

УДК 538.971, 533.924
PACS 52.40.Hf

Исследование процесса вторичной конденсации LiF в ходе реактивного ионного травления тонкопленочного ниобата лития во фторсодержащей плазме

А. А. Козлов[†], У. О. Салгаева, И.В. Петухов, В. А. Журавлев,
А. Б. Волынцев

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
[†] andreykozlov10031994@gmail.com

Работа посвящена исследованию процесса вторичной конденсации LiF на поверхности тонкопленочного ниобата лития (НЛ) X-среза в ходе реактивного ионного травления (РИТ) в комбинированной плазме ICP/ССР разрядов в газовой смеси Ar + SF₆. Процесс РИТ НЛ может быть представлен как топохимическая реакция (ТХР), в ходе которой происходит процесс вторичной конденсации LiF из пересыщенной паровой фазы на поверхность НЛ, описываемый уравнением Колмогорова-Аврами-Ерофеева. Показано, что процесс конденсации характеризуется индукционным периодом, который зависит от скорости РИТ и дефектности кристаллической структуры тонкопленочного НЛ. Для исследования процесса конденсации LiF использовались методы оптической спектральной рефлектометрии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDS), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для изучения плотности дислокаций в тонкопленочном НЛ использовались методы ямок травления и рентгенографический метод. Впервые показано, что длительность индукционного периода ТХР на поверхности НЛ обратно пропорциональна скорости РИТ. Также процесс РИТ характеризуется критическими скоростями травления, выше которых наблюдается рост тонкой пленки LiF по механизму двумерного зародышеобразования Фольмера-Вебера. Экспериментально продемонстрировано, что критические скорости уменьшаются с ростом давления процесса. Впервые была экспериментально оценена плотность дислокаций в тонкопленочном НЛ методом ямок травления. Проведено экспериментальное сравнение индукционных периодов ТХР на поверхности объемного и тонкопленочного НЛ. Показано, что повышенная плотность дислокаций в тонкопленочном НЛ значительно сокращает длительность индукционного периода. Также в работе определено влияние модификации структуры НЛ при помощи протонного обмена на кинетику РИТ. Продемонстрировано, что замещение ионов Li⁺ на H⁺ приводит к уменьшению степени пересыщения паровой фазы LiF над поверхностью НЛ и, как следствие, к значительному увеличению индукционного периода ТХР и увеличению скоростей РИТ в 5–9 раз по сравнению с не модифицированным НЛ.

Ключевые слова: тонкопленочный ниобат лития; реактивное ионное травление; индукционный период; плотность дислокаций; протонный обмен

Поступила в редакцию 23.04.2024; после рецензии 03.05.2024; принята к опубликованию 03.05.2024

The investigation of the LiF redeposition process during reactive ion etching of thin-film lithium niobate with fluorine plasma

**A. A. Kozlov[†], U. O. Salgaeva, I. V. Petukhov, V. A. Zhuravlev,
A. B. Volyntsev**

Perm State University, Perm, Russia

[†] andreykozlov10031994@gmail.com

This paper investigates LiF redeposition during reactive ion etching (RIE) of X-cut thin-film lithium niobate (TFLN) with Ar/SF₆ ICP/CCP plasma. RIE of TFLN is a topochemical reaction (TCR), described by the Kolmogorov-Avrami-Erofeev equation, during which there occurs LiF redeposition from the supersaturated vapor phase onto the sample surface. It is shown that the redeposition process is characterized by an induction period, which depends on the etch rate and the TFLN crystal structure imperfections. To study the LiF redeposition process, we used spectroscopic reflectometry, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and scanning electron microscopy (SEM). The dislocation density of TFLN was investigated with the help of etch pit method and X-ray diffraction. This study is the first to show that the duration of the induction period of TCR on the TFLN surface is inversely related to the etch rate. The RIE process is characterized by critical etch rates, above which a thin LiF film grows according to the two-dimensional Volmer-Weber mode. It was experimentally shown that the critical etch rates decrease with increasing the process pressure. For the first time, the dislocation density of TFLN was experimentally evaluated by means of the etch pit method. An experimental comparison of the induction periods of TCR on the surface of bulk and TFLN was carried out. It has been revealed that the increased dislocation density of TFLN significantly reduces the duration of the induction period. The impact of the modification of the TFLN structure with proton exchange on the kinetics of RIE was studied. It was demonstrated that the replacement of Li⁺ with H⁺ leads to decrease in the degree of LiF vapor saturation above the TFLN surface and, as a consequence, to a significant increase in the induction period of TCR and an increase in the etch rates by 5–9 times compared to unmodified TFLN.

Keywords: thin-film lithium niobate; reactive ion etching; induction period of a topochemical reaction; dislocation density; proton exchange

Received 23 April 2024; revised 03 May 2024; accepted 03 May 2024

doi: 10.17072/1994-3598-2024-2-33-55

1. Введение

Ниобат лития (LiNbO₃, НЛ) уже более 50 лет используется как материал-платформа для изготовления интегрально-оптических (ИО) устройств радиофотоники [1]. Использование диффузионных технологий для формирования ИО волноводов на НЛ накладывает ряд ограничений на топологию и параметры создаваемых элементов [2], например:

1. Из-за низкого контраста показателя преломления (ПП) (типичная разность между ПП подложки и волновода не превышает величину $\Delta n \approx 0.02$), поле моды в волноводе имеет размеры 8–9 мкм. В связи с этим при создании электрооптических модуляторов зазор между электродами (в случае использования X-среза НЛ) составляет 18–20 мкм, что, как следствие, приводит к необходимости применения высоких (7–9 В) напряжений для управления характеристиками оптического излучения.

2. Типичные критические радиусы кривизны волноводов, изготовленных по диффузионным технологиям, составляют 1–3 см, что не позволяет изготавливать миниатюрные ИО волноводные элементы, например, компактные кольцевые резонаторы.

С помощью технологии управляемого скола (*SmartCut*) изготавливаются пластины тонкопленочного НЛ. На основе тонкопленочного НЛ могут быть изготовлены волноводы с контрастом ПП $\Delta n \approx 0.7$ [2–4], что позволяет преодолеть ограничения, описанные выше. В данной работе рассматриваются пластины с конфигурацией слоев, представленной на рис 1.



Рис. 1. Схематическое изображение поперечного сечения пластин тонкопленочного НЛ

Ключевым технологическим процессом формирования профиля ИО волновода (рис. 2) на пластинах тонкопленочного НЛ является процесс «сухого» (плазменного) травления по фоторезистивной или металлической маске.

Для проведения данного процесса наиболее часто используются методы: ионного травления в плазме инертных газов (Ar, Xe) [5–7] и реактивное

ионное травление (РИТ) в плазме газовой смеси реакционного (SF_6 , CF_4 , BCl_3) и инертного газов [8–10].

В процессе ионного травления удаление материала, не закрытого маской, происходит под воздействием потока бомбардирующих поверхность высокоэнергетических ионов инертных газов. В случае РИТ материал подвергается одновременному воздействию как химических активных частиц (ХАЧ) реакционного газа, генерирующихся в плазменном разряде, так и потоку бомбардирующих поверхность высокоэнергетических ионов.

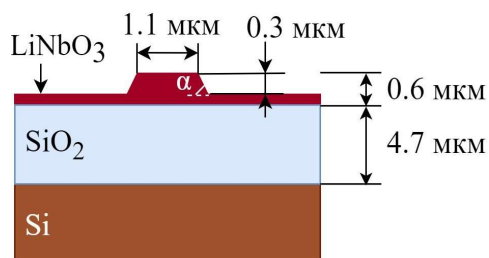


Рис. 2. Поперечное сечение волновода на тонкопленочном НЛ

Процесс РИТ позволяет формировать волноводы с углом наклона боковой стенки $65\text{--}80^\circ$, низкой шероховатостью поверхностей (единицы нанометров) и характеризуется относительно высокой селективностью процесса (скорость травления удаляемого материала значительно выше скорости травления маски). Далее в данной работе будет рассматриваться только процесс РИТ тонкопленочного НЛ. Аналогично публикациям [8, 11] акцент будет сделан на процесс РИТ в смеси газов $\text{Ar} + \text{SF}_6$ как одной из наиболее часто используемых для данного процесса.

Как было показано в работах В. В. Гуляева [12, 13], процесс травления НЛ во фторсодержащей плазме характеризуется образованием на поверхности пластины нелетучего продукта реакции LiF. Гуляев В. В. справедливо классифицирует такой тип реакций как топомеханическую (ТХР). ТХР — это тип твердофазных реакций, который протекает на границе раздела «твердый продукт реакции — твердый реагент». Однако, в своих работах В. В. Гуляев не учитывает влияние реальной структуры НЛ (в частности, неравновесных дефектов, например, дислокаций) на протекание такого рода реакций.

В ряде зарубежных работ также отмечается, что в ходе РИТ и плазмохимического травления (ПХТ) НЛ во фторсодержащей плазме происходит процесс вторичной конденсации (переосаждения, с англ. *redeposition*) LiF на поверхности, который приводит к повышению шероховатости поверхности НЛ и, как следствие, к росту оптических потерь в волноводах, изготовленных в ходе такого процесса РИТ, до значений вплоть до 60 дБ/см [2,6,8,9]. Однако на момент написания данной работы не было найдено исследований, нацеленных на изучение процесса вторичной конденсации LiF.

Целью данной работы является исследование процесса вторичной конденсации LiF в ходе реактивного ионного травления тонкопленочного НЛ в плазме газовой смеси $\text{Ar} + \text{SF}_6$.

2. Влияние реальной структуры кристалла на особенности кинетики реактивного ионного травления тонкопленочного LiNbO_3

2.1. Особенности ТХР, протекающей в ходе РИТ тонкопленочного НЛ во фторсодержащей плазме

В. В. Гуляевым было показано, что плазмохимическое травление (ПХТ) НЛ в плазме фторсодержащих газов является ТХР, которая протекает на границе раздела твердый продукт реакции (LiF) — твердый реагент (LiNbO_3) [12, 13].

Классический механизм ТХР включает в себя несколько стадий протекания реакции, которые показаны на интегральной кривой преобразования η (соответствует зависимости отношения суммарной площади областей, на которых протекла реакция, к площади непрореагировавшей фазы во времени; здесь и далее в работе рассматривается только 2D случай), рис. 3. Скорость травления — это первая производная $d\eta/dt$.

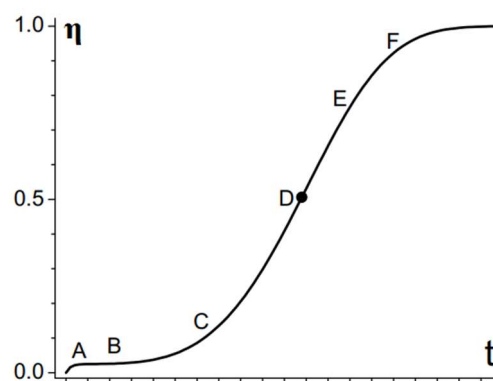


Рис. 3. Интегральная кривая преобразования [14]

Участок кривой *AB* — это индукционный период или период скрытого протекания реакции, который предшествует стадии роста твердого продукта реакции на поверхности. Инструментально преобразование поверхности реагента в продукт реакции еще не фиксируется. На данной стадии происходит образование ядер-зародышей на поверхности НЛ.

Участки кривой *BC*, *CD*, *DE* отвечают стадии роста скорости ТХР и связаны с ростом уже образовавшихся ядер продукта и их последующим перекрытием. Считается, что ускорение реакции связано с тем, что происходит когерентный рост продукта реакции с периодом решетки отличным от периода решетки реагента. Это приводит к самоускорению реакции за счет возникновения упругих напряжений в месте сопряжения кристаллических

решеток (автокаталитический процесс, параметры кристаллических решеток: $a_{LiF} = 0.403$ нм, $a_{LiN} = 0.515$ нм). Начиная с участка EF происходит торможение реакции с полным перекрытием поверхности реагента продуктом реакции, дальнейшая скорость реакции лимитируется диффузионными процессами через слой продукта реакции.

Необходимо заметить, что процесс ПХТ НЛ, показанный В. В. Гуляевым в работах [13, 14], характеризуется высокими давлениями – 0.1–1 мбар, образец находится под плавающим потенциалом плазмы [15]. Как следствие, для частиц плазмы характерны низкие энергии (не превышают 5–10 эВ). Такие энергии недостаточны для эффективного распыления нелетучего LiF с поверхности (пороговые энергии ионного распыления LiF составляют величину 20 эВ для Ag^+ , типовые значения коэффициента распыления $Y - 1$ молекула LiF на 1 ион Ag^+ с энергией 100 эВ [17]). Также процесс травления характеризуется высокими энергиями активации и с формальной точки зрения является классической ТХР.

В процессе РИТ в плазме газовой смеси $Ag + SF_6$, как было показано в работе [18], происходит стимулированное ионной бомбардировкой протекание химической реакции (энергиями Ag^+ нельзя пренебречь, E_{Ag^+} в зависимости от режима РИТ могут достигать значений 250 эВ). В ходе реакции образуются следующие продукты реакции: LiF, NbF_5 , OF_2 , O_2 . Продукты реакции десорбируются с поверхности как самопроизвольно ввиду низкой температуры испарения при давлении процесса $P = 0.005$ мбар (характерно для NbF_5 , OF_2 , O_2), так и вследствие ионного распыления (LiF). Схема процесса РИТ НЛ показана на рис. 4, а). Продукты реакции откачиваются вакуумной системой, и при увеличении расстояния r от пластины концентрация продуктов реакции падает (рис. 4, б), в процессе РИТ устанавливается некоторый динамический профиль концентрации с максимумом у поверхности пластины.

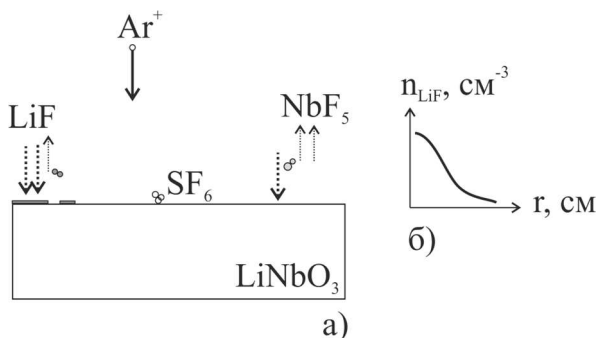


Рис. 4. Схема процесса РИТ НЛ (а) и концентрационный профиль паров LiF вблизи поверхности (б)

Вблизи поверхности каждый продукт реакции имеет свое парциальное давление. При рабочем давлении $P = 0.005$ мбар продукты реакции NbF_5 ,

OF_2 имеют температуру кипения ниже рабочей температуры процесса ($T_{раб.} \approx 200$ °С, $T_{кип.NbF_5} = -21$ °С, $T_{кип.OF_2} = -215$ °С [18]), пары NbF_5 , OF_2 ненасыщенные и испаряются с поверхности самопроизвольно), LiF при обозначенных параметрах процесса находится над поверхностью $LiNbO_3$ в пересыщенном состоянии ($T_{кип.LiF} = 558$ °С > $T_{раб.}$) [18].

Степень пересыщения LiF может быть выражена формулой:

$$\sigma = P_{парц}/P_s, \quad (1)$$

где $P_{парц}$ – парциальное давление LiF, P_s – давление насыщенного пара при данной температуре.

Здесь и далее по тексту под $T_{раб.}$ подразумевается средняя температура, которую достигает образец в ходе нагрева плазмой при выходе на стационарную температуру по истечении 3 мин; в момент инициации плазмы образец имеет температуру $T_{нач} = 20$ °С, равную температуре хладагента, охлаждающего столик-держатель образца, и выходит на $T_{стац}$ спустя 3 мин [18].

Для грубой оценки парциального давления LiF воспользуемся уравнением Менделеева–Клапейрона (более строгое рассмотрение требует использования уравнения Ван-дер-Ваальса). Тогда можно записать выражение для парциального давления LiF (без учета работы системы вакуумной откачки):

$$P_{парц} = \frac{m_{LiF}RT}{\mu_{LiF}V_{кам}}, \quad (2)$$

где m_{LiF} – это масса LiF, которая образуется в ходе РИТ, μ_{LiF} – молярная масса LiF, T – температура процесса, $V_{кам}$ – объем вакуумной камеры. При этом масса LiF может быть выражена как:

$$m_{LiF} = m_{LiNbO_3}\xi = \rho_{LiNbO_3}V_{LiNbO_3}\xi, \quad (3)$$

с учетом площади образца и толщины пленки НЛ, удаленной в процессе травления, запишем выражение для m_{LiF} :

$$m_{LiF} = \rho_{LiNbO_3}SV_{РИТ}t\xi, \quad (4)$$

где ρ_{LiF} – плотность LiF, $V_{РИТ}$ – скорость РИТ, S – площадь образца, который подвергается травлению; $V_{РИТ}t$ – толщина пленки НЛ, которая удалена в процессе травления за время травления t ; ξ – коэффициент, определяющий массу продукта реакции LiF, образующегося по схеме $LiNbO_3 + 8F = LiF + NbF_5 + OF_2 + O_2$, при реакции НЛ объемом $V_{LiNbO_3} = SV_{РИТ}t$.

В итоге, наблюдаем линейную зависимость степени пересыщения от $V_{РИТ}$:

$$\sigma_{LiF} = \frac{RT\rho_{LiNbO_3}SV_{РИТ}t\xi}{\mu_{LiF}V_{кам}P_s}. \quad (5)$$

Данное выражение дает грубую оценку и не учитывает работу системы вакуумной откачки.

Для грубой численной оценки $P_{парц}$ возьмем следующие значения констант: $\mu_{LiF} = 25.9 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $T = 473$ К, $V_{кам} = 0.064$ м³, $\rho_{LiNbO_3} = 4700$ кг/м³; $S = 2.25 \cdot 10^{-4}$ м², $V_{РИТ} = 5 \cdot 10^{-10}$ м/с, $t = 120$ с, $\xi = 0.087$.

Тогда $P_{парц.LiF} = 1.3 \cdot 10^{-2}$ Па или $1.3 \cdot 10^{-4}$ мбар,

для сравнения рабочее давление $P = 5 \cdot 10^{-3}$ мбар. Полученное значение по порядку величины согласуется с типовыми значениями парциальных давлений, наблюдающихся при вакуумном напылении материалов [19, 20].

Поскольку рабочее давление процесса РИТ $P = 0.005$ мбар много ниже давления тройной точки для LiF ($\sim 10^3$ Па), то в ходе РИТ происходит процесс конденсации LiF на поверхности НЛ. Впервые экспериментально это продемонстрировал Н. Nagata в работе [21] при травлении НЛ в плазме CF₄.

Таким образом, в процессе РИТ протекает не классическая ТХР с формальной точки зрения, а процесс вторичной гетерогенной кристаллизации LiF, который переосаждается из пересыщенной газовой фазы на поверхность НЛ. Пересыщение газовой фазы LiF является движущей силой процесса конденсации.

Как показано в работе [18], процесс РИТ НЛ характеризуется схожими кинетическими закономерностями, которые присущи классическим ТХР (например, ускорение скорости травления при росте LiF на поверхности – автокаталитический процесс).

Рост тонкой пленки LiF по поверхности НЛ может быть описан классической для ТХР моделью – геометрико-вероятностной моделью изотермической кристаллизации Колмогорова-Аврами-Ерофеева (КАЕ). Степень превращения во времени описывается следующим уравнением (6) [16]:

$$\eta = 1 - e^{-\lambda \pi v^2 t^2}, \quad (6)$$

где v – это скорость роста новой фазы LiF на поверхности, λ – среднее число зародышей на единицу площади.

При выводе уравнения Колмогоровым сделано несколько предположений, важнейшие из которых: 1) рост новой фазы происходит на фиксированных центрах зародышеобразования (рассматривается для простоты двумерный случай); 2) рост новой фазы происходит равномерно во все стороны с постоянной скоростью (характерно для изотермического протекания процесса); 3) процесс образования зародыша на потенциальном активном центре описывается распределением Пуассона, возникновение зародышей на поверхности случайно.

Используемая в данной работе экспериментальная установка Этна-100 имеет водоохлаждаемый столик без гелиевого поддува, на котором располагается образец в ходе травления. В процессе РИТ условия не могут считаться изотермическими ввиду нагрева образца плазмой и низкой эффективности теплоотвода. Более строго процесс неизотермической кристаллизации описывается моделью Одзавы и моделью Мо, однако данные модели требуют знания зависимости $v = f(T)$ [22]. В то же время $T_{РИТ}$ является функцией мощностей, давления и потока газов. Переход к моделям неизотермической кристаллизации с практической точки является избыточным усложнением задачи.

В наблюдаемых условиях эксперимента рост

температуры со временем в процессе РИТ (типовой температурный график показан в работе [18]) приводит к изменению пересыщения. При этом в зависимости $\sigma = P_{пар}/P_S$ знаменатель растет намного быстрее, чем числитель. Так для $T = 20$ °C $P_{S,LiF} \sim 10^{-62}$ Па, а при $T = 300$ °C $P_{S,LiF} \sim 10^{-33}$ Па [23]. Степень пересыщения σ_{LiF} уменьшается с момента инициации плазмы в ходе роста температуры.

Таким образом, уравнение КАЕ является оценкой «сверху». Это означает, что реально наблюдаемые в эксперименте степени преобразования поверхности $\eta_{экс}$ меньше, чем $\eta_{теор}$. С практической точки зрения такая оценка является достаточной.

При использовании процесса РИТ для формирования ИО волноводов ФИС рост LiF на поверхности является нежелательным из-за повышения степени шероховатости поверхностей. Поэтому необходимо понимание механизмов роста LiF на поверхности НЛ. В зависимости от степени пересыщения паровой фазы рост кристаллов происходит по трем различным механизмам, приведенным ниже (ранжирование по степени понижения пересыщения [24]):

1. путем образования и роста двумерных зародышей (механизм Фольмера-Вебера);
2. дислокационный рост по механизму Бартона-Кабреры-Франка (БКФ) [25, 26];
3. путем нормального послойного роста (характерно для крайне низких пересыщений).

Степень пересыщения паровой фазы LiF в процессе РИТ достаточно велика (σ не ниже 10^{30}) для осуществления роста LiF на поверхности по механизму двумерного зародышеобразования.

При росте пленки из паровой фазы продолжительность индукционного периода зачастую является наиболее длительной стадией [27]. Поэтому для обеспечения контролируемости процесса РИТ требуется понимание механизмов, которые влияют на длительность индукционного периода роста LiF на поверхности.

Если полагаем, что $\eta_{инд}$ – это степень преобразования поверхности НЛ, которая соответствует окончанию индукционного периода, по завершению которой LiF на поверхности детектируется инструментально, то соответствующая ей длительность индукционного периода из уравнения (6) может быть выражена следующим образом:

$$\tau_{инд} = \sqrt{-\frac{\ln(1 - \eta_{инд})}{\lambda \pi v^2} \frac{1}{\lambda}} \sqrt{\frac{1}{\lambda}}. \quad (7)$$

Фактически, под понятием *индукционный период* в рамках данной работы подразумевается время задержки нуклеации $t_{нукл}$ (время, которое требуется для роста дозародышевого образования атомов до размера термодинамически устойчивого, сверхкритического) плюс время, в ходе которого зародыш достигает размеров, детектируемых инструментально $t_{инст}$. По уравнению (7) видно, что длительность индукционного периода уменьшается с увеличением скорости роста LiF на поверхности. Поскольку мы полагали, что $\tau_{инд} = t_{нукл} + t_{инст}$, то

справедливо рассматривать скорость роста LiF на поверхности как зависящую от частоты зародышеобразования и скорости роста зародышей-островков до размеров, детектируемых инструментально.

Частота зародышеобразования растет с ростом пересыщения как $I = \psi_1 e^{-\frac{\psi_2}{\sigma_{LiF}}}$, где коэффициент ψ_1 зависит от свойств среды, скорости доставки частиц к поверхности зародыша, а ψ_2 – от температуры и поверхностного натяжения.

Скорость роста кристалла есть линейная функция от пересыщения при двумерном механизме зародышеобразования: $v_{LiF} = \psi_3 \sigma_{LiF}$, при этом константа ψ_3 также зависит от материалов и условий роста [28].

В процессе РИТ, как было показано выше, степень пересыщения газовой фазы σ_{LiF} зависит от скорости РИТ $V_{РИТ}$ (скорости выхода продуктов реакции) линейно.

Тогда в соответствии с показанным выше из уравнения (7) получим выражение, демонстрирующее, что продолжительность индукционного периода образования LiF на поверхности обратно пропорциональна скорости РИТ:

$$\tau_{инд} \sim 1/V_{РИТ}. \quad (8)$$

Таким образом, в процессе РИТ НЛ должно наблюдаться сокращение индукционного периода образования LiF на поверхности с увеличением скорости РИТ.

Увеличение скорости РИТ приводит к повышению концентрации продукта реакции LiF над пластиной НЛ и, как следствие, к повышению степени пересыщения. Сокращение индукционного периода с ростом пересыщения является общей закономерностью зародышевого механизма роста кристаллов.

В ходе работы данная зависимость также была проверена экспериментально.

2.2. Влияние плотности неравновесных дефектов на кинетику ТХР

При рассмотрении влияния реальной структуры кристалла на кинетику ТХР ограничимся описанием только неравновесных дефектов (собственные точечные дефекты наравне с температурой и давлением могут считаться параметрами состояния кристалла [29]).

Под кинетикой в данной работе будем понимать не только механизм изменения скорости протекания ТХР, но и особенности перехода «индукционный период – период роста скорости ТХР» (в частности, длительность индукционного периода, по истечении которого на поверхности детектируется рост продукта реакции LiF).

Как было показано выше (уравнение (7)), продолжительность индукционного периода уменьшается при росте числа зародышей на единицу площади по закону $1/\lambda$. При этом необходимо заметить,

что для высоких степеней пересыщения поверхностная плотность центров зародышеобразования $\lambda \neq N_{диск}$ ($N_{диск}$ плотность дислокаций), поскольку возможно появление зародышей надкритического размера флуктуационным путем. Так, согласно работе [27], типовая $\lambda \sim 10^9 \text{ см}^{-2}$ (что значительно превышает типовые значения $N_{диск}$, характерные для кристаллов полупроводниковой промышленности).

Дислокации вносят вклад в рост кристалла как центры образования зародышей (экспериментально показано в [30]). В зародышевом механизме роста кристаллов считается, что области с выходом дислокаций снижают энергетический порог образования зародышей [31]).

Академик В. В. Болдырев в своих трудах развил идею, связанную с тем, что такие неравновесные дефекты, как дислокации в кристаллах, играют ключевую роль при зародышеобразовании в ходе ТХР [32–34]. Такое явление В. В. Болдырев назвал *автолокализацией* – рост зародыша на потенциально активном центре порождает дислокации несоответствия, что приводит к самоускорению реакции (автокатализ, химическая реакция протекает с положительной обратной связью).

Ранее в работах [34, 35] было показано, что радиационное воздействие на кристалл (поток электронов, гамма-квантов, ионов) – это один из способов управляемого изменения кинетики ТХР; P. van der Put в монографии [36] продемонстрировал, что увеличение плотности дислокаций в результате радиационного воздействия приводит к уменьшению длительности индукционного периода ТХР.

Показанные выше закономерности подчеркивают важность изучения реальной структуры тонкопленочного НЛ (в частности, плотности дислокаций) для контролируемого протекания процесса РИТ. В данной работе авторы намерены провести экспериментальное сравнение длительности индукционного периода ТХР объемного и тонкопленочного НЛ.

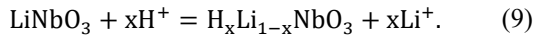
2.3. Изменение реальной структуры тонкопленочного НЛ методом протонного обмена как способ контроля кинетики ТХР

В работах [9, 37–39] показана возможность уменьшения степени переосаждения LiF и повышения скорости плазмохимического травления НЛ во фторсодержащей плазме. Это достигается за счет проведения предварительного протонного обмена (ПО) и снижения концентрации Li в кристаллической решетке НЛ в ходе ПО.

Увеличение скорости травления НЛ обеспечивает повышение селективности процесса РИТ (увеличение отношения скорости травления НЛ к скорости травления маски). Такое повышение селективности позволяет снизить требования к

маске для травления (выполнить переход от металлических масок к полимерным, уменьшить толщину маски) и тем самым улучшить качество формируемых волноводных структур.

В процессе ПО происходит замена ионов Li^+ в кристаллической решетке НЛ на ионы H^+ в соответствии со следующей схемой:



Процесс ПО является не чистой заменой ионов Li^+ на H^+ , а сопровождается внедрением H^+ в междоузельные позиции. Так, после ПО в адипиновой кислоте ($T_{\text{ПО}} = 213^\circ\text{C}$, $t = 60$ мин) отношение концентраций $\text{Li}^+:\text{H}^+ = 1:1.16$ [40].

Формирование дефектов по типу междоузельных ионов H^+ с концентрацией $n_{\text{м.у.}}$ и дефектов замещения с концентрацией n_z ассоциируется с увеличением свободной энергии кристалла на величину $\Delta F = \Delta F_{\text{м.у.}} + \Delta F_z$.

Известно, что мерой химической активности твердых тел является избыток их свободной энергии по отношению к нормальному состоянию (характеризующемуся равновесной концентрацией дефектов) за счет накопления неравновесных дефектов в кристаллической решетке [41]. Таким образом, создание дефектов в кристаллической решетке НЛ должно сказываться на скоростях РИТ.

Однако остаются малоизученными вопросы: 1) как зависит скорость РИТ от стехиометрии кристалла LiNbO_3 (степени замещения), в том числе для тонкопленочного НЛ; 2) изменится ли скорость РИТ с расстоянием от исходной поверхности вглубь пленки? Ввиду диффузионной природы процесса ПО встает вопрос о возможности травления модифицированного протонным обменом слоя НЛ с одинаковой скоростью по глубине. Этот вопрос крайне важен с практической точки зрения при разработке технологического процесса травления тонкопленочного НЛ для создания ФИС. Авторы статьи планируют провести ряд экспериментов, позволяющих исследовать описанные выше особенности.

Также необходимо отметить, что так как процесс ПО приводит к снижению концентрации Li в кристаллической решетке НЛ, это, в свою очередь, может сказаться на степени пересыщения паров LiF над поверхностью пластины в процессе РИТ. Можно предположить, что ПО может приводить к увеличению длительности индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$. В ходе работы будут выполнены эксперименты, направленные на сравнение $\tau_{\text{инд}}$ исходных образцов тонкопленочного НЛ и модифицированных ПО.

3. Дефекты структуры тонкопленочного НЛ

3.1. Описание технологии управляемого скола (*SmartCut*)

Как было показано в разделе 2.2, реальная структура кристалла НЛ оказывает существенное влияние на протекание ТХР. Поэтому важно проанализировать технологию изготовления исследуемых подложек тонкопленочного НЛ.

На данный момент пластины тонкопленочного НЛ изготавливаются по двум технологиям: технологии управляемого скола (*SmartCut*) [2–4, 42, 43] и технологии бондинга пластины НЛ на подложку из другого материала с последующим хемомеханическим утонением НЛ до требуемых толщин [43, 44]. Объектом исследования в данной работе является тонкопленочный НЛ X-среза, изготовленный по технологии управляемого скола (*NanoLN*, Китай).

На рис. 5 приведена схема ключевых этапов изготовления пластин тонкопленочного НЛ с помощью технологии управляемого скола.

На первом этапе (рис. 5, а) осуществляется процесс ионной имплантации ионов He^+ в пластину-донор объемного НЛ. При ионной имплантации остановка He^+ происходит на некоторой проективной глубине, определяемой начальной энергией ионов. Вторым важным параметром является флюенс ионов – в рассматриваемой технологии $\Phi \approx 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

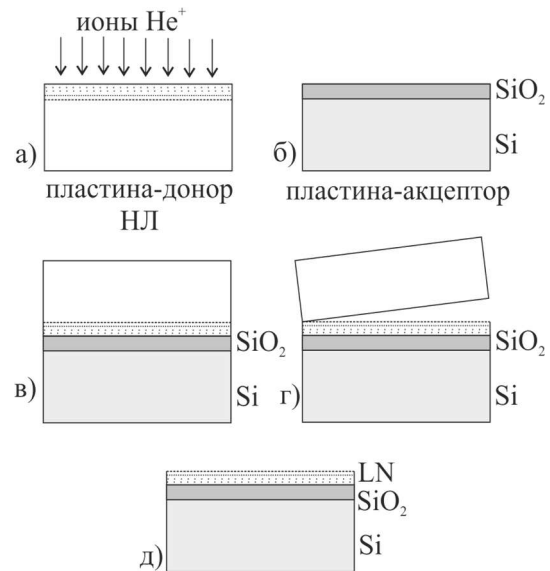


Рис. 5. Схема этапов технологии изготовления пластин тонкопленочного НЛ методом управляемого скола

На рис. 6 приведен профиль концентрации дефектов в НЛ после процесса ионной имплантации при типовых режимах, используемых при изготовлении пластин тонкопленочного НЛ.

В слое НЛ, в котором происходило торможение ускоренных ионов при ионной имплантации, можно условно выделить три области, каждая из которых характеризуется различной степенью повреждения кристаллической структуры за счет упругих соударений [45]:

1. Приповерхностный слой с относительной концентрацией дефектов до ≈ 0.7 на X-срезе НЛ (значительно выше, чем для Z-среза). В данном слое преимущественным типом дефектов являются вакансии типа Nb_\square (перестановка Nb в вакантные октаэдрические пустоты).

2. Переходная область, в которой формируются 2D и 3D кластеры из точечных дефектов.

3. Аморфная область с полным нарушением периодичности расположения атомов в кристаллической решетке НЛ.

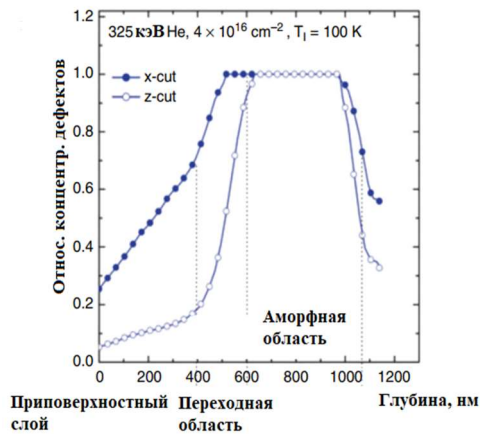


Рис. 6. Концентрационные профили дефектов в НЛ для $E_{He} = 325$ кэВ и флюенса $\Phi = 4 \times 10^{16}$ см $^{-2}$ [4]

На втором этапе (рис. 5, б) изготовления тонкопленочного НЛ выполняется подготовка пластины-акцептора – кремния (реже НЛ) с изолирующим слоем SiO₂ на поверхности с толщиной от 2 мкм.

Далее (рис. 5, в) производится бондинг пластины-донора к пластине-акцептору при комнатной температуре. Для обеспечения адгезии может проводиться предварительная функционализация поверхностей OH-группами [46].

На следующем этапе (рис. 5, з) осуществляется отжиг пластин ($T = 150\text{--}250$ °С), в ходе которого внутри аморфной области образуются пузырьскопления гелия. В результате чего происходит откалывание остаточной части пластины-донора, а тонкая пленка НЛ остается на поверхности пластины-акцептора.

На финальном этапе (рис. 5, д) выполняется отжиг при $T = 400\text{--}500$ °С в течение нескольких часов для аннигиляции точечных дефектов и восстановления кристаллической структуры в пленке НЛ. После отжига производится хемомеханическая полировка поверхности, в ходе которой полностью удаляется аморфный слой с поверхности, а также большая часть переходного слоя [4].

3.2. Механизм увеличения плотности структурных дефектов в тонкопленочном НЛ

Для изготовления пластин тонкопленочного НЛ в качестве пластин-доноров используются пластины объемного НЛ, которые характеризуются собственной плотностью дефектов кристаллической структуры (так, например, плотность дислокаций в объемном НЛ $\approx 10^4$ см $^{-2}$ [47]).

При изготовлении тонкопленочного НЛ повышается плотность структурных дефектов в тонких пленках НЛ в ходе ионной имплантации и финального отжига.

Так, в работе [48] впервые показано, что после ионной имплантации ускоренных ионов He⁺ и последующего отжига НЛ происходит увеличение плотности дислокаций, которое влечет за собой экстремальное изменение ПП материала.

Gischkat T. с соавторами в работе [49] показали, что после ионной имплантации He⁺ в НЛ эффективная аннигиляция точечных дефектов при отжиге наблюдается только при низких относительных концентрациях дефектов (до $n_{отн} \approx 0.4$). При высоких концентрациях дефектов ($n_{отн} > 0.4$) в процессе отжига происходит агломерация вакансий в вакансионные диски с дальнейшим их схлопыванием в дислокационные петли. Наиболее отчетливо этот эффект проявляется на X-срезе НЛ. Более подробное описание механизма образования дислокационных петель после ионной имплантации дано в источниках [50, 51].

При изготовлении тонкопленочного НЛ после отжига методом полировки удаляются аморфная и переходная области, однако, если проанализировать рис. 6, можно отметить, что на поверхности тонкой пленки НЛ после хемомеханической полировки остается область с $n_{отн} > 0.4$, в которой потенциально могут образовываться дислокационные петли. Таким образом, можно ожидать, что поверхность тонкопленочного НЛ будет характеризоваться плотностью дислокаций, повышенной относительно пластин объемного НЛ.

В 2023 г. в работах [52, 53] впервые проведено целенаправленное исследование изменения структуры НЛ после ионной имплантации и термической обработки при режимах, используемых в коммерческих технологиях изготовления пластин тонкопленочного НЛ. С помощью методов диффузного рассеяния рентгеновского излучения и просвечивающей электронной микроскопии было показано, что отжиг НЛ после ионной имплантации приводит к восстановлению кристаллической структуры, однако в процессе происходит перестройка кластеров точечных дефектов в дислокационные петли.

Несмотря на наличие экспериментальных свидетельств образования дислокационных петель в ходе отжига НЛ, подвергнутого имплантации ионов He⁺, в литературе не приведены количественные оценки или измеренные значения плотности дислокаций в тонкопленочном НЛ для сравнения с данными для объемного НЛ.

На данный момент существует ряд работ, в которых методами дифракционного структурного анализа показано относительное уширение пика кривой качания тонкопленочного НЛ относительно объемного НЛ [43, 54, 55], что может быть косвенным признаком повышенной плотности дислокаций.

Авторы данной работы намерены провести экспериментальное измерение плотности дислокаций на поверхности пластин тонкопленочного НЛ прямым методом – методом ямок травления.

4. Методика эксперимента, описание образцов и оборудования

4.1. Описание образцов

Исходные образцы: 1) тонкопленочный НЛ (Х-срез, NanoLN, структура пластин приведена на рис. 1; 2) объемный ниобат лития (Х-срез, CQT, толщина пластин – 1 мм). Пластины для проведения экспериментов были разделены на кусочки площадью $15 \times 15 \text{ мм}^2$ методом дисковой резки.

4.2. Методика эксперимента по определению зависимости длительности индукционного периода ТХР от скорости травления и плотности дислокаций

Процесс РИТ производился на установке плазмохимического осаждения и травления NT MDT Этна-100, принципиальная схема которой приведена на рис. 7.

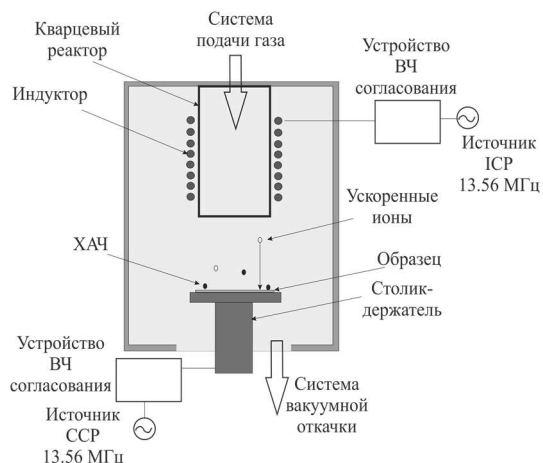


Рис. 7. Схема установки для проведения процесса РИТ

Подробное описание принципа работы установки приведено в работе [18].

Для определения зависимости длительности индукционного периода от скорости травления $\tau_{инд} = f(V_{РИТ})$ следующие параметры процесса РИТ поддерживались неизменными: $P = 0.005$ мбар, $W_{ССР} = 80$ Вт, $Q_{Ar} : Q_{SF6} = 38 : 2 \text{ см}^3/\text{мин}$. Для изменения скорости травления производилась вариация $W_{ИСР}$ в диапазоне от 100 до 600 Вт. Как было показано ранее, зависимость $V_{трав}$ от $W_{ИСР}$ линейная [18].

Скорость РИТ вычислялась при помощи выражения (10):

$$V_{\text{травл}} = \frac{d_{\text{нач}} - d_{\text{кон}}}{t}, \quad (10)$$

где $d_{\text{нач}}$ и $d_{\text{кон}}$ — это начальная и конечная толщины пленки НЛ, t - время травления.

Измерение толщин пленок НЛ производилось при помощи спектрального рефлектометра Wuhan EOptics SR-C. Толщины пленок определялись с погрешностью 0.2 %, но не менее 2 нм.

При каждом значении мощности $W_{ИСР}$ изменялось время травления с шагом 1 мин (на низких мощностях – 100 и 200 Вт – с шагом 4 мин). Время увеличивалось до тех пор, пока не начинали появляться следующие признаки окончания индукционного периода (образцы исследовались по окончании времени травления): 1) на поверхности НЛ методом энергодисперсионной спектроскопии (EDS) детектировался F, что косвенно свидетельствовало о наличии соединения LiF на поверхности; 2) коэффициент достоверности аппроксимации R^2 в модели расчета спектрального рефлектометра становился ниже 0.95, что интерпретировалось как необходимость вводить в модель помимо слоев SiO_2 и LiNbO_3 слой LiF на поверхности; 3) при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) на поверхности определялись области с пористой морфологией с типичными размерами пор от единиц до десятков нанометров в диаметре. После окончания индукционного периода все указанные признаки наблюдались одновременно. Более подробно методика определения перехода «индукционный период - период роста скорости ТХР» описана в работе [18]. Каждому исследуемому режиму соответствовал один образец.

Для сравнения длительностей индукционного периода ТХР объемного и тонкопленочного НЛ производилось травление при следующем режиме РИТ: $P = 0.005$ мбар, $W_{ИСР} = 500$ Вт, $W_{ССР} = 80$ Вт, $Q_{Ar} : Q_{SF6} = 38 : 2 \text{ см}^3/\text{мин}$. Время изменялось также с шагом 1 мин.

4.3. Методика определения плотности дислокаций в НЛ

Определение плотности дислокаций в объемном и тонкопленочном НЛ было проведено при помощи двух альтернативных методов: 1) метод ямок травления, 2) рентгенографический метод.

4.3.1. Рентгенографический метод

Рентгенографический метод применялся для качественного сравнения совершенства структуры объемного и тонкопленочного НЛ. Сравнение производилось на основании сопоставления полуширин дифракционных максимумов. Съемка дифракционных кривых производилась на рентгеновском двухкристальном дифрактометре ДРОН-УМ1 (рис. 8).

Ускоряющее напряжение рентгеновской трубки $U = 30$ кВ, ток через рентгеновскую трубку $I = 10$ мА. Материал анода Co, K_{β} -линия, $\lambda_{K\beta} = 1.62073 \text{ \AA}$.

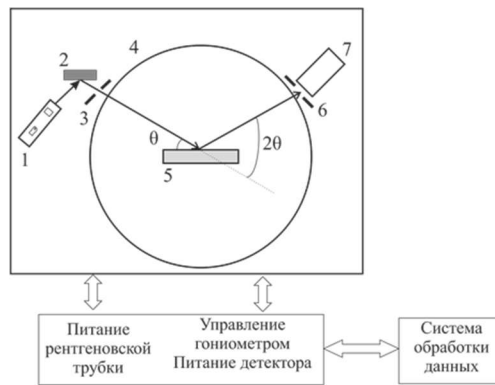


Рис. 8. Принципиальная схема дифрактометра ДРОН-УМ1 (обозначения в тексте)

В качестве кристалла-монохроматора 2 использовался бездислокационный Si, установленный в положение брэгговского максимума, соответствующего K_β -линии от плоскости (111) в первом порядке отражения. Использование такой конфигурации позволяло считать угловую расходимость первичного пучка малой и полагать, что ширина спектральной линии определяется только микродеформациями образца.

После кристалла-монохроматора устанавливались щели 3: 1.0 мм – ограничение вертикального размера пучка, 0.2 мм – ограничение ширины пучка. Исследуемый образец 5 и счетчик 7 располагались на платформе гониометра 4. Перед счетчиком устанавливалась вертикальная щель 6 шириной 0.05 мм. В установке использовалась фокусирующая схема по Брэггу-Брентано.

Интенсивность определялась числом импульсов на счетчике, регистрируемых за 10 с. Для всех образцов снимались кривые первого порядка от плоскости (110). Дифрактограммы снимались при последовательном вращении образца на угол θ при неподвижном счетчике (кривые качания, ω -кривые). Шаг изменения угла – 0.0025°.

Для сравнения дефектности кривые качания для тонкопленочного и объемного НЛ были построены на одном графике с нормированием на максимум интенсивности. Количественная оценка не производилась. Выделение вкладов физического уширения кривых отражения для субмикронных пленок является не тривиальной задачей.

4.3.2. Метод ямок травления

Метод ямок травления, напротив, применялся для количественной оценки плотности дислокаций на поверхности изучаемого НЛ. Методика определения плотности дислокаций методом ямок травления в смеси КОН + NaOH в объемном НЛ приведена в статье [56].

Данная методика не применима для изучения плотности дислокаций в тонкопленочном НЛ, поскольку пластиной-носителем является Si, который растворяется с высокой скоростью в большинстве неорганических соединений, в которых проводится

травление НЛ. Поэтому был собран экспериментальный стенд для выявления ямок травления в парах (Рис. 9). За идею были взяты работы И. И. Сорокиной и Б. Б. Педько. [57, 58].

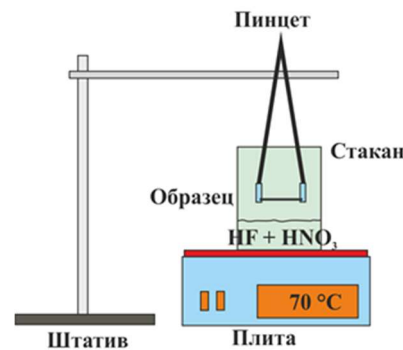


Рис. 9. Схема экспериментального стенда для выявления ямок травления в парах

Выявление ямок травления производилось в парах смеси кислот HF: HNO₃ = 2:1. Рабочая температура смеси +70 °C. Образец был обращен пленкой НЛ к раствору. Температура раствора контролировалась при помощи бесконтактного пирометра Fluke. Оптимальное расстояние от образца до поверхности раствора \approx 1 см. Время обработки в парах – 1 ч 30 мин. После обработки в парах ямки травления исследовались при помощи СЭМ Tescan Mira3.

Расчет средней плотности дислокаций по ямкам травления производился по следующей формуле:

$$N_{\text{дисл}} = \frac{N_{\text{ср}}}{S}, \quad (11)$$

где $N_{\text{ср}}$ – среднее количество ямок в поле СЭМ, S – площадь поля зрения в см².

4.3.3. Методика изучения профиля плотности дислокаций в тонкопленочном НЛ по глубине

Как было показано выше, процесс ионной имплантации оказывает существенное влияние на формирование дислокационных петель в ходе изготовления тонкопленочного НЛ [53]. Определение профиля распределения плотности дислокаций по глубине пленки НЛ является самостоятельной актуальной задачей, поскольку плотность дефектов оказывает прямое влияние на контролируемость процесса травления.

Изначально планировалось проводить контроль плотности дислокаций по глубине методом ямок травления. Однако, как показали эксперименты, применение метода ямок травления в парах некорректно использовать при плотности дислокаций ниже $\sim 10^6$ см⁻². При снижении плотности дислокаций наблюдалось не только увеличение времени их выявления, но и, как следствие, появление большого числа поверхностных дефектов и отслаиваний в пленке НЛ.

В качестве альтернативы был использован косвенный метод, основанный на идее, предложенной в статье [59]. Г. В. Гордеевой и коллегами на примере ионного распыления стали 0X15H16M3B ионами Ar^+ с энергией 10 кэВ было экспериментально продемонстрировано, что образующиеся от дислокаций поля упругих напряжений влияют не только на развитие каскада упругих столкновений атомов в тонком поверхностном слое, но и на скорость распыления. По мере увеличения плотности дислокаций происходило уменьшение коэффициента распыления стали.

Так, для изучения изменения плотности дислокаций по глубине была отработана методика, в ходе которой производилось пошаговое удаление слоя за слоем НЛ при помощи метода ионного травления на установке Этна-100 при следующем режиме: $P = 0.005$ мбар, $W_{ICP} = 500$ Вт, $W_{CCP} = 100$ Вт, $Q_{Ar} = 20$ см³/мин, $t = 5$ мин.

В экспериментальном режиме ионного травления, описанном выше, ионы Ar^+ обладают энергией, не превышающей 0.2 кэВ. Согласно теории распыления твердых тел П. Зигмунда [60], при энергиях падающих ионов менее 1 кэВ нельзя считать полноценным развитие линейного каскада упругих соударений. При энергии ионов 0.2 кэВ можно говорить о так называемом режиме единично выбитых с поверхности атомов (е.в.а), схема которого приведена на рис. 10.

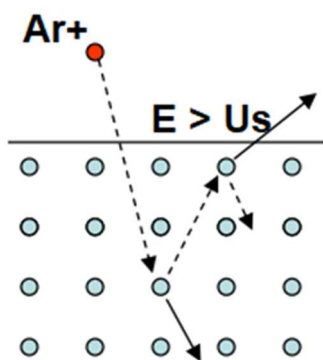


Рис. 10: Схема движения иона Ar^+ в приповерхностном слое в режиме единично выбитых атомов

В таком режиме ион Ar^+ испытывает ряд упругих соударений с атомами, входящими в кристаллическую решетку, и возможно возникновение ситуации, когда обратно отраженный ион будет иметь кинетическую энергию большую, чем энергия связи поверхностного атома ($E_{кин} > U_s$). Это приводит к распылению приповерхностных атомов.

В режиме е.в.а. Ar^+ при перемещении в приповерхностных слоях кристаллической решетки может быть представлен как несобственный междоузельный атом (н.м.а). Ионный радиус Ar^+ равен 157 пм [23]. Н.м.а. создает вокруг себя области гидростатического сжатия [61]. В то же время краевые дислокации (отдельные участки дислокационной

петли имеют чисто краевую компоненту) имеют области гидростатического сжатия и растяжения по разные стороны от экстраплоскости. Таким образом, упругие поля, создаваемые дислокацией, будут оказывать влияние на динамику движения ионов Ar^+ . Авторы полагают, что закономерность будет аналогичной приведенной в работе [59]: чем выше плотность дислокаций, тем сильнее влияние упругих полей на движение ионов и ниже коэффициент распыления.

Исходя из приведенных выше рассуждений, методика эксперимента была модифицирована до нижеприведенной: производилось пошаговое ионное травление по режиму, указанному выше; на каждом шаге производилось измерение скорости ионного травления; строилась зависимость $V_{ион.трав} = f(h)$, где h – это глубина, на которой измерялась скорость (если считать за $h = 0$ исходную поверхность пленки НЛ). Эксперимент был проведен для тонкопленочного НЛ и объемного НЛ при одних условиях ионного травления. На объемном НЛ предварительно создавалась Cr маска для травления с целью определения скорости травления при помощи СЭМ по геометрии профиля, сформированного в ходе травления.

Метод является косвенным, исходя из чего определить функцию распределения плотности дислокаций $N_{диск} = f(h)$ по полученным экспериментальным данным не удастся, однако позволяет делать выводы о пространственном распределении области с повышенной концентрацией дислокационных петель, а также провести сравнительный анализ тонкопленочного и объемного НЛ.

4.4. Протонный обмен в тонкопленочном НЛ

Процесс ПО производился в закрытом циркониевом реакторе в расплаве бензойной кислоты (C_6H_5COOH) квалификации «ЧДА». Формирование протонобменного слоя на тонкопленочном НЛ производилось при $T = 175$ °С. Были получены образцы с несколькими временами ПО: 30 мин, 2 ч и 4 ч.

Для того чтобы оценить влияние ПО на процесс РИТ тонкопленочного НЛ, необходимо перейти от технологического параметра – времени ПО к результирующему отношению Li/Nb в кристаллической решетке либо молярному процентному содержанию Li_2O (c_{Li_2O}) аналогично [62], которое устанавливается в результате замены ионов Li^+ на H^+ . Одним из возможных методов оценки c_{Li_2O} является косвенный метод, основанный на экспериментальном измерении степени анизотропии $\Delta n = n_e - n_o$ [63].

Функция, описывающая зависимость c_{Li_2O} от Δn для длины волны $\lambda = 1550$ нм и комнатной температуры, имеет вид:

$$c_{Li_2O} = 37.2024 - 147.9245\Delta n. \quad (12)$$

Данная функция получена *W. Schlarb* и *K. Betzler* в работе [62] на основе обобщенного уравнения Зельмейера, описывающего показатель преломления НЛ как функцию длины волны и стехиометрии. Так, для конгруэнтного НЛ Δn на длине волны $\lambda = 1550 \text{ нм} \approx -0.075$ и $c_{Li2O} \approx 48.3 \%$.

Для экспериментального измерения величины Δn для всех образцов тонкопленочного НЛ после ПО применялся метод призмного ввода на установке Metricon 2010/M. Данный метод основан на возбуждении волноводных мод в тонкой пленке. Подробное описание метода приведено в статьях [64, 65]. Схема измерительного блока приведена на рис. 11.

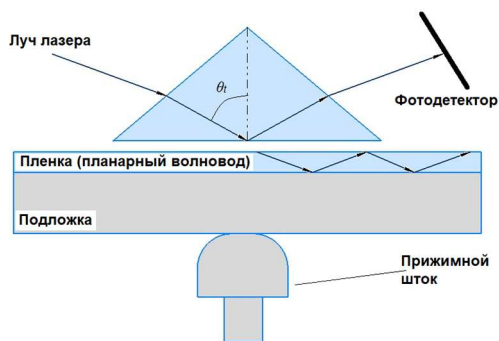


Рис. 11. Принципиальная схема измерительного блока установки Metricon

Точность измерения ПП составляет ± 0.0001 . Для определения анизотропии Δn производилось измерение ПП n_e и n_o . ПП n_e измерялся при распространении света с ТЕ поляризацией вдоль кристаллографической оси Y, ПП n_o – при распространении света с ТЕ поляризацией вдоль оси кристаллографической Z (для X-среза тонкопленочного НЛ).

Поскольку толщина пленки НЛ ($d = 600 \text{ нм}$) удовлетворяет условию существования только фундаментальной TE_0 моды, то полноценно восстановить профиль ПП по глубине по общепринятому методу Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна не представляется возможным. Будем считать, что результатом измерения являются некоторые усредненные по толщине пленки ПП.

4.5. Методика эксперимента по изучению влияния ПО на кинетику РИТ тонкопленочного НЛ

На первой стадии в ходе эксперимента определялось влияние степени замещения ионов Li^+ на H^+ при ПО на скорость РИТ. Травление производилось по следующему режиму: $P = 0.005 \text{ мбар}$, $W_{ICP} = 200 \text{ Вт}$, $W_{CCP} = 80 \text{ Вт}$, $Q_{Ar}: Q_{SF_6} = 38:2 \text{ см}^3/\text{мин}$. Для всех образцов строились профили скорости РИТ по глубине ($V_{РИТ} = f(h)$) по методике, аналогичной приведенной в п. 4.3.3.

Влияние степени замещения на длительность индукционного периода определялось согласно методике и режиму травления, приведенному в разделе 4.2.

5. Результаты экспериментов и их обсуждение

5.1. Зависимость длительности индукционного периода от скорости РИТ

На рис. 12 представлена экспериментальная зависимость длительности индукционного периода ТХР $\tau_{инд}$ от мощности на ICP источнике плазмы для тонкопленочного НЛ.

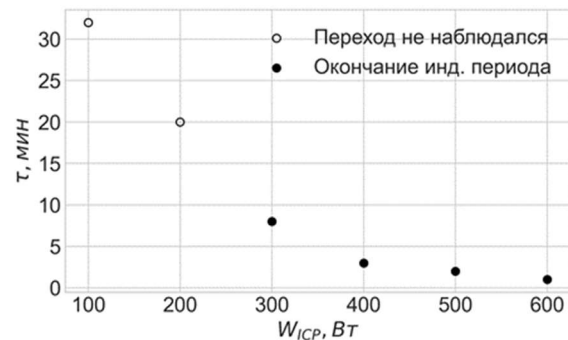


Рис. 12. Зависимость длительности индукционного периода ТХР от мощности на ICP источнике

При увеличении мощности на ICP источнике плазмы наблюдалось сокращение длительности индукционного периода.

На рис. 13 показана временная динамика степени преобразования тонкопленочного НЛ после окончания индукционного периода (режим травления: $P = 0.005 \text{ мбар}$, $W_{ICP} = 500 \text{ Вт}$, $W_{CCP} = 80 \text{ Вт}$, $Q_{Ar}: Q_{SF_6} = 38:2 \text{ см}^3/\text{мин}$).

По окончании индукционного периода на поверхности НЛ детектируются области с пористой морфологией, соответствующие областям, где наблюдался рост LiF на поверхности (на рис. 13 выделены контурами).

Степень превращения поверхности считалась как отношение суммы площадей областей, на которых детектируется LiF , к общей площади снимка на СЭМ): а) при $t = 2 \text{ мин}$ $\eta \approx 0.02$, б) при $t = 3 \text{ мин}$ $\eta \approx 0.20$, в) при $t = 4 \text{ мин}$ $\eta = 1$.

Переход от индукционного периода к периоду роста скорости ТХР наблюдался в ходе эксперимента только для мощностей от 300 Вт включительно и выше. При более низких мощностях на ICP источнике плазма продолжительность индукционного периода велика, поэтому тонкая пленка НЛ стравливается быстрее, чем заканчивается индукционный период и начинается детектируемый инструментально рост LiF на поверхности НЛ.

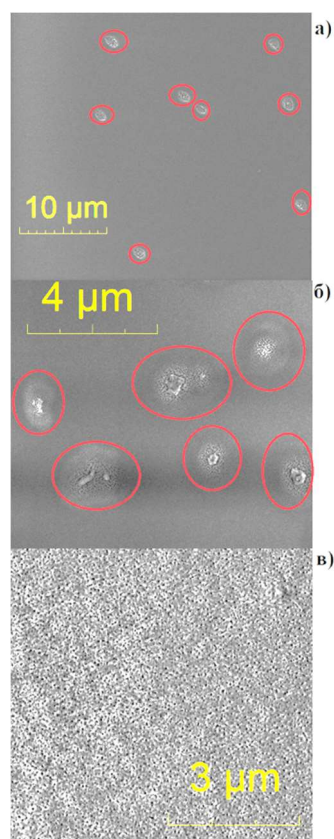


Рис. 13. Временная динамика преобразования поверхности тонкопленочного НЛ в ходе ТХР: а) $t = 2$ мин (окончание индукционного периода), б) $t = 3$ мин, в) $t = 4$ мин

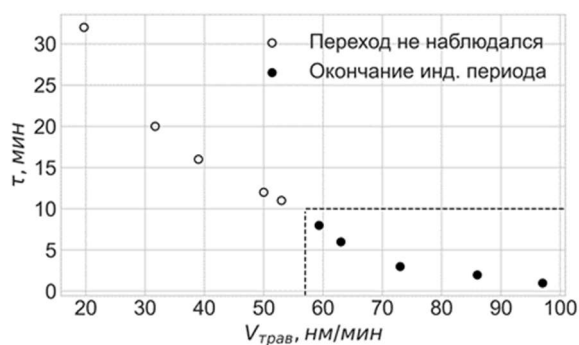


Рис. 14. Зависимость индукционного периода ТХР от скорости травления

На рис. 14 показана зависимость длительности индукционного периода ТХР на поверхности от скоростей РИТ, которые соответствовали режимам при мощностях W_{ICP} на рис. 12. Дополнительно была произведена вариация W_{ICP} вблизи $W_{ICP} = 300 \text{ Вт}$ с шагом в 30 Вт для уточнения зависимости.

Экспериментальная зависимость $\tau_{\text{инд}} = f(V_{\text{РИТ}})$ качественно согласуется с выражением (8): при росте скорости РИТ (росте пересыщения паровой фазы LiF) наблюдается сокращение продолжительности индукционного периода.

При этом стоит заметить, что на кривой выколотыми точками отмечены те скорости, при которых произошло полное удаление пленки НЛ с поверхности без образования LiF. Таким образом, только закрасненные точки соответствуют истинному индукционному периоду.

Экспериментально наблюдается, что в диапазоне скоростей от 54 нм/мин до 59 нм/мин находится некоторое критическое значение скорости РИТ $V_{\text{крит}}$. При этом, если $V_{\text{РИТ}} < V_{\text{крит}}$, то процесс РИТ протекает на стадии индукционного периода. LiF не детектируется на поверхности, возможно травление на полную глубину в непрерывном режиме травления.

Трактовка наличия таких скоростей может быть следующая:

- 1) это есть реальные критические скорости, которые соответствуют критическим пересыщениям паровой фазы;
- 2) при снижении W_{ICP} происходит понижение средней температуры процесса и, как следствие, увеличение $\tau_{\text{инд}}$ до таких значений, что $\tau_{\text{инд}} > t_{\text{полн}}$, где $t_{\text{полн}}$ – время для полного стравливания пленки НЛ.

Подробнее обсудим первый вариант. Как было показано ранее, пересыщение газовой фазы LiF над поверхностью пластины НЛ зависит от скорости выхода продуктов реакции в ходе РИТ (выражение 5). Отсюда можно сделать вывод, что критическим скоростям $V_{\text{крит}}$ соответствуют $\sigma_{\text{крит}}$, ниже которых рост тонкой пленки LiF не наблюдается. Наличие критических пересыщений является характерной особенностью зародышевого механизма роста пленки LiF (механизм Фольмера-Вебера) [19, 28].

При пересыщениях ниже критических вероятность образования зародышей с надкритическими размерами мала и процесс зародышеобразования не детектируется инструментально. Как было показано в работе [18], на стадии индукционного периода LiF детектируется только методом XPS, что говорит о крайне низких аналитических толщинах. Вероятно, что при $\sigma < \sigma_{\text{крит}}$ рост LiF реализуется по механизму дислокационного роста и не может быть обнаружен используемым инструментарием (кроме XPS).

Гипотезу о реализации механизма двумерного зародышеобразования можно косвенно подтвердить при помощи дополнительного эксперимента по измерению зависимости критических скоростей от давления $V_{\text{крит}} = f(P)$. Как было сказано ранее, при $V_{\text{крит}}$ достигаются критические пересыщения $\sigma_{\text{крит}}$.

Согласно уравнению Фольмера-Флада для двумерного зародышеобразования критическое пересыщение может быть выражено следующим образом [64]:

$$\lg(\sigma_{\text{крит}}) = \sqrt{\frac{1.44}{\lg A} \left(\frac{M}{\rho}\right) \left(\frac{\varepsilon}{T}\right)^3}, \quad (13)$$

где M – молярная масса вещества, осаждающегося из пара; ρ – плотность, ε – поверхностное натяжение (аналогично плотности берется значение, равное объемным величинам), A – предэкспоненциальный множитель в выражении, описывающем число зародышей, достигающих надкритического размера в единицу времени: $J = Ae^{-\frac{\Delta G_{\text{крит}}}{kT}}$. Коэффициент $A \sim P/\sqrt{2\pi m kT}$ – число столкновений молекул пара с единицей площади поверхности зародыша (P – давление, m – масса молекулы пара) [66].

В итоге, из уравнения (13) (для простоты полагаем $T = const$; в реальности процесс РИТ можно считать изотермическим только после выхода на $T_{\text{стац}}$ по истечении 3 мин с момента инициации плазмы) может быть выражена теоретическая зависимость критического пересыщения от давления:

$$\lg(\sigma_{\text{крит}}) = const \sqrt{\frac{1}{\lg P}}. \quad (14)$$

Предполагается, что зависимость $V_{\text{крит}}$ от давления будет иметь схожую форму.

Для построения экспериментальной зависимости производилась вариация давления в диапазоне от 0.005 до 0.16 мбар, фиксированными оставались следующие параметры: $W_{\text{ICP}} = 500$ Вт, $W_{\text{ССР}} = 80$ Вт, Q_{Ag} , $Q_{\text{SF}_6} = 38:2$ см³/мин. Для измерения критических скоростей на каждом давлении сначала определялся режим РИТ, при котором детектировался LiF на поверхности. Для этого производилось увеличение времени травления от $t_{\text{нач}} = 2$ мин (соответствует длительности индукционного периода на данном режиме РИТ для $P = 0.005$ мбар) с шагом 1 мин. Затем пошагово (каждый шаг на новом образце) снижалась скорость травления (путем уменьшения времени травления с шагом 10 с) до тех пор, пока не фиксировалась $V_{\text{крит}}$, при которой LiF на поверхности инструментально не детектировался (достижение $V_{\text{крит}}$ «сверху»).

На рис. 15 представлена экспериментальная зависимость $V_{\text{крит}}$ от давления P .

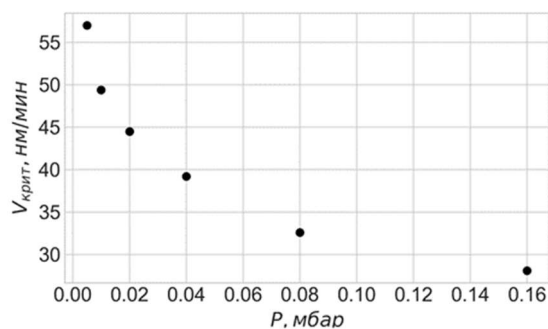


Рис. 15. Зависимость $V_{\text{крит}}$ от давления процесса РИТ

Форма кривой на рис. 15 по форме схожа с кривой, описываемой выражением (14), что является еще одним косвенным свидетельством того, что LiF на поверхности НЛ растет по механизму двумерного зародышеобразования.

5.2. Результаты исследования дислокационной структуры в тонкопленочном НЛ

5.2.1. Рентгенографический метод

На рис. 16 изображены нормированные ω -кривые тонкопленочного и объемного НЛ. Кривые нормированы на максимум интенсивности I_{max} , за начало координат принято положение дифракционного пика.

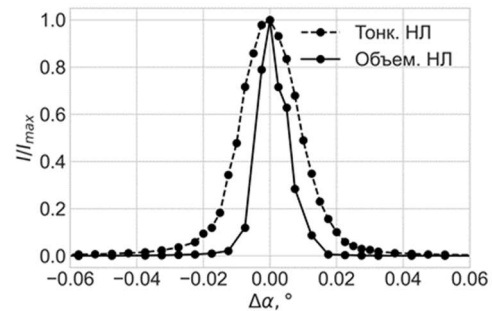


Рис. 16: ω -кривые исходного тонкопленочного и объемного образцов $LiNbO_3$, снятые с порядка отражения $n = 1$ (индекс отражения (110))

Полуширина дифракционного пика $\beta_{\text{тонк}}$ составила величину 0.023° , $\beta_{\text{об}} = 0.012^\circ$ соответственно. Сравнивая полуширины ω -кривых можно сделать качественный вывод о том, что тонкопленочный НЛ характеризуется повышенной степенью несовершенства кристаллической структуры, которая, вероятно, может быть связана с образованием дислокационных петель в объеме пленки НЛ в ходе ионной имплантации. Количественные оценки плотности дислокаций давать затруднительно ввиду сложности учета всех факторов, которые влияют на уширение пика для субмикронной пленки НЛ.

5.2.2. Метод ямок травления

На рис. 17 показано СЭМ изображения поверхности тонкопленочного НЛ после выявления ямок травления в парах $HF + HNO_3$.

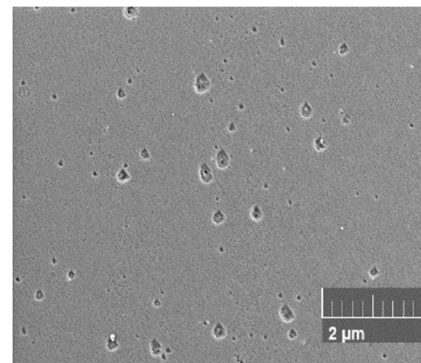


Рис. 17. Поверхность тонкопленочного НЛ после выявления ямок травления в парах

Ямки травления имеют форму искаженных ромбов, что, согласно [67], характерно для X-среза. Оси ромбов параллельны друг другу, отношение длинной оси к короткой $c/a \approx 1.45-1.55$. Если обратить внимание на рис. 13, а, то видно, что для овальных областей, на которых фиксируется начало образования новой фазы LiF характерно аналогичное отношение c/a . Это еще раз подтверждает факт того, что процесс зародышеобразования новой фазы LiF на поверхности НЛ начинается преимущественно с термодинамически благоприятных мест – мест выхода дислокаций на поверхность.

Усредненная по пяти снимкам плотность дислокаций на исходной поверхности тонкопленочного НЛ составила величину $N_{тонк} = 5.7 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$.

Плотность дислокаций для объемного НЛ, определяемая методом ямок травления, составляет величину $N_{об} = 5.0 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ [56]. Таким образом, метод ямок травления демонстрирует увеличение плотности дислокаций в тонкопленочном НЛ по сравнению с объемным на 3 порядка.

5.2.3. Профиль ионного травления тонкопленочного НЛ по глубине

Как было показано выше, плотность дислокаций на исходной поверхности тонкопленочного НЛ $N_{тонк} = 5.7 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$. После удаления 100 нм НЛ методом ионного травления по режиму $P = 0.005$ мбар, $W_{ICP} = 500$ Вт, $W_{CCP} = 80$ Вт, $Q_{Ar} = 20 \text{ см}^3/\text{мин}$ плотность дислокаций, выявленная методом ямок травления в парах, составила величину $N_{тонк} = 9.7 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Однако, при дальнейшем последовательном удалении 100 нм НЛ выявить ямки травления уже не удавалось. При утонении пленки, по-видимому, снижалась плотность дислокаций и росло время выявления ямок в парах. При длительном выдерживании в парах (более 3 ч) поверхность значительно деградировала из-за эффекта похожего на блистеринг (рис. 18), который мог, вероятно, возникать из-за накопления водорода в приповерхностном слое НЛ.

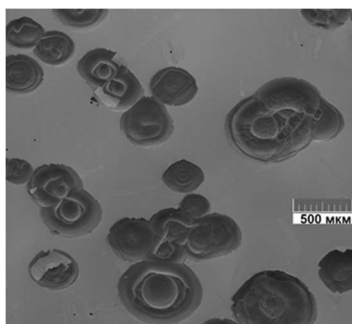


Рис. 18. Поверхностные дефекты, образующиеся в ходе выявления ямок травления в парах, на поверхности тонкопленочного НЛ

Для изучения профиля дефектов были построены зависимости скорости ионного травления по режиму, описанному в разделе 4.3.3, $V_{ион.трав} = f(h)$,

где h – глубина от исходной поверхности тонкопленочного НЛ (рис. 19). Аналогичный профиль был построен для объемного НЛ.

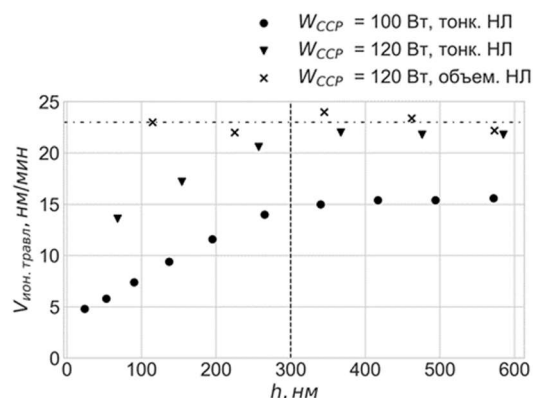


Рис. 19. Профиль скорости ионного травления НЛ по глубине

По графику видно, что профиль скорости ионного травления тонкопленочного НЛ имеет сигмоидальную форму. Скорость ионного травления растет при удалении приповерхностных слоев и на глубине $h \approx 300$ нм начинает приближаться к скорости ионного травления объемного НЛ X-срез (CQT). Ситуация наблюдалась при двух различных мощностях W_{CCP} (энергии ионов, соответствующие $W_{CCP} = 100$ Вт и $W_{CCP} = 120$ Вт, равны $E_{Ar^+} \approx 200$ эВ и $E_{Ar^+} \approx 250$ эВ соответственно).

Профиль скорости травления может быть аппроксимирован с некоторой погрешностью следующей функцией:

$$f(h) = \frac{A}{b + c \exp(-kh^2)}. \quad (15)$$

Такой вид функции был выбран из следующих соображений: согласно данным в работе [69], описывающим распределения различных ионов с энергиями 200–400 кэВ после ионной имплантации в LiNbO_3 , распределение ионов He^+ после ионной имплантации единственное в ряде ионов H, He, Be, B, F, P и Ga является гауссовым, остальные элементы имеют распределение Пирсона IV типа. Распределение ионов имплантируемого материала коррелирует с распределением плотности индуцированных в кристаллической решетке точечных дефектов, и, как следствие, неравновесных дефектов, возникающих в ходе отжига, следующего за ионной имплантацией).

Коэффициенты в распределении, предположительно, имеют следующий физический смысл: A – коэффициент пропорциональности между скоростью ионного травления и плотностью дислокаций; b – это плотность дислокаций объемного НЛ, использованного для изготовления пластин тонкопленочного НЛ; $c \cdot \exp(-kh^2)$ – функция распределения дислокаций, дающих добавку к плотности дислокаций объемного НЛ после процесса ионной имплантации, характерную для тонкопленочного

НЛ (см. рис. 5, п. 3.1); коэффициент k определяется пространственным распределением структурных дефектов, которые возникают в ходе ионной имплантации.

Выше приведенные результаты являются косвенным свидетельством того, что плотность дислокаций максимальна на исходной поверхности тонкопленочного НЛ (по методу ямок травления $N_{\text{тонк}} = 5.7 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$) и спадает до величин, близких к плотности дислокаций объемного НЛ (по методу ямок травления $N_{\text{об}} = 5.0 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$), использованного для изготовления пластин тонкопленочного НЛ, на глубине $\approx 300 \text{ нм}$ и далее остается постоянной.

5.3. Влияние плотности дислокаций на длительность индукционного периода ТХР

Количественная оценка плотности дислокаций на исходной поверхности объемного и тонкопленочного НЛ, полученная методом ямок травления, показывает, что плотности дислокаций различаются почти на 3 порядка.

Как было показано в разделе 2.2, увеличение плотности дислокаций должно приводить к сокращению индукционного периода ТХР.

Эксперимент, выполненный по методике, описанной в п. 4.2, показал, что длительность индукционного периода на режиме $P = 0.005 \text{ мбар}$, $W_{\text{ICP}} = 500 \text{ Вт}$, $W_{\text{ССР}} = 80 \text{ Вт}$, $Q_{\text{Ar}} : Q_{\text{SF}_6} = 38 : 2 \text{ см}^3/\text{мин}$ для тонкопленочного НЛ составила величину $\tau_{\text{тонк}} = 2 \text{ мин}$, а для объемного НЛ $\tau_{\text{об}} = 13 \text{ мин}$, соответственно.

Если бы зародыши образовывались только на дислокациях (в приближении $\lambda = N_{\text{диск}}$ в выражении 7), то при $N_{\text{тонк}} = 5.7 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ и $N_{\text{об}} = 5.0 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ индукционный период $\tau_{\text{тонк}}$ должен быть в ~ 33 раза короче, чем $\tau_{\text{об}}$. В реальности $\tau_{\text{об}}$ и $\tau_{\text{тонк}}$ различаются только в 6.5 раз на заданном режиме. Вероятной причиной расхождения является тот факт, что $N_{\text{диск}}$ вносят вклад в общую поверхностную плотность центров зародышеобразования λ (который не превышает 1% для тонкопленочного НЛ, если принять за $\lambda \sim 10^9 \text{ см}^{-2}$ [27], и пренебрежимо мал для объемного НЛ), но подавляющая часть зародышей образуется флуктуационным путем.

Еще одной вероятной причиной расхождения может быть точность оценки плотности дислокаций методом ямок травления, поскольку по теории Кабреры эффективно выявляются только винтовые дислокации [69].

5.4. Влияние протонного обмена на кинетику ТХР в ходе РИТ тонкопленочного НЛ

В ходе работы был проведен ПО в расплаве бензойной кислоты на трех образцах тонкопленочного НЛ по режимам: $T_{\text{ПО}} = 175 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_1 = 0.5 \text{ ч}$, $t_2 = 2 \text{ ч}$, $t_3 = 4 \text{ ч}$.

На каждом из образцов после ПО были измерены усредненные по толщине пленки НЛ коэффициенты анизотропии $\Delta n = n_e - n_o$ по методике, приведенной в п. 4.4, по которым вычислены молярные процентные содержания Li_2O $c_{\text{Li}_2\text{O}}$ по выражению (12).

На рис. 20 показана теоретическая зависимость $\Delta n = f(c_{\text{Li}_2\text{O}})$.

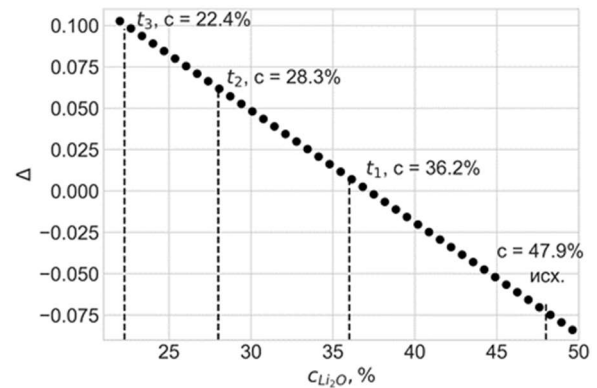


Рис. 20. Зависимость коэффициента анизотропии от $c_{\text{Li}_2\text{O}}$ на длине волны $\lambda = 1550 \text{ нм}$

После процесса ПО получены значения Δn для образцов, согласно которым по графику на рис. 20 определены молярные процентные содержания Li_2O .

Необходимо иметь в виду, что на графике отмечены некоторые усредненные значения молярных процентных содержаний Li_2O для разных образцов, так как процесс ПО проходил на всю глубину пленки НЛ.

Для всех образцов были получены профили скорости РИТ по режиму: $P = 0.005 \text{ мбар}$, $W_{\text{ICP}} = 200 \text{ Вт}$, $W_{\text{ССР}} = 80 \text{ Вт}$, $Q_{\text{Ar}} : Q_{\text{SF}_6} = 38 : 2 \text{ см}^3/\text{мин}$ (рис. 21).

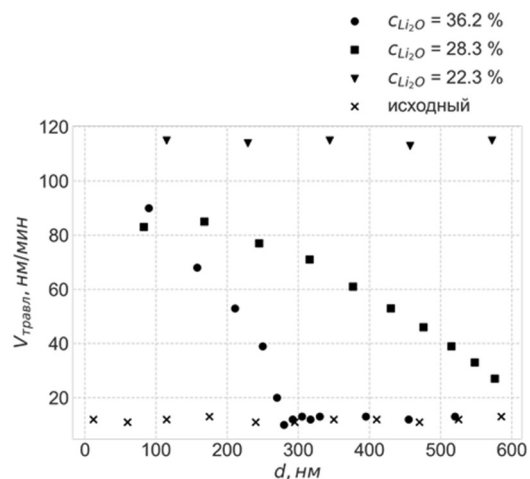


Рис. 21. Профиль скорости РИТ по глубине для разных степеней замещения

Из рис. 21 видно, что скорость травления имеет некоторый профиль по глубине, который определяется вероятно диффузионным профилем концентрации ионов H^+ , внедренных в ходе ПО. Скорость

РИТ образца после ПО $t_1 = 0.5$ ч у поверхности существенно превышает скорость травления исходного тонкопленочного НЛ и составляет ≈ 90 нм/мин. На глубине около ≈ 280 нм скорость РИТ снижается до величины исходного тонкопленочного НЛ. При этом, согласно оценкам авторов, глубина 280–300 нм соответствует глубине диффузии ионов H^+ в ходе процесса ПО в течение 0.5 ч при $T=175$ °С. Схожий характер изменения скорости травления по глубине наблюдается и для образца после ПО в течение 2 ч (с учетом предполагаемой авторами глубина диффузии ионов H^+ – около 600 нм).

Стоит обратить внимание на экспериментальные точки для образца с временем ПО $t_3 = 4$ ч. Модификация пленки, как полагают авторы, произошла на глубину, значительно большую, чем физическая толщина пленки НЛ. Это привело к тому, что скорость РИТ практически не изменяется по всей глубине пленки НЛ. Такой профиль позволяет подбирать время для обеспечения любой глубины травления (поскольку скорость равномерна по всей глубине), что крайне важно для формирования заданного профиля канального волновода ФИС.

Однако подчеркнем одну характерную особенность длительного процесса ПО в тонкопленочном НЛ. Она связана с растрескиванием пленки, типичный вид которой представлен на рис. 22.

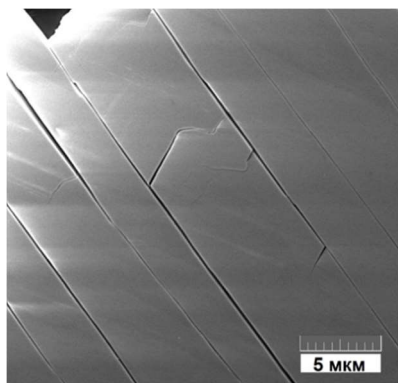


Рис. 22. СЭМ изображение поверхности тонкопленочного НЛ после ПО в течение 4 ч

Такое растрескивание характерно для механизма релаксации растягивающих напряжений, наличие которых в пленках НЛ на пластинах-носителях из Si подтверждается экспериментами, приведенными в ряде исследований, например, [70].

Для дальнейших исследований влияния модификации тонкопленочного НЛ с помощью ПО на длительность индукционного периода было выбрано время ПО $t_2 = 2$ ч. В качестве экспериментального режима был выбран режим травления $P = 0.005$ мбар, $W_{ICP} = 500$ Вт, $W_{CCP} = 80$ Вт, $Q_{Ar} : Q_{SF_6} = 38:2$ см³/мин. Напомним, что для исходного тонкопленочного НЛ длительность индукционного периода на данном режиме составляет величину $\tau = 2$ мин.

Для исходного тонкопленочного НЛ скорость РИТ на данном режиме составляла 86 нм/мин, на образце после ПО $t_2 = 2$ ч она достигла значений 250 нм/мин.

После процесса травления до остаточных толщин 100 нм LiF на поверхности НЛ не детектировался методом EDS. Дополнительно было проведено исследование химического состава поверхности при помощи метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) по методике, описанной в предыдущей работе [18] (рис. 23). Данная методика позволяет провести «поверхностный» анализ химического состава и определять наличие на поверхности даже ультратонких пленок.

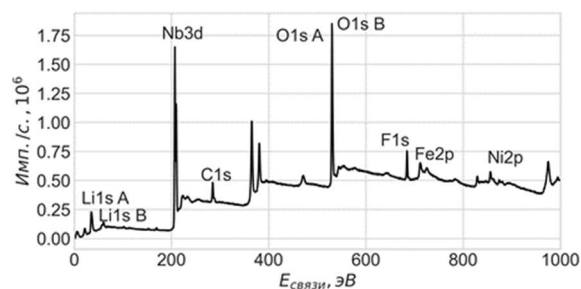


Рис. 23. XPS спектр тонкопленочного НЛ после ПО и РИТ по режиму, описанному выше

На поверхности образца методом XPS детектировались следующие элементы и соответствующие им энергии связи: $E_{Li1sA} = 54.47$ эВ, $E_{Li1sB} = 56.52$ эВ, $E_{F1s} = 685.71$ эВ, $E_{Nb3d} = 208.17$ эВ, $E_{O1sA} = 531.08$ эВ, $E_{O1sB} = 532.62$ эВ. Пики Fe, Ni, C принадлежат загрязнениям на поверхности образца. На поверхности процентное соотношение элементов следующее: Li_{1s}: Nb_{3d}: O_{1s}: F_{1s}: C_{1s} = 30.8: 20.9: 35.2: 5.3: 7.7 ат. %.

По экспериментальному спектру необходимо отметить, что детектируются пики Li с двумя энергиями, среди которых $E_{Li1sA} = 54.47$ эВ соответствует LiNbO₃, а пик $E_{Li1sB} = 56.52$ эВ – LiF. По зависимости средней глубины выхода фотоэлектронов от энергии электронов (универсальная кривая, рис. 25.27 в [23]) можно сделать вывод, что для энергий ≈ 50 эВ глубина выхода не превышает 5 Å. Это означает, что возможный верхний предел толщины LiF на поверхности, при котором еще возможно детектирование пика, E_{Li1sA} от НЛ не превышает 5 Å. При этом процентное содержание F равно 5.3 ат. % при практически трехкратном росте скорости РИТ относительно исходного тонкопленочного НЛ. Это может быть свидетельством того, что после процесса ПО пар LiF демонстрирует снижение пересыщения.

Снижение пересыщения паровой фазы LiF после процесса ПО приводит к значительному росту продолжительности индукционного периода, по окончании которого может наблюдаться LiF на поверхности, так что $\tau_{инд} \gg \tau_{полн}$, где $\tau_{полн}$ – это время полного травления пленки НЛ при наблюдаемых

скоростях. Этот вывод был проверен экспериментально для всего диапазона значений мощностей W_{ICP} до 600 Вт, $W_{\text{ССР}}$ до 300 Вт, возможных для использования на установке Этна-100. По крайней мере, для выделенного диапазона мощностей данный вывод является справедливым.

Таким образом, протонный обмен является эффективным способом увеличения скорости РИТ тонкопленочного НЛ во фторсодержащей плазме. Вместе с тем предварительный ПО позволяет значительно увеличивать продолжительность индукционного периода образования LiF, что дает возможность травить НЛ на полную глубину в непрерывном режиме.

Травление исходного тонкопленочного НЛ, напротив, требует соблюдения условия $\tau_{\text{РИТ}} < \tau_{\text{инд}}$, для того, чтобы избежать повышенной шероховатости за счет образования LiF на поверхности.

6. Заключение

В ходе работы было представлено исследование процесса вторичной конденсации LiF в ходе реактивного ионного травления тонкопленочного ниобата лития в плазме газовой смеси $\text{Ar} + \text{SF}_6$.

Было показано, что длительность индукционного периода образования LiF на поверхности пластины НЛ сокращается с ростом скорости РИТ. Впервые определено, что процесс РИТ НЛ во фторсодержащей плазме характеризуется критическими скоростями РИТ, выше которых наблюдается рост LiF на поверхности по механизму двумерного зародышеобразования Фольмера-Вебера.

Также было показано, что критические скорости снижаются с ростом давления процесса.

Впервые было экспериментально определена плотность дислокаций в тонкопленочном НЛ, изготовленном по методу управляемого скола. Также было показано экспериментальное влияние повышенной плотности дислокаций на длительность индукционного периода образования LiF по сравнению с объемным НЛ.

Дополнительно было продемонстрировано влияние предварительного ПО на кинетику РИТ.

7. Благодарности

Авторы выражают благодарность ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания» (ПАО «ПНППК») и лично А.Г. Андрееву и В.К. Струку за оказанную помощь при проведении исследований.

Авторы благодарны УЦКП «Современные нанотехнологии» и лично В.Я. Шуру и Е. В. Шишкиной за помощь в проведении исследований методом XPS.

Также авторы выражают признательность Т.Д. Ратманову, А.Ю. Ключкову за ценные советы по проведению экспериментов и интерпретации полученных данных.

Список литературы

1. *Агрозов П.* и др. Ниобат лития как платформа для создания интегрально-оптических устройств радиофотоники // Фотон-Экспресс. 2023. № 6. С. 124–125.
2. *Zhu D. et al.* Integrated photonics on thin-film lithium niobate // *Advances in Optics and Photonics*. 2021. Vol. 13. N. 2. P. 242–352.
3. *Poberaj G. et al.* Lithium niobate on insulator (LNOI) for micro-photonics devices // *Laser Photonics Rev.* 2012. Vol. 6. N. 4. P. 488–503.
4. *Jia Y., Wang L., Chen F.* Ion-cut lithium niobate on insulator technology: Recent advances and perspectives // *Appl. Phys. Rev.* 2021. Vol. 8, 011307.
5. *Kaufmann F. et al.* Redeposition-free inductively coupled plasma etching of lithium niobate for integrated photonics // *Nanophotonics*. 2023. Vol. 12. N. 8. P. 1601–1611.
6. *Ulliac G. et al.* Argon plasma inductively coupled plasma reactive ion etching study for smooth sidewall thin film lithium niobate waveguide application // *Optical Materials*. 2016. Vol. 53. P. 1–5
7. *Wang C. et al.* Second harmonic generation in nanostructured thin-film lithium niobate waveguides // *Optics Express*. 2017. Vol. 25. N. 6. P. 6963–6973.
8. *Kozlov A. et al.* Reactive ion etching of X-cut LiNbO_3 in an ICP/TCP system for the fabrication of an optical ridge waveguide // *Appl. Sci.* 2023. Vol. 13. N. 4, 2097.
9. *Hu H. et al.* Plasma etching of proton-exchanged lithium niobate // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 2006. V. 24. N. 4. P. 1012–1015.
10. *Baghban M. A. et al.* Low-loss ridge waveguides in thin film lithium niobate on-insulator (LNOI) fabricated by reactive ion etching // *OSA Technical Digest*. 2016, ITu1A.2.
11. *Bahadori M. et al.* High performance fully etched isotropic microring resonators in thin-film lithium niobate on insulator platform // *Optics Express*. 2019. Vol. 27. N. 15. P. 22025–22039.
12. *Козлов А. и др.* Физико-химические особенности реактивного ионного травления тонкопленочного ниобата лития для формирования канальных волноводов фотонных интегральных схем // *Мат. 26-й Всерос. конф. «Актуальные проблемы физической и функциональной электроники»*. Ульяновск: изд-во Ульяновского филиала Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, 2023. С. 222–223
13. *Гуляев В. и др.* Высокоскоростное плазмохимическое травление ниобата лития // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010. Т. 12, № 4. С. 360–368.
14. *Гуляев В. В.* Исследование кинетики и механизма взаимодействия газоразрядной фторсодержащей плазмы с поверхностью LiNbO_3 : дис. канд. техн. наук. Воронеж: изд-во Воронежского гос. ун-та, 2011. 136 с.

15. Волков А. В. Разновидности систем плазменного травления и их особенности: учеб.-метод. пособие. Самара: изд-во Самарского гос. аэрокосм. ун-та, 2013. 17 с.
16. Воробьев А. X., Богданов А. В. Кинетика нелинейных химических систем. М.: изд-во Московского ун-та, 2019. 158 с.
17. Neidhart T. et al. Potential sputtering of lithium fluoride by slow multicharged ions // *Phys. Rev. Lett.* 1995. Vol. 74. N. 26. P. 5280–5283.
18. Козлов А.А. и др. Исследование кинетики реактивного ионного травления тонкопленочного ниобата лития во фторсодержащей плазме. // *Вестник Пермского университета. Физика.* 2024. № 1. С. 56–71.
19. Хасс Г., Тунн Р., Франкомб Г. Физика тонких плёнок. Т. 1. М.: Мир, 1968. 343 с.
20. Данилин Б. С. Вакуумное нанесение тонких плёнок. М.: Энергия. 1967. 304 с.
21. Nagata H. et al. Growth of crystalline LiF on CF₄ plasma etched LiNbO₃ substrates // *Journal of Crystal Growth.* 1998. Vol. 187. N. 3–4. P. 573–576.
22. Ситникова В. Е., Пономарева А. А., Успенская М. В. Методы термического анализа: практикум. СПб: изд-во ун-та ИТМО, 2021. 152 с.
23. Григорьев И. С., Мейлихов Е. З. (ред.) Физические величины: справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
24. Рябцев Н. Г. Материалы квантовой электроники. М.: Советское радио, 1972. 384 с.
25. Burton W. K., Cabrera N., Frank F. C. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A.* 1951. Vol. 243. N. 866. P. 299–358.
26. Чернов А. А. и др. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 401 с.
27. Дубровский В. Г., Цырлин Г. Э. Кинетика роста тонких плёнок при зародышевом механизме формирования слоев // *Физика и техника полупроводников.* 2005. Т. 39. №. 11. С. 1312–1319.
28. Мочалов И.В. Выращивание оптических кристаллов. СПб: изд-во ун-та ИТМО, 2012. 75 с.
29. Широков Ю.Г. Механохимия. Теоретические основы: учебное пособие. Иваново: изд-во Ивановского ун-та, 2015. 214 с.
30. Krasulin Y. L. Dislocations as active centers in topochemical reactions // *Theoretical and Experimental Chemistry.* 1969. Vol. 3. N. 1. P. 31–35.
31. Леонюк Н. И. и др. Кристаллография: зарождение, рост и морфология кристаллов. М: изд-во «Юрайт», 2017. 152 с.
32. Болдырев В. В. Топохимия термического разложения твердых веществ // *Успехи химии.* 1973. V. 42. N. 7. P. 1161–1183.
33. Boldyrev V. V. The effects of various kinds of preliminary treatments on topochemical reactions // *Proc. of Int. Conf. “Reaction Kinetics in Heterogeneous Chemical Systems”.* Amsterdam: Elsevier, 1975. P. 159.
34. Болдырев В. В. Управление химическими реакциями в твердой фазе // *Соросовский образовательный журнал.* 1996. №. 5. С. 49–55.
35. Brown M. E. The Prout-Tompkins rate equation in solid-state kinetics // *Thermochemica Acta.* 1997. Vol. 300. N. 1–2. P. 93–106.
36. Van der Put P. J. The Inorganic Chemistry of Materials: How to Make Things out of Elements. New York: Springer, 2013. 406 p.
37. Ulliac G. et al. Ultra-smooth LiNbO₃ micro and nanostructures for photonic applications // *Microelectronic Engineering.* 2011. Vol. 88. N. 8. P. 2417–2419.
38. Li X. P., Chen K. X., Hu Z.F. Low-loss bent channel waveguides in lithium niobate thin film by proton exchange and dry etching // *Optical Materials Express.* 2018. Vol. 8. N. 5. P. 1322–1327.
39. Aryal A. et al. High-quality dry etching of LiNbO₃ assisted by proton substitution through H₂-plasma-surface treatment // *Nanomaterials.* 2022. Vol. 12. N. 16, 2836.
40. Nekvindová P. et al. Annealed proton exchanged optical waveguides in lithium niobate: differences between the X-and Z-cuts // *Optical Materials.* 2002. Vol. 19. N. 2. P. 245–253.
41. Гусева А. Ф., Нейман А. Я., Анимцица И. Е. Твердофазные реакции при получении и эксплуатации неорганических материалов. Екатеринбург: изд-во УрФУ, 2005. 76 с.
42. Boes A. et al. Status and potential of lithium niobate on insulator (LNOI) for photonic integrated circuits // *Laser Photonics Rev.* 2018. Vol. 12. N. 4, 1700256
43. Li Q. et al. Characterizations of single-crystal lithium niobate thin films // *Crystals.* 2022. Vol. 12. N. 5, 667.
44. Xue G. et al. Integrated fabrication and ferroelectric domain adjustment of lithium niobate single crystal films based on silicon substrate // *Materials and Design.* 2022. Vol. 215, 110447.
45. Wesch W., Wendler E. Ion beam modification of solids. Cham: Springer, 2016. 534 p.
46. Suni T. Direct wafer bonding for MEMS and microelectronics: Dr. Sci. dissertation. Tietoe: VTT Research Center, 2006. 140 p.
47. Ponomarev R. et al. Investigation of near-surface layer dislocation density of lithium niobate single crystal wafers using chemical etching // *Journal of Physics: Conference Series.* 2021. Vol. 2086. N. 1, 012031.
48. Brown S. D. et al. Dislocation distributions in ion implanted optical waveguides // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B.* 1994. Vol. 94. N. 4. P. 417–423.
49. Gischkat T. et al. Annealing behavior of lithium niobate irradiated with He-ions at 100 K // *Nuclear*

- Instruments and Methods in Physics Research Section B. 2009. V. 267. N. 8-9. P. 1492–1495.
50. *Martynenko Y. V., Moscovkin P. G.* Dislocation structure formation due to ion implantation // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 1994. Vol. 129. N. 3–4. P. 193–198.
 51. *Butcher P. N., March N. H., Tosi M. P.* (eds.). *Crystalline Semiconducting Materials and Devices*. New York: Springer, 2013. 664 p.
 52. *Lang E. et al.* Defect structures as a function of ion irradiation and annealing in LiNbO₃ // *Thin Solid Films*. 2023. Vol. 768, 139719.
 53. *Dolabella S. et al.* Correlated disorder by defects clusters in LiNbO₃ single crystals after crystal ion-slicing // *Materials and Design*. 2023. Vol. 231, 112001.
 54. *Han H., Cai L., Hu H.* Optical and structural properties of single-crystal lithium niobate thin film // *Optical Materials*. 2015. Vol. 42. P. 47–51.
 55. *Hu X. et al.* Size-controlled polarization retention and wall current in lithium niobate single-crystal memories // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2021. Vol. 13. N. 14. P. 16641–16649.
 56. *Сосунов А. В., Петухов И. В. и др.* Влияние предварительного отжига пластин ниобата лития на характеристики протонообменных волноводов // *Кристаллография*. 2022. Т. 67. № 6. С. 982–989.
 57. *Сорокина И. И., Педько Б. Б.* Способ травления монокристаллов ниобата лития. Патент СССР: №1 583 479 А1, 1990.
 58. *Педько Б. Б., Сорокина И. И., Бойцова К. Н.* Способ травления оксидных нелинейных диэлектрических и оптических монокристаллов. Патент РФ: №2 558 898 С1, 2014.
 59. *Гордеева Г. В. и др.* Распыление и радиационный блистеринг стали 0X15H16M3Б после холодной деформации и рекристаллизации // *Атомная энергия*. 1990. Т. 68. №4. С. 244–247.
 60. *Sigmund P.* Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets // *Physical Review*. 1969. Vol. 184. N. 2, 383.
 61. *Новиков И. И.* Дефекты кристаллического строения металлов. М.: Металлургия, 1975. 208 с.
 62. *Schlarb U., Betzler K.* Refractive indices of lithium niobate as a function of wavelength and composition // *Journal of Applied Physics*. 1993. Vol. 73. N. 7. P. 3472–3476
 63. *Атучин В. В.* Зависимость показателей преломления ниобата лития от химического состава кристалла // *Вестник СибГУТИ*. 2009. №. 3. С. 39–45.
 64. *Tien P. K.* Light waves in thin films and integrated optics // *Applied Optics*. 1971. Vol. 10. N 11. P. 2395–2413.
 65. *Ulrich R., Torge R.* Measurement of thin film parameters with a prism coupler // *Applied Optics*. 1973. V. 12. №. 12. P. 2901–2908.
 66. *Сутугин А. Г.* Спонтанная конденсация пара и образование конденсационных аэрозолей // *Успехи химии*. 1969. Т. 38. №. 1. С. 166–191.
 67. *Nassau K., Levinstein H. J., Loiacono G. M.* Ferroelectric lithium niobate. 1. Growth, domain structure, dislocations and etching // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1966. Vol. 27. N. 6–7. P. 983–988.
 68. *Wilson R. G. et al.* Ion implantation in LiNbO₃ // *Proc. Symp. "Defect Properties and Processing of High-technology Nonmetallic Materials"*. Boston, Massachusetts, USA. 1984. Vol. 24. P. 181.
 69. *Ван Бюрен Х. Г.* Дефекты в кристаллах. М.: изд-во иностранной литературы, 1962. 610 с.
 70. *Takigawa R. et al.* Residual stress in lithium niobate film layer of LNOI/Si hybrid wafer fabricated using low-temperature bonding method // *Micromachines*. 2019. Vol. 10. N. 2. P. 136.

References

1. Agruzov P. et al. Niobat litia kak platforma dlia sozdaniia integral'no-opticheskikh ustroystv radiofotoniki [Lithium niobate as a platform for the creation of integrated optical devices of radiophotonics]. *Foton-Ekspress* [Photon-Express], 2023, no. 6, pp. 124–125. (In Russian).
2. Zhu D. et al. Integrated photonics on thin-film lithium niobate. *Advances in Optics and Photonics*, 2021, vol. 13, no. 2, pp. 242–352.
3. Poberaj G. et al. Lithium niobate on insulator (LNOI) for micro-photonics devices. *Laser Photonics Rev.*, 2012, vol. 6, no. 4, pp. 488–503.
4. Jia Y., Wang L., Chen F. Ion-cut lithium niobate on insulator technology: Recent advances and perspectives. *Appl. Phys. Rev.*, 2021, vol. 8, 011307.
5. Kaufmann F. et al. Redeposition-free inductively coupled plasma etching of lithium niobate for integrated photonics. *Nanophotonics*, 2023, vol. 12, no. 8, pp. 1601–1611.
6. Ulliac G. et al. Argon plasma inductively coupled plasma reactive ion etching study for smooth sidewall thin film lithium niobate waveguide application. *Optical Materials*, 2016, vol. 53, pp. 1–5.
7. Wang C. et al. Second harmonic generation in nanostructured thin-film lithium niobate waveguides. *Optics Express*, 2017, vol. 25, no. 6, pp. 6963–6973.
8. Kozlov A. et al. Reactive ion etching of X-cut LiNbO₃ in an ICP/TCP system for the fabrication of an optical ridge waveguide. *Appl. Sci.*, 2023, vol. 13, no. 4, 2097.
9. Hu H. et al. Plasma etching of proton-exchanged lithium niobate. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 2006, vol. 24, no. 4, pp. 1012–1015.
10. *Baghban M. A. et al.* Low-loss ridge waveguides in thin film lithium niobate on-insulator (LNOI) fabricated by reactive ion etching. *OSA Technical Digest*, 2016, ITu1A.2.

11. Bahadori M. et al. High performance fully etched isotropic microring resonators in thin-film lithium niobate on insulator platform. *Optics Express*, 2019, vol. 27, no. 15, pp. 22025–22039.
12. Kozlov A. et al. Fiziko-khimicheskie osobennosti reaktivnogo ionnogo travleniia tonkoplenochnogo niobata litia dlia formirovaniia kanal'nykh volnovodov fotonnykh integral'nykh skhem [Physico-chemical features of reactive ion etching of thin-film lithium niobate for the fabrication of channel waveguides of photonic integrated circuits]. *Aktual'nye problemy fizicheskoi i funktsional'noi elektroniki* [Current Problems of Physical and Functional Electronics]: Conference proceedings. Ulyanovsk, 2023, pp. 222–223. (In Russian).
13. Gulyaev V. V. et al. High-rate plasma-chemical etching of lithium niobate. *Condensed Matter and Interphases*, vol. 12, no. 4, pp. 360–368 (In Russian).
14. Gulyaev V. V. *Issledovanie kinetiki i mekhanizmov vzaimodeistviia gazorazriadnoi ftorsoderzhashchei plazmy s poverkhnost'iu LiNbO₃* [Study of the kinetics and mechanisms of interaction of gas-discharge fluorine-containing plasma with the LiNbO₃ surface] Cand. tech. sci. thesis. Voronezh, 2011. 136 p. (In Russian).
15. Volkov. *A Raznovidnosti sistem plazmennogo travleniya i ix osobennosti* [Types of plasma etching systems and their features]. Samara: Samara State University, 2013. 17 p. (In Russian)
16. Vorobyev A. Kh., Bogdanov A. V. *Kinetika nelineinykh khimicheskikh sistem* [Kinetics of Non-linear Chemical Systems]. Moscow: Moscow State University, 2019. 158 p. (In Russian).
17. Neidhart T. et. al. Potential sputtering of lithium fluoride by slow multicharged ions. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, vol. 74, no. 26, pp. 5280–5283.
18. Kozlov A. A., Salgaeva U. O., Zhuravlev V. A., Volyntsev A. B. The study of the kinetics of thin-film lithium niobate reactive ion etching in a fluorine-containing plasma. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2024, no. 1, pp. 56–71.
19. Hass G., Tunn R., Frankomb G. *Physics of Thin Films*, vol. 1. Oxford: Academic Press, 1963. 350 p.
20. Danilin B. *Vakuumnoe nanesenie tonkikh plenok* [Vacuum Deposition of Thin Films]. Moscow, 1967. 304 p. (In Russian).
21. Nagata H. et al. Growth of crystalline LiF on CF₄ plasma etched LiNbO₃ substrates. *Journal of Crystal Growth*, 1998, vol. 187, no. 3–4, pp. 573–576.
22. Sitnikova V. E., Ponomareva A. A., Uspenskaya M.V. *Metody termicheskogo analiza* [Thermal Analysis Methods]. St. Petersburg: ITMO University, 2021. 152 p. (In Russian).
23. Grigoriev I. S., Meilikhov E. Z., Radzig A. A. *Handbook of Physical Quantities*. Boca-Raton: CRC Press, 1997. 1548 p.
24. Ryabcev N. G. *Materialy kvantovoi elektroniki* [Quantum Electronic Materials]. Moscow: Soviet Radio, 1972. 384 p. (In Russian).
25. Burton W. K., Cabrera N., Frank F. C. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 1951, vol. 243, no. 866, pp. 299–358.
26. Chernov A. A. et al. *Sovremennaiia kristallografiia* [Modern Crystallography]: in 4 vols. Vol. 3. Crystal formation. Moscow: Nauka, 1980. 401 p. (In Russian)
27. Dubrovsky V. G., Cirilin G. E. Growth kinetics of thin films formed by nucleation during layer formation. *Semiconductors*, 2005, vol. 39, no. 11, pp. 1267–1274.
28. Mochalov I.V. *Vyrashchivanie opticheskikh kristallov* [Growing of Optical Crystals], St. Petersburg: ITMO University, 2012. 75 p. (In Russian).
29. Shirokov Yu.G. *Mekhanokhimiia. Teoreticheskie osnovy* [Mechanochemistry. Theoretical Foundations]. Ivanovo: Ivanovo University, 2015. 214 p. (In Russian).
30. Krasulin Y. L. Dislocations as active centers in topochemical reactions. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1969, vol. 3, no. 1, pp. 31–35.
31. Leonyuk N. I. et al. *Kristallografiia: zarozhdenie, rost i morfologiia kristallov* [Crystallography: Nucleation, Growth and Morphology of Crystals] Moscow: “Urait” Publishing House, 2017. 152 p. (In Russian).
32. Boldyrev V. V. Topochemistry of the thermal decomposition of solid substances. *Russian Chemical Reviews*, 1973, vol. 42, no. 7, pp. 515–528.
33. Boldyrev V. V. The effects of various kinds of preliminary treatments on topochemical reactions. *Proc. of Int. Conf “Reaction Kinetics in Heterogeneous Chemical Systems”*. Amsterdam: Elsevier, 1975. P. 159.
34. Boldyrev V. V. *Upravlenie khimicheskimi reaktsiiami v tverdoi faze* [Control of chemical reactions in the solid phase]. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal* [Soros Educational Journal], 1996, no. 5, pp. 49–55 (In Russian).
35. Brown M. E. The Prout-Tompkins rate equation in solid-state kinetics. *Thermochimica Acta*, 1997, vol. 300, no. 1-2, pp. 93-106.
36. Van der Put P. J. *The Inorganic Chemistry of Materials: How to Make Things Out of Elements*. New York: Springer, 2013. 406 p.
37. Ulliac G. et al. Ultra-smooth LiNbO₃ micro and nanostructures for photonic applications. *Microelectronic Engineering*, 2011, vol. 88, no. 8, pp. 2417–2419.
38. Li X. P., Chen K. X., Hu Z.F. Low-loss bent channel waveguides in lithium niobate thin film by proton exchange and dry etching. *Optical Materials Express*, 2018, vol. 8, no. 5, pp. 1322–1327.

39. Aryal A. et al. High-quality dry etching of LiNbO₃ assisted by proton substitution through H₂-plasma-surface treatment. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, no. 16, 2836.
40. Nekvindová P. et al. Annealed proton exchanged optical waveguides in lithium niobate: differences between the X- and Z-cuts. *Optical Materials*, 2002, vol. 19, no. 2, pp. 245–253.
41. Guseva A. F., Neiman A. Ya., Animitsa I. E. *Tverdogaznye reaktsii pri poluchenii i ekspluatatsii neorganicheskikh materialov* [Solid-phase reactions in the production and use of inorganic materials]: a study guide. Yekaterinburg: Ural Federal University, 2005. 76 p. (In Russian).
42. Boes A. et al. Status and potential of lithium niobate on insulator (LNOI) for photonic integrated circuits. *Laser Photonics Rev.*, 2018, vol. 12, no. 4, 1700256.
43. Li Q. et al. Characterizations of single-crystal lithium niobate thin films. *Crystals*, 2022, vol. 12, no. 5, 667.
44. Xue G. et al. Integrated fabrication and ferroelectric domain adjustment of lithium niobate single crystal films based on silicon substrate. *Materials and Design*, 2022, vol. 215, 110447.
45. Wesch W., Wendler E. *Ion Beam Modification of Solids*. Cham: Springer, 2016. 534 p.
46. Suni T. *Direct wafer bonding for MEMS and microelectronics*: Dr. Sci. dissertation. Tietoe: VTT Research Center, 2006. 140 p.
47. Ponomarev R. et al. Investigation of near-surface layer dislocation density of lithium niobate single crystal wafers using chemical etching. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 2086, no. 1, 012031.
48. Brown S. D. et al. Dislocation distributions in ion implanted optical waveguides. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 1994, vol. 94, no. 4, pp. 417–423.
49. Gischkat T. et al. Annealing behavior of lithium niobate irradiated with He-ions at 100 K. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2009, vol. 267, no. 8–9, pp. 1492–1495.
50. Martynenko Y. V., Moscovkin P.G. Dislocation structure formation due to ion implantation. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1994, vol. 129, no. 3–4, pp. 193–198.
51. Butcher P. N., March N. H., Tosi M. P. (eds.). *Crystalline Semiconducting Materials and Devices*. New York: Springer, 2013. 664 p.
52. Lang E. et al. Defect structures as a function of ion irradiation and annealing in LiNbO₃. *Thin Solid Films*, 2023, vol. 768, 139719.
53. Dolabella S. et al. Correlated disorder by defects clusters in LiNbO₃ single crystals after crystal ion-slicing. *Materials and Design*, 2023, vol. 231, 112001.
54. Han H., Cai L., Hu H. Optical and structural properties of single-crystal lithium niobate thin film. *Optical Materials*, 2015, vol. 42, pp. 47–51.
55. Hu X. et al. Size-controlled polarization retention and wall current in lithium niobate single-crystal memories. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2021, vol. 13, no. 14, pp. 16641–16649.
56. Sosunov A. V., Petukhov I. V. et al. Influence of thermal pretreatment of lithium niobate plates on the characteristics of proton-exchange waveguides. *Crystallography Reports*, 2022, vol. 67, no. 6, pp. 980–986.
57. Sorokina I. I., Ped'ko B. B. *Sposob travleniia monokristallov niobata litiya* [Method for etching lithium niobate single crystals]. USSR Patent no. 1 583 479 A1, 1990. (In Russian).
58. Ped'ko B. B., Sorokina I. I., Boytsova K. N. *Sposob travleniya oksidnykh nelinejnykh dielektricheskikh i opticheskikh monokristallov* [Method for etching oxide nonlinear dielectric and optical single crystals]. RU Patent no. 2 558 898 C1, 2014. (In Russian).
59. Gordeeva G. V et al. Raspylenie i radiatsionnyi blistering stali 0X15N16M3B posle kholodnoi deformatsii i rekristallizatsii [Sputtering and radiation blistering of steel 0X15H16M3B after cold deformation and recrystallization]. *Atomic Energy*, 1990, vol. 68, no. 4, pp. 244–247. (In Russian).
60. Sigmund P. Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline target. *Physical Review*, 1969, vol. 184, no. 2, pp. 383.
61. Novikov I.I. *Defekty kristallicheskogo stroeniia metallov* [Defects in the crystal structure of metals]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1975. 208 p. (In Russian).
62. Schlarb U., Betzler K. Refractive indices of lithium niobate as a function of wavelength and composition. *Journal of Applied Physics*, 1993, vol. 73, no. 7, pp. 3472–3476.
63. Atuchin V.V. Zavisimost' pokazatelei prelomleniia niobata litiia ot khimicheskogo sostava kristalla [Dependence of the refractive indices of lithium niobate on the chemical composition of the crystal]. *Vestnik SibGUTI* [Bulletin of Siberian State University of Telecommunications and Information Science], 2009, no. 3, pp. 39–45. (In Russian).
64. Tien P. K. Light waves in thin films and integrated optics. *Applied Optics*, 1971, vol. 10, no. 11, pp. 2395–2413.
65. Ulrich R., Torge R. Measurement of thin film parameters with a prism coupler. *Applied Optics*, 1973, vol. 12, no. 12, pp. 2901–2908.
66. Sutugin A. G. The Spontaneous Condensation of Vapour and the Formation of Condensation Aerosol. *Russian Chemical Reviews*, 1969, vol. 38, no. 1, pp. 79–93.

67. Nassau K., Levinstein H. J., Loiacono G. M. Ferroelectric lithium niobate. 1. Growth, domain structure, dislocations and etching. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1966, vol. 27, no. 6–7, pp. 983–988.
68. Wilson R. G. et al. *Ion implantation in LiNbO₃. Defect Properties and Processing of High-technology Nonmetallic Materials*: Symposium held November 1983 in Boston, Massachusetts, USA. 1984, vol. 24, p. 181.
69. Van Buren H. G. *Imperfections in Crystals*. Amsterdam: North-Holland, 1961. 676 p.
70. Takigawa R. et al. Residual stress in lithium niobate film layer of LNOI/Si hybrid wafer fabricated using low-temperature bonding method. *Micromachines*, 2019, vol. 10, no. 2, p. 136.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Козлов А. А., Салгаева У. О., Петухов И. В., Журавлев В. А., Волынцев А. Б. Исследование процесса вторичной конденсации LiF в ходе реактивного ионного травления тонкопленочного ниобата лития во фторсодержащей плазме // Вестник Пермского университета. Физика. 2024. № 2. С. 33–55. doi: 10.17072/1994-3598-2024-2-33-55

Please cite this article in English as:

Kozlov A. A., Salgaeva U. O., Petukhov I. V., Zhuravlev V. A., Volyntsev A. B. The investigation of the LiF redeposition process during reactive ion etching of thin-film lithium niobate with fluorine plasma. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2024, no. 2, pp. 33–55. doi: 10.17072/1994-3598-2024-1-33-55

Сведения об авторах

1. Козлов Андрей Андреевич, аспирант кафедры нанотехнологий и микросистемной техники, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614068
2. Салгаева Ульяна Олеговна, кандидат физ.-мат. наук, научный сотрудник кафедры нанотехнологий и микросистемной техники, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614068
3. Петухов Игорь Валентинович, кандидат хим. наук, доцент кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614990
4. Журавлев Владимир Андреевич, магистр кафедры нанотехнологий и микросистемной техники, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614068
5. Волынцев Анатолий Борисович, доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой нанотехнологий и микросистемной техники, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614068

Author information

1. Andrei A. Kozlov, Postgraduate Student, Department of Nanotechnologies and Microsystems Engineering, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia.
2. Uliana O. Salgaeva, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Research Assistant, Department of Nanotechnologies and Microsystems Engineering, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia.
3. Igor V. Petukhov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia.
4. Vladimir A. Zhuravlev, Master's Student, Department of Nanotechnologies and Microsystems Engineering, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia.
5. Anatoliy B. Volyntsev, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Nanotechnologies and Microsystems Engineering, Perm State University; 15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia.