

06,13

## Зависимость оптимальных параметров фемтосекундного лазерного отжига пленок цирконата-титаната свинца от их толщины

© А.С. Елшин, Д.А. Абдуллаев, Е.Д. Мишина

Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники, Москва, Россия

E-mail: elshin\_andrew@mail.ru

(Поступила в Редакцию 27 октября 2015 г.)

Экспериментально исследована зависимость оптимальных параметров лазерного отжига (кристаллизации) повторяющимися импульсами длительностью 100 fs с длиной волны 800 nm, попадающей в область прозрачности пленки, но в область поглощения подложки, от толщины сегнетоэлектрической пленки. Показано, что при увеличении толщины пленки на 100 nm (в диапазоне 300–600 nm) требуемая плотность мощности лазерного луча повышается в среднем на 0.1 MW/cm<sup>2</sup>. Оптимальное время воздействия лазерного луча заданной мощности увеличивается нелинейно с ростом толщины пленки.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (госзадание вузам, проект № 11.144.2014).

### 1. Введение

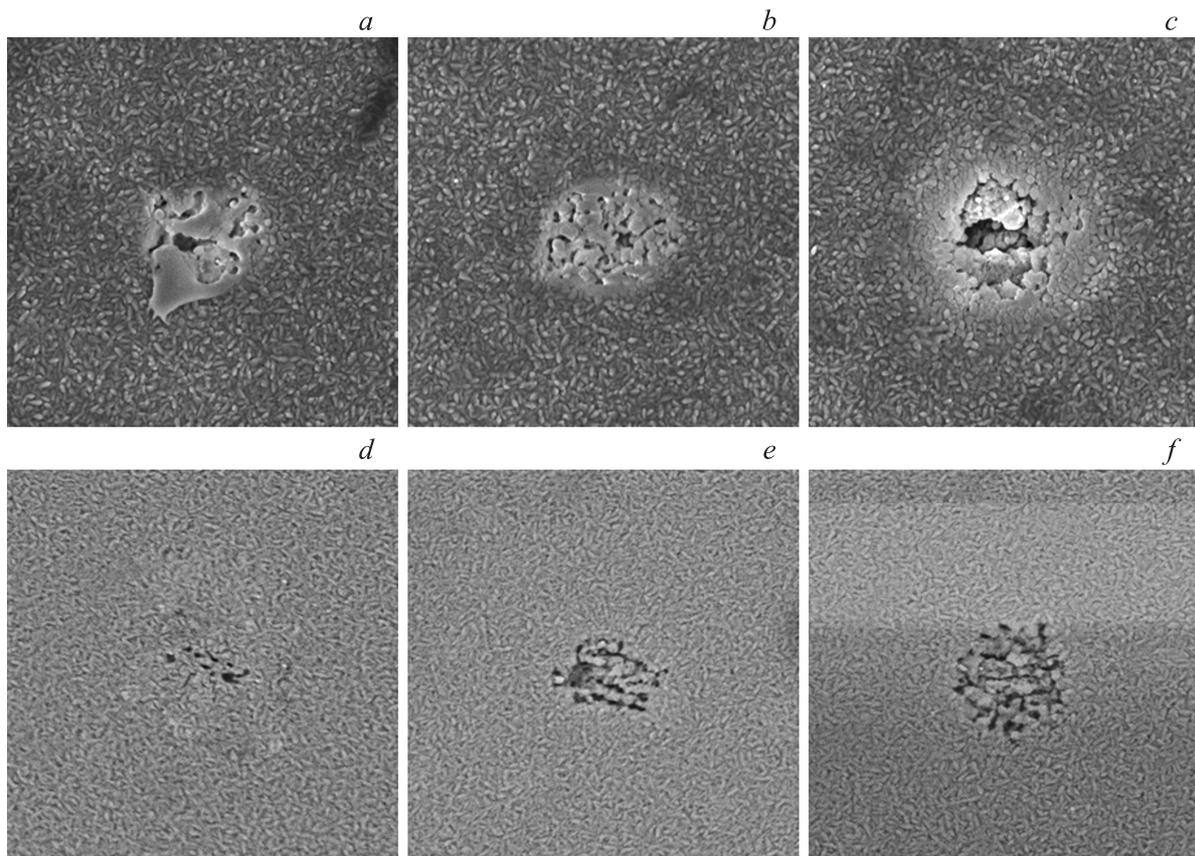
Интеграция тонкопленочных сегнетоэлектриков в кремниевую технологию является перспективной, но непростой задачей, что связано с межфазными химическими реакциями и межслоевой диффузией атомов при необходимых для кристаллизации условиях [1,2]. Для кристаллизации сегнетоэлектрической фазы необходимы высокие температуры (обычно 500°C и выше). Часто возникает необходимость избежать нагрева всей структуры. При этом на сегнетоэлектрик воздействуют локально. Локальный отжиг можно обеспечить разными способами (например, с использованием кантислевера или с помощью лазерного нагрева). Метод горячего кантислевера приводит к локальному нагреву пленки, что позволяет осуществить кристаллизацию локальных областей. Для успешной кристаллизации используется либо предварительный нагрев образца до 250–300°C [3], либо электрическое поле, прикладываемое между кантислевером и образцом [4]. Недостатком такого отжига можно считать отсутствие „гибкости“ процесса: источник тепла всегда расположен на поверхности. Лазерный отжиг позволяет кристаллизовать локальные области без предварительного нагрева (с максимальной температурой напыления прекурсора всего 150°C), также можно использовать различные режимы нагрева: с источником на поверхности или в объеме пленки в зависимости от параметров излучения. Локальный лазерный нагрев не затрагивает окружающие области, поэтому они свободны от температурных дефектов. Работы по лазерному отжигу сегнетоэлектриков начаты в 80-х годах [5]. В большинстве работ того периода в качестве источника использовался CO<sub>2</sub>-лазер, обеспечивающий область отжига размером 0.5 × 0.5 mm. При использовании эксимерных лазеров область кристаллизации находилась на поверхности, а нижняя часть пленки оставалась аморфной. Остаточная поляризация сегнетоэлектрика при отжиге излучением CO<sub>2</sub>-лазера

оказалась в 7 раз выше, чем в случае эксимерного отжига. Также использование CO<sub>2</sub>-лазера приводило к более равномерной кристаллизации [6]. Позже для локального отжига полупроводниковых материалов были использованы и импульсные фемтосекундные лазеры [7], обеспечивающие высокую скорость нагрева и быструю кристаллизацию с меньшими дефектами. Возможность скоростного отжига представляет интерес в связи с уменьшением нежелательной межслоевой диффузии и других дефектов, а также диффузии примесей, если речь идет о полупроводниках. Для свинецсодержащих материалов, таких как цирконат-титанат свинца (PZT), быстрый нагрев означает меньшие потери летучего свинца [8]. Интерес к данной теме и сегодня поддерживается на высоком уровне (см., например, [9–11]) благодаря исследованиям локальных особенностей кинетики фазовых переходов в наноразмерных сегнетоэлектриках, а также перспективам практического применения методики в области микро- и нанoeлектронных технологий.

Ранее [12] нами была показана возможность формирования локальных областей сегнетофазы, окруженных квазиаморфным прекурсором. В предыдущих работах [13,14] также использована нелинейно-оптическая методика контроля процесса отжига, которая позволяет детектировать сигнал второй гармоники (ВГ), исходящий от сегнетофазы во время и после отжига. Это позволяет изучать кинетику кристаллизации, а также анализировать эти области по их нелинейно-оптическим изображениям. Ранее не были исследованы зависимости оптимальных параметров лазерного отжига от толщины пленок. Именно этому аспекту посвящена настоящая работа.

### 2. Эксперимент

В качестве источника лазерного излучения был использован фемтосекундный лазер (Ti:sapphire, „Авеста-Проект“, Россия) с длиной волны 800 nm, длительно-



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические изображения поверхности, размер областей сканирования  $3 \times 3 \mu\text{m}$ . Толщина пленки 300 (a–c) и 400 nm (d–f). Времена отжига составляют 0.1 (a, d), 1 (b, e), 10 s (c, f).

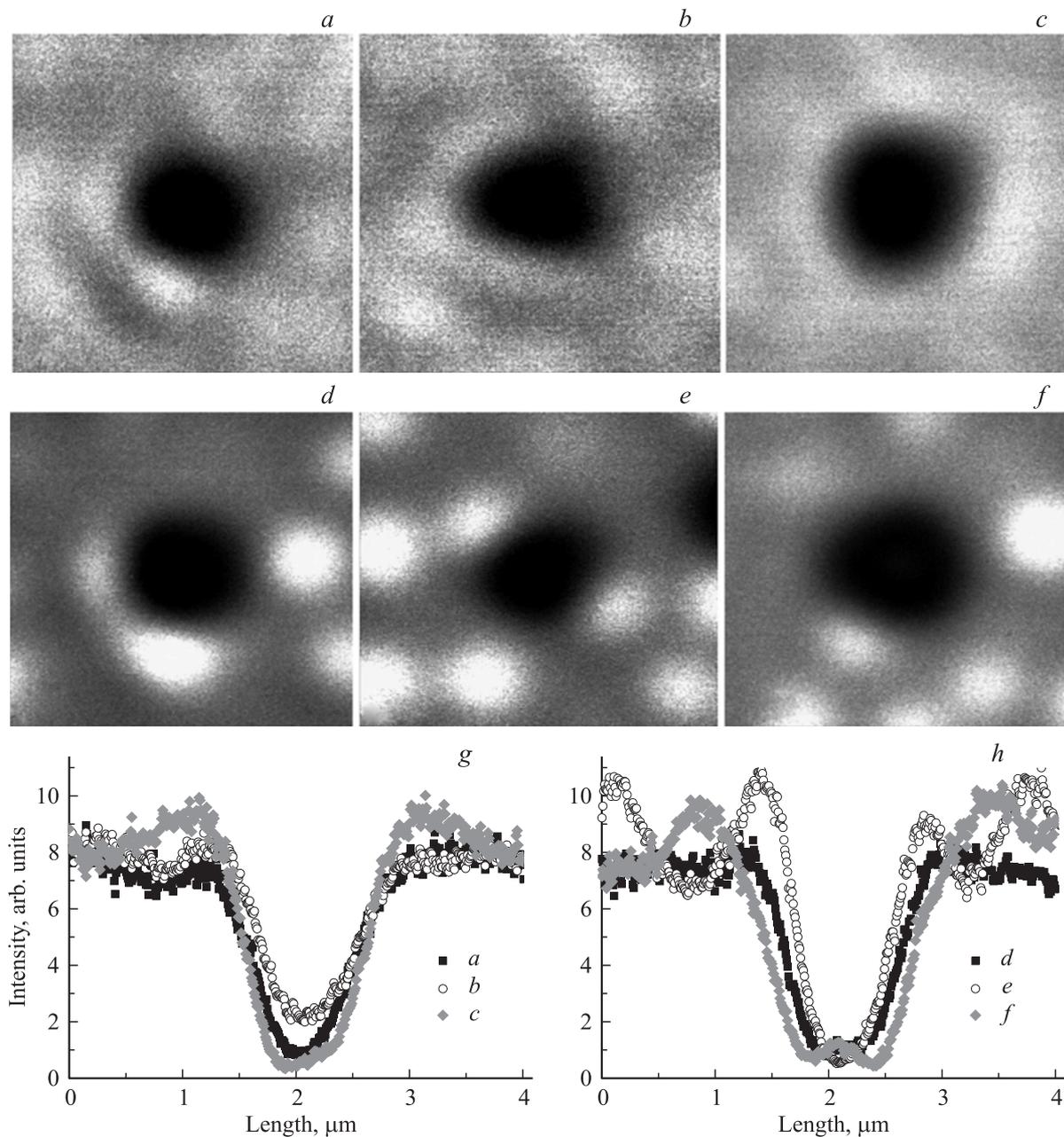
стью импульсов 100 fs, частотой повторения 100 МГц. Для фокусировки излучения на образце использован конфокальный микроскоп Alpha 300 (WITec) с объективом LD EC Epiplan-Neofluar 100x/0.75. Как показано ранее [15], распределение интенсивности отраженного сигнала на удвоенной частоте  $I_{2\omega}$  является индикатором распределения перовскитной сегнетоэлектрической фазы. Поэтому сигнал ВГ использовался в качестве критерия наличия перовскитной фазы. Использовалась геометрия „на отражение“, т. е. отраженный линейный и нелинейный сигналы собирались тем же объективом и направлялись на детектор. Для выделения сигнала второй гармоники на длине волны 400 nm был использован цветной фильтр BG-39. В эксперименте использовались пленки PZT толщиной 300, 400, 500, 600 nm состава  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3 + 10\%\text{PbO}$  [16]. Квазиаморфные пленки PZT наносились высокочастотным магнетронным распылением на платинизированную кремниевую подложку Pt(80 nm)/SiO<sub>2</sub>(300 nm)/Si(300 μm). Диапазон использованной средней мощности составлял 10–20 mW, что в условиях эксперимента соответствовало плотности мощности 0.7–1.5 MW/cm<sup>2</sup> и энергии импульса 0.1–0.2 nJ. Диапазоны мощности и длительности воздействия использованы для того, чтобы найти пороговые условия для кристаллизации. Минимальная температура

кристаллизации PZT по экспериментальным данным [17] составляет около 700 К, часто PZT кристаллизуют при 800–1000 К. В нашем исследовании лазерного отжига используется минимально возможная температура во избежание нежелательных эффектов. В экспериментах получено порядка 250 локальных микроструктур.

Для исследования рельефа поверхности отожженных областей были использованы методики сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Изображения, полученные методом АСМ, а также АСМ в режиме пьезомоды, можно найти в работе [18]. Для изучения результатов отжига по всей толщине пленки были исследованы поперечные срезы в местах кристаллизации методом просвечивающей электронной микроскопии [19].

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Морфологию и размеры структур можно оценить по их СЭМ-изображениям (рис. 1). Минимальный размер кристаллизованной области составил около 700 nm (рис. 1, d). На этих изображениях хорошо видны особенности поверхности: центральная часть обладает рыхлой



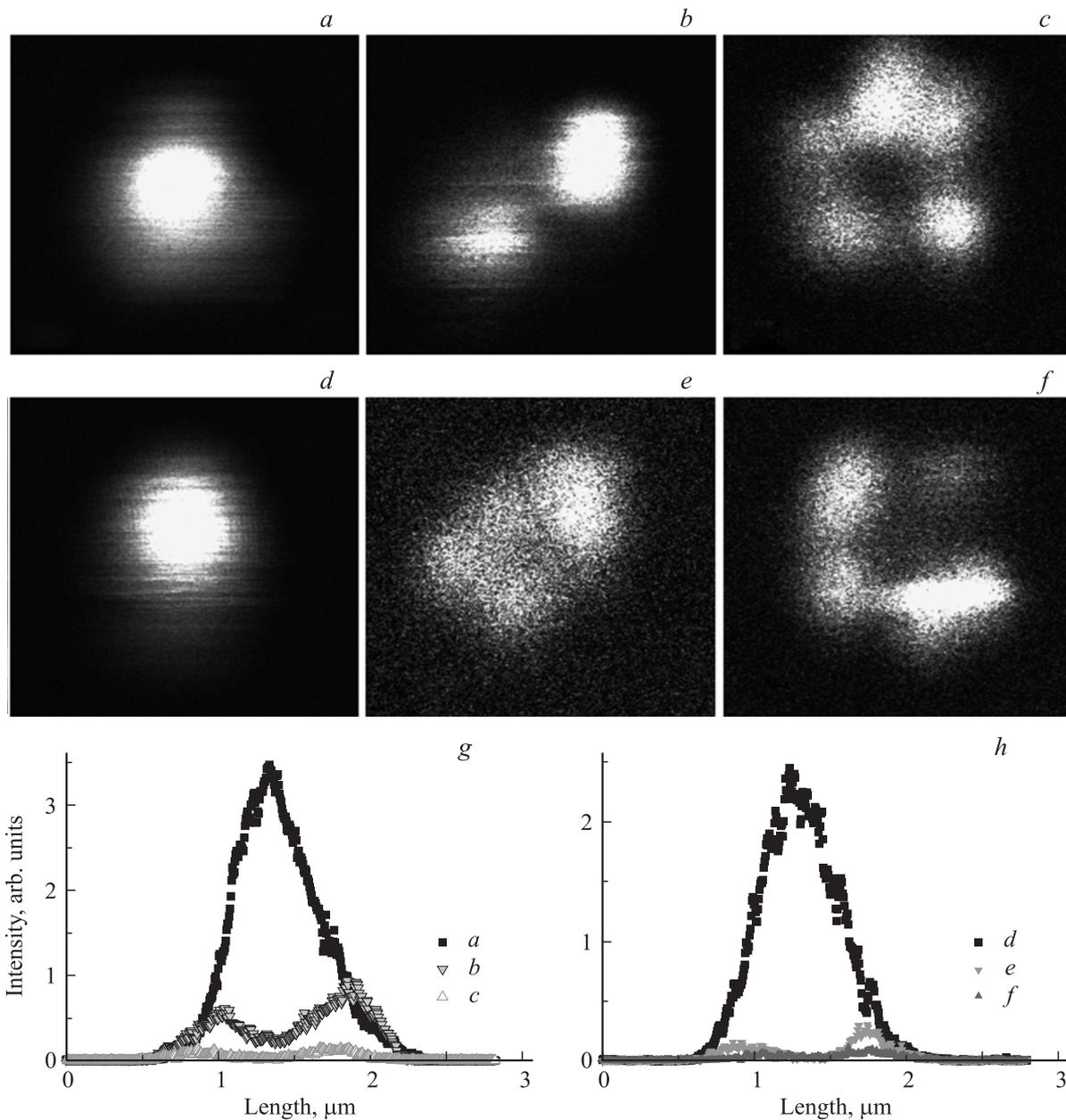
**Рис. 2.** Линейно-оптические изображения (*a–f*) и их сечения (*g, h*). Размер областей сканирования  $3 \times 3 \mu\text{m}$ . Толщина пленки 300 (*a–c*) и 400 nm (*d–f*). Времена отжига составляют 0.1 (*a, d*), 1 (*b, e*), 10 s (*c, f*).

структурой, содержащей гладкие спеченные области. Вокруг кристаллизованной области пленка состоит из мелких зерен.

На рис. 2 представлены конфокальные изображения кристаллизованных структур при толщинах пленки 300 и 400 nm и длительностях отжига 0.1, 1 и 10 s. На изображениях видны темные области в месте кристаллизации. Контраст со светлым фоном достигается за счет разных показателей преломления у аморфной и кристаллизованной областей. Сечения этих изображений (рис. 2, *g, h*) имеют примерно одинаковые минимумы в центре структур как для разных длительностей отжига,

так и для разных толщин пленок. Поэтому обнаружить влияние параметров отжига по линейно-оптическим изображениям не удастся.

При кристаллизации происходит переход из centrosymmetric (смесь пироклорной и аморфной фаз) в неcentrosymmetric перовскитную фазу. Поэтому в кристаллизованной области появляется эффект генерации второй оптической гармоники. Благодаря этому эффекту на нелинейно-оптических изображениях (рис. 3) центральная область (место кристаллизации) выглядит ярким пятном или несколькими пятнами на темном фоне (отсутствие ВГ в аморфных/пироклорных областях). По



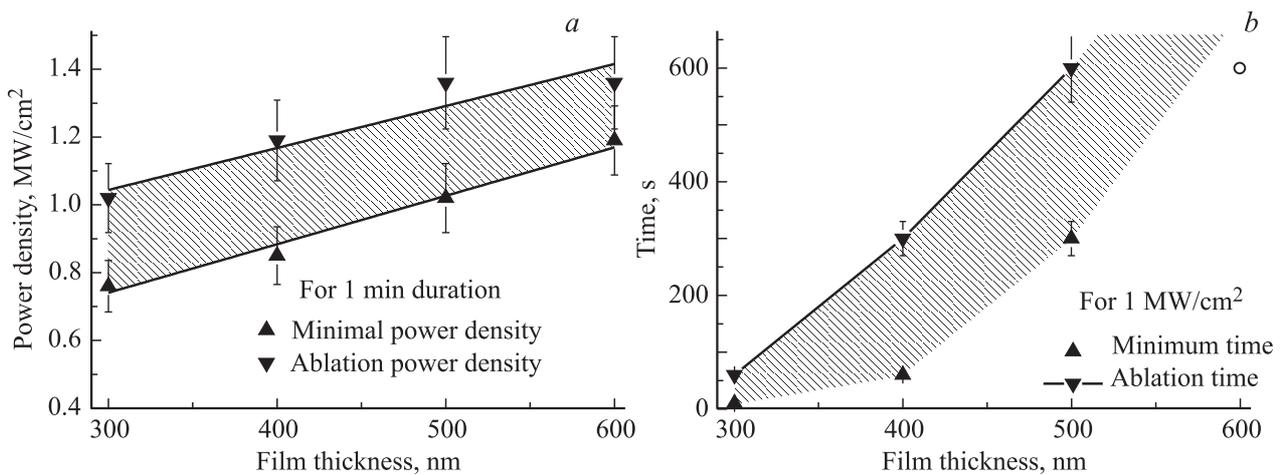
**Рис. 3.** Нелинейно-оптические изображения (*a–f*) и их сечения (*g, h*). Размер областей сканирования  $3 \times 3 \mu\text{m}$ . Толщина пленки 300 (*a–c*) и 400 nm (*d–f*). Времена отжига составляют 0.1 (*a, d*), 1 (*b, e*), 10 s (*c, f*).

наличию, размеру и форме этого пятна можно судить об особенностях кристаллизации. Сечения этих изображений (рис. 3, *g, h*) были критерием качества отжига. При оптимальных параметрах отжига сечения имели гауссову форму, соответствующую распределению интенсивности в лазерном луче. Видно, что при увеличении длительности отжига размеры структур не становятся больше, а только теряют интенсивность в центре. Это связано с появлением таких нежелательных эффектов, как абляция, которая возникает в центре структуры при превышении оптимальных параметров мощности и длительности отжига. Сигнал ВГ от кристаллизованных при наименьшей длительности (0.1 s) областей почти

на порядок превосходит остальные. Средние размеры структур, оцененные как по линейным, так и по нелинейно-оптическим изображениям, составляют около  $1 \mu\text{m}$ .

Нелинейно-оптические изображения позволили оценить нижний предел плотности мощности, при котором кристаллизация появляется, и верхний предел, когда происходит абляция из центральной области. Так же определялись и пределы длительностей процесса.

На рис. 4, *a* приведена зависимость оптимальных для кристаллизации плотностей мощности при заданном времени воздействия (1 min) от толщины пленки PZT. Оптимальными мы считаем значения выше минимально достаточных для кристаллизации и ниже значений, при



**Рис. 4.** Диапазон оптимальных для кристаллизации плотностей мощности при заданном времени воздействия (1 min) (a) и времен воздействия при заданной плотности мощности (1 MW/cm<sup>2</sup>) (b) от толщины пленки PZT.

которых появляется абляция. При увеличении толщины пленки минимально достаточная для кристаллизации плотность мощности возрастает. При увеличении толщины на 100 nm требуемая плотность мощности увеличивается примерно на 0.1 MW/cm<sup>2</sup>. На рис. 4, a, b можно выделить три различные области. В нижней части находится область, в которой плотность мощности или длительность воздействия недостаточны для кристаллизации, и сигнала ВГ еще нет. В верхней области условия эксперимента приводят к абляции. Средняя заштрихованная узкая область является оптимальной для кристаллизации. В этих условиях можно получить локальную сегнетоэлектрическую область без дефектного центра.

На рис. 4, b изображена зависимость оптимальных для кристаллизации длительностей воздействия при заданной плотности мощности (1 MW/cm<sup>2</sup>) от толщины пленки. При увеличении толщины пленки PZT минимально достаточное для кристаллизации время воздействия также увеличивается. Зависимость времени воздействия от толщины пленки носит нелинейный характер. Так, для пленки толщиной 400 nm минимально необходимое время воздействия составило 1 min, для 500 nm — 5 min, а для 600 nm десяти минут оказалось недостаточно для кристаллизации (эта точка помечена светлым кружком). Можно предположить, что определенной плотности мощности соответствует некоторая критическая толщина пленки, которую уже не получится кристаллизовать по всей толщине вне зависимости от времени воздействия.

В дополнение к представленным результатам отметим, что изображение среза кристаллизованной структуры, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии, было представлено в работе [19]. Было показано, что область кристаллизации представляет собой полусферическую область с центром на поверхности пленки. Показано наличие перовскитных и пироклорных включений.

Оценка температурного распределения была сделана с помощью программного пакета COMSOL Multiphysics и представлена в работе [12]. Максимальная температура PZT в области отжига составляет порядка 800 K.

#### 4. Заключение

Представлены зависимости от толщины пленок оптимальных параметров лазерного отжига для кристаллизации локальных сегнетоэлектрических областей без дефектного центра. При увеличении толщины пленок длительность отжига и/или плотность мощности должны быть увеличены. Нужно учитывать, что для кристаллизации толстых пленок увеличение длительности отжига не всегда приведет к успеху и придется увеличивать плотность мощности, а следовательно, и температуру процесса. Предположительно существует максимальная предельная толщина пленки, которую можно кристаллизовать по всей толщине, используя определенную плотность мощности излучения. Поскольку наибольший сигнал ВГ имели структуры с малыми длительностями отжига (0.1 s), эти времена можно считать оптимальными при соответствующих плотностях мощности.

#### Список литературы

- [1] K.G. Brooks, I.M. Reaney, R. Klissurska, Y. Huang, L. Bursill, N. Setter. *J. Mater. Res.* **9**, 2540 (1994).
- [2] K.H. Park, C.Y. Kim, Y.W. Jeong, H.J. Kwon, K.Y. Kim, S.T. Kim. *J. Mater. Res.* **10**, 1790 (1995).
- [3] S. Kim, Y. Bastani, H. Lu. *Adv. Mater.* **23**, 3786 (2011).
- [4] J. Kim. *Scanning* **32**, 320 (2010).
- [5] Y. Matsui, M. Okuyama, N. Fujita, Y. Hamakawa. *J. Appl. Phys.* **52**, 5107 (1981).
- [6] C.F. Chou, H.C. Pan, C.C. Chou. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1**, 6679 (2002).
- [7] С.А. Ахманов, В.И. Емельянов, Н.И. Воротеев, В.Н. Семиногов. *УФН* **147**, 4 (1985).

- [8] M.H.M. Zai, A. Akiba, H. Goto, M. Matsumoto, E.M. Yeatman. *Thin Solid Films* **394**, 96 (2001).
- [9] A. Queraltó, A.P. del Pino, M. de la Mata, J. Arbiol, M. Tristany, A. Gómez, T. Puig. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 262 903 (2015).
- [10] J.P.B. Silva, A. Khodorov, A. Almeida, J.A. Moreira, M. Pereira, M.J.M. Gomes. *Appl. Phys. A* **116**, 1271 (2014).
- [11] N. Palneedi, D. Maurya, G.Y. Kim, S. Priya, S.J.L. Kang, K.H. Kim, J. Ryu. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 012 904 (2015).
- [12] А.С. Елшин, Н.Ю. Фирсова, Е.Д. Мишина, Д.А. Абдуллаев, Д.А. Киселев. *Вестн. МИРЭА* **4**, 230 (2014).
- [13] А.С. Елшин, Н.Ю. Фирсова, М.А. Марченкова, В.И. Емельянов, И.П. Пронин, С.В. Сенкевич, Е.Д. Мишина, А.С. Сигов. *Письма в ЖТФ* **41**, 9, 16 (2015).
- [14] Н.Ю. Фирсова, А.С. Елшин, М.А. Марченкова, А.К. Болотов, М.С. Иванов, И.П. Пронин, С.В. Сенкевич, Д.А. Киселев, Е.Д. Мишина. *Нано- и микросистемная техника* **7(168)**, 43 (2014).
- [15] N.E. Sherstyuk, E.D. Mishina, S.D. Lavrov, A.M. Buryakov, M.A. Marchenkova, A.S. Elshin, A.S. Sigov. *Ferroelectrics* **477**, 29 (2015).
- [16] И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, В.А. Климов, Н.В. Зайцева, Т.А. Шаплыгина, С.А. Кукушкин. *ФТТ* **52**, 124 (2010).
- [17] C.K. Kwok, S.V. Desu. *J. Mater. Res.* **8**, 339 (1992).
- [18] А.С. Елшин, Н.Ю. Фирсова, Е.Д. Мишина, О.М. Жигалина, Д.А. Абдуллаев, Д.А. Киселев. *Наноматериалы и наноструктуры — XXI век* **3**, 30 (2014).
- [19] A.S. Elshin, I.P. Pronin, O.M. Zhigalina, M.Yu. Presniakov, D.N. Khmelenin, E.D. Mishina, V.I. Emel'yanov. *Solid State Commun.* In press (2016).