

Влияние температуры подложки и скорости осаждения на начальный рост тонких пленок ниобата-танталата лития, полученных методом термальной плазмы

© С.А. Кулинич^{*,**}, Т. Yamaki^{**}, Н. Miyazoe^{**}, Н. Yamamoto^{**}, К. Terashima^{**}

* Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada V6T 1Z1

** Department of Advanced Materials Science, University of Tokyo, 277-8561 Chiba, Japan

E-mail: s_kulinich@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 11 мая 2005 г.

В окончательной редакции 29 августа 2005 г.)

Тонкие пленки ниобата-танталата лития ($\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$) изучались на начальной стадии осаждения из термальной плазмы. Исследовалось влияние двух параметров осаждения (температуры подложки и скорости осаждения) на морфологию, кристалличность и плотность образования островков-зародышей пленки на сапфире (0001). Показано, что кристалличность и шероховатость пленок определяются во многом уже на ранней стадии роста и таким образом испытывают непосредственное и прямое влияние обоих параметров. При оптимальных температуре и скорости роста пленок, дающих наилучшие значения (0006)-текстуры, кристалличности и шероховатости поверхности, зародыши-островки пленок на подложке имеют достаточно высокую плотность и хорошую эпитаксиальную связь с подложкой. При условиях, отличных от оптимальных, образующиеся островки имеют либо аморфную природу, либо низкую плотность на поверхности подложки. Наблюдаемое понижение энергии активации зародышеобразования при повышении скорости осаждения пленок служит подтверждением предположения, что активными частицами в процессе являются „горячие“ кластеры, образующиеся в кислородно-аргоновой плазме непосредственно над подложкой.

Работа выполнена при частичной поддержке JSPS (Japan Society for the Promotion of Science) в рамках программы „Research for the Future“ (грант N 97R15301).

PACS: 81.15.Kk, 77.84.Dy, 68.55.Ac

1. Введение

Тонкие пленки ниобата лития (LiNb_xO_3 — LN), танталата лития (LiTaO_3 — LT), а также ниобата-танталата лития ($\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ — LNT) с высокой кристалличностью и ориентацией представляют огромный интерес для различных электрооптических и акустооптических приложений [1–10]. Преимущество приборов на основе таких пленок по сравнению с приборами на основе монокристаллов, используемых в настоящее время, главным образом состоит в: 1) возможности использовать большую разницу оптических индексов пленки и подложки; 2) возможности монолитного интегрирования с широко используемыми микроэлектронными и оптоэлектронными компонентами приборов; 3) более высокой устойчивости пленок к оптическим пробоям [3].

В течение последних десяти лет предпринимались попытки осаждения пленок LN, LT или LNT на различные подложки самыми разными способами. Наибольшее распространение получили методы магнетронного распыления [11,12], импульсное лазерное осаждение (PLD) [5,7,13–15], различные техники золь-гель [6,10,16–19], эпитаксия из расплава [20,21], а также металлоорганическое химическое осаждение (MOCVD) [1–3]. Удалось получить пленки со среднеквадратичной шероховатостью поверхности, равной 0.5–1.5 nm, величиной оптических потерь

меньше 2 dB/cm, а также полушириной профиля линии (0006) пленки, равной 0.04–0.07° [2,3,7,11,16,18]. Однако для успешного практического использования пленок требуется дальнейшее улучшение их свойств, что предполагает детальное знание механизмов роста и способность управления ими на всех стадиях осаждения.

Ввиду того что электрооптические свойства материалов семейства LN анизотропны и значительно зависят от наличия и характера структурных дефектов в пленках, выращивание эпитаксиальных пленок с контролируемой ориентацией и высоким кристаллическим качеством является крайне важным. Поскольку рассматриваемые материалы имеют одинаковую (тригональную) структуру с сапфиром ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), а последний при этом обладает более низким индексом рефракции, сапфир удобно использовать в качестве материала подложки при получении гетероэпитаксиальных пленок LN, LT или LNT для оптических или оптоэлектронных целей [1,3,7,9,13–15,17–19]. Однако из-за довольно значительного различия кристаллографических параметров (около 8% в плоскости (0001) для LN и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1,14]) задача нанесения пленок с высокой кристалличностью и минимальным количеством дефектов на сапфир (0001) является весьма нетривиальной [1,3,4,22–24]. В связи с этим детальное изучение механизмов образования и роста пленок может быть полезным для нахождения путей оптимизации и совершенствования процессов.

В настоящее время представлено лишь несколько работ по изучению начальной стадии образования и роста пленок LN [3,13,14]. Главным образом, образцы изучались с помощью атомно-силовой микроскопии (AFM) [3,13] и просвечивающей электронной микроскопии (TEM) [14], при этом объекты исследования были получены методами MOCVD [3] или PLD [13,14]. В настоящей работе исследуется зарождение тонких пленок $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (LNT), полученных из термальной плазмы при высоких скоростях осаждения — на один-два порядка выше, чем в случае остальных методов осаждения пленок семейства LN из газовой фазы [22,23,25,26]. Результаты, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM), сравниваются с ранее представленными данными рентгеновской дифрактометрии.

2. Экспериментальная часть

Тонкие пленки LNT на разных стадиях осаждения были нанесены методом термальной плазмы, более детально описанным ранее [4,22,23,25,26]. Одним из достоинств метода является высокая скорость процесса. В качестве исходных продуктов использо-

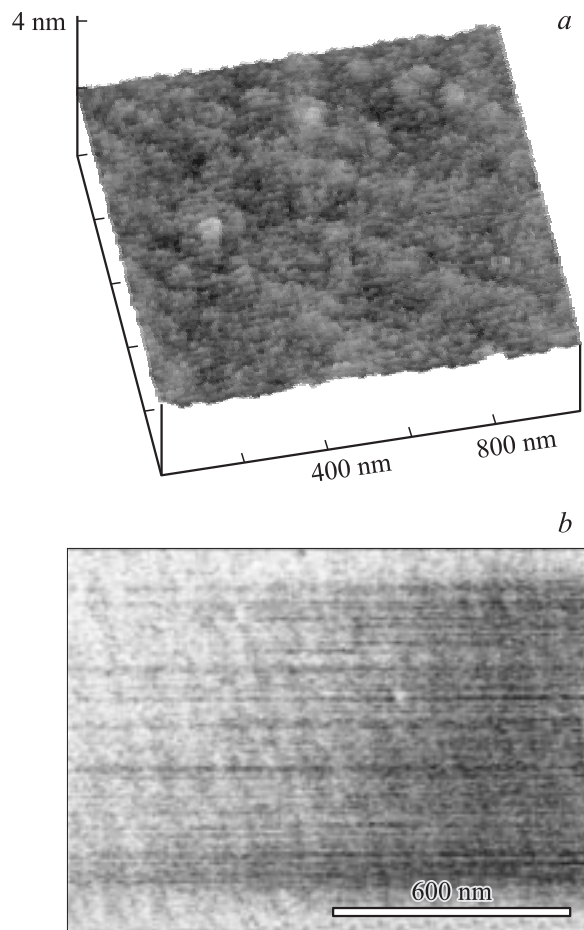


Рис. 1. Морфология поверхности сапфира (0001), использованного в работе. *a* — AFM, *b* — SEM.

вались растворы алкоксидов лития-ниобия и лития-тантала в 3-метилбутилацетате (Kojundo Co., Япония) [22,23,25,26]. Концентрация металлов в двух исходных растворах соответствовала 3 wt.% в пересчете на LiNbO_3 или LiTaO_3 ; растворы смешивались для получения раствора с соотношением металлов $\text{Li}:\text{Nb}:\text{Ta} = 2:1:1$. Основные параметры процесса осаждения представлены в таблице. Данные о газовом составе кислородно-аргоновой плазмы приведены в более ранних работах [22,23]. В качестве подложек использовались механически полированные пластинки монокристаллического сапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с ориентацией (0001) и размером $10 \times 10 \times 0.5$ mm (Earth Chemical Co. Ltd., Япония). Морфология поверхности подложки, полученная методами AFM и SEM, показана на рис. 1. Перед осаждением пленок подложки очищались в ацетоне и этаноле (в ультразвуковой бане).

Сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-5000 был использован для исследования зародышеобразования LNT на поверхности сапфира. Кристалличность пленок (обычно толщиной 170–200 nm) определялась с помощью рентгеновского дифрактометра. Для сравнения поверхность некоторых образцов сканировалась атомно-силовым микроскопом Nanoscope IIIa (Digital Instruments, США). При изучении микроструктуры и эпитаксиальной связи островков-зародышей LNT на подложках использовался просвечивающий электронный микроскоп Hitachi 9000 NAR. Процедура приготовления образцов, исследованных перпендикулярно поверхности подложки, описана в работе [4].

Чтобы минимизировать эффект поверхностной диффузии частиц LNT, плазма в реакторе и нагрев подложки отключались сразу по окончании осаждения. Особенно важным это представляется для экспериментов по изучению зародышеобразования пленок (нанесение в течение долей секунды). Время осаждения таких образцов оценивалось с помощью цифровой видеокамеры с разрешением 1/30 s.

Из предыдущих работ известно, что для получения пленок LNT наилучшего кристаллического качества с высокой ориентацией на сапфире (0001) методом термальной плазмы температура и скорость осаждения должны поддерживаться в пределах 600–700°C и 260–420 nm/min [22,23]. Поэтому в настоящей работе эти параметры варьировались несколько шире для того, чтобы получить более полную картину их влияния на зарождение и начальный рост пленок.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Влияние температуры подложки. Обычно принято, что полуширина профиля рентгеновской линии (0006) является хорошим показателем кристалличности и дефектности пленок семейства LN с текстурой (0006) [1–3,18]. По полуширине линии можно судить как о качестве, так и о разориентировке зерен. Пленки с минимальной степенью разориентировки кристалли-

Основные параметры процесса осаждения пленок на подложку $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)

Соотношение металлов в исходном растворе Li:Nb:Ta	Мощность плазмы, kW	Давление, Torr	Скорость осаждения, nm/min	Температура подложки, °C	Время осаждения, s
2:1:1	46.2	150	20–500	580–800	0.3–600

тов и минимальным количеством дефектов обнаруживают пониженное значение полуширины профиля линии (0006). В настоящее время в литературе имеется упоминание о пленках LN со значением этого параметра $\sim 0.04\text{--}0.07^\circ$ [3,7,16,18], что достаточно близко к подобному параметру сапфировых подложек, использованных для осаждения пленок. Минимальное значение, полученное для пленок LNT толщиной порядка 200 nm,

осажденных на сапфире (0001) из термальной плазмы, составило $\sim 0.12^\circ$ [22], что отчасти компенсируется значительно более высокими скоростями роста по сравнению с другими методами выращивания из газовой среды [22,23].

Рис. 2, *a* демонстрирует влияние температуры подложки T_s при скорости роста 260–280 nm/min на полуширину профиля линии (0006) пленок LNT, полученных осаждением в течение ~ 42 s. Хорошо видно, что кристалличность пленок значительно выше при температуре 650–700°, при более низких и более высоких температурах подложки качество пленок снижается. Подобный эффект наблюдается и для скоростей осаждения при фиксированных температурах подложки: на рис. 2, *b* также наблюдается хорошо выраженная область оптимальных скоростей роста пленок.

На рис. 3 представлены микрограммы поверхности образцов, полученных нанесением пленок в течение 0.3 s при постоянной скорости роста (260–280 nm/min) и различных температурах подложки. Из-за различного рассеяния электронов образовавшиеся островки LNT наблюдаются как более светлые контрастные области на более темном поле сапфира. Хорошо видно, что количество образовавшихся зародышей при $T_s = 580^\circ\text{C}$ (рис. 3, *a*) значительно больше, чем на всех остальных образцах. Однако основная масса зародышей на рис. 3, *a* наблюдается в виде островков, которые имеют близкую к полусферической форму и, согласно анализу методом ТЕМ, состоят из аморфной фазы с вкраплениями кристаллитов LNT очень малого размера. Немногочисленные зародыши, имеющие на рис. 3, *a* форму треугольников, согласно ТЕМ, обнаруживают эпитаксиальную связь с подложкой, но также имеют некоторое количество аморфной фазы. По мере увеличения температуры наблюдается рост размера зародышей (рис. 3, *b*, *c*), уменьшается их плотность и улучшаются кристалличность и эпитаксиальная связь с подложкой. Однако лишь для образца на рис. 3, *c* характерны отсутствие аморфных образований и высокая степень ориентации образовавшихся островков. Практически все островки на рис. 3, *c* представляют собой треугольные пирамиды, основания которых согласно ТЕМ, ориентированы вдоль осей $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ подложки. Этот факт находится в хорошем согласии с результатами авторов работы [14], наблюдавших дискретные пленки LN, осажденные на сапфире (0001) методом PLD. Логично предположить, что пленки LNT, выращенные при таких условиях формирования образца, как на рис. 3, *c*, будут обладать хорошей ориентацией (0006) и кристалличностью, что подтверждается рис. 2, *a* и предыдущими результатами [22].

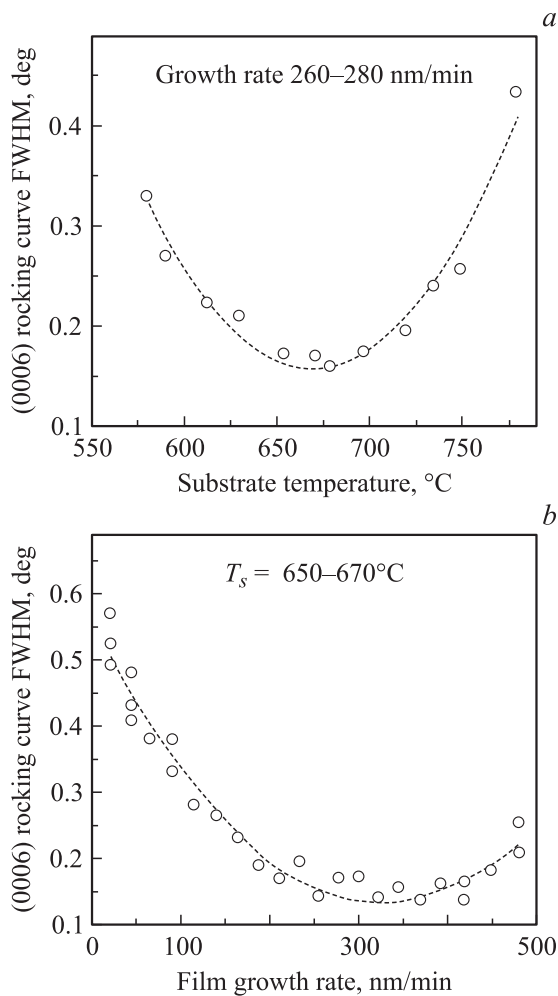


Рис. 2. Зависимость полуширины профиля линии (0006) рентгеновского спектра пленок LNT от температуры осаждения (*a*) и скорости роста (*b*). Толщина пленок 170–200 nm. Пунктирные линии проведены для удобства восприятия. *a* — средняя температура осаждения поддерживалась в интервале $\pm 10^\circ\text{C}$, при этом скорость роста сохранялась на уровне 260–280 nm/min. *b* — температура подложки поддерживалась в интервале 650–670°C.

Увеличение размеров зародышей и улучшение их кристалличности при увеличении температуры подложки могут быть объяснены возросшей подвижностью частиц на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и согласуются с поведением

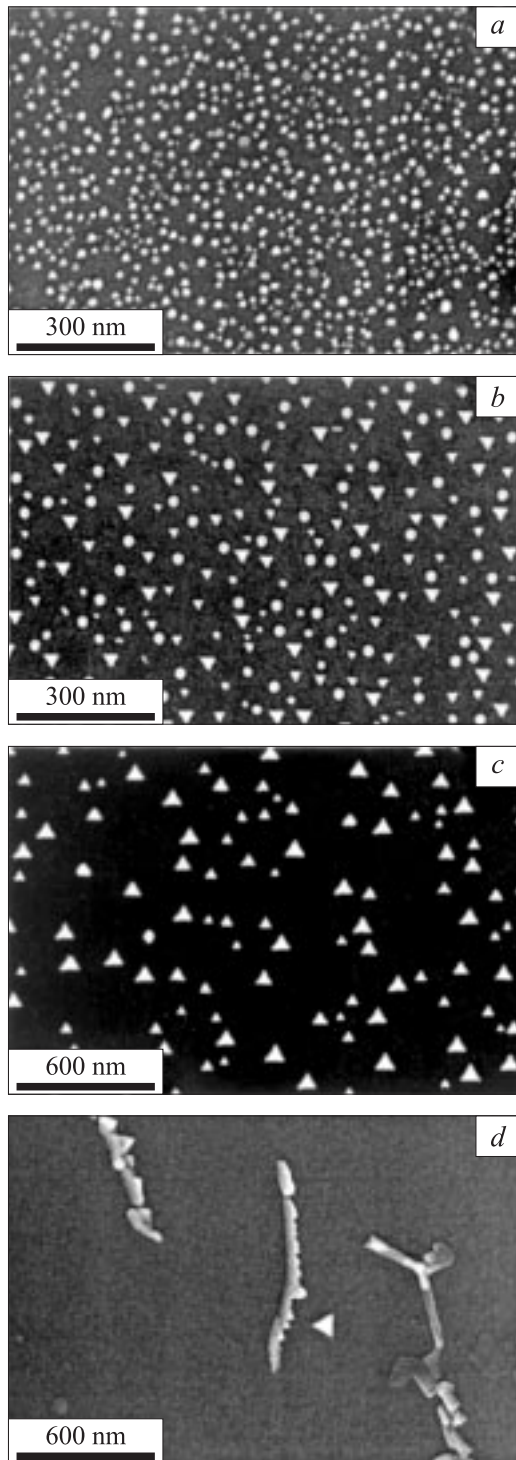


Рис. 3. Влияние температуры подложки на начальную стадию образования и роста островков-зародышей ниобата-танталата лития после осаждения в течение 0.3 s. Номинальная скорость роста пленок равна 260–280 nm/min. T_s , °C: *a* — 580, *b* — 630, *c* — 700, *d* — 800.

зародышей LN, полученных металлоорганическим осаждением [3]. Однако, как видно из рис. 3, *d*, дальнейшее увеличение температуры приводит к постепенному исчезновению треугольных пирамид как доминирующей формы островков и массовой коалесценции уже на ранней стадии (0.3 s). Асимметричные образования на рис. 3, *d* могут не иметь (0006)-текстуры, присущей пирамидам, а резко снизившаяся плотность образовавшихся островков на поверхности подложки неизбежно приводит к возрастанию шероховатости пленок. Все это, так же как и деградация текстуры (0006), действительно наблюдалось для пленок толщиной около 200 nm при повышенных температурах [22].

На рис. 4 представлены микрограммы поверхности двух образцов, полученных в различных условиях. Видно, что образцы представляют раннюю стадию коалесценции растущих островков до того, как вся поверхность подложки будет покрыта пленкой. Оба образца содержат коалесцирующие островки-пирамиды: у которых все еще частично наблюдаются основания, параллельные осям $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ сапфира. На рис. 4, *a*, однако, треугольных пирамид меньше и образовавшаяся дискретная пленка LNT покрывает несколько большую площадь подложки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Такая пленка, или платообразные образования, появляется в результате коалесценции пирамид, как сообщалось ранее для пленок LN, полученных методом PLD [14]. Обычно такие плато ограничены по периметру

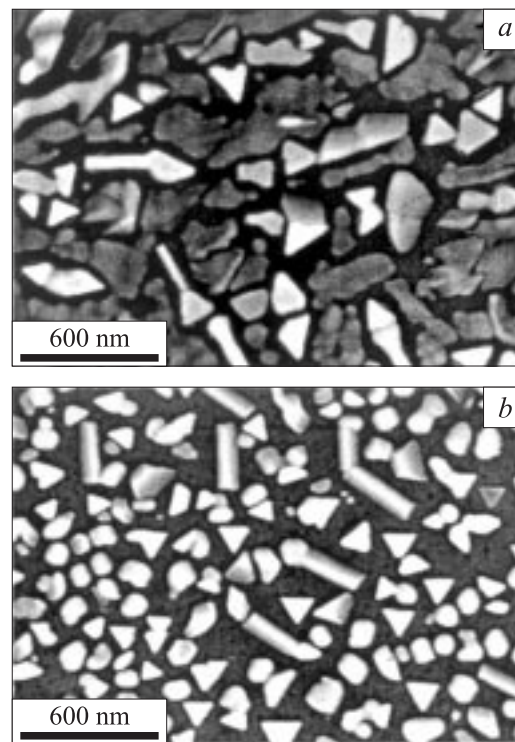


Рис. 4. Морфология растущих пленок непосредственно перед полной коалесценцией. *a* — температура подложки 700°C, время 2.0 s, номинальная скорость осаждения 260–280 nm/min, *b* — температура подложки 680°C, время 2.5 s, номинальная скорость роста 360–380 nm/min.

наклонными поверхностями, которые не могут быть хорошо идентифицированы кристаллографически [14]. При коалесценции вершины и грани пирамид исчезают, а взамен образуются поверхности, параллельные подложке. Это происходит в результате поверхностной миграции атомов к местам слияния островков-пирамид, что приводит к понижению поверхностной энергии системы [14].

Кроме описанных выше треугольных островков-пирамид и плато на рис. 4 имеются островки продолговатой формы, которые располагаются под углом 120° друг к другу, тем самым подтверждая эпитаксиальную связь с подложкой. В работе [3] также наблюдалось образование продолговатых островков LN на сапфире (0001) при температуре подложки около 650°C , хотя метод MOCVD дает скорость роста пленок около $1\text{--}5\text{ nm/min}$ (почти на два порядка ниже чем в настоящей работе). Авторы [3] предположили, что образование таких островков, скорее всего, вызвано напряжением на границе пленка-подложка. Рис. 4, *b* позволяет предположить, что ввиду эпитаксиальной ориентации таких островков они, скорее всего, образовались в результате совместной коалесценции ряда близлежащих островков-пирамид.

Как показывают результаты настоящей работы, температурная зависимость роста пленок LNT из термальной плазмы в общих чертах напоминает рост при металлоорганическом осаждении [1,3]. Довольно большая величина рассогласования параметров плоскостей LNT и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ создает напряжение в растущей пленке и затрудняет ее двумерный послойный рост. В результате этого рост должен происходить через образование трехмерных островков на подложке [3,14] или через образование тонкого „смачивающего“ слоя, на котором далее растут трехмерные островки [13]. Полученные в данной работе результаты не дают никаких свидетельств в пользу образования „смачивающего“ слоя. Далее, образовавшиеся и растущие островки-зерна никогда не коалесцируют когерентно, так как содержат большое количество дефектов (в том числе дислокаций), а также по причине некогерентности границы раздела подложка-пленка, что обычно происходит при рассогласовании кристаллографических параметров более чем 5%. Таким образом, растущие островки коалесцируют, формируя зерна и межзеренные границы. Наличие межзеренных границ в свою очередь ведет к появлению пор и межзеренных впадин на поверхности, что напрямую связано с шероховатостью поверхности [3].

При достаточно низкой температуре, как на рис. 3, *a*, растущие островки-зерна не коалесцируют быстро, так как скорость вертикального роста выше, чем скорость роста в горизонтальной плоскости (из-за малой подвижности частиц на поверхности). Это приводит к большой величине отношения высоты зерен к их диаметру. Такие зерна с учетом их малой свободы вращения и подвижности частиц обычно имеют ослабленную эпитаксиальную связь с подложкой, а также дают повышенную шероховатость поверхности при коалесценции [22]. При более

высокой температуре островки-зерна коалесцируют до того, как вырастают слишком высоко. Также вследствие возросшей подвижности частиц на поверхности и внутри зерен внутрислостная и межслостная упорядоченность зерен возрастает, как и их эпитаксиальная связь с подложкой (рис. 3, *b*, *c*). В результате этого кристалличность пленок улучшается (рис. 2, *a*), а шероховатость поверхности уменьшается [22].

Как показали экспериментальные результаты [3,22], дальнейший рост температуры подложки приводит к увеличению шероховатости поверхности пленок, несмотря на то что кристалличность пленок еще может улучшаться. В любом случае начиная с определенной температуры кристалличность пленок, нанесенных из газовой фазы, начинает ухудшаться [1,3,22]. Приводилось несколько различных объяснений этого явления, главным образом зависящих от особенностей метода осаждения [1,3,22]. Так, для пленок LN, выращенных из газовой среды методом MOCVD, было предложено образование крупных частиц при столкновении металлоорганических молекул над подложкой при повышенной температуре [1,3]. Для объяснения наблюдаемого на рис. 2, *a* ухудшения кристалличности пленок LNT при $T_s > 700^\circ\text{C}$ был предложен подход, основанный на анизотропной свободной энергии поверхности [22,23]. Предполагается, что при достаточно высокой температуре частицы на поверхности растущей пленки приобретают достаточную подвижность для перегруппировки в зерна с наименьшей свободной энергией поверхности [2,22,23,25]. В случае пленок семейства LN таковыми являются зерна с текстурой (01 $\bar{1}$ 2) [2]. Вследствие частичной потери текстуры (0006) пленки также теряют и кристаллический порядок [22,23,25]. С другой стороны, возрастающий с увеличением температуры размер зерен пленки неизбежно приводит к увеличению шероховатости поверхности, так как коалесценция крупных зерен приводит к более глубоким межзеренным впадинам на поверхности, как было показано ранее методом AFM [22]. Все это хорошо подтверждается экспериментально (рис. 3, *d*). Хорошо видно, что при возрастании температуры образовавшиеся островки благодаря высокой подвижности могли перегруппироваться в зерна с ориентацией, отличной от (0006), а очень низкая плотность зародышей неизбежно должна привести к повышенной шероховатости пленки.

Таким образом, высокая кристалличность пленок LNT ограничена температурными границами, ниже которых из-за незначительной диффузии и подвижности частиц образуется множество аморфных прослоек и межзеренных границ, а выше из-за чрезмерной подвижности частиц многие зерна теряют ориентацию (0006), что приводит к резкому ухудшению качества пленок. На начальной стадии осаждения вне области оптимальных температур наблюдаются либо аморфные островки, либо крупные агломераты LNT с очень низкой плотностью растущих зерен на поверхности подложки. Как было показано ранее [22], шероховатость поверхности пленок LNT, осажденных методом термальной плазмы,

имеет температурную зависимость, подобную кривой на рис. 2, *a*. Исходя из изложенного выше можно заключить, что пониженная шероховатость поверхности пленок LNT также ограничена низкой подвижностью осаждаемых частиц при довольно низкой температуре подложки с одной стороны и уменьшением плотности зародышей и увеличением размеров растущих зерен при чрезмерно высокой температуре подложки с другой.

3.2. Влияние скорости роста. На рис. 5 представлены снимки поверхностей образцов, полученных осаждением пленок при постоянной температуре подложки (670°C) и различных скоростях роста. Время осаждения равнялось 0.3 с. Как видно, плотность и морфология островков-зародышей на поверхности подложки являются функциями как температуры, так и количества подаваемого в плазму исходного материала. Ранее уже было показано, что состояние поверхности подложки также влияет на зародышеобразование и рост пленок LNT из термальной плазмы [22].

Следует заметить, что температура подложки 670°C находится в интервале оптимальных температур (обычно $650\text{--}700^{\circ}\text{C}$) для получения пленок LNT с улучшенными свойствами [22,23]. Однако, как видно на рис. 5, *a*, *b*, островки LNT, осажденные при скоростях роста ниже оптимальных, имеют куполообразную форму и, согласно ТЕМ, в основном аморфную природу.

Как видно из рис. 5, *a*, *b*, при увеличении концентрации металлов в плазме вдвое количество зародышей несколько возрастает, как и их средний размер, кристалличность и эпитаксиальная связь с подложкой. При увеличении скорости роста пленок еще в 2 раза (рис. 5, *c*) наблюдается дальнейшее увеличение размера образовавшихся островков-зародышей, а также улучшение их кристаллического качества и эпитаксиальной связи с подложкой. При скорости осаждения $360\text{--}380\text{ nm/min}$ (рис. 5, *c*) осажденные островки-пирамиды демонстрируют довольно высокую плотность при хорошей эпитаксиальной ориентации. Пленки, выращенные в этих условиях, обладают наилучшим кристаллическим качеством (рис. 2, *b*). Заметим, что улучшение эпитаксии и кристалличности зародышей LNT при увеличении скорости осаждения наблюдается впервые, хотя об улучшении качества пленок LN и LNT с увеличением скорости нанесения уже сообщалось ранее [2,3,22,23].

Вероятно, это явление можно объяснить исходя из предположения, что осаждаемыми частицами в данном процессе, как и при осаждении пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ введением оксидных порошков в термальную плазму [27], являются „горячие“ кластеры, образующиеся непосредственно над подложкой из-за высокого градиента температуры. При увеличении концентрации металлов в кислородной плазме средний размер оксидных кластеров, достигающих поверхности подложки, должен расти. Более крупные кластеры обладают большей кинетической энергией, что приводит к повышенной подвижности таких частиц на поверхности. Таким образом, сохраняя температуру подложки постоянной, можно добиться улучшения мобильности частиц и кристалличности

осаждаемых пленок посредством изменения количества исходного материала, вводимого в плазму.

Результат повышенной подвижности осаждаемых частиц при увеличении скорости роста пленок также виден

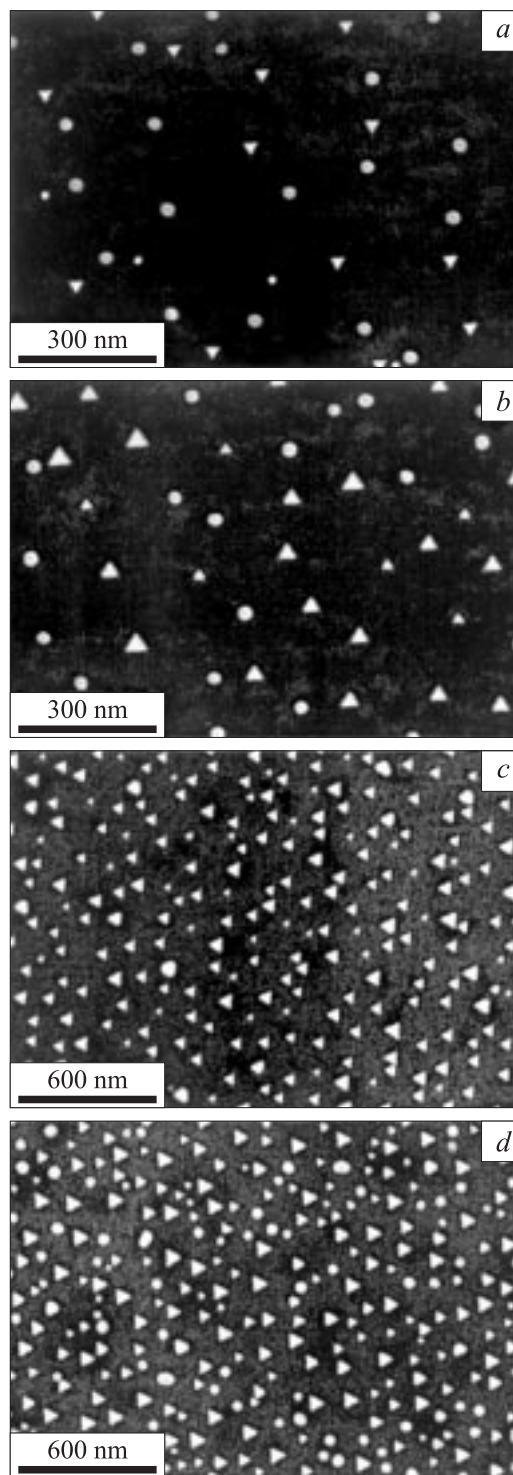


Рис. 5. Влияние скорости роста пленок на зародышеобразование пленок ниобата-танталата лития на сапфире (0001). Микроснимки сделаны для образцов, осажденных при 670°C в течение 0.3 с. Номинальная скорость роста пленок, nm/min : *a* — 90–100, *b* — 180–190, *c* — 360–380, *d* — 450–500.

из рис. 4. Несмотря на большее количество материала, осажденного на подложку в образце на рис. 4, *b*, его поверхность покрыта островками LNT в меньшей степени, чем поверхность образца на рис. 4, *a*. Таким образом, подвижность осаждаемых частиц на поверхности образца на рис. 4, *b* выше, хотя температура нанесения пленки в случае образца на рис. 4, *a* была несколько больше.

Дальнейшее увеличение скорости осаждения пленки на 450–500 nm/min, как видно из рис. 5, *d*, приводит не только к увеличению среднего размера зародышей, но и к появлению большего количества аморфных островков по сравнению с рис. 5, *c*. Из рис. 2, *b* следует, что кристаллическое качество пленок, выращенных при столь высокой скорости нанесения, ухудшается. Причины появления большего количества аморфных зародышей при скорости осаждения 450–500 nm/min до сих пор неясны. Среди прочих возможных факторов следует упомянуть худший контроль плазмы при вводе столь большого количества исходного металлоорганического материала.

Таким образом, как показывают результаты настоящей работы, высокая плотность зарождения зерен будущей пленки, их высокая кристалличность и эпитаксиальная связь с подложкой являются залогом получения пленок с высокими кристалличностью и текстурой (0006), а также с пониженной шероховатостью поверхности. Все эти свойства во многом определяются уже на самой ранней стадии получения пленок — на стадии образования центров роста на подложке.

Эти выводы хорошо согласуются с результатами нашей предыдущей работы [22], в которой пленки LNT выращивались на отожженных подложках из сапфира (0001), имеющих поверхность, однородную на атомном уровне. Поскольку подобные поверхности содержат меньшее количество дефектов (наиболее вероятных центров зарождения зерен LNT из плазмы), было показано, что кристалличность и ориентация пленок на таких подложках значительно ухудшаются [22].

3.3. Энергия активации. Процессы зарождения и роста тонких пленок были широко изучены в литературе и описаны математически, но только для случаев физического осаждения (PVD) металлов [28,29]. Модели описывают отдельные атомы, которые адсорбируются на подложке из газовой фазы и затем мигрируют по поверхности, образуя центры зародышеобразования. В случае химического осаждения (CVD) из термальной плазмы зародыши LNT образуются из кластеров различного размера, которые мигрируют по поверхности, бомбардируются ионами и другими кластерами, а также испаряются. Таким образом, кинетика зародышеобразования и роста зависит не только от поверхностной миграции атомов, но и от химических процессов в плазме, особенно в непосредственной близости от подложки. Однако, как видно из рис. 6, образование зародышей LNT из термальной плазмы в целом хорошо описывается при помощи классического уравнения зародышеобразования из газовой среды.

На рис. 6 приведена зависимость плотности островков LNT от обратной температуры подложки ($1000/T_s$) для

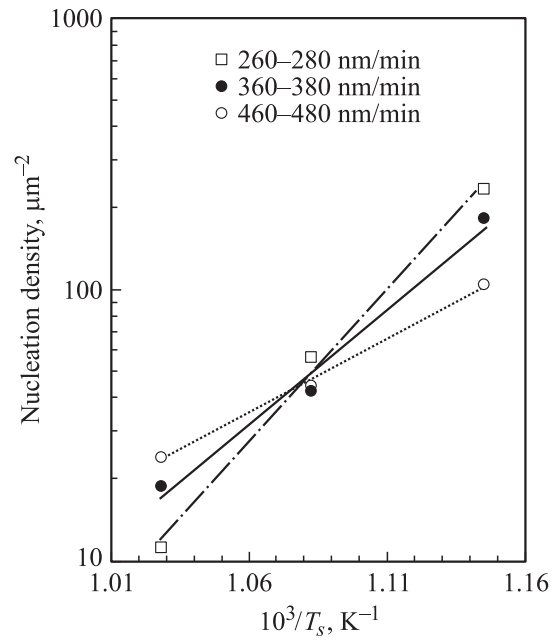


Рис. 6. Зависимость плотности островков-зародышей (в логарифмической шкале) от обратной температуры подложки для различных скоростей осаждения пленок LNT. Угол наклона прямой определяет энергию активации зародышеобразования.

трех различных скоростей роста пленок. Видно, что плотность зародышей на поверхности сапфира убывает экспоненциально при повышении температуры подложки. Эта тенденция хорошо описывается с помощью уравнения $N^* = N_0 \exp\{E_a/(kT_s)\}$, где N^* — плотность зародышеобразования, N_0 — максимально возможная плотность, E_a — энергия активации зародышеобразования, k — постоянная Больцмана. Наклон прямых на рис. 6 позволяет определить энергию, необходимую для зародышеобразования. Таким образом, для прямых на рис. 6, представляющих скорости осаждения 260–280, 360–380 и 450–500 nm/min, $E_a = 3.57 \cdot 10^{-19}$, $2.68 \cdot 10^{-19}$ и $1.74 \cdot 10^{-19}$ J соответственно. Интересно отметить, что энергия активации пленок LN, выращенных металлоорганическим осаждением в работе [3], равнялась $2.57 \cdot 10^{-19}$ J, что очень близко к нашему значению для скорости осаждения 360–380 nm/min. Таким образом, несмотря на многочисленные технические различия методик и скорость осаждения, различающаяся почти на два порядка, механизмы роста пленок на сапфире обнаруживают много закономерностей, общих для методов MOCVD и осаждения из термальной плазмы [1,3,22,23].

Факт уменьшения энергии активации процесса образования зародышей из термальной плазмы при увеличении скорости роста пленок также может быть объяснен осаждением кластеров. При увеличении скорости роста, как видно из значений E_a , свойства осаждаемых частиц изменяются. Очевидно, что при росте концентрации атомов металлов в плазме размер образующихся кластеров увеличивается. Логично, что более крупным кластерам,

обладающим повышенной энергией, понадобится меньшее количество энергии для формирования устойчивых зародышей на поверхности сапфира.

4. Заключение

Показано, что подобно пленкам, нанесенным из газовой среды другими методами, осажденные из термальной плазмы на сапфир (0001) пленки ниобата-танталата лития подчиняются трехмерной модели роста. Изучение ранней стадии зарождения $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (до коалесценции островков-зародышей) позволяет увидеть влияние двух основных факторов, главным образом определяющих кристалличность и ориентацию пленок.

При низких температурах подложки и скоростях осаждения LNT образует куполообразные островки-зародыши, имеющие в основном аморфную природу. Осажденные при таких условиях пленки имеют низкую кристалличность за счет увеличенной фракции аморфной фазы. При повышении температуры подложки и/или скорости осаждения образуются островки в виде треугольных пирамид с гранями, сформированными плоскостями $\{11\bar{2}0\}$, подобно описанным ранее в случае осаждения импульсным лазером. Далее (на стадии коалесценции) поверхностная миграция уже осажденных и приходящих частиц ведет к исчезновению граней пирамид и образованию плато. При температуре выше оптимальной плотность зародышей на подложке резко снижается, что приводит к деградации как текстуры, так и кристаллического качества пленок.

Показано, что увеличение скорости осаждения обнаруживает эффект, во многом сходный с наблюдаемым при повышении температуры подложки. Предполагается, что этот эффект связан с увеличением размера кластеров, являющихся осаждаемыми частицами в этом процессе.

Список литературы

- [1] R.S. Feigelson. *J. Cryst. Growth* **166**, 1 (1996).
- [2] S.Y. Lee, R.S. Feigelson. *J. Mater. Res.* **14**, 2662 (1999).
- [3] S.Y. Lee, R.S. Feigelson. *J. Cryst. Growth* **186**, 594 (1998).
- [4] D.V. Shtansky, S.A. Kulinich, K. Terashima, T. Yoshida, Y. Ikuhara. *J. Mater. Res.* **16**, 2271 (2001).
- [5] V. Gupta, P. Bhattacharya, Yu.I. Yuzyuk, R.S. Katiyar, M. Tomar, K. Sreenivas. *J. Mater. Res.* **19**, 2235 (2004).
- [6] A.H.M. Gonzalez, A.Z. Simoes, M.A. Zaghete, J.A. Varela. *Mater. Characterization* **50**, 233 (2003).
- [7] I. Tsukada, S. Higuchi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 5307 (2004).
- [8] X.W. Wen, X.L. Jiang, L.J. Han, Y.P. Tan. *Vacuum* **75**, 99 (2004).
- [9] H.K. Lam, J.Y. Dai, H.L.W. Chan. *J. Cryst. Growth* **268**, 144 (2004).
- [10] M.C. Kao, H.Z. Chen, C.M. Wang, Y.C. Chen, M.S. Lee. *Appl. Phys. A* **79**, 103 (2004).
- [11] X. Lansiaux, E. Dogheche, D. Remiens, M. Guilloux-Viry, A. Perrin, P. Ruterana. *J. Appl. Phys.* **90**, 5274 (2001).
- [12] V. Bornand, B. Gautier, Ph. Papet. *Mater. Chem. Phys.* **86**, 340 (2004).
- [13] G.H. Lee, M. Yoshimoto, H. Koinuma. *Appl. Surf. Sci.* **127–129**, 393 (1998).
- [14] F. Veignant, M. Gandais, P. Aubert, G. Garry. *J. Cryst. Growth* **196**, 141 (1999).
- [15] Y. Nakata, S. Gunji, T. Okada, M. Maeda. *Appl. Phys. A* **79**, 1279 (2004).
- [16] V. Bouquet, E.R. Leite, E. Longo, J.A. Varela, M. Guilloux-Viry, A. Perrin. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1521 (2001).
- [17] S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, W. Sakamoto, T. Takeichi. *Mater. Sci. Eng. B* **41**, 117 (1996).
- [18] K. Nashimoto, H. Moriyama, E. Osakabe. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 4936 (1996).
- [19] S. Hirano, T. Yogo, W. Sakamoto, Y. Takeichi, S. Ono. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 435 (2004).
- [20] T. Kawaguchi, H. Kitayama, M. Imaeda, S. Ito, K. Kaigawa, T. Taniuchi, T. Fukuda. *J. Cryst. Growth* **169**, 94 (1996).
- [21] D. Callejo, S. Manotas, M.D. Serrano, V. Bermúdez, F. Agulló-Rueda, E. Diéguez. *J. Cryst. Growth* **226**, 488 (2001).
- [22] S.A. Kulinich, T. Yoshida, H. Yamamoto, K. Terashima. *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 994 (2003).
- [23] H. Yamamoto, S.A. Kulinich, K. Terashima. *Thin Solid Films* **390**, 1 (2001).
- [24] J. Shibata, H. Yamamoto, S.A. Kulinich, T. Yamamoto, K. Terashima, T. Yoshida, Y. Ikuhara. *Mater. Trans.* **43**, 1517 (2002).
- [25] S.A. Kulinich, J. Shibata, H. Yamamoto, Y. Shimada, K. Terashima, T. Yoshida. *Appl. Surf. Sci.* **182**, 150 (2001).
- [26] S.A. Kulinich, T. Yamaki, S. Bysakh, H. Yamamoto, K. Mitsuiishi, M. Song, K. Terashima, K. Furuya. *J. Cryst. Growth* **247**, 408 (2003).
- [27] K. Terashima, K. Eguchi, T. Yoshida, K. Akashi. *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1274 (1988).
- [28] J.L. Robins. *Appl. Surf. Sci.* **33/34**, 379 (1988).
- [29] N.G. Semaltianos, J.-L. Pastol, P. Doppelt. *Surf. Sci.* **562**, 157 (2004).