

·成果简介·

用紫外脉冲激光制备新型铁电薄膜 成膜新技术研究

刘治国 殷江

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室,南京 210093)

[关键词]脉冲激光淀积,羽辉,低电场诱导,激光晶化,非线性光波导,准位相匹配,压电多层膜

铁电体是一类具有自发极化的电介质,其自发极化矢量可以在外电场的作用下转向。许多铁电体同时具有热释电、压电、电光、声光、非线性光学效应和很大的介电系数。由于在铁电体中声、光、电、热等效应出现交叉耦合,因而这类物质中具有丰富的物理现象和广泛的应用前景。近年来随着集成电路技术的飞速发展,人们实现了铁电薄膜材料与微电子器件的集成,集成铁电学由此诞生,材料科学研究因此掀开了崭新的一页。

脉冲激光淀积(PLD)是80年代末发展起来的一种制膜新技术,它以清洁的并具有很大光子能量和能流密度的紫外脉冲激光作为能源,制备薄膜。该项技术的特点是能保持膜的化学组分与靶材一致,特别适宜于制备高熔点、多组元的复杂氧化物薄膜,如YBCO等。

近年来,南京大学固体微结构物理实验室PLD小组积极开展了PLD沉积机理,铁电薄膜光波导,声学超晶格,铁电薄膜与导电氧化物异质结构及多层膜的研究,取得了以下进展。

1 脉冲激光淀积成膜新技术研究

1.1 脉冲激光淀积成膜机理与动力学研究

在用PLD技术制膜的过程中,薄膜的质量与靶的质量、氧压、衬底温度、靶与衬底的相对位置、激光能量及频率等诸多因素有关。我们将光波长敏感的图像技术用于研究PLD中形成之羽辉(PLUME)的动力学过程,首次观察到羽辉由4个阶段构成:(1)激光脉冲在靶表面几个毫米空间内产生高密度等离子体阶段;(2)该等离子体在气氛中以超声速传播,

导致冲击波形成的阶段;(3)冲击波的传播及衰减到声波的阶段;(4)声波的传播阶段。在冲击波阶段,强大的冲击波能造成氧分子的激发、离解乃至电离,从而形成化学活泼的氧原子或氧离子。这些活泼的氧能够一方面促进从靶上飞出的金属元素与其发生气相化学反应,另一方面,这些氧输运到衬底上能促进表面氧化反应。这对于减少膜表面易挥发元素的损失及减少膜中氧空位具有重要意义^[1]。

1.2 铁电薄膜的制备

(1)低电场诱导铁电薄膜定向生长 现代微电子和光电子技术的发展,要求将具有记忆效应及电光、非线性光学等优良性能的铁电膜与现代半导体材料与工艺相兼容。为此,我们首次发展了一种用低电场诱导脉冲激光淀积的方法,在Si及SiO₂等衬底上获得了完全(001)取向的LiNbO₃薄膜,并因此发展了一套极性介质薄膜在低电场下成核生长的理论^[2]。

(2)准分子激光辐照薄膜低温晶化技术 由于半导体工艺的需要,薄膜的淀积温度不宜太高,而淀积温度偏低,薄膜又往往不能完全结晶。为解决这一矛盾,我们首次利用准分子紫外激光辐照使非晶态PZT薄膜晶化为完全钙钛矿结构的PZT薄膜的激光退火技术,在衬底温度很低(接近室温)的情况下,在Si片等衬底上制备铁电膜。此技术还被用于使非晶态的 α -Si:H/ α -SiN_x:H多层膜结晶为多量子阱,并观察到了可见光致发光现象。此工作开创了制造半导体多量子阱的一种新方法^[3]。

(3)亚稳态结构薄膜的制备 通过使紫外激光烧蚀具有层状结构的过渡金属氧化物K₂La₂TiO₃O₁₀

国家自然科学基金“八五”重大项目,批准号59392800(子课题).
本文于1998年6月1日收到.

陶瓷靶材,使得组分 K 在淀积过程中充分损失,成功地在 Si 和熔石英衬底上制备出具有层状缺陷的钙钛矿结构氧化物薄膜 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$, 薄膜显示了良好的光波导性能。进一步的研究揭示了薄膜内部存在由 A 空位有序排列的超结构。这表明 PLD 技术在制备具有新颖结构的材料方面潜力巨大^[4]。

(4) 非线性光波导薄膜的外延生长 在国际上首次用 PLD 技术在不同取向的 KTiOPO_4 (KTP) 单晶衬底上制备出了均匀、致密、无色、透明、表面光滑的 $\text{Ba}_2\text{NaNbO}_{15}$ (BNN) 薄膜。X 光 $\theta-2\theta$ 扫描及 φ 扫描表明, BNN 薄膜为外延单晶薄膜, 在 (100) 取向的 KTP 衬底上外延几何关系为 $(110)_{\text{BNN}} // (100)_{\text{KTP}}$, 其中 $\langle 001 \rangle_{\text{BNN}} // \langle 001 \rangle_{\text{KTP}}$ 经 XPS 能谱分析表明, 薄膜成分接近准确化学配比。利用棱镜耦合法将波长为 $0.6328 \mu\text{m}$ 的激光引入 BNN 薄膜, 可观察到横向电学 (TE) 和横向磁性 (TM) 多模式产生的 m 线。敏锐清晰的 m 线表明 BNN 膜均匀平整, 界面清晰。膜的光损耗相当低, 为 1.18 dB/cm 。由于 BNN 膜 $\langle 001 \rangle$ 方向平行于膜面, 故非线性光学效应最强的 d_{33} 可用于实现激光倍频。利用同样的技术我们还在不同取向的 KTP 衬底上制备了外延的 RbTiOPO_4 (RTP) 外延光波导膜。该光波导膜和衬底界面的质量与传统上用 Rb 离子交换获得的光波导膜相比有了很大改善^[5]。

1.3 铁电体/导电氧化物薄膜异质结构的制备

铁电存储器及相关器件现已从实验室研究阶段向工业化生产阶段过渡, 但仍面临许多影响器件工作的尚待解决的物理问题, 其中疲劳特性是至关重要的问题之一。由于传统的 Pt (Au) 等金属膜电极与钙钛矿结构铁电体的界面不匹配, 易造成铁电膜的空间电荷积累, 从而使铁电体产生疲劳, 人们曾试图用钙钛矿结构的 YBCO 作电极, 但其稳定性差, 电导率也不理想。最近人们又利用具有钙钛矿结构的导电氧化物 (La, Sr) CoO_3 , LaNiO_3 作为集成铁电器件的结构兼容电极材料, 大大延长了疲劳寿命。我们用 PLD 技术在国内率先在 SrTiO_3 , LaAlO_3 等单晶衬底上依次外延了 $\text{PZT/LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (LaAlO_3) 和 $\text{PZT}/(\text{La, Sr})\text{CoO}_3/\text{SrTiO}_3$ (LaAlO_3) 外延异质结构薄膜, 导电氧化物的电导率达到或接近国外报道的最好水平^[6]。

1.4 铁电膜与多层膜物理新效应的研究

(1) 深亚微米压电多层膜及其超高频声学谐振

效应 薄膜制备技术的飞速发展使得制备具有新颖物理效应的深亚微米级声学超晶格器件成为可能。利用 PLD 技术, 我们在制备深亚微米级声学超晶格多层膜方面取得长足进展。一方面, 将低电场诱导方法应用于制备深亚微米级的铁电多层膜, 通过低电场诱导取向, 使自发极化矢量得到最大限度的调制; 另一方面, 通过交替淀积两种具有不同压电常数的材料, 获得预先设计的压电常数调制。由此, 我们制备了深亚微米级 (001) LiNbO_3 /非晶 Al_2O_3 多层膜和 (001) ZnO /非晶 Al_2O_3 多层膜, 其超声谐振频率达 10 GHz ^[7]。

(2) BNN/KTP 外延光波导二次谐振发生的非临界位相匹配 在利用脉冲激光淀积方法制备的 3 种不同取向组合的 BNN/KTP 外延膜中, 对二次谐波发生准位相匹配关系进行分析和计算的基础上, 首次证实存在一种最优外延光波导几何设计。在这一设计状态下, 准位相匹配的实现将对波导膜厚度的不均匀变化不敏感。在此基础上, 我们首次提出了几种增大基波与三次谐波交迭积分的方案。这些方案的实际应用可以大大提高二次谐波发生的效率, 并可在降低某些制造精度的情况下取得同样或更佳的倍频效果^[8]。

2 结束语

利用 PLD 技术制备铁电薄膜材料的研究成果, 已向我们展示了该技术的广阔应用前景, 但存在的问题依然很多, 如淀积的动力学过程, 材料结构的优化 (微结构、晶粒尺度及畴结构等), 薄膜性能的改善 (击穿、漏电流和疲劳特性等) 等, 仍是我们今后的主要研究方向。

参 考 文 献

- [1] Chen X Y, Xiong S B, Sha Z S et al. *Applied Surface Science*, 1997, **115**: 279.
- [2] Hu W S, Liu Z G, Feng D J. *Appl. Phys.*, 1996, **80**: 7089.
- [3] Lu X M, Zhu J S, Hu W S et al. *Appl. Phys. Lett.* 1995, **66**: 2481.
- [4] Xiong S B, Ding W P, Liu Z G et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 191.
- [5] Liu J M, Zhang F, Liu Z G et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**: 1995.
- [6] Yu T, Chen Y F, Liu Z G et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 2092.
- [7] Hu W S, Liu Z G, Wu R X, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**: 548.
- [8] Zhu S N, Zhu Y Y, Liu J M et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1995, **28**: 463.

STUDIES ON NEW TECHNOLOGIES FOR FABRICATING NOVEL FERROELECTRIC FILMS BY PULSED LASER DEPOSITION

Liu Zhiguo Yin Jiang

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

Key words pulsed laser deposition (PLD), plume, induction of low biased voltage, crystallization induced by pulsed excimer laser, nonlinear optical waveguide, quasi-phase matching, piezoelectric multilayered films

·成果简介·

人骨痂和胚胎骨的结构演变研究和利用

崔福斋 冯庆玲 杜昶

(清华大学材料科学与工程学院生物材料研究室,北京 100084)

[关键词] 骨,生物矿化,生物医学材料,组织工程

长期以来,人们对于人骨的复杂分级结构及其与性能的关系已经进行了深入的研究,但是,对于骨折愈合中骨痂的结构演变和胚胎骨结构特征的了解还很有限。从宏观、微观尤其是从超微结构水平上,认识骨痂及胚胎骨中胶原基质的构建、骨矿的多晶型演变及胶原和骨矿的相互作用等特点,了解生物矿化过程中的基本规律,并在此基础上,合成仿生骨替代材料,具有重要的理论意义和应用价值。本项目研究了人长骨骨痂和人胚胎骨的分级结构,生物矿物的晶体学特征及力学性能与结构的关系,仿生合成了纳米相羟基磷灰石/胶原复合的新型骨替代材料。主要研究结果如下:

1 揭示人长骨骨痂微结构的演变,确定早期骨痂中 DCPD 相的分布

目前有关骨折愈合的研究大多数来自于对小动物,特别是啮齿类动物的实验,但骨折修复在人和动物之间存在重要差别。一般小动物的骨折愈合比人的快得多,人骨折的愈合过程通常更为复杂。本项目对临床上获得的人长骨骨痂微结构演变进行了系

统的研究,发现若干规律性特征。骨痂类型及取样情况如下:早期骨痂是在手术(钢板或髓内针固定)前取自骨折断端血肿中的硬组织块;愈合骨痂是在取钢板时取自外骨痂部分;不愈合骨痂是在取钢板重新手术固定时取自骨折未连接的断端。

研究表明,人长骨骨折正常愈合骨痂微结构的演变过程包括胶原纤维由无序向有序的择优取向转变,而骨矿存在多型性(即含羟基磷灰石(HAP)、透磷酸钙(DCPD)、碳酸磷灰石)及转变。早期骨痂的典型形貌为,胶原纤维主要是松散杂乱排列,且大多以单根形式存在。单根胶原已矿化,表面矿物颗粒周期性排列,与胶原纤维组装的 67 nm 的周期排列相符。矿化的纤维有成束的倾向,纤维表面矿物随成束倾向聚集或融合成一体。利用透射电镜及选区电子衍射,给出了人类早期骨痂中存在 DCPD 相的直接证据,并确定了其空间分布^[1]。

在研究了不愈合骨痂的微结构并与愈合骨痂相比较后发现,愈合骨痂中胶原纤维排列整齐、致密,尽管愈合一年的骨痂中矿物尺寸仍小于正常骨中矿物尺寸,但矿物尺寸明显随愈合过程的进行而增大;

国家自然科学基金重大项目,批准号 59493203

本文于 1998 年 5 月 4 日收到