

06

Нелинейно-оптическая диагностика процесса локальной кристаллизации пленок цирконата-титаната свинца фемтосекундным лазерным излучением

© А.С. Елшин¹, Н.Ю. Фирсова¹, М.А. Марченкова¹,
В.И. Емельянов², И.П. Пронин³, С.В. Сенкевич³,
Е.Д. Мишина¹, А.С. Сигов¹

¹ Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: elshin_andrew@mail.ru

Поступило в Редакцию 7 октября 2014 г.

Рассмотрены особенности кристаллизации микроструктур в перовскитную фазу в пленке цирконата-титаната свинца многоимпульсным фемтосекундным лазерным излучением ближнего ИК-диапазона. Методом генерации второй гармоники (ГВГ) in-situ исследована кинетика кристаллизации, установлено наличие двух ее типов: высокотемпературной, сверхбыстрой (взрывной), возникающей непосредственно после начала облучения, и низкотемпературной, медленной (самоподдерживающейся) кристаллизации, возникающей после прекращения облучения многослойной структуры с напряжениями. Показано преимущество микроскопии ГВГ для исследования отожженных микроструктур.

Тонкопленочные сегнетоэлектрические структуры составляют основу нового поколения устройств микро- и наноэлектроники [1,2]. Для перехода аморфной пленки в сегнетоэлектрическую фазу ее подвергают отжигу. В подавляющем большинстве технологий используется термический отжиг в печи, в том числе с программируемым изменением температуры [3].

Лазерный отжиг применяется для локальной кристаллизации аморфных пленок в сегнетоэлектрическую фазу с целью минимизировать нагрев элементов, окружающих функциональную область. При отжиге эксимерными лазерами с энергий фотона, существенно превышающей

ширину запрещенной зоны, поглощение, а следовательно, и отжиг происходят в тонком приповерхностном слое [4]. Кроме этого, модовая структура пятна эксимерных лазеров не позволяет локализовать отжиг в субмикрометровой области.

В работе [5] нами было предложено использовать для отжига сегнетоэлектрической пленки на платинизированной подложке одноименный фемтосекундный лазер с длиной волны, попадающей в область прозрачности пленки и в то же время в область поглощения платины. Такой метод позволяет одновременно решить три задачи. Во-первых, приблизить условия отжига к термическому отжигу в печи, поскольку нагрев пленки осуществляется со стороны платины. Во-вторых, нагрев производится локально с гауссовым распределением температуры по радиусу лазерного пятна. В-третьих, использование фемтосекундного лазера позволяет диагностировать образование сегнетоэлектрической фазы в процессе отжига. В основе такой диагностики лежит метод генерации второй оптической гармоники (ГВГ), являющийся эффективным методом исследования фазовых переходов, в том числе кристаллизации в перовскитную фазу.

В данной работе полученные новые экспериментальные зависимости от времени интенсивности ГВГ сопоставляются с результатами теоретического анализа процесса кристаллизации, что позволяет сделать вывод о механизме кристаллизации. Показано также преимущество методики ГВГ для *ex-situ* визуализации отожженных областей по сравнению с линейно-оптической визуализацией.

Пленки твердого раствора цирконата-титаната свинца (ЦТС) толщиной 700 nm, с 10-процентным избытком оксида свинца ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3 + 10 \text{ mol.}\% \text{PbO}$) наносились на платинизированную кремниевую подложку методом высокочастотного магнетронного распыления (без отжига) [6]. Толщина подложки составляла 300 μm , толщина слоя оксида кремния 300 nm, толщина пленки платины (Pt) 80 nm. К подложке снизу прикрепляется теплопроводящий контакт, обеспечивающий эффективный отвод тепла из многослойной системы.

В качестве источника лазерного излучения использовался фемтосекундный титан-сапфировый лазер („Авеста-Проект“) с длиной волны 800 nm, длительностью импульсов 100 fs, частотой повторения 100 МГц. Длительность облучения при отжиге составляла 1–30 s. Для фокусировки луча при отжиге и регистрации ГВГ с длиной волны 400 nm использовался конфокальный микроскоп Alpha-300 (Witek). При

использовании фокусирующего объектива $\times 40$ (численная апертура $NA = 0.65$) размер лазерного пятна на поверхности пленки, оцененный как ширина перетяжки, составляет $1 \mu\text{m}$. Наряду с этим при in-situ мониторинге процесса отжига сканирование лазерного пятна по образцу не проводилось. Использовалась двухлучевая схема с двумя параллельными лучами — отжигающим и диагностирующим. Плотность мощности отжигающего луча принимала значение $W_A = 1.0 \text{ MW/cm}^2$, диагностирующего — $W_D = 0.2 \text{ MW/cm}^2$. Отжиг и его регистрация проводились следующим образом: на пути отжигающего луча устанавливался затвор, открывавшийся только на время отжига τ_A , диагностирующий луч попадал на образец в течение всего времени эксперимента, генерация второй гармоники также регистрировалась в течение всего времени эксперимента. За нулевую точку отсчета времени $t = 0$ брался момент открывания затвора, т.е. начало отжига. Таким образом, при $t < 0$ регистрировался сигнал ГВГ от неотожженной пленки при мощности лазера W_D , при $0 < t < \tau_A$ регистрировался сигнал ГВГ при отжиге при суммарной мощности отжигающего и диагностирующего лучей ($W_A + W_D$), а при $t > \tau_A$ после закрывания затвора регистрировался сигнал ГВГ в процессе остывания/кристаллизации при мощности лазера W_D . Поскольку интенсивность ГВГ пропорциональна квадрату падающей мощности, для сравнения результатов для всех областей проводилась нормировка сигнала ГВГ на квадрат соответствующей мощности в каждом из интервалов $t < 0$, $0 < t < \tau_A$, $t > \tau_A$.

Для контроля результатов отжига использовались ex-situ конфокальная оптическая и нелинейно-оптическая микроскопия. Для получения изображений образец сканировался диагностирующим лучом с длиной волны 800 nm , с плотностью мощности, равной $W_D = 0.2 \text{ MW/cm}^2$, при этом в линейной микроскопии регистрировалось излучение на длине волны 800 nm , а в микроскопии ГВГ — на длине волны 400 nm .

На рис. 1 представлены нормированные зависимости интенсивности ГВГ от времени в процессе отжига для различных времен отжига τ_{A1} и τ_{A2} .

До включения облучения, сигнал ГВГ от аморфной пленки ЦТС отсутствует. После включения отжигающего излучения (момент $t = 0$ на рис. 1, а), за короткое время порядка 0.1 s пленка ЦТС нагревается до температуры порядка 700 K (оценена по двумерному уравнению теплопроводности в программном пакете COMSOL Multiphysics) за счет оптического поглощения в слое Pt. На этих временах происходит

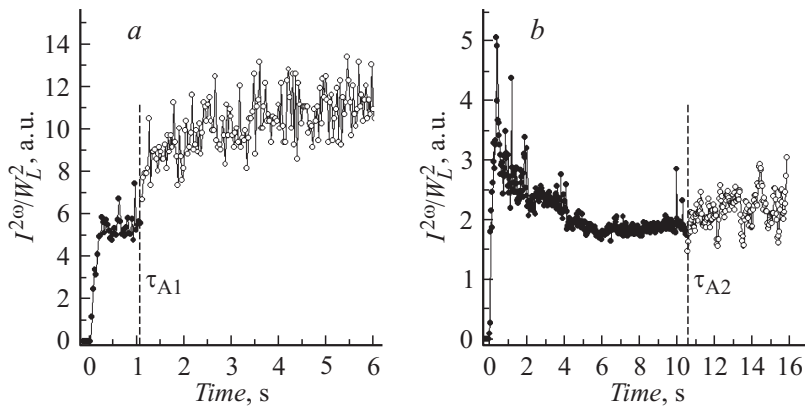


Рис. 1. Экспериментальные зависимости нормированных интенсивностей ГВГ от времени в процессе нагрева ($0 < t < \tau_A$) и в процессе остывания ($t > \tau_A$) при мощности отжигающего луча $W_A = 1 \text{ MW/cm}^2$, времена отжига $\tau_{A1} = 1 \text{ s}$, $\tau_{A2} = 10 \text{ s}$.

сверхбыстрая кристаллизация части материала пленки с переходом в нецентросимметричную перовскитную фазу, что сопровождается резким подъемом сигнала ГВГ. Такая сверхбыстрая кристаллизация, по-видимому, происходит не по классическому механизму нуклеации и роста зародышей, работающему в условиях медленного (часы) печного отжига [7], а по механизму сверхбыстрой взрывной кристаллизации ЦТС (или переходом типа „порядок–беспорядок“) [8].

Затем рост интенсивности ГВГ насыщается и в течение всего времени облучения ($\tau_{A1} = 1 \text{ s}$), сигнал ГВГ остается приблизительно постоянным. Причиной насыщения ГВГ может служить ингибирование кристаллизации ЦТС за счет резкого увеличения энергии активации кристаллизации благодаря большим растягивающим напряжениям в аморфных областях, окружающих кристаллизованные участки [9]. Такие напряжения возникают за счет увеличения плотности кристаллизованного материала (уменьшения его объема) по сравнению с объемом исходной аморфной фазы [6].

После выключения отжигающего излучения (при $t = \tau_A$, рис. 1, *a*), происходит резкое (на временах порядка или меньше 0.1 s) охлаждение (до комнатной температуры) пленки ЦТС, включая и перовскитную

фазу, и слой Pt, и соответствующее резкое уменьшение их объема. Благодаря большому коэффициенту теплового расширения слой Pt сжимается сильнее, так что пленка ЦТС испытывает ударное сжимающее напряжение. Можно предположить, что это ударное уменьшение энергии активации запускает медленную волну взрывной кристаллизации, распространяющуюся в область ЦТС от областей перовскитной фазы. Оценки показывают, что критическая температура зажигания и распространения такой волны [10], благодаря огромной величине скрытой теплоты кристаллизации ЦТС и деформационно-индуцированному уменьшению энергии активации может быть ниже комнатной температуры. В этих условиях волна кристаллизации (волна переброса фазы) может распространяться в аморфную область при комнатной температуре за счет выделения скрытой теплоты кристаллизации на ее фронте. Это объясняет наличие участка медленного роста сигнала ГВГ после выключения облучения. Описанный эффект ярко выражен для случая короткого времени отжига τ_{A1} (рис. 1, *a*).

Увеличение времени отжига до τ_{A2} (рис. 1, *b*) приводит к уменьшению сигнала ГВГ. Уменьшение сигнала ГВГ может быть связано с тем, что в центре пятна, где температура максимальна, может происходить „пережигание“ пленки с образованием трещин и других дефектов. Можно предположить, что при „переотжиге“ образующиеся дефекты демпфируют распространение волны кристаллизации.

Наличие дефектной области в случае больших времен отжига подтверждается микроскопией ГВГ (рис. 2). Нелинейно-оптические изображения при отжиге с временами τ_{A1} и τ_{A2} имеют существенно различный вид. Для τ_{A1} область отжига представляет собой яркий правильный круг, а сечение аппроксимируется гауссовой функцией с полной шириной на полувысоте $\text{FWHM} = 1.5 \mu\text{m}$, что соответствует расчетному размеру отжигаемой области. Для τ_{A2} область отжига представляет собой кольцевую структуру с темным пятном в центре, проявляющуюся как в самом изображении, так и в его сечении. Уменьшение сигнала ГВГ в центре отожженной области свидетельствует о нарушении перовскитной структуры.

Важно отметить, что тестирование отожженных областей с помощью обычной (линейно-оптической) микроскопии не позволяет различить случаи оптимального и неоптимального лазерного отжига. Это видно из рис. 2, *c* и *d*. Линейные изображения обладают одинаковой круговой, слегка искаженной формой с сильным размытием краевой

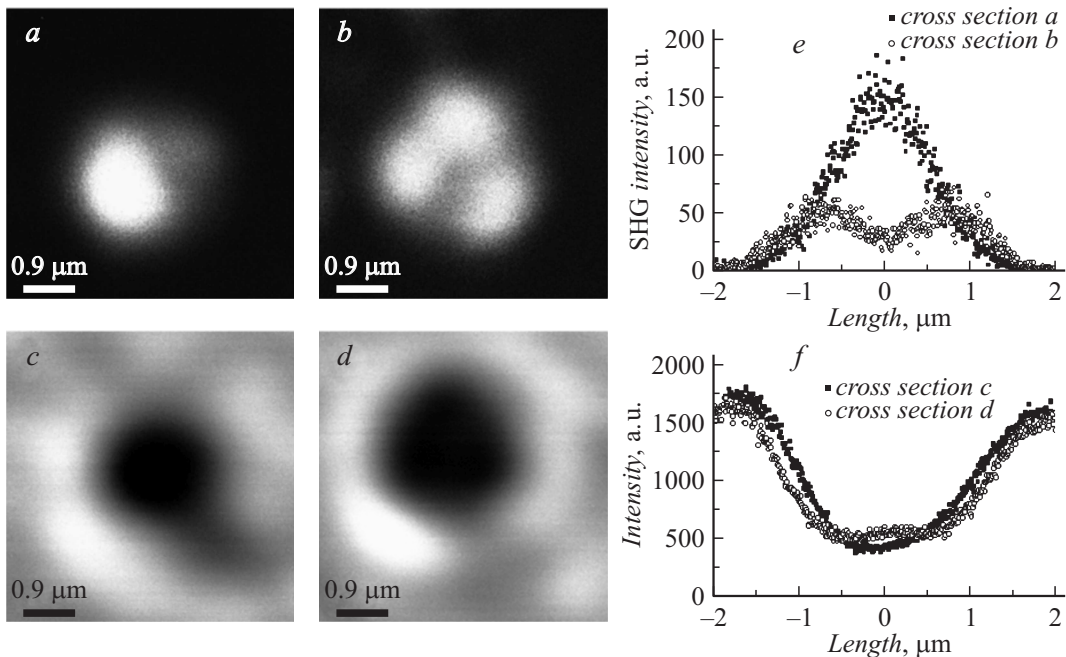


Рис. 2. Верхние фрагменты (*a, b, e*) — нелинейно-оптические изображения отоженных областей (длина волны падающего излучения 800 nm, регистрируемого излучения ГВГ — 400 nm) и их сечения. Нижние фрагменты (*c, d, f*) — линейные оптические изображения отоженных областей (длина волны и падающего, и регистрируемого излучения 800 nm) и их сечения; время отжига: *a, c* — 1 s, *b, d* — 10 s.

области. Сечения линейных изображений, построенные по диаметру пятен, аппроксимируются гауссовой функцией и различаются только величиной FWHM, которая составляет 2 и 3 μm для τ_{A1} и τ_{A2} соответственно.

Таким образом, нами предложена методика локальной кристаллизации перовскитных микроструктур в аморфной пленке ЦТС фемтосекундным лазерным излучением с мониторингом кинетики кристаллизации по интенсивности второй оптической гармоники. Нам удалось получить серии сегнетоэлектрических микроструктур с размерами 1 μm . Исследование этих структур с помощью атомно-силовой микроскопии в пьезоде подтвердило наличие сегнетоэлектрической поляризации и показало возможность ее переключения. Методика ГВГ позволила выявить особенности кристаллизации: ее взрывной характер на начальной стадии кристаллизации, а также переход в самоподдерживающуюся при прекращении отжига. Подтверждено, что для получения микроструктуры с гладким пространственным профилем перовскитной фазы в дополнение к обнаруженной ранее узости диапазона плотности мощности [11] диапазон времен отжига также является узким. Увеличение времени отжига приводит к образованию кольцевых перовскитных структур с дефектным центром, что легко выявляется при помощи микроскопии ГВГ. Предложенные методики существенно увеличивают контролируемость процесса лазерного отжига и могут быть использованы не только для сегнетоэлектриков, но и для широкого круга материалов, кристаллизующихся в нецентросимметричную фазу.

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

Список литературы

- [1] Воротилов К.А., Сигов А.С., Романов А.А., Машевич П.Р. // Наноматериалы и наноструктуры. 2010. № 1. С. 45–53.
- [2] Shen Y., Cao G.Z., Chia-Che Wu, Cheng-Chun Lee // *Ferroelectrics*. 2006. V. 342. P. 15–34.
- [3] Ai-Dong Li, Di Wu, Hui-Qin Ling, Mu Wang, Zhiguo Liu, Naiben Ming // *J. Crystal. Growth*. 2002. V. 235. P. 394–400.
- [4] Хмеленин Д.Н., Жигалина О.М., Воротилов К.А., Лебо И.Г. // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 5. С. 939–941.

- [5] Фирсова Н.Ю., Мишина Е.Д., Сигов А.С., Сенкевич С.В., Пронин И.П., Холкин А., Бдикин И., Юзюк Ю.И. // *Ferroelectrics*. 2012. V. 433. Iss. 1. P. 164–169.
- [6] Пронин И.П., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В., Климов В.А., Зайцева Н.В., Шапльгина Т.А., Пронин В.П., Кукушкин С.А. // *ФТГ*. 2010. Т. 52. В. 1. С. 124–128.
- [7] Huang Z., Zhang Q., Whatmore R.W. // *Appl. Phys.* V. 85. N 10. P. 7355.
- [8] Ni H., Peng C.J., Kuriyanidhi S.V. // *Thin Solid Films*. 1993. V. 223. P. 327–333.
- [9] Тентилова Ю., Каптелов Е.Ю., Пронин И.П., Уголоков В.Л. // *Inorganic Materials*. 2012. V. 48. N 11. P. 1136–1140.
- [10] Емельянов В.И., Панин И.М. // *Appl. Phys.* V. 57. P. 561–566.
- [11] Фирсова Н.Ю., Елиин А.С., Марченкова М.А., Болотов А.К., Иванов М.С., Пронин И.П., Сенкевич С.В., Киселев Д.А., Мишина Е.Д. // *Нано- и микросистемная техника*. 2014. Т. 7. С. 43–46.