

Influencia del tratamiento térmico en la cristalización y rugosidad de películas delgadas de LiNbO_3 depositadas por el método "Spin Coating"

A. ZIRPOLI, J.A. VARELA, A.H.M GONZÁLEZ, R. GIMENEZ, A.A. CAVALHEIRO, M. CILENSE, M.A. ZAGHETE, B. STOJANOVIC

LIEC - Instituto de Química de Araraquara-UNESP, CP-355 - 14801-970 Araraquara-SP, Brasil.

Películas delgadas de niobato de litio (LiNbO_3) con estequiometría 1/1 han sido preparadas por el proceso "spin-coating" utilizándose precursores poliméricos. Las capas depositadas en sustratos de silicio (100) han sido tratadas térmicamente entre 400°C y 600°C durante 3 horas. El objetivo ha sido estudiar como el tratamiento térmico influye en la cristalinidad, microestructura, tamaño de granos y rugosidad de las películas. La cristalización de la fase LiNbO_3 ocurre a bajas temperaturas (400°C), como demuestran los resultados de análisis por difracción de rayos-X (DRX) obtenidos para las películas. Los resultados por MEB posibilitaron la conclusión de que a temperaturas alrededor de 500°C se obtienen películas delgadas densas. Por su turno, el tamaño de granos y rugosidad son muy afectados por la temperatura de calentamiento, siendo esta conclusión posible por los análisis por MFA.

Palabras clave: Películas delgadas, LiNbO_3 , Spin-coating, Tratamiento Térmico.

Influence of thermal treatment on the crystallization and roughness of LiNbO_3 thin films deposited by a spin coating method

Lithium niobate (LiNbO_3) thin films with 1/1 stoichiometry were prepared by a spin-coating from polymeric precursor method. The films deposited on silicon (100) substrates, were thermally treated from 400° to 600°C for 3 hours in order to study the influence of thermal treatment on the crystallinity, microstructure, grain size and roughness. X-ray diffraction (XRD) results showed that LiNbO_3 phase crystallizes at low temperature (400°C). It was observed by scanning electron microscopy (SEM) that it is possible to obtain dense thin films at temperatures around 500°C. The atomic force microscopy (AFM) results showed that the grain size and roughness are strongly influenced by the annealing temperature.

Keywords: Thin Films, LiNbO_3 , Spin-coating, Thermal Treatment.

*Trabajo presentado en la II Reunión Iberoamericana en Materiales Electrocerámicos (México, Abril 2000).

1. INTRODUCCIÓN

El niobato de litio es un material ferroeléctrico bien conocido. A temperatura ambiente, el LiNbO_3 presenta una simetría romboédrica y grupo espacial $R3c$. La transición ferroeléctrica/paraeléctrica ocurre alrededor de 1200°C. Este material presenta propiedades muy interesantes como electroóptica y fotorefractiva. Todas estas propiedades hacen del niobato de litio, generalmente como mono-cristal, un material apropiado para distintas aplicaciones tal como guías ópticas de ondas, dobladores de frecuencia y sistemas de almacenamiento holográfico. Su amplia piroelectricidad, piezoelectricidad, coeficientes electroópticos y fotoelásticos hacen con que este material sea muy atractivo para aplicaciones acústicas como transductores y filtros, aplicaciones ópticas en moduladores, generadores de segundo armónico, interruptores, conjugadores de fase, guías dieléctricas de onda y almacenadores de datos holográficos.

La preparación de películas delgadas de niobato de litio empezó aproximadamente 20 años atrás (1) pero apenas recientemente se ha tornado un área de investigación muy atractiva. Un gran número de técnicas de deposición han sido exploradas, incluso LPE (2-4), crecimiento epitaxial por fusión (5), proceso sol-gel y método Pechini (6-9), "sputtering" (10), ablación láser (11), "ion-plating" (12), BEM (13), CVD (14) y MOCVD (15-17).

Entre los métodos químicos utilizados para la preparación de películas delgadas, el método Pechini ofrece ventajas como el uso de materias primas de bajo costo, homogeneidad de los iones en el ámbito molecular y baja temperatura de síntesis. Este método ha sido aplicado recientemente en la obtención de polvos (18), demostrando ser eficiente para la obtención de materiales con estequiometría controlada y alta área superficial. En la preparación de películas, algunos trabajos han sido desarrollados recientemente por el nuestro grupo, donde se ha obtenido resultados excelentes (19-21).

Distintos procesos de deposición (por ejemplo, "dip", "spray", "spin" o "roller") pueden ser usados para la obtención de películas delgadas con calidad suficiente para guiar la luz. El método "spin-coating" es más viable para hacer deposiciones con buena homogeneidad y producir películas utilizables en circuitos integrados. Mientras ocurre la deposición por "spin-coating", la fuerza centrífuga que empuja la solución sobre el sustrato, formando la capa, es equilibrada por la velocidad de arrastre de la solución. La aplicación de películas delgadas en guías planas de ondas requiere algunas características acerca de la composición de la película. Para propagar la luz, la película delgada debe presentar un índice de refracción por encima del índice del sustrato y del medio (aire). La capacidad de la película en propagar un modo guía-

do de luz no depende solamente de esta diferencia del índice, sino también del espesor del material utilizado como guía de onda (22).

Hay estudios donde el objetivo ha sido el de evaluar la calidad cristalina y algunos parámetros ópticos (índice de refracción, coeficiente electroóptico y pérdida óptica) en películas de LiNbO_3 (23). Ha sido posible probar que la técnica "spin-coating" permite obtener películas con mejor cristalinidad y pérdidas ópticas muy pequeñas, pero todavía no se ha logrado suceso en la producción de guías de onda de niobato de litio por esta técnica que sean tan eficientes como las disponibles comercialmente.

Considerando que el niobato de litio con razón Li/Nb de 1:1 (LiNbO_3) presenta alta transparencia y buenas propiedades electro-ópticas, el principal objetivo de este trabajo ha sido verificar la influencia del tratamiento térmico sobre la cristalinidad y rugosidad de las películas delgadas de LiNbO_3 preparadas por el método spin-coating utilizándose de precursores poliméricos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El precursor polimérico ha sido preparado utilizándose de los reactivos óxido de niobio (Aldrich) y carbonato de litio (Montedison). Una solución acuosa de citrato de los metales es preparada con calentamiento y agitación. El etilenglicol es añadido en cuanto todo el reactivo esté en solución, donde se ha mantenido la razón metal: etilenglicol: ácido cítrico a 1:4:16. La viscosidad de la solución ha sido ajustada utilizándose un viscosímetro de la marca Brookfield. El procedimiento consiste en añadir agua hasta que una viscosidad de 40 cPs sea alcanzada. La concentración molar de la solución obtenida al final del ajuste de la viscosidad fue de 0,15 mol/L.

El método de deposición utilizado fue el "spin-coating", con control de velocidad de deposición en 3000 rpm y tiempo de 30 segundos. El sustrato utilizado ha sido del tipo "wafer" de silicio orientado (100). Finalizada las deposiciones de la solución polimérica se hizo un primer paso de calentamiento a 90°C para promover la concentración de la solución y enseguida la reacción de formación del ester. El control de la velocidad de calentamiento es un factor muy importante para obtenerse películas delgadas sin fracturas y por lo tanto, la velocidad se ha fijado en 11C/min hasta 300°C y 5°C/min entre 400 y 600°C. Películas con 3 capas han sido preparadas, siendo que cada capa sufre un tratamiento térmico entre 400°C y 600°C durante 3 horas.

El análisis de fases de las películas fue realizada en temperatura ambiente por Difracción de Rayos X (DRX) usando un equipo de la marca Siemens - modelo D-5000, al paso que la morfología de las películas calcinadas fue investigada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con un equipo de la marca Topcon - modelo SM-300. En el análisis por incidencia de electrones secundarios, las superficies de las películas investigadas no sufrieron ningún recubrimiento o preparación especial y la medida del espesor se hizo tomando la medida de la sección transversal de la película. Los resultados de espesor obtenidos por MEB son basados en un valor medio obtenido por tres medidas, donde el desvío patrón de cada valor de espesor medido corresponde a $\pm 4\%$. Por fin, la rugosidad y tamaño de granos fueron analizados por Microscopía de Fuerzas Atómicas (MFA) con un equipo de la marca Nanoscope IIIa.

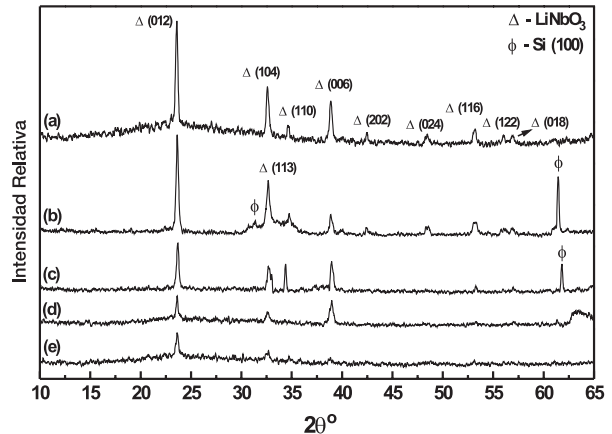


Figura 1 – Patrones de difracción de rayos-X para las películas de LiNbO_3 depositadas con 3 capas en sustrato de Si (100) con velocidad de rotación de 3000 rpm y tratados térmicamente durante 3 horas a: a) 400°C, b) 450°C, c) 500°C, d) 550°C y e) 600°C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig. 1 muestra los patrones de DRX para las películas depositadas a partir de la solución de niobato de litio con $\eta = 40$ cPs y calcinados entre 400 y 600°C. En esta figura se observan los picos de difracción y los planos cristalográficos característicos de la fase romboédrica LiNbO_3 (JCPDS-20-0631). La intensidad relativa de los picos aumenta en función de la temperatura de tratamiento térmico utilizado, indicando que el tratamiento térmico influye en la cristalinidad del material. En el intervalo de temperatura investigado no hay formación de otras fases cristalinas. Los picos de difracción referentes al sustrato de Si (100) fueron verificados en la película tratada a 550°C durante 3h (Figura 1.b) debido a las regiones de sustrato no recubiertas con la película delgada por completo.

La microestructura típica de las películas LiNbO_3 tratadas térmicamente entre 400 y 600°C durante 3h es mostrada en la fig. 2. La película calcinada a 400°C durante 3h (fig. 2.a) es caracterizada por una gran cantidad de defectos superficiales, mientras la película calcinada a 500°C durante 3h (fig. 2.b), la superficie se presenta más homogénea. La elevación de la temperatura de tratamiento térmico a 600°C, manteniendo el tiempo de calcinación fijado en 3 horas, se observa la formación de poros en las películas (fig. 2.c). Defectos superficiales como grietas o formación de poros afectan los parámetros físicos y ópticos fundamentales para aplicación del LiNbO_3 como guía de onda y dispositivo de circuito integrado.

Una evolución de la microestructura ha sido observada por algunos investigadores. Como ejemplo (24), se pudo observar la cristalización de películas de LiNbO_3 por debajo de 500°C, utilizándose solución acuosa depositadas en sustrato de zafiro. La microestructura se presentó sin grietas o formación de poros, pero la elevación de la temperatura de tratamiento térmico a 600 y 700°C causó el crecimiento de los granos, afectando la superficie de las películas. Hechos como este también han sido observados en películas de LiNbO_3 depositadas por M.O.D en lo mismo tipo de sustrato (25).

En la fig. 3 se presenta imágenes de espesor obtenidas a partir de la sección transversal de las películas. En esta figura se puede apreciar que el espesor no cambia con la temperatura de tratamiento térmico. Esto indica que a partir de 400°C la

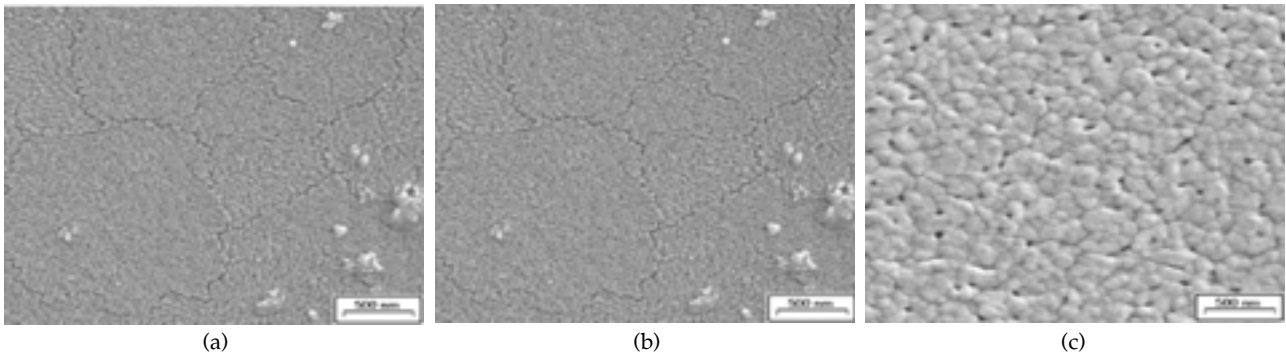


Figura 2 - Micrografías obtenidas por MEB para las películas de LiNbO_3 depositadas con 3 capas en sustrato de Si (100) con velocidad de rotación de 3000 rpm y tratados térmicamente durante 3 horas a: a) 400°C, b) 500°C y c) 600°C.

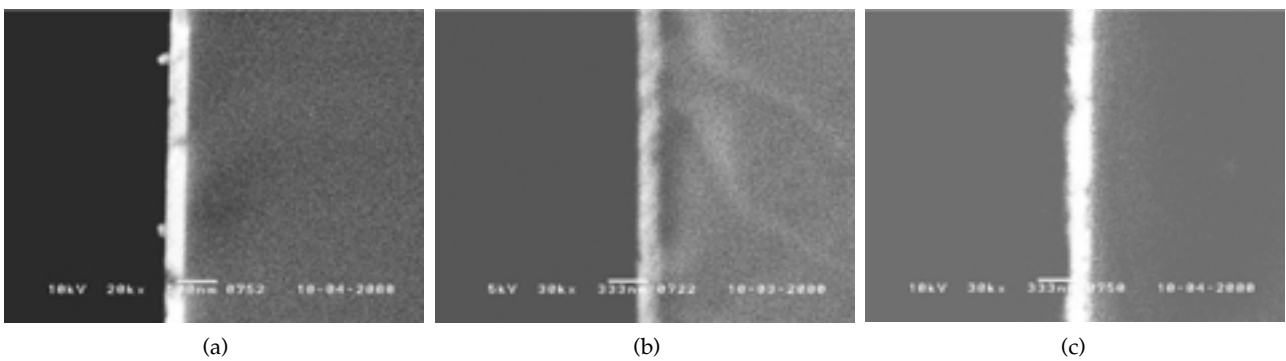


Figura 3 - Micrografías de espesor obtenidas por MEB para películas de LiNbO_3 depositadas con 3 capas en sustrato de Si (100) con velocidad de rotación de 3000 rpm y tratados térmicamente durante 3 horas a: a) 400°C, b) 500°C y c) 600°C.

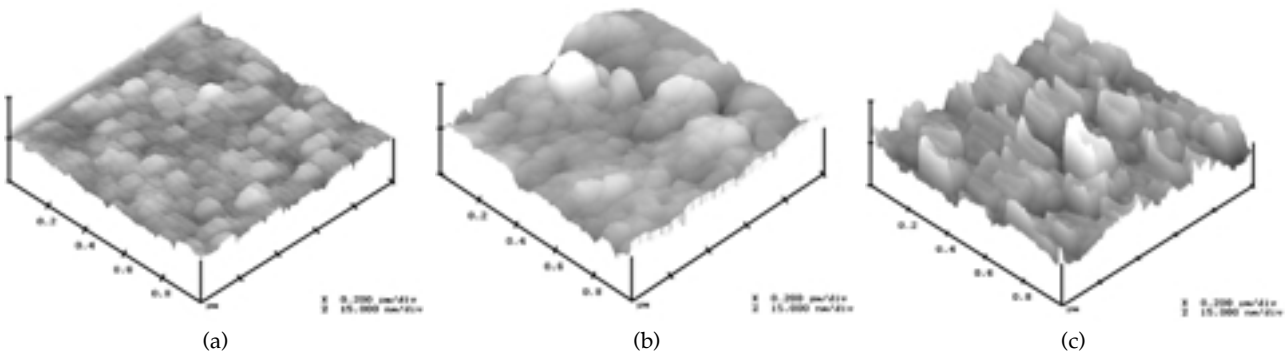


Figura 4 - Imágenes de perfil obtenidas por MFA para películas de LiNbO_3 depositadas con 3 capas en sustrato de Si (100) con velocidad de rotación de 3000 rpm y tratados térmicamente durante 3 horas a: a) 400°C, b) 500°C y c) 600°C.

película no sufre mas contracción por la pérdida de material orgánico presentes en las películas de LiNbO_3 .

Las imágenes de perfil de las películas depositadas en distintas temperaturas son mostradas en la fig. 4. La topografía de las películas calcinadas a 400°C durante 3h (fig. 4.a) presenta crecimiento de granos bien homogéneos y formación de grietas en la superficie de la película. Las películas calcinadas a 500°C durante 3h (fig. 4.b) presentan crecimiento de granos mayores y más redondeados. A partir de 600°C (fig. 4.c) los granos pasan a tener un crecimiento significativo en su tamaño, llevando a una película muy más rugosa.

Los valores reportados en la Tabla I muestran el efecto de la temperatura de tratamiento térmico en el espesor, rugosidad y tamaño de granos y se puede establecer que el aumento de la rugosidad ocurre con el aumento de la temperatura debido

TABLA I - EFECTO DE LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO TÉRMICO EN EL ESPESOR, RUGOSIDAD Y TAMAÑO DE GRANOS PARA PELÍCULAS DEPOSITADAS CON 3 CAPAS EN SUSTRATO DE Si (100) CON VELOCIDAD DE ROTACIÓN DE 3000 RPM Y TRATADOS TÉRMICAMENTE ENTRE 400 Y 600°C DURANTE 3 HORAS.

Tratamiento Térmico (°C/3h)	Espesor (nm)	Rugosidad Media (nm)	Tamaño Medio de los Granos (nm)
400	260	1,0	60
450	254	0,7	70
500	270	0,9	73
550	280	2,1	93
600	285	2,8	144

al crecimiento del grano. El mayor efecto positivo, con las condiciones experimentales estudiadas, es 500°C durante 3 horas. Teniendo en cuenta que la película de LiNbO₃ presenta cristalinidad, con baja rugosidad y pequeño tamaño de granos en esta condiciones, ella fue adoptada como la más adecuada utilizándose precursores poliméricos por la técnica "spin-coating".

El mecanismo de formación se presume sea similar al descrito por varios investigadores (24,25), donde ocurre en principio la contracción de la película por pérdida de orgánicos mientras ocurre la cristalización de la fase deseada, paso previo al crecimiento de grano. Luego, con la elevación de la temperatura ocurre un excesivo crecimiento de granos, formando poros, aumentando la rugosidad y destruyendo todas las propiedades deseadas para que la película sea usada como guía de onda.

4. CONCLUSIONES

La elevación de la temperatura de calcinación a 600°C durante 3 horas no logró una microestructura adecuada para las películas de LiNbO₃, como consecuencia del aumento de la rugosidad y formación de poros. La mejor condición de calcinación ha sido 500°C durante 3 horas por evitar excesivo crecimiento cristalino.

Las películas depositadas sobre sustrato de Si (100) se presentan policristalinas y libres de fases secundarias en las condiciones ensayadas en este trabajo. El aumento de la cristalinidad con la temperatura de tratamiento térmico no es un punto positivo en cuanto causa la destrucción de la textura deseada para las películas.

La película de LiNbO₃ preparada con precursores poliméricos y tratado térmicamente a 500°C por 3 horas presentó superficie con textura homogénea, baja rugosidad y fase cristalina.

La cantidad de defectos superficiales, el tamaño de grano y la rugosidad con la elevación de la temperatura pudieron ser bien investigados por MEB y MFA. La utilización de estas técnicas permitió la proposición de un mecanismo satisfactorio por el método estudiado en este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha desarrollado con el patrocinio de las agencias de fomento a investigación FAPESP, CNPq y CAPES.

BIBLIOGRAFÍA

1. S. Miyazawa, Appl. Phys. Lett., v. 23, p.198, (1973).
2. A. Yamada, H. Tamada, M. Saitoh, Appl. Phys. Lett., v. 61, p. 2848, (1992).
3. H. Tamada, A. Yamada, M. Saitoh, J. Appl. Phys., v. 70, p. 2536, (1991).
4. S. Kondo, K. Sugii, S. Miyazawa, S. Uehara, J. Crystal Growth, v. 46, p.314, (1979).
5. P. K. Tien, S. Riva-Sanseverino, R. Martin, J., Appl. Phys. Lett., v. 24, p. 503, (1974).
6. S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, Y. Isobe, S. Ono, J. Mater. Sci., v. 28, p. 4188, (1993).
7. K. Nashimoto, M. Cima, J., Mater. Lett., v. 10, p. 348, (1991).
8. D. J. Eichorst, D.A. Payne, S. R. Wilson, K. E. Howard, Inorg. Chem., v. 92, p. 1458, (1990).
9. S. Hirano, K. Kato, Mater. Res. Soc. Proc., v. 155, p. 181, (1989).
10. J. J. Kingston, D. K. Fork, F. Leplingard, F. A. Ponce, MRS Proc. Spring Meeting, San Francisco, USA, (1994).
11. D. K. Fork, G. B. Anderson, Appl. Phys. Lett., v. 23, p. 1029, (1993).
12. H. Matsunaga, H. Ohno, Y. Okamoto, Y. Nakajima, J. Crystal Growth, v.99, p. 630, (1190).
13. J. J. Kingston, F. Leplingard, D. K. Fork, MRS Proc. Fall Meeting, Boston, USA, (1993).
14. S. Schwyn, H. W. Lehmann, R. Widmer, J. Appl. Phys. V. 72, p.1154, (1992).
15. S. Schwyn, H. W. Lehmann, Früh Jahrestagung der SPG, v. 63, p. 833, (1990).
16. R. A. Betts, C. W. Pitts, Electron. Lett., v. 21, p. 960, (1985).
17. S. Shimi, K. Sugii, Jpn. Appl. Phys., v. 13, p. 1895, (1974).
18. M. P. Pechini, US Patent 3, v. 330, p. 697 (1967).
19. V. Bouquet, E. Longo, E. R. Leite, J. Mater.Res., v. 14, p. 3115, (1999).
20. S. M. Zanetti, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, Materials Letters., v. 40, p. 33, (1999).
21. S. M. Zanetti, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, Appl. Organometal. Chem., v.13, p. 1, (1999).
22. L. L. Hench, J. K. West, Chemical Processing of Advanced Materials., John Wiley and Sons, p. 468, (1992).
23. Zh. Lu, PhD Thesis, Stanford University, (1995).
24. S. Ono, T. Takeo, S. Hirano, J. Amer. Ceram. Soc., v.79, p. 1343 (1996).
25. G. Braustein, G. R. Paz Puyalt, T. N. Blanton. Thin Solid Films, v. 264 , p. 4 (1995).

Recibido: 31.07.00

Aceptado: 07.05.01

