}$ ,该粗糙度已能满足制备声表面波器件。

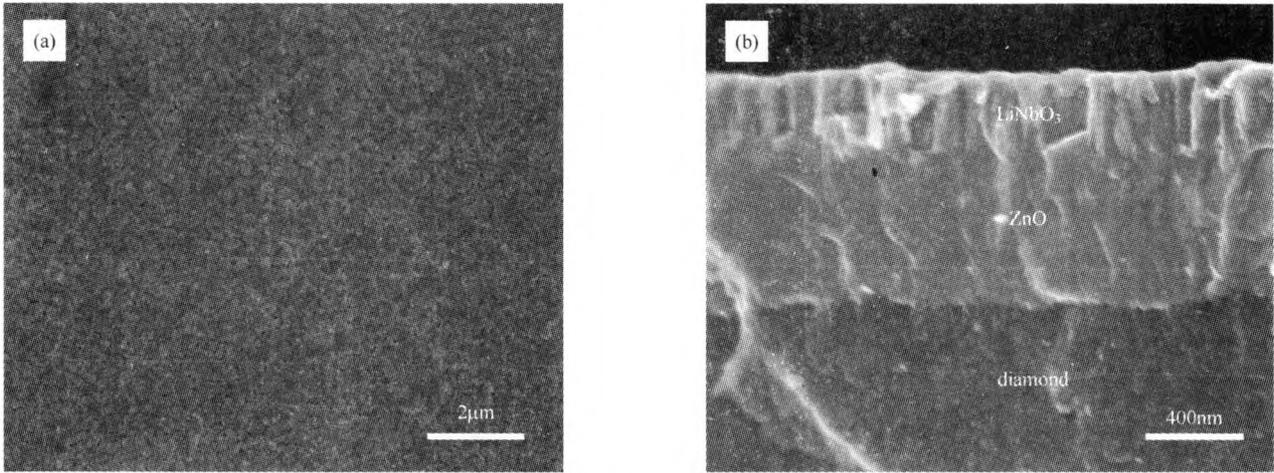


图 3 有  $\text{ZnO}$  缓冲层的  $\text{LiNbO}_3$  薄膜的 SEM 图 (a)表面; (b)截面

Fig. 3 (a) Surface and (b) cross-sectional SEM images of highly  $c$ -axis oriented  $\text{LiNbO}_3$  films on diamond/Si substrates with a  $\text{ZnO}$  buffer layer

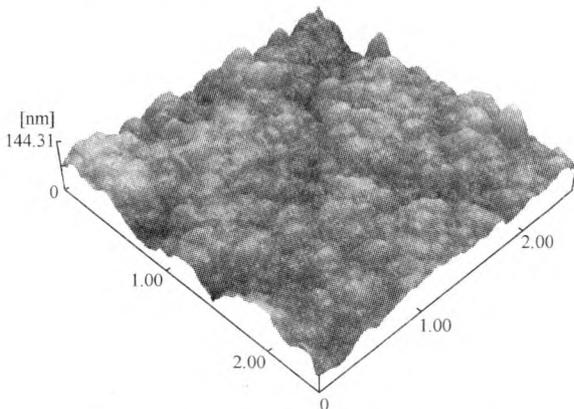


图 4  $\text{ZnO}$  作为缓冲层的  $\text{LiNbO}_3$  薄膜的 AFM 图

Fig. 4 AFM image of the  $\text{LiNbO}_3$  film deposited on a diamond/Si substrate with a  $\text{ZnO}$  buffer layer

### 4 结 论

在施加  $c$  轴取向  $\text{ZnO}$  缓冲层的情况下,采用脉冲激光沉积法成功地在金刚石基底上制备出具有良好结晶质量的高  $c$  轴取向  $\text{LiNbO}_3$  薄膜。采用 XRD、SEM、AFM 测试手段对制备的薄膜进行了分析,结果表明通过施加  $c$  轴取向  $\text{ZnO}$  作为缓冲层可以在金刚石/硅衬底上制备出高度  $c$  轴择优取向的  $\text{LiNbO}_3$  薄膜,薄膜结晶质量良好, $\text{LiNbO}_3$  (006)衍射峰的半高宽仅为  $0.12^\circ$ , $\text{LiNbO}_3$  薄膜晶粒具有明显的柱状结构且与金刚石/硅衬底垂直。

(下转第 817 页)

限抗拉强度提高。

## 4 结 论

1. 5A01 高镁铝合金淬火后经 150℃/1h 时效,合金中  $\beta$  相数量较淬火态和淬火后 350℃/1h 时效的合金多。

2. 5A01 高镁铝合金的 PLC 效应是由其固溶 Mg 原子与位错相互作用所致。在 150℃ 时效时,随时效时间(1~72h)的延长,合金的 PLC 效应随之减弱,在时效时间为 48h,时效温度由 150℃ 升高到 350℃ 时,合金的 PLC 效应随之增强;

3. 在应变速率为  $6.66 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  时,淬火态、150℃/1h 及 350℃/1h 时效态合金的极限抗拉强度和延伸率变化不大,而在应变速率为  $8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  时,淬火后经 150℃/1h 时效的合金,其极限抗拉强度最高,延伸率最低。

## 参 考 文 献

- [1] Popovic M, Romhanji E. Stress corrosion cracking susceptibility of Al-Mg alloy sheet with high Mg content [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 76 (125/126): 275~280.
- [2] Chang J C, Chuang T H. Stress-corrosion cracking susceptibility of the superplastically formed 5083 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution [J]. Metallurgical and Materials Transaction A: Physical Metallurgy and Materials Science, 1999, 30(12): 3191~3199.
- [3] Jones R H, Baer D R, Danielson M J, et al. Role of Mg in the

stress corrosion cracking of an Al-Mg alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2001, 32(7): 1699~1711.

- [4] King J E, You C P, Knott J F. Serrated yielding and the localized shear failure mode in aluminum alloys [J]. Acta Metall, 1981, 29(9): 1553~1566.
- [5] Kang J, Wilkinson D S, Jain M, et al. On the sequence of inhomogeneous deformation processes occurring during tensile deformation of strip cast AA5754 [J]. Acta Mater, 2006, 54 (1): 209~218.
- [6] Darowicki K, Orlikowski J. Impedance analysis of Portevin-Le Chatelier effect on aluminium alloy [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 4043~4052.
- [7] Cottrell A H. A note on the Portevin-Le Chatelier effect [J]. Phil. Mag, 1953, 44: 829~832.
- [8] McCormick P G. Theory of flow localization due to dynamic strain aging [J]. Acta Metallurgica, 1988, 36 (12): 3061~3067.
- [9] Wei Wen, Yu Min-zhao, Morris J G. The effect of Mg precipitation on the mechanical properties of 5XXX aluminum alloys [J]. Materials Science & Engineering A, 2005, 392: 136~144.
- [10] Wei Wen, Morris J G. An investigation of serrated yielding in 5000 series aluminum alloys [J]. Materials Science & Engineering A, 2003, 354: 279~285.
- [11] 陈星霖, 罗兵辉, 刘成. 时效温度和镁含量对高镁铝合金组织和腐蚀性能的影响 [J]. 材料科学与工程学报, 2009, 27(4): 548~552.
- [12] McCormick P G. A model for the Portevin-Le Chatelier effect in substitutional alloys [J]. Acta Metall, 1972, 20(3): 351~354.
- [13] Brechet Y, Estrin Y. On the influence of precipitation on the Portevin-Le Chatelier Effect [J]. Acta Metall, 1995, 43(3): 955~963.

(上接第 812 页)

## 参 考 文 献

- [1] Shih W C, Wang M J, Lin I N. Characteristics of ZnO thin film surface acoustic wave devices fabricated using nanocrystalline diamond film on silicon substrates [J]. Diamond Relat. Mater., 2008, 17: 390~395.
- [2] Edon V, Remiens D, Saada S. Structural, electrical and piezoelectric properties of LiNbO<sub>3</sub> thin films for surface acoustic wave resonators applications [J]. Appl. Surf. Sci., 2009, 256: 1455~1460.
- [3] Imura M, Nakajima K, Liao M, et al. Microstructure of AlN with two-domain structure on (001) diamond substrate grown by metal-organic vapor phase epitaxy [J]. Diamond Relat. Mater., 2010, 19: 131~133.
- [4] Nakahata H, Hachigo A, Higaki K, et al. Theoretical study on SAW characteristics of layered structures including a diamond layer [J]. IEEE T. Ultrason. Ferr., 1995, 42: 362~375.
- [5] Wang S, Thomas A R, Qingxin S U, et al. Deposition of LiNbO<sub>3</sub> thin films on diamond, Si (100) substrates for high

frequency surface acoustic wave filter applications [J]. Intergrated Ferroelectrics, 1999, 25: 37~46.

- [6] Lee J T, Little N, Rabson T, et al. Thin-film lithium niobate on diamond-coated silicon substrates for surface acoustic wave applications [J]. IEEE Ultrason Symp, 1999, 269~272.
- [7] Lee T C, Lee J T, Robert M A. Surface acoustic wave applications of lithium niobate thin films [J]. Appl Phys Lett, 2003, 82: 191~193.
- [8] Ishihara M, Nakamura T, Kokai F, et al. Preparation of lithium niobate thin films on diamond-coated silicon substrate for surface acoustic devices [J]. Diamond Relat. Mater., 2003, 12: 1809~1813.
- [9] Shibata Y, Kawai T, Kawai K, et al. Epitaxial growth of LiNbO<sub>3</sub> thin films by excimer laser ablation method and their surface acoustic wave properties [J]. Appl. Phys. Lett., 1992, 61: 1000~1002.
- [10] Wang X C, Ye Z Z, Li G M, et al. Influence of substrate temperature on the growth and optical waveguide properties of oriented LiNbO<sub>3</sub> thin films [J]. J. Cryst. Growth, 2007, 306: 62~67.