

Кристаллизация пленок цирконата-титаната свинца с помощью лазерного отжига

© Д.Н. Хмеленин, О.М. Жигалина, К.А. Воротилов, И.Г. Лебо

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
Москва, Россия

E-mail: zhigal@ns.crys.ras.ru

С помощью просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа исследована структура тонких пленок цирконата-титаната свинца $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, полученных методом химического осаждения из растворов на подложках $Si-SiO_2-Ti-Pt$. Кристаллизация пленок проводилась с помощью лазерного отжига. Установлено, что в отличие от изотермического отжига, где преобладает зарождение на слое платины, кристаллизация и рост сферических кристаллов перовскита происходят в объеме пленки. Размер кристаллов перовскитной фазы увеличивается при увеличении энергии лазерного пучка от 10 до 120 нм.

Лазерный отжиг обладает рядом преимуществ и может оказывать эффективное воздействие на процессы

кристаллизации многослойных гетероструктур на основе сегнетоэлектрических пленок [1,2]. Целью настоя-

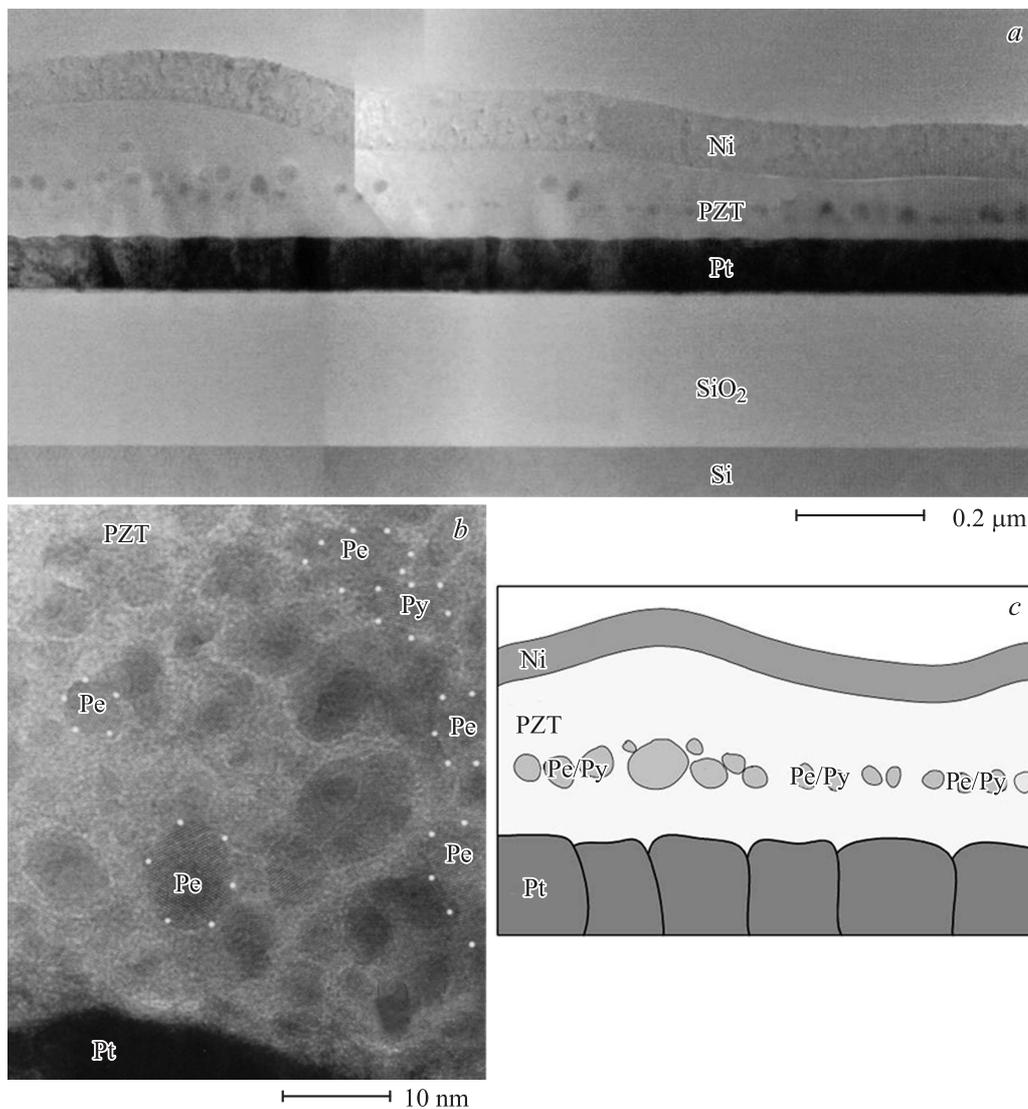


Рис. 1. Структура поперечного среза после лазерного отжига с энерговкладом $0.25-0.3 \text{ J/cm}^2$. *a* — общий вид, *b* — ПЭМ-изображение кристаллов Pe и Py, *c* — схематическое изображение пленок.

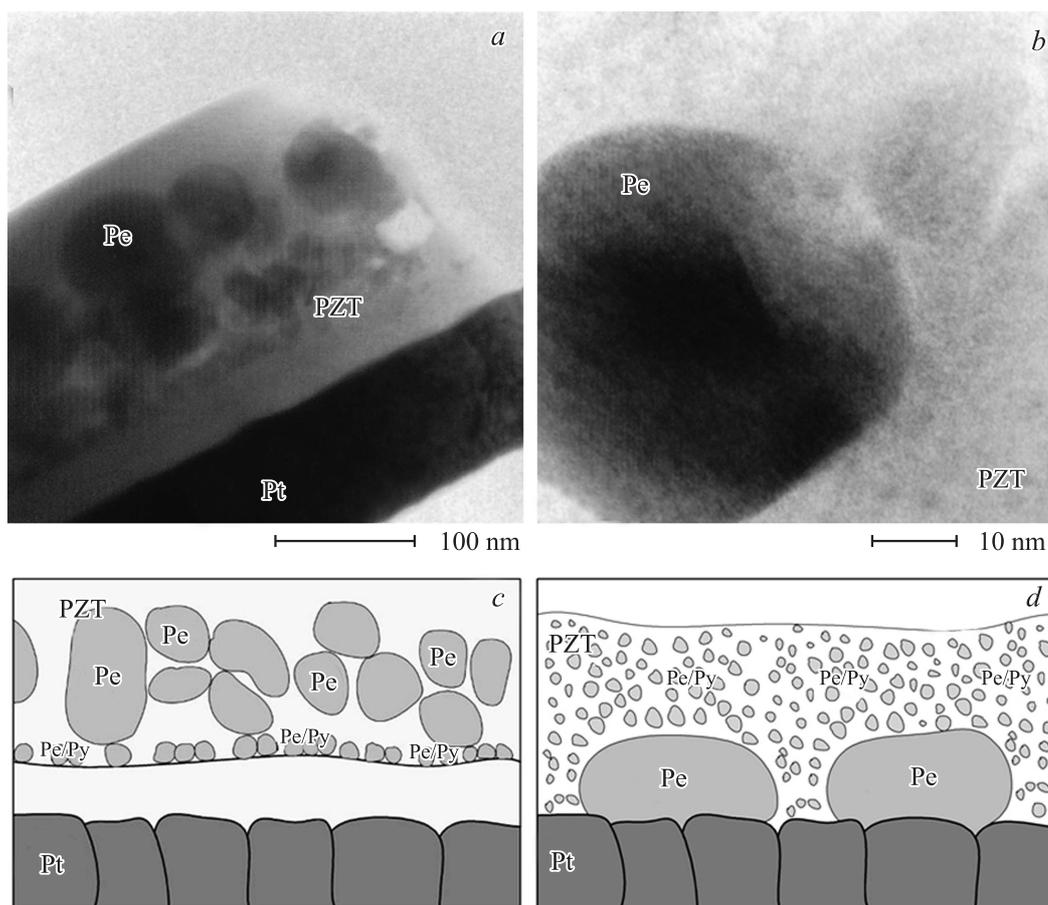


Рис. 2. Структура пленок PZT после лазерного отжига с энерговыделением $P = 0.35 \text{ J/cm}^2$. *a* — общий вид, *b* — ПЭМ-изображение кристалла Pe, *c*, *d* — схематические изображения структуры пленок после лазерного и изотермического отжига соответственно.

шей работы является установление влияния лазерного отжига на процесс кристаллизации пленок цирконата-титаната свинца (PZT).

Пленки толщиной 100–150 нм наносились на пластины Si–SiO₂ (300 нм)–Ti (10 нм)–Pt (100 нм) диаметром 100 нм методом химического осаждения из растворов. Лазерный отжиг образцов проводился в Физическом институте им. П.Н. Лебедева на установке „ГАРПУН“. Изучение структуры, фазового и элементного состава слоев проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения с помо-

щью микроскопа Теснаі G²30 STWIN с ускоряющим напряжением 300 кВ с использованием просвечивающего растрового режима и энергодисперсионного анализа.

В таблице представлены сравнительные характеристики структуры пленок PZT после применения различных режимов лазерного отжига. Из приведенных данных видно, что воздействие лазера с энерговыделением 0.18 J/cm² на аморфную пленку не вносит принципиальных изменений в ее структуру: пленка остается аморфной, в ней появляются поры размером 2–10 нм, которые также присутствуют и в платиновом слое. При увеличении

Сравнительные характеристики структуры пленок к PZT после лазерного отжига

Энерговклад, J/cm ² / длительность импульса, ms	Общая толщина пленки, nm / толщина кристаллического слоя, nm	Размеры кристаллов и пор / соотношение фаз Pe:Pu
0.18 / 500	180 / 0 (кристаллического слоя нет)	Кристаллов нет, поры 2–10 nm
0.25 / 500	180–190 / 60–90	Кристаллы и поры 5–10 nm / 1:2
0.35 / 100	120–180 / 60	Кристаллы 5–15 nm, поры 2–10 nm / 1:1
0.3 / 500	120–180 / 50–60	Кристаллы 5–50 nm, поры 2–5 nm, зерна перовскита округлой формы размером до 50 nm
0.35 / 500	120–180 / 80–160	Кристаллы 10–120 nm, поры 10–40 nm, зерна перовскита округлой формы размером до 120 nm

энерговклада до 0.25 J/cm^2 в структуре пленки выделяются три зоны: верхняя аморфная, средняя — смесь мелких кристаллов пирохлора (Pу) и перовскита (Ре), нижняя (шириной 60–80 nm), также аморфная (рис. 1).

При дальнейшем увеличении мощности излучения (см. таблицу) в средней части пленки появляются кристаллиты Ре размером 5–50 nm. В остальном объеме пленки наблюдается нанокристаллическая структура из смеси перовскитной и пирохлорной фаз. Энергодисперсионный анализ показывает, что в середине пленки наблюдается повышение концентрации свинца, что способствует преобладанию перовскитной фазы.

Отжиг пленки с еще бóльшим энерговкладом приводит к образованию перовскитных шарообразных зерен размером от 10 до 120 nm (рис. 2, *a, b*). Кристаллический слой распространяется почти на всю толщину пленки. Видно, что зерна зарождаются в объеме пленки в отличие от изотермического отжига, где зерна Ре начинают расти преимущественно на поверхности платинового электрода (рис. 2, *c, d*) [3]. На границе PZT/платина свинец может диффундировать по границам зерен; следовательно, из-за низкой концентрации свинца приграничный слой PZT остается в аморфном состоянии.

Показано, что воздействие сфокусированного лазерного пучка с энерговкладом $0.18\text{--}0.35 \text{ J/cm}^2$ приводит к инициализации процесса кристаллизации пленок. Установлено, что кристаллизация пленок PZT в процессе лазерного отжига происходит с образованием кристаллов Ре/Ру. Показано, что в отличие от изотермического отжига, где преобладает зарождение на слое Pt-электрода, кристаллизация и рост сферических кристаллов Ре происходят в объеме пленки. Размер кристаллов Ре-фазы увеличивается при увеличении энергии лазерного пучка от 10 до 120 nm.

Список литературы

- [1] M. Knite, G. Mezinskis, L. Shebanovs, I. Pedaja, A. Stenberg. *Ferroelectrics* **286**, 321 (2003).
- [2] K.A. Vorotilov, V.D. Zvorykin, I.G. Lebo, A.S. Sigov. *J. Rus. Laser Res.* **25**, 234 (2004).
- [3] К.А. Воротилов, О.М. Жигалина, В.А. Васильев, А.С. Сигов. *ФТТ* **51**, 7, 1268 (2009).