

УДК 538.91

СИНТЕЗ НИОБАТА ЛИТИЯ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОЙ ПЛЕНКИ СИСТЕМЫ Li–Nb–O

© 2019 г. В. М. Иевлев^{1,2}, Е. К. Белоногов^{2,3,*}, В. А. Дыбов³, С. В. Канныкин², Д. В. Сериков³, А. В. Ситников³, М. П. Сумец²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394006 Россия

³Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, Воронеж, 394026 Россия

*e-mail: ekbelonogov@mail.ru

Поступила в редакцию 23.04.2019 г.

После доработки 16.06.2019 г.

Принята к публикации 21.06.2019 г.

С целью характеристики структуры и фазовых изменений в результате термической обработки (ТО) и быстрой фотонной обработки (ФО) методами дифракции быстрых электронов и рентгеновской дифрактометрии исследованы пленки системы Li–Nb–O элементного состава, близкого к стехиометрии LiNbO₃, толщиной 70 и 1500 нм, нанесенные в процессе высокочастотного магнетронного распыления или ионно-лучевого распыления мишени LiNbO₃ на поверхность ненагретых подложек (монокристаллическая пластина Si или монокристалл NaCl). Исходные пленки характеризуются как предельно наноструктурированные, состоящие из кристаллических оксидов лития, оксидов ниобия и продукта их взаимодействия – LiNbO₃. Показана принципиальная возможность полного синтеза поликристаллических пленок LiNbO₃ посредством ТО или быстрой ФО. Эффект ФО проявляется в ускорении синтеза LiNbO₃ на три порядка величины по сравнению с ТО.

Ключевые слова: система Li–Nb–O, высокочастотное магнетронное распыление, ионно-лучевое распыление, аморфная пленка, термообработка, фотонная обработка, кристаллизация, синтез, LiNbO₃, дифракция быстрых электронов, рентгеновская дифрактометрия

DOI: 10.1134/S0002337X19120066

ВВЕДЕНИЕ

К синтезу, структуре и свойствам пленок ниобата лития LiNbO₃ (LN), к гетероструктурам на его основе сохраняется интерес пятое десятилетие, начиная с первых работ по ориентированной кристаллизации в процессах дискретного термического испарения [1], кристаллизации из расплава соответствующего состава [2]. В последующих работах получили развитие высокочастотное магнетронное распыление (ВЧМР) [3, 4], лазерная абляция [5], золь–гель-метод [6, 7], молекулярно-лучевая эпитаксия [8], ионная резка [9, 10]. Интерес стимулирован сочетанием сегнетоэлектрических, электрооптических и акустических свойств кристаллов LiNbO₃, обеспечивающих перспективу применения пленок LN как элементной базы электрооптических устройств, где для исключения оптических потерь необходима толщина тонкопленочного волновода более 400 нм [11], а также в устройствах на поверхностных акустических волнах (фильтры, линии задержки) [12], в ячейках памяти и нейроморфные

системах [13], в частности на базе мемристоров [14, 15].

Наиболее высокие количественные характеристики, приближающиеся к характеристикам массивных кристаллов, ожидаются от эпитаксиальных (в пределе монокристаллических) пленок LN. Для реализации эпитаксиального роста с образованием однофазных пленок заданной ориентации и высокого совершенства структуры необходимы соответствующая задаче монокристаллическая подложка, обоснованный выбор исходного материала, процесса нанесения и экспериментальное определение его оптимальных параметров. Для эпитаксиального роста пленки необходима относительно высокая температура подложки; как показывает опыт, в наиболее приемлемых условиях процесса ВЧМР для LN это $t \geq 550^\circ\text{C}$ [16]. Вследствие большой упругости паров Li и его оксида в процессе роста пленки происходит существенное отклонение ее элементного состава от стехиометрии LiNbO₃, а также образование сопутствующей ему параэлектрической фазы LiNb₃O₈.

Альтернативным может служить процесс кристаллизации исходной аморфной пленки соответствующего элементного состава, выращенной без подогрева подложки [5]. Следует отметить, что этот подход к синтезу пленок LN мало изучен: нет данных о структуре аморфных пленок системы Li–Nb–O состава, близкого к LiNbO_3 , о кинетике процесса их кристаллизации, о текстуре и субструктуре, о морфологии поверхности, формирующейся в процессе кристаллизации и рекристаллизации пленок LN.

Активацию процесса кристаллизации можно проводить традиционной термообработкой (ТО) или быстрой фотонной обработкой (ФО) излучением ксеноновых ламп (сплошной спектр 0.2–1.2 мкм). Эффективность ФО (ускорение процессов в 200–300 раз) была показана в рекристаллизации пленок металлов [17], в синтезе пленок оксидов [18], силицидов [19], кристаллизации аморфных металлических сплавов [20].

Цель настоящей работы – характеристика структуры аморфных пленок системы Li–Nb–O состава, близкого к стехиометрии LiNbO_3 , и фазовых изменений в процессе полной кристаллизации, активируемой ТО или ФО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные аморфные пленки системы Li–Nb–O толщиной 70 и 1500 нм наносили в процессе ВЧМР или ионно-лучевого распыления (ИЛР) мишени LiNbO_3^1 на поверхность монокристаллической пластины Si (111) *n*-типа или скола монокристалла NaCl, позволяющего растворением подложки получать свободные тонкие пленки. Основные параметры процесса ВЧМР: рабочая среда $\text{Ag}/\text{O}_2 = 4/1$ при давлении $\sim 3 \times 10^{-1}$ Па, локализуемая на мишени, удельная мощность магнетрона ~ 15 Вт/см²; процесса ИЛР: турбомолекулярная система откачки, рабочая среда $\text{Ag}/\text{O}_2 = 19/1$, рабочее давление 5×10^{-2} Па, ускоряющее напряжение 2.1 кВ, ток ионного луча 0.1 А, компенсация заряда на мишени. Изотермическую ТО пленок проводили в вакууме в течение 1 ч при 300, 350, 400, 425, 450, 500, 550°C; пленки LN, полученные на NaCl, предварительно отделяли в воде и помещали на электронно-микроскопическую предметную сетку. Структуру пленок, полученных на NaCl, до и после ТО исследовали методами дифракции быстрых электронов (ДБЭ) (ЭГ-100М, ПРЭМ-200). Фазовый состав и текстуру пленок на кремнии исследовали, не отделяя их от подложки, методом ДБЭ “на отражение” (ЭГ-100М) и методом рентгеновской дифрактометрии (РД, ARL X’TRA Thermo Techno).

¹ Мишень изготовлена в ИХТРЭМС РАН (г. Апатиты).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пленки, полученные в процессе ВЧМР. На рис. 1 приведены фрагменты электронограмм пленок системы Li–Nb–O толщиной 70 нм до и после ТО при разных температурах. Электронограмма 1 характеризует исходную структуру пленки как “аморфную” в соответствии с используемым в настоящее время определением аморфного вещества, в основе которого лежит ближний порядок его структуры и отсутствие дальнего порядка [21].

Обращает внимание двухуровневый профиль распределения интенсивности в пределах гало, что могло бы отражать особенность структуры “аморфной” пленки. Наблюдаемые в [22] аналогичного вида рентгеновские дифрактограммы аморфных металлических сплавов системы Ni–Mo–В объяснены как проявление двухфазной аморфной структуры без конкретизации фаз.

Мы предлагаем другую интерпретацию электронограмм 1–3 (см. рис. 1а), базирующуюся на наблюдаемой практически во всех исследованных нами “аморфных” веществах закономерности: положение гало на рентгеновских дифрактограммах (электронограммах) “аморфных образцов” соответствует положению наиболее интенсивных отражений, предсказываемых структурным фактором для кристаллических образцов того же элементного состава. Высокая интенсивность гало 1–3 (см. рис. 1б) перекрывает интервал углов, где должны находиться наиболее интенсивные дифракционные линии (см. рис. 2), отвечающие кристаллическим структурам Nb_2O_5 , NbO_2 , Li_2O и LiNbO_3 [23]. Широкие кольца электронограмм сохраняются после ТО при 300 и 350°C (см. рис. 1а), но становятся немного уже, что свидетельствует об увеличении размеров рассеивающих объемов кристаллической фазы.

Регистрируемая дифракционная картина – результат интерференции упруго рассеянных волн на атомах базиса фрагментов кристаллической структуры, а широкие дифракционные кольца в виде гало есть следствие размерного эффекта дифракции, т.е. эффекта малого размера и формы когерентно рассеивающего элементарного объема материала, проявляющегося в размере и форме узлов обратной решетки в соответствии с пространственным распределением интенсивности волны при дифракции на предельно малых зародышах кристаллических фаз с произвольной взаимной ориентацией [24]. В частности, максимум гало аморфных твердых растворов на основе железа [20] приходится на положение линии 110 кристаллического твердого раствора соответствующего состава, наиболее интенсивной для дифракции на ОЦК-структуре, что следует ожидать и по определению структурного фактора как суммы амплитуд упруго рассеянных волн на атомах базиса соответствующей кристаллической структуры.

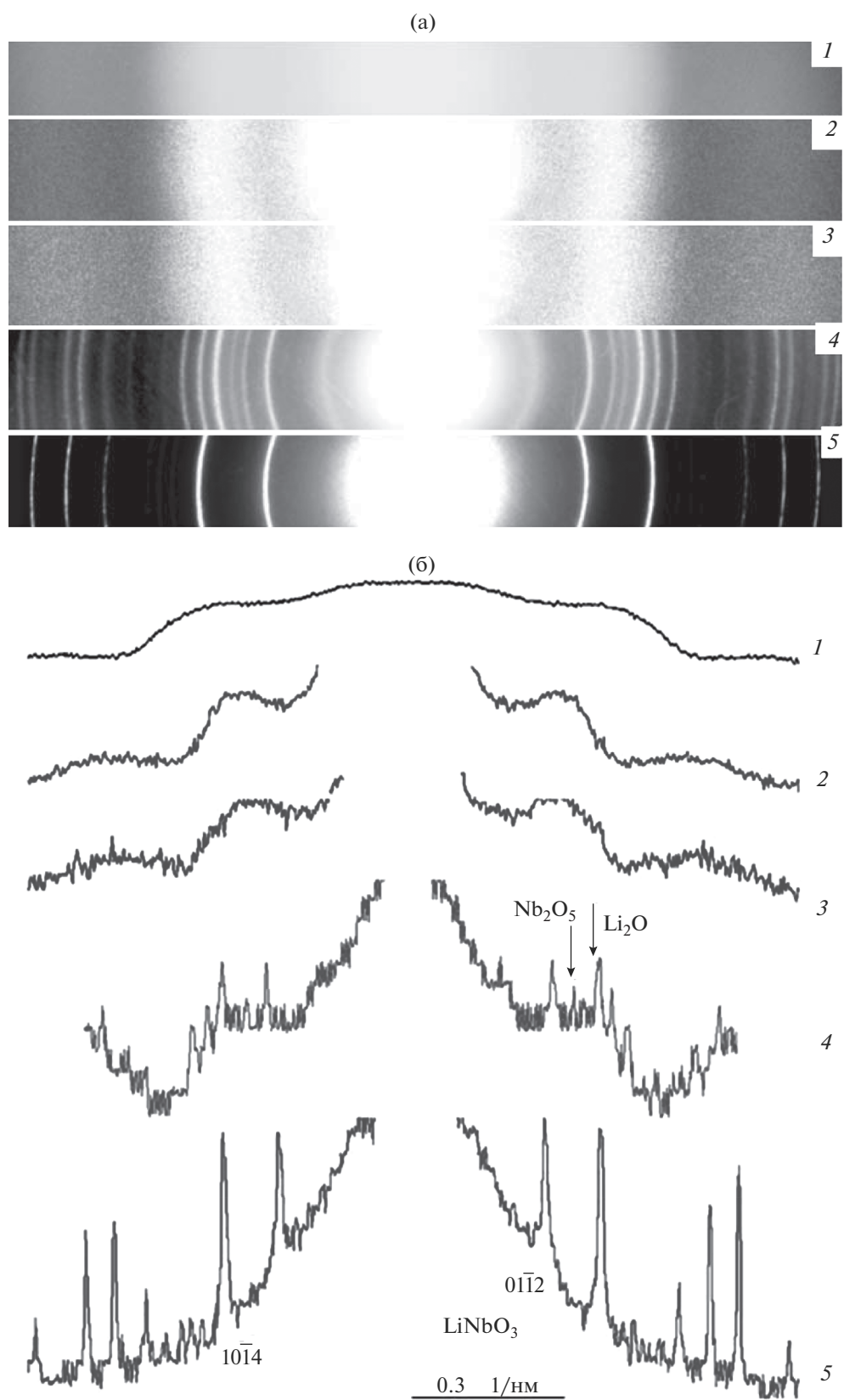


Рис. 1. Фрагменты электронограмм (а) и профили интенсивности (б) тонких пленок до (1) и после ТО в вакууме при 300 (2), 350 (3), 400 (4) и 550°C (5) в течение 1 ч.

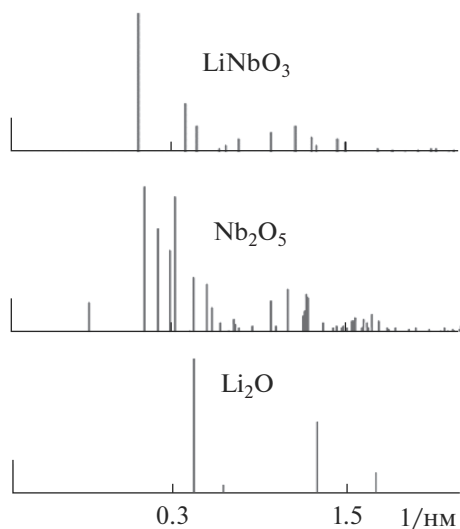


Рис. 2. Спектр интенсивности дифракционных пиков кристаллических структур [23].

Когерентность упруго рассеянных волн, свойственная достаточно большим кристаллам, в исследуемой пленке ограничена предельно малым размером кристаллических зародышей соответствующих фаз произвольной взаимной ориентации. Это позволяет сделать вывод о том, что аморфные пленки Li–Nb–O состоят из предельно наноструктурированных предшественников (кластеров–зародышей) кристаллических фаз оксидов ниобия, оксидов лития и продукта синтеза – LiNbO₃.

Фрагменты электронограмм 4 и 5 на рис. 1а и профили интенсивности 4 и 5 на рис. 1б характеризуют развитие кристаллизации в процессе ТО при 400 и 550°C. При 400°C наряду с фазой LiNbO₃ регистрируются фазы Li₂O и LiNb₂O₅, что является следствием исходного элементного состава и структуры пленки.

Таким образом, предельно ограниченная трансляционная симметрия – наиболее прозрачная характеристика таких “аморфных” структур.

На рис. 3 приведен фрагмент рентгеновской дифрактограммы пленки системы Li–Nb–O толщиной 1.5 мкм. Распределение интенсивности в пределах гало хорошо аппроксимируется двумя нормальными распределениями (1, 2), максимумы которых приходятся на углы, соответствующие положению интерференционных пиков наибольшей интенсивности дифрактограммы кристаллических структур (см. рис. 2) оксидов ниобия и лития, что согласуется с результатами ДБЭ на тонких пленках.

Пленки, выращенные в процессе ИЛР. На рис. 4 приведены дифрактограммы, характеризующие структуру исходной пленки (1) и после ТО в течение 1 (2) и 2 ч (3) при температуре 425°C в атмосфере воздуха. Три уровня гало дифрактограммы 1

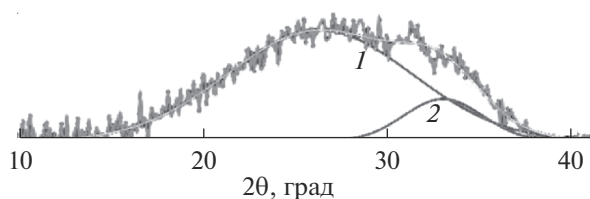


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы “аморфной” пленки LN, выращенной в процессе ВЧМР на поверхности пластины кремния.

перекрывают интервал интенсивных линий, отвечающих кристаллическим структурам Nb₂O₅ (уровни А и В), NbO₂, LiNbO₃ (уровни В и С) и Li₂O (уровень С).

В процессе ТО проявляются основные рефлексы кристаллической фазы LiNbO₃ и при последующем отжиге их доля увеличивается. Снижение уровня интенсивности фона дифрактограммы свидетельствует о расходовании исходных наноразмерных фаз в процессе синтеза LiNbO₃, что хорошо видно по изменению интенсивности гало при 2θ ~ 14°, наиболее вероятно, отвечающего нанокристаллическому Nb₂O₅.

При ТО синтез LiNbO₃ завершается полностью через 2.5 ч (рис. 4а). Для сравнения на рис. 4б приведена дифрактограмма гетероструктуры Li–Nb–O/Si после ФО в течение 1 с (соответствует дозе поступающей энергии ~90 Дж/см²). Очевидно, что полный синтез однофазной пленки LiNbO₃ происходит в результате ФО за время, на три порядка величины меньше, чем при ТО. Эффект связан с быстрым вводом энергии в приповерхностный слой гетероструктуры Li–Nb–O/Si. Поглощению энергии способствует исходная структура пленки, обеспечивающая наполненность запрещенной зоны, ширина которой для монокристалла LiNbO₃ составляет ~4 эВ. Быстрая ФО активизирует продолжение синтеза конечной фазы и процесс собирательной рекристаллизации, чему могут способствовать возбуждение электронной подсистемы и образование высокой концентрации неравновесных вакансий. Из сравнения дифрактограммы 3 (рис. 4а) и дифрактограммы пленки после ФО (рис. 4б) следует, что в результате ТО в пленке формируется текстура 2022, а после ФО текстуры нет, что является следствием высокой скорости синтеза фазы LiNbO₃. Оценка размера областей когерентного рассеяния для полностью кристаллической пленки после ТО дает величину в интервале от 20 до 35 нм. В пленке, кристаллизованной в процессе ФО, этот интервал составляет 50–90 нм, т.е. области когерентного рассеяния существенно крупнее по сравнению с пленкой, кристаллизованной в процессе ТО,

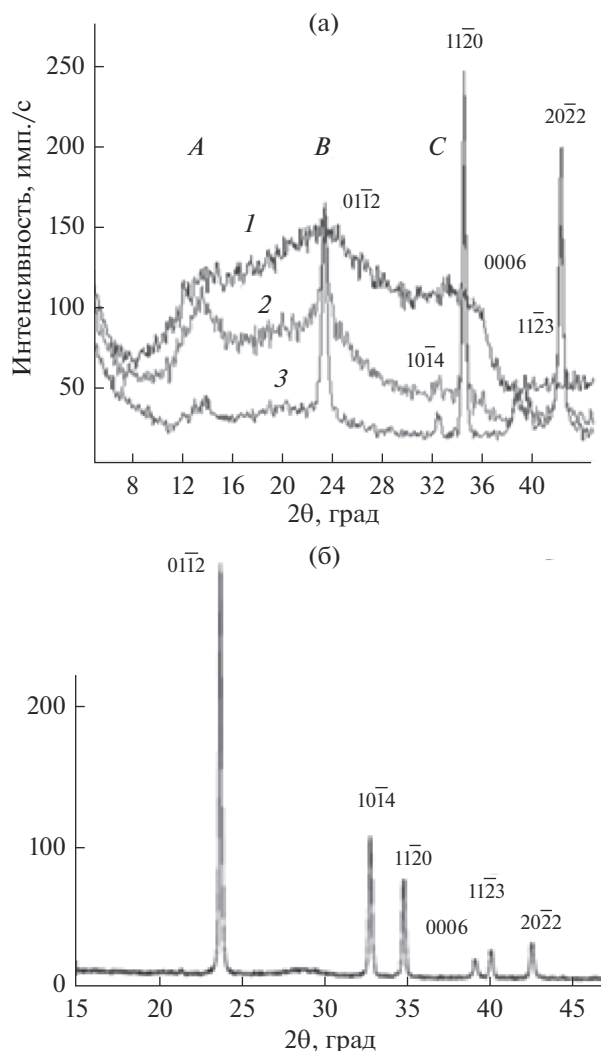


Рис. 4. Фрагменты РД пленок, нанесенных методом ИЛР на поверхность пластины кремния: а – до (1), после ТО на воздухе при 425°C в течение 1 (2) и 2 ч (3); б – ФО в среде аргона продолжительностью 1 с.

что указывает на реализацию процесса собирательной рекристаллизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из особенностей электронограмм и рентгеновских дифрактограмм структуру пленок системы Li–Nb–O, выращенных на непогреваемых подложках в процессе ВЧМР или ИЛР, можно характеризовать как предельно наноструктурированную, состоящую из соответствующих зародышей кристаллических оксидов лития, оксидов ниобия и продукта их взаимодействия – LiNbO₃.

Показана возможность завершения синтеза поликристаллических пленок LiNbO₃ посредством ТО или быстрой ФО аморфных пленок системы Li–Nb–O.

Эффект быстрой ФО проявляется в ускорении процесса синтеза LiNbO₃ на три порядка величины по сравнению с ТО.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-11062 МК).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иевлев В.М., Постников В.С., Золотухин И.В., Родин Г.С.* Выращивание эпитаксиальных пленок LiNbO₃ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1973. Т. 9. № 8. С. 1455–1456.
2. *Shintaro Miyazawa.* Growth of LiNbO₃ Singlecrystal Film for Optical Waveguides // Appl. Phys. Lett. 1973. V. 23. № 4. P. 198–200.
3. *Ievlev V., Sumets M., Kostyuchenko A., Bezryadin N.* Dielectric Losses and ac Conductivity of Si–LiNbO₃ Heterostructures Grown by the RF Magnetron Sputtering Method // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2013. V. 24. № 5. P. 1651–1657.
4. *Bartasyte A., Plausinaitiene V., Abrutis A., Stanionyte S., Margueron S., Boulet P., Kobata T., Uesu Y., Gleize J.* Identification of LiNbO₃, LiNb₃O₈ and Li₃NbO₄ Phases in Thin Films Synthesized with Different Deposition Techniques by Means of XRD and Raman Spectroscopy // J. Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25. № 20. P. 205901.
5. *Atak G., Coşkun Ö.D.* LiNbO₃ Thin Films for All-Solid-State Electrochromic Devices // Opt. Mater. 2018. V. 82. P. 160–167.
6. *Fakhri M.A., Salim E.T., Abdulwahhab A.W., Hashim U., Salim Z.T.* Optical Properties of Micro and Nano LiNbO₃ Thin Film Prepared by Spin Coating // Optics Laser Technol. 2018. V. 103. P. 226–232.
7. *Salim E.T., Fakhri M.A., Ismail R.A., Abdulwahhab A.W., Salim Z.T., Munshid M.A., Hashim U.* Effect of Light Induced Heat Treatment on the Structural and Morphological Properties of LiNbO₃ Thin Films // Superlattices Microstruct. 2019. V. 128. P. 67–75.
8. *Bai X., Shuai Y., Gong C., Wu C., Luo W., Böttger R., Zhou S., Zhang W.* Surface Modifications of Crystal-Ion-Sliced LiNbO₃ Thin Films by Low Energy Ion Irradiations // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 434. P. 669–673.
9. *Matsubara K., Niki S., Watanabe M., Fons P., Iwata K., Yamada A.* Growth of LiNbO₃ Epitaxial Films by Oxygen Radical-Assisted Laser Molecular Beam Epitaxy // Appl. Phys. A. 1999. V. 69. № 1. P. S679–S681.
10. *Volk T.R., Gainutdinov R.V., Zhang H.H.* Domain-Wall Conduction in Afm-Written Domain Patterns in Ion-Sliced LiNbO₃ FILms // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. № 13. P. 132905.
11. *Pogossian S.P., Le Gall H.* Modeling Planar Leaky Optical Waveguides // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 5. P. 2337.
12. *Shih W.C., Sun X.Y., Wang T.L., Wu M.S.* Growth of C-Axis Oriented LiNbO₃ Film on Sapphire by Pulsed Laser Deposition for Surface Acoustic Wave Applications // Jpn. J. Appl. Phys. 2008. V. 47. № 5. P. 4056–4059.

13. *You P., Lu C., Ye W., Hao L., Zhu J., Zhou Y.* Growth of Highly Near-c-Axis Oriented Ferroelectric LiNbO₃ Thin Films on Si with a ZnO Buffer Layer // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. P. 051914.
14. *Li H., Xia Y., Xu B., Guo H., Yin J., Liu Z.* Memristive Behaviors of LiNbO₃ Ferroelectric Diodes // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. P. 012902.
15. *Pan X., Shuai Y., Wu C., Luo W., Sun X., Zeng H., Zhang W.* Rectifying Filamentary Resistive Switching in Ion-Exfoliated LiNbO₃ Thin Films // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108. P. 032904.
16. *Иевлев В.М., Костюченко А.В., Белоногов Е.К., Су-мец М.П., Вахтель В.М., Сидоров Н.В., Палатни-ков М.Н.* Структура и свойства пленок LiNbO₃, по-лученных методом высокочастотного магнетрон-ного распыления // *Перспективные материалы.* 2010. № 3. С. 26–33.
17. *Ievlev V.M., Turaeva T.L., Latyshev A.N., Sinel'nikov A.A., Selivanov V.N.* Effect of Photon Irradiation on the Pro-cess of Recrystallization of Thin Metallic Films // *Phys. Met. Metallography.* 2007. V. 103. № 1. P. 58–63.
18. *Ievlev V.M., Kannykin S.V., Kushchev S.B., Si-nel'nikov A.A., Soldatenko S.A.* Synthesis of Rutile Films Activated by Photon Treatment // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2012. V. 3. № 3. P. 189–192.
19. *Иевлев В.М., Кущев С.Б., Санин В.Н.* Твердофазный синтез силицидов при импульсной фотонной об-работке гетеросистем Si–МЕ (МЕ: РТ, РD, N I, MO, TI) // *Физика и химия обработки материалов.* 2002. № 1. С. 27–31.
20. *Вавилова В.В., Иевлев В.М., Канныкин С.В., Ильино-ва Т.Н., Заболотный В.Т., Корнеев В.П., Аносова М.О., Балдохин Ю.В.* Нанокристаллизация и изменение свойств аморфного сплава Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7} при термической и фотонной обработках // *Металлы.* 2014. № 6. С. 43–50
21. *Глезер А.М., Шурыгина Н.А.* Аморфно-нанокри-сталлические сплавы. М.: Физ.-мат. лит., 2013. 452 с.
22. *Абросимова Г.Е.* Эволюция структуры аморфных сплавов // *УФН* 2011. Т. 181. С. 1265–1281.
23. База данных PCPDFWIN, № 820459, 740312, 772144.
24. *Вайнштейн Б.К.* Структурная электронография. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 314 с.