

КИНЕТИКА РОСТА ПЛЕНОК НИОБАТА ЛИТИЯ НА НЕОРИЕНТИРУЮЩЕЙ ПОДЛОЖКЕ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

В.А. Дыбов, Д.В. Сериков, Г.С. Рыжкова, А.А. Половинкин
Воронежский государственный технический университет,
Московский пр. 14, 394026 Воронеж, Россия,
dybovvlad@gmail.com, dmitry.tut@mail.ru, g.ryzhkova2017@yandex.ru

В работе были получены пленки ниобата лития на неориентирующей подложке в процессе высокочастотного магнетронного распыления для исследования их на начальных стадиях роста методом просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что структурно-морфологические изменения в процессе роста являются результатом островкового зарождения и последующей коалесценции; рост исследуемых покрытий после стадии зарождения происходит, в первую очередь, за счет роста имеющихся островков, а не образования новых, что свидетельствует об относительно большой подвижности адатомов растущего материала. Установлено, что на начальной стадии роста в среде $\text{Ar}+\text{O}_2$ в условиях воздействия плазмы вч разряда в процессе ВЧМР на неориентирующей подложке наблюдается формирование островковой пленки LN с двухосной текстурой, ориентированной плоскостью 11-20 вдоль поверхности подложки.

Ключевые слова: ниобат лития; тонкие пленки; высокочастотное магнетронное распыление; рост; структура.

KINETICS OF GROWTH OF LITHIUM NIOBATE FILMS ON A NONORIENTING SUBSTRATE IN RADIO-FREQUENCY MAGNETRON SPUTTERING PROCESS

V.A. Dybov, D.V. Serikov, G.S. Ryzhkova, A.A. Polovinkin
Voronezh State Technical University, 14 Moscow Ave., 394026 Voronezh, Russia,
dybovvlad@gmail.com, dmitry.tut@mail.ru, g.ryzhkova2017@yandex.ru

In this work, lithium niobate films with a thickness of up to 0.1 μm by the process of radio-frequency magnetron sputtering (RFMS) of a single-crystal LiNbO_3 target on a substrate heated to 550 $^{\circ}\text{C}$ (process time 0.5–7 min). Si-amorphous SiO_2 -film film of amorphous carbon was used as a substrate have been obtained. RFMS was performed in Ar medium and Ar + O_2 mixture (the fraction of O_2 content in the mixture was 20%) at a specific radio-frequency discharge power of 15–30 W / cm^2 , placing the substrates above and away from the target erosion zone. LiNbO_3 coatings at the initial stages of growth have been studied using transmission electron microscopy (TEM) on a ZEISS Libra 120 instrument. To perform the TEM analysis, the following sample preparation method was used (separating the island film from the substrate). Si-amorphous SiO_2 -film film of amorphous carbon was used as a substrate. After the RFMS process, another film of amorphous carbon was deposited on the obtained lithium niobate films, resulting in a sandwich structure of C (amorph.) - LN-C (amorph.), Which was then separated from the SiO_2 surface in a H_2O + HF solution.

It has been established that the structural-morphological changes in the growth process are the result of island nucleation and subsequent coalescence; The growth of the investigated coatings after the nucleation stage occurs, first of all, due to the growth of existing islands, rather than the formation of new ones, which indicates a relatively high mobility of adatoms of the growing material.

It has been established that at the initial stage of growth in an Ar + O_2 medium under conditions of plasma exposure to an rf discharge during RFMS on a non-orienting substrate, the formation of an island LN film with a biaxial texture oriented by a plane 11-20 along the substrate surface is observed.

Keywords: Lithium niobate; thin films; radiofrequency magnetron sputtering; grown; structure.

Введение

В настоящее время применение ниобата лития в качестве материала для функциональных сегнетоэлектрических элементов для оптоэлектроники, акустоэлектроники и полупроводниковой электроники, реализовано для монокристаллов ниобата лития, необходимые геометрические параметры которых формируют весьма трудоемкими и малопродуктивными методами. Использование пленок ниобата лития может значительно упростить технологию изготовления таких элементов и позволит внедрить их при производстве обычных CMOS-структур.

Перспективным методом синтеза пленок ниобата лития является высокочастотное магнетронное распыление (ВЧМР), широко используемое для нанесения пленок сложных оксидов. Известно, что

условия процесса ВЧМР (состав и давление рабочего газа, мощность и пространственная неоднородность плазменного разряда, потенциал на подложке) открывают широкие возможности управления структурой и, в частности, текстурой пленок сложного состава [1]. В работе [2] была показана возможность синтеза методом ВЧМР пленок ниобата лития с одноосной [0001] текстурой на поверхности кремния, показано, что одним из факторов, влияющих на формирование текстуры, является воздействие компонентов плазмы на растущую пленку. При этом отсутствуют работы по исследованию начальных стадий роста пленок ниобата лития в процессе ВЧМР, на каких-либо подложках. Знание механизма и условий формирования субструктуры приграничного с подложкой тонкого (до нескольких десятков нм) слоя пленки игра-

ет важную роль как в понимании механизма формирования объемных слоев покрытий в процессе роста относительно толстых (до нескольких мкм) покрытий, так и в возможностях изменения физических свойств (оптических, акустических и др.) гетероперехода пленка-подложка.

Методика эксперимента

Пленки ниобата лития толщиной до 0.1 мкм получали в процессе высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) монокристаллической мишени LiNbO_3 ориентации (0001), полученной методом Чохральского (мишени были подготовлены в ФИЦ КНЦ РАН) на подогреваемой до 550°C подложке (время процесса 0.5-7 мин.). В качестве подложки использовали гетероструктуры Si-аморфная пленка SiO_2 -пленка аморфного углерода. ВЧМР проводили в среде Ar и смеси $\text{Ar}+\text{O}_2$ (доля содержания O_2 в смеси составляла 20%) при удельной мощности высокочастотного разряда 15–30 Вт/см², располагаемая подложки над и в стороне от зоны эрозии мишени.

Покрyтия LiNbO_3 на начальных стадиях роста исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе ZEISS Libra 120.

Для осуществления анализа методом ПЭМ была применена следующая методика пробоподготовки (отделения островковой пленки от подложки). В качестве подложки использовали гетероструктуры Si-аморфная пленка SiO_2 -пленка аморфного углерода. После процесса ВЧМР на получаемые пленки ниобата лития наносили еще одну пленку аморфного углерода, в результате получая «сэндвич» структуру C(аморфн.)-LN-C(аморфн.), которую затем отделяли с поверхности SiO_2 в растворе $\text{H}_2\text{O}+\text{HF}$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены ПЭМ изображения, электронограммы и гистограммы распределения по размерам островков исследуемого материала на аморфной подложке. Из представленных результатов видно, что получаемые островки являются фазой LiNbO_3 , образование других фаз на данных стадиях не наблюдается (отсутствуют отдельные зерна Li_2O и Nb_2O_5 , а также зерна фазы LiNb_3O_8 , часто наблюдаемой при получении пленок LN различными методами [3]). Отсюда можно сделать вывод, что структурно-морфологические изменения в процессе роста являются результатом островкового зарождения и последующей коалесценции.

На рис. 1 можно наблюдать следующие стадии роста: время процесса ВЧМР 30 сек – стадия зародышеобразования и роста, причем наблюдается относительно небольшое количество центров зарождения, достаточно удаленных друг от друга; 2 мин – стадия срастания отдельных зерен; 4 мин – стадия собирательной рекристаллизации, о чем свидетельствует двукратный рост размеров зерен. Следует отметить, что при отделении исследуемого покрытия образца, полученного в течении 4-х минут, произошла эрозия основной массы материала, но по следам, оставшимся на углеродной реплике, можно судить о морфологии островков исследуемой пленки.

Таким образом, можно сделать вывод, что рост исследуемых покрытий после стадии зарождения происходит, в первую очередь, за счет роста имеющихся островков, а не образования новых, что свидетельствует об относительно большой подвижности адатомов растущего материала.

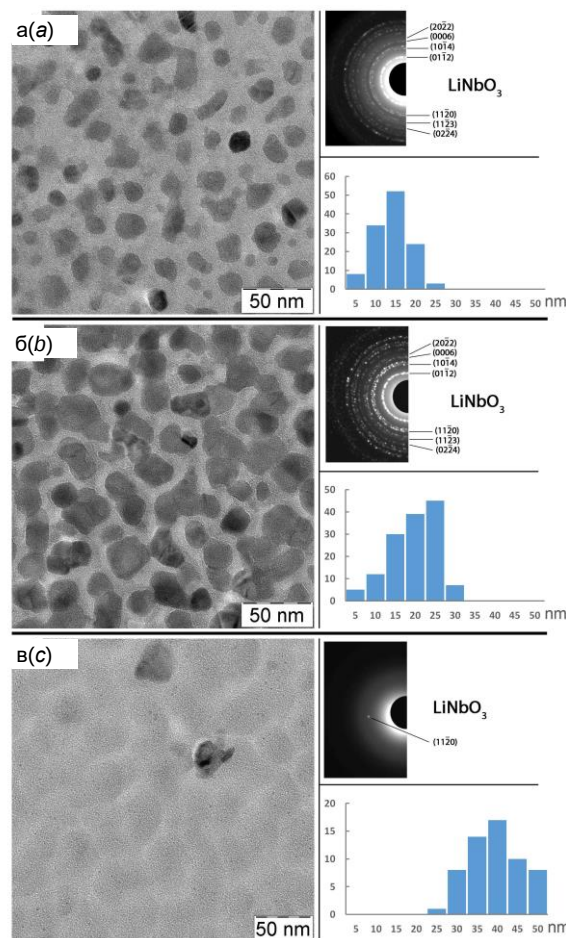


Рис. 1. ПЭМ изображения, гистограммы распределения островков по размерам и электронограммы покрытий, полученных на аморфной подложке (C-SiO₂) в процессе ВЧМР мишени LiNbO_3 , в условиях воздействия плазмы вч разряда в среде Ar, длительность процесса: а – 30 сек; б – 2 мин; в – 4 мин

Fig. 1. TEM images, histograms of island size distribution and electron diffraction patterns of coatings obtained on an amorphous substrate (C-SiO₂) during the RFMS process of a LiNbO_3 target, under conditions of plasma exposure to RF discharge in Ar medium, process duration: a - 30 sec; b - 2 min; c - 4 min

Сравнение структуры, морфологии и фазового состава пленок, полученных при различных условиях процесса ВЧМР на начальной стадии роста, проводили для образцов, полученных над и в стороне от зоны эрозии мишени при времени распыления 2 мин. На рис. 2 изображены ПЭМ изображения, гистограммы распределения островков по размерам и электронограммы покрытий, полученных на аморфной подложке (C-SiO₂) в процессе ВЧМР мишени LiNbO_3 в условиях воздействия плазмы вч разряда в среде Ar, в условиях отсутствия воздействия плазмы вч разряда в среде Ar, в

условиях воздействия плазмы ВЧ разряда в среде $\text{Ar}+\text{O}_2$ (содержание O_2 в смеси 20 %).

Из рис. 2 а, б видно, что покрытия, полученные в условиях отсутствия воздействия ВЧ разряда характеризуются меньшим количеством зародышей и их меньшим размером. Данный результат может быть обусловлен двумя причинами: 1) относительно высокой подвижностью адатомов напыляемого покрытия в отсутствии воздействия плазмы ВЧ разряда, приводящей к «диффузии» материала на периферийные области подложки; 2) основная доля материала при распылении содержится в области над плазменным разрядом.

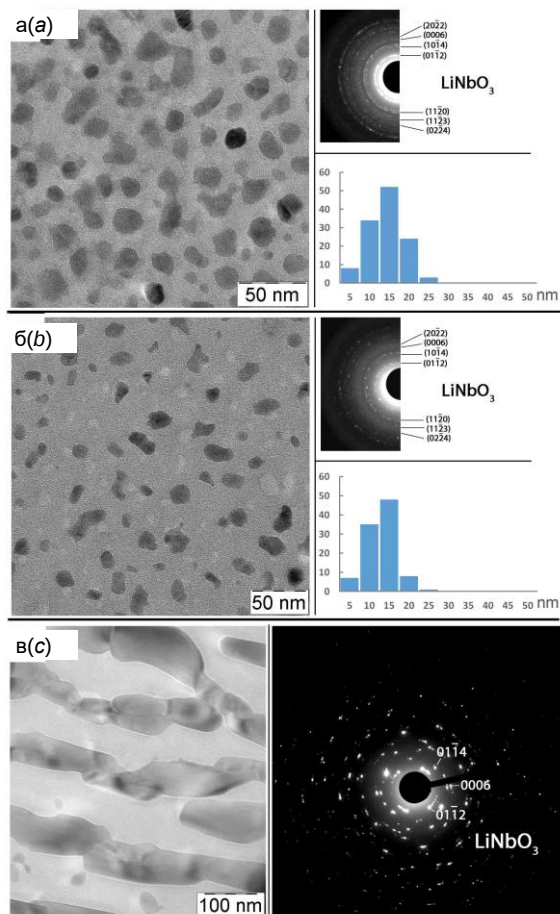


Рис. 2. ПЭМ изображения, гистограммы распределения островков по размерам и электронограммы покрытий, полученных на аморфной подложке (C-SiO_2) в процессе ВЧМР мишени LiNbO_3 , при длительности процесса 2 мин, в условиях воздействия плазмы ВЧ разряда в среде Ar (а), в условиях отсутствия воздействия плазмы ВЧ разряда в среде Ar (б), в условиях воздействия плазмы ВЧ разряда в среде $\text{Ar}+\text{O}_2$ (содержание O_2 в смеси 20 %) (в)

Fig. 2. TEM images, histograms of island size distribution and electron diffraction patterns of coatings obtained on an amorphous substrate (C-SiO_2) during the RFMS process of the LiNbO_3 target, with a process duration of 2 minutes, under conditions of plasma exposure to RF discharge in Ar (a), under conditions of absence of plasma exposure to an RF discharge in an Ar (b) medium, under plasma exposure conditions to an RF discharge in an $\text{Ar} + \text{O}_2$ medium (O_2 content in a mixture is 20%) (c)

В среде $\text{Ar}+\text{O}_2$ в условиях воздействия плазмы ВЧ разряда формируются островковые пленки LN с

размером зерен на порядок больше размеров зерен в пленках, полученных в течение того же времени в бескислородной среде. Такой результат можно связать с достижением в пленках состава, близкого стехиометрическому, за счет устранения дефицита по кислороду. Расчет электронограмм (рис. 2в) показал, что пленки ориентируются плоскостью $11\bar{2}0$ вдоль поверхности подложки. Анизотропия морфологии пленки может быть обусловлена направлением потока конденсированного материала.

Закключение

Показаны начальные стадии роста пленки ниобата лития на неориентирующей подложке в процессе высокочастотного магнетронного распыления в условиях воздействия плазмы ВЧ разряда и его отсутствия. Установлено, что структурно-морфологические изменения в процессе роста являются результатом островкового зарождения и последующей коалесценции; рост исследуемых покрытий после стадии зарождения происходит за счет роста имеющихся островков, а не образования новых, что свидетельствует о большой подвижности адатомов растущего материала.

Установлено, что на начальной стадии роста в среде $\text{Ar}+\text{O}_2$ в условиях воздействия плазмы ВЧ разряда в процессе ВЧМР на неориентирующей подложке наблюдается формирование островковой пленки LN с двухосной текстурой, ориентированной плоскостью $11\bar{2}0$ вдоль поверхности подложки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-33-00836.

Библиографические ссылки

- 1 Баринов С.М., Белоногов Е.К., Иевлев В.М., Костюченко А.В., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. и др. Синтез компактных нанокристаллических пленок гидроксипатита. Доклады Академии Наук 2007; 412(3): 347-350.
- 2 Sumets M., Ievlev V., Kostyuchenko A., Vakhtel V., Kannykin S., Kobzev A. Electrical properties of Si- LiNbO_3 heterostructures grown by radio-frequency magnetron sputtering in an $\text{Ar} + \text{O}_2$ environment. *Thin Solid Films* 2014; 552: 32-38.
- 3 Akazawa H., Shimada M. Electron cyclotron resonance plasma sputtering growth of textured films of c-axis-oriented LiNbO_3 on Si(100) and Si(111) surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film* 2004; 22(4): 1793-1798.

References

- 1 Barinov S.M., Belonogov E.K., Ievlev V.M., Kostyuchenko A.V., Putlyaev V.I., Tret'yakov Yu.D. i dr. Sintez kompaktnykh nanokristallicheskih plenok gidroksiapatita [Synthesis of dense nanocrystalline hydroxyapatite films] *Doklady Akademii Nauk* 2007; 214(3): 347-350. (In Rus.).
- 2 Sumets M., Ievlev V., Kostyuchenko A., Vakhtel V., Kannykin S., Kobzev A. Electrical properties of Si- LiNbO_3 heterostructures grown by radio-frequency magnetron sputtering in an $\text{Ar} + \text{O}_2$ environment. *Thin Solid Films* 2014; 552: 32-38.
- 3 Akazawa H., Shimada M. Electron cyclotron resonance plasma sputtering growth of textured films of c-axis-oriented LiNbO_3 on Si(100) and Si(111) surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film* 2004; 22(4): 1793-1798.