

УДК 537.228;539.23

РОЛЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ НИОБАТА ЛИТИЯ

А. И. ГАБРИЕЛЯН, О. А. ХАЧАТУРЯН

НИИ физики конденсированных сред ЕГУ

(Поступила в редакцию 6 апреля 1983 г.)

Проведены расчеты и определен вклад поверхностных и объемных источников тепла на процесс электрожидкофазной эпитаксии ниобата лития. Установлена возрастающая со временем эпитаксии роль эффектов Джоуля и Томсона до достижения равновесия в системе.

Метод электрожидкофазной эпитаксии (ЭЖЭ), обладающий рядом достоинств по сравнению с традиционной жидкофазной эпитаксией [1—3], еще не вышел за рамки лабораторных разработок. Это связано с тем, что некоторые его возможности недостаточно хорошо изучены и перспективы их практического использования не до конца ясны. В настоящей работе на примере ниобата лития рассматривается роль термоэлектрических эффектов в процессе ЭЖЭ сегнетоэлектриков. Эти вопросы являются актуальными и требуют детального изучения для каждого конкретного материала [4—6].

Известны две разновидности ЭЖЭ. Первая разновидность представляет собой равновесный процесс, когда жидкая фаза в процессе роста пленки систематически подпитывается осаждаемыми компонентами за счет источника, и вторая разновидность — неравновесный процесс, когда подпитка жидкой фазы не происходит.

На рис. 1 представлена схема метода неравновесной ЭЖЭ, которая использовалась при выполнении настоящей работы. Показано распределе-

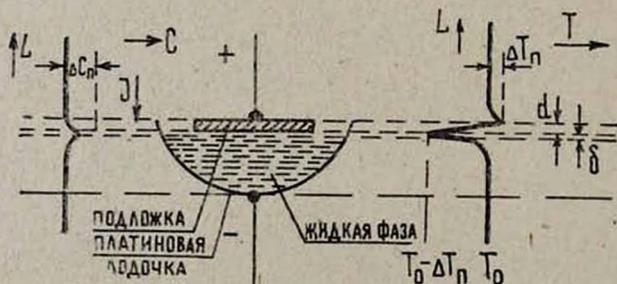


Рис. 1. Схематическое изображение неравновесного варианта ЭЖЭ, распределение концентрации и температуры на фронте кристаллизации.

ние температуры и концентрации на фронте кристаллизации при пропускании постоянного электрического тока через систему подложка—раст-

вор—расплав. В качестве подложек использовались ориентированные пластины $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$, имеющие размеры $10 \times 10 \times 2$ мм³, растворителем служил $Li_2O - V_2O_5$.

Термоэлектрические эффекты, проявляющиеся в процессе ЭЖЭ, обуславливают возникновение поверхностных источников тепла (эффект Пельтье, теплота кристаллизации) и объемных источников тепла (эффект Джоуля, эффект Томсона).

На границе твердой и жидкой фаз при пропускании тока (рис. 1) мгновенно поглощается теплота Пельтье, приводящая к эпитаксиальному наращению слоя:

$$Q_{II} = \Delta z_{1,2} J T_0,$$

где $\Delta z_{1,2}$ — разность термоэлектродвижущих сил между подложкой и растворителем, J — плотность тока, T_0 — температура в системе до пропускания тока.

За счет эффекта Пельтье температура на границе раздела падает на величину [7]

$$\Delta T_{II} = \frac{\Delta z_{1,2} J T_0 d}{k},$$

где d — толщина подложки, k — коэффициент теплопроводности материала подложки.

Следствием температурного перепада в системе является изменение концентрации в жидкой зоне: $\Delta C_{II} = \Delta T_{II} / m$, где m — наклон линии ликвидуса [8]. При значениях плотности тока $J = 12$ мА/см², $T_0 = 890^\circ\text{C}$, $k = 3,6 \cdot 10^{-4}$ кал/см·с·град, $\Delta z_{1,2} = (100 \pm 4) \cdot 10^{-6}$ В/град [9] получаем $Q_{II} = 2,523 \cdot 10^{-4}$ кал/см²·с, $\Delta T_{II} = 0,3188$ град, $\Delta C_{II} = 0,0107$ мол %.

Эффект Пельтье и эффект кристаллизации во время роста слоя имеют обратные знаки, т. е. тепло Пельтье на границе раздела поглощается, а теплота кристаллизации выделяется. При выращивании эпитаксиальных пленок ниобата лития выражение для теплоты кристаллизации имеет вид

$$Q_{кр} = \rho q v,$$

где ρ — плотность $LiNbO_3$, q — удельная теплота кристаллизации, v — скорость роста пленки. При следующих значениях параметров: $J = 12$ мА/см², $v = 5 \cdot 10^{-2}$ мкм/мин, $\rho = 4,7$ г/см³ и $q = 41,9$ кал/г [10] получаем $Q_{кр} = 16 \cdot 10^{-6}$ кал/см²·с.

Время установления температурного градиента в системе равно

$$\tau = \frac{l^2}{\pi^2 K},$$

где l — толщина жидкой фазы, $K = \sqrt{k/\rho c_{ж}}$ — коэффициент теплопроводности, $c_{ж}$ — теплоемкость жидкой фазы ($l = 1$ мм, $c_{ж} = 1435$ кал/г·град [9]).

Так как время $\tau \approx 10^{-3}$ с сравнительно мало, то ток идет через неравномерно нагретую систему, т. е. с начала процесса в системе выделяется добавочное тепло Томсона, равное $Q_T = -\tau_T (\sqrt{\nabla T})$, где τ_T — коэффициент Томсона. За счет тепла Томсона система дополнительно может нагреться, и изменение температуры будет

$$\Delta T_T = - \frac{\tau_T (J \sqrt{T})}{Mc},$$

где M и c — соответственно масса и теплоемкость подложки. При $\tau_T = 93 \cdot 10^{-6}$ В/град, $\Delta T_T = 28,77 \cdot 10^{-5}$ град получаем оценку $Q_T = 16 \times 10^{-6}$ кал/см³·с.

Одновременно в системе при прохождении постоянного электрического тока за единицу времени выделяется тепло Джоуля, равное $Q_{Дж} = 0,24 J^2 R$, где R — полное сопротивление системы. Так как $R_{ж} \ll R$, то очевидно, что за счет эффекта Джоуля в основном нагревается подложка. Изменение температуры подложки в единицу времени будет $\Delta T_{Дж} = 7 \cdot 10^{-3}$ град.

Зависимость изменения температуры системы за счет поверхностных и объемных термоэлектрических эффектов от изменения плотности тока приведена на рис. 2. Как видно на рисунке, в начальные моменты времени изменение температуры за счет объемных термоэффектов на несколько порядков меньше изменения температуры за счет поверхностного эффекта Пельтье и, следовательно, до определенных времен роста ими можно пре-

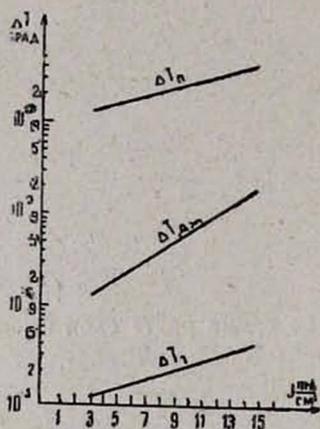


Рис. 2.

Рис. 2. Зависимость изменения температуры за счет термоэффектов от плотности тока.

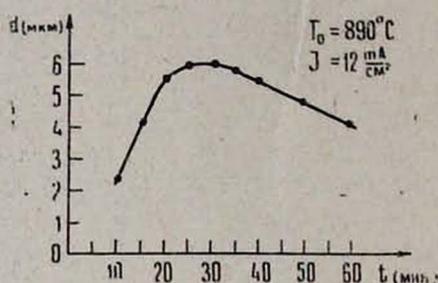


Рис. 3.

Рис. 3. Зависимость толщины пленок $LiNbO_3$ от времени эпитаксии.

небрежь. Начиная с некоторого момента $t_{кр}$ эффект Джоуля может перекрыть эффект Пельтье, так как температурный градиент на границе за счет тепла Пельтье поддерживается постоянным, а теплота Джоуля и теплота Томсона в системе накапливаются, вследствие чего общая температура системы начнет превышать равновесную температуру T_0 и система может оказаться в состоянии недосыщения, что приведет к растворению выросшего слоя.

Экспериментально полученная зависимость толщины эпитаксиальных пленок $LiNbO_3$ от времени эпитаксии приведена на рис. 3. При временах роста $t < 20$ мин толщина пленки линейно увеличивается, в интервале $20 < t < 35$ мин рост слоя не наблюдается, а при $t > 35$ мин происходит уменьшение толщины пленок.

Нами проведена серия морфологических исследований поверхности пленки $LiNbO_3$ на поляризационных оптических микроскопах «Zetopan—Pol» и «Amplival». Морфология поверхности выращенных слоев при временах эпитаксии 10, 25 и 40 мин принципиально отличается друг от друга, переходя от двумерных фигур роста к характерным ямкам растворения на поверхности. На рис. 4 показана морфология поверхности пленок

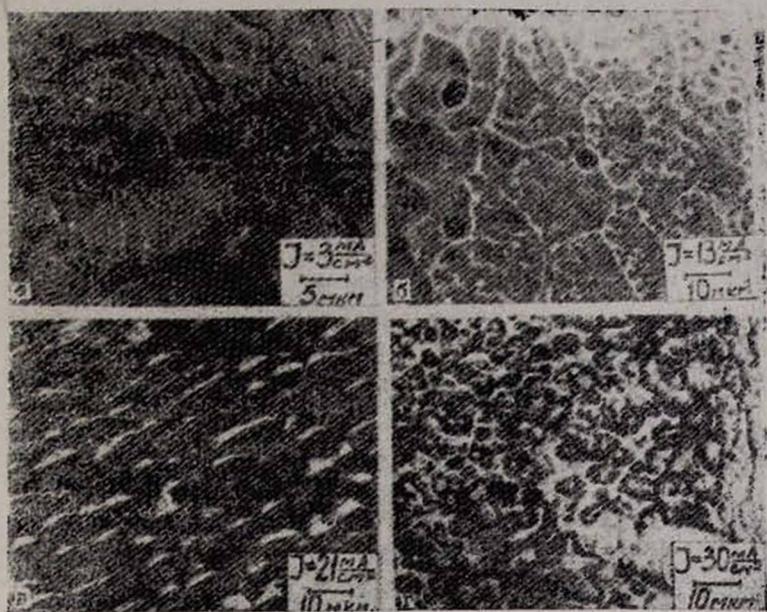


Рис. 4. Морфология поверхности эпитаксиальных пленок $LiNbO_3$ на $(12\bar{1}0) LiTaO_3$ при различных значениях плотности тока ($T_0 = 890^\circ C, t = 20$ мин).

$LiNbO_3$ при различных значениях плотности тока. С увеличением J ухудшаются планарность и качество нарастающих слоев.

Таким образом, с увеличением плотности тока ($J > 20$ mA/cm^2) и времени роста ($t > 30$ мин) резко возрастает влияние эффектов Джоуля и Томсона на процесс ЭЖЭ ниобата лития.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хачатурян О. А. Автореферат кандидатской диссертации. ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, Л., 1974.
2. Петросян С. Г., Шик А. Я., Шмарцев Ю. В. ФТТ, 16, 392 (1974).
3. Jastrzebski L., Imamura Y., Gatos H. C. J. Electrochem. Soc., 125, 1140 (1978).
4. Геворкян В. А. и др. ЖТФ, 47, 1306 (1977).
5. Барчук А. Н. и др. ЖТФ, 49, 643 (1979).
6. Хачатурян О. А., Мкртчян С. С. Тезисы докл. IX Всесоюзного совещания по сегнетоэлектричеству. Ростов-на-Дону, 1979, с. 251.
7. Jastrzebski L. et al. J. Appl. Phys., 49, 5909 (1978).
8. Мадоян Р. С. и др. Журнал неорг. химии, 24, 3088 (1979).
9. Кузьминов Ю. С. Ниобат и танталат лития — материалы для нелинейной оптики. Изд. Наука, М., 1975.
10. Блистанов А. А. и др. Акустические кристаллы. Изд. Наука, М., 1982.

ԶԵՐՄԱԿԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ԵՐԵՎՈՒՅՑՆԵՐԻ ԴԵՐԸ ՆԻՈՐԱՏ ԼԻՓԻՈՒՄԻ
ԷԼԵԿՏՐԱԷԿՎԻԿԱՅԱԶԱՅԻՆ ԷՊԻՏԱԿՍԻԱՅՈՒՄ

Ա. Ի. ԳԱՐԻԻԵԼՅԱՆ, Օ. Ա. ԽԱՉԱՏՈՒՐՅԱՆ

*Որոշված է մակերևույթային ու ծավալային ջերմության աղբյուրների դերը նիոբատ և-
թիումի էլեկտրահեղուկային էպիտակսիայի պրոցեսում: Հաստատված է էպիտակսիայի ժամա-
նակի հետ աճող Զոուլի և Թոմսոնի էֆեկտների ազդեցությունը՝ մինչ ջերմային հավասարակշ-
ռության հաստատումը:*

THE ROLE OF THERMOELECTRIC EFFECTS AT
ELECTROLIQUID-PHASE EPITAXY OF LITHIUM NIOBATE

A. I. GABRIELIAN, O. A. KHACHATURYAN

The contribution of surface and volume heat sources to the process of electro-
liquid-phase epitaxy of lithium niobate was calculated. The increasing role of Joule
and Thomson effects with the epitaxy time was established up to the reaching of
system equilibrium.