

УДК 537.9; 535.211; 535-15

ЛОКАЛЬНЫЙ ОТЖИГ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Елшин А.С., Фирсова Н.Ю., Мишина Е.Д. д. ф.-м. н., Абдуллаев Д.А.

E-mail: elshin_andrew@mail.ru, МГТУ МИРЭА,

Киселёв Д.А. к.ф.-м.н., снс. НИТУ «МИСиС»

Москва, Россия

Аннотация. Исследованы условия формирования локальных сегнетоэлектрических областей в тонких аморфных плёнках $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3+10\%\text{PbO}$ (ЦТС) с помощью фемтосекундного лазерного излучения ближнего ИК диапазона. Предложена методика диагностики процесса отжига, основанная на генерации второй оптической гармоники. Показано соответствие между изображениями полученными методом ГВГ (нелинейно-оптической) микроскопии и атомно-силовой микроскопии в пьезоде.

Ключевые слова: лазерный отжиг, сегнетоэлектрические тонкие плёнки, цирконат-титанат свинца, генерация второй гармоники.

LOCAL ANNEALING OF FERROELECTRIC THIN FILMS BY FEMTOSECOND LASER PULSES

Elshin A.S., Firsova N.Yu., Mishina E.D. D.ofSci., **Abdullaev D.A.**

E-mail: elshin_andrew@mail.ru, MSTU-MIREA,

Kiselev D.A., PhD., National University of Science and Technology “MISiS”

Moscow, Russia

Abstract. Conditions of local ferroelectric microstructure formation in amorphous thin films $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3+10\%\text{PbO}$ (PZT) by infrared femtosecond laser pulses was investigated. Method of diagnostics of annealing process based on second harmonic generation was proposed. Correspondence between images obtained by SHG microscopy and by atomic-force microscopy was shown.

Keywords: laser annealing, ferroelectric thin films, lead zirconate titanate, second harmonic generation.

Введение

Тонкоплёночные сегнетоэлектрические структуры составляют основу нового поколения устройств микро- и нанoeлектроники [1]. Для перехода аморфной плёнки в сегнетоэлектрическую фазу её подвергают отжигу. Это может происходить как в процессе синтеза плёнки, так и после синтеза.

Существует несколько типов отжига. Наиболее распространённой является методика изотермического отжига, заключающаяся в нагреве всего образца как целого с помощью резистивных колец (горячие стенки) или галогеновых ламп (холодные стенки). В зависимости от скорости изменения температуры различают медленный и быстрый отжиг. При медленном отжиге скорость изменения температуры составляет до

1°C/с, при быстром отжиге - от 10°C/с и выше. Быстрый отжиг обладает более высокой скоростью роста температуры и быстрым переносом тепла, что позволяет в короткий срок получить большое количество атомов с достаточной энергией для образования зародышей.

Различие в скорости отжига приводит к формированию плёнок с различными свойствами. Это различие может влиять на величину остаточной поляризации и шероховатость пленки. Так, например, медленный отжиг в печи (700°C, 30 мин.) тонкой сегнетоэлектрической плёнки Nb-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Nb-BIT) на подложке Pt/Ti/SiO₂/Si показал большую остаточную поляризацию, чем быстрый отжиг (700°C, 3 мин.) [2]. При быстром отжиге плёнок $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) на подложке Pt/TiO₂/SiO₂/Si (при 750°C) достигалась меньшая шероховатость (0.7 нм против 3.2 нм) и меньший размер зёрен, что говорит о более высокой вероятности зародышеобразования [3].

Большое влияние скорость отжига оказывает на концентрацию свинца в отожженной пленке. Поскольку в процессе отжига свинец испаряется, для достижения стехиометрического состава пленки, как правило, используется исходный материал с повышенным содержанием свинца. В работе [4] исследовались плёнки ЦТС и было показано, что быстрый отжиг (700 °С, 10 мин) приводит к меньшим потерям Pb, чем медленный (700 °С, 30 мин), и, соответственно, требует меньших концентраций дополнительного свинца в плёнке (10%). Такой результат связан с тем, что при достижении максимальной температуры за меньшее время, уменьшается длительность воздействия низких (100-200 °С) температур отжига, при которых наиболее интенсивно теряется Pb.

Важно отметить, что при изотермическом отжиге кристаллизация (зародышеобразование) инициируется на границе раздела пленка/подложка.

Плёнки ЦТС можно кристаллизовать микроволновым излучением. В работе [5] отмечается важность уменьшения температурного воздействия на плёнку для предотвращения нежелательной взаимной диффузии элементов плёнки и подложки. Используется излучение с частотой 2,45 ГГц. Температура процесса составляла 430-450°C, время 30 минут, тогда как при обычном отжиге в печи температура должна быть 650 °С и выше.

В настоящее время интенсивно разрабатывается методики, использующие для отжига лазерное излучение. В зависимости от длины волны, длительности импульсов и других параметров лазера, режимы отжига могут значительно отличаться.

Наиболее разработанной является методика отжига излучением с длиной волны, попадающей в полосу поглощения пленки. Для этой цели, как правило, используются

эксимерные лазеры с длиной волны 248 нм [6-8]. При таком отжиге кристаллизация инициируется на поверхности пленки, поскольку ей соответствует максимальная интенсивность излучения и, следовательно, максимальная температура. Часто в экспериментах присутствует этап предварительного изотермического отжига, при низкой температуре [7]. Таким образом, методика становится двухстадийной.

Одна из главных задач при отжиге это уменьшение температуры процесса. Одним из способов снижения температуры кристаллизации ЦТС является формирование подслоёв, примыкающих к нижнему электроду, кристаллическая структура которых родственна перовскитовой структуре плёнок. В качестве таких материалов могут быть использованы проводящие оксиды со структурой перовскита типа SrRuO_3 или оксиды металлов типа RuO_2 , TiO_2 и т.д. [8, 9, 10]. Экспериментальные исследования показали, что наличие таких подслоёв способствует образованию центров кристаллизации перовскитовой фазы и снижению температуры кристаллизации на 100°C - 150°C (до 450 - 400°C). Однако изучение диэлектрических параметров таких плёнок показало, что для получения приемлемых свойств требуется повторный отжиг, при существенно более высоких температурах, как правило, выше 600 - 650°C . Таким образом, ни один из методов получения, с помощью которых формируется плёнка со структурой перовскита, не позволяет снизить температуру воздействия на кремниевую подложку ниже 600 - 650°C , что критично для кремниевой электроники.

Одним из немногих возможных методов, который мог бы привести к радикальному уменьшению температурного воздействия на кремниевую подложку, является метод лазерного отжига.

Преимуществом лазерного отжига, по сравнению с традиционными методами кристаллизации, является возможность формирования локальных областей перовскитовой фазы плёнок при меньшем температурном воздействии на нижележащие подслои и подложку. В частности, в работе [11] успешно реализована кристаллизация перовскитовой фазы плёнок ЦТС в ходе лазерного отжига с использованием CO_2 лазера. Однако электрофизические параметры этих структур хуже, чем у плёнок, сформированных изотермически.

В последние годы для отжига материалов все шире используются фемтосекундные лазеры. Фемтосекундные лазерные импульсы позволяют достичь высоких интенсивностей электромагнитного излучения без необратимого разрушения материала, тем самым открывая возможности осуществления уникальных режимов взаимодействия светового поля с наноструктурами. Эффекты диэлектрического и

электронного ограничения, а также резонансы, обусловленные квантово-размерными эффектами и коллективными взаимодействиями в надмолекулярных и агрегатных структурах, приводят к радикальному усилению нелинейно-оптических взаимодействий сверхкоротких импульсов. Эти явления открывают широкие возможности для развития высокочувствительных нелинейно-оптических методов анализа состава, структуры и морфологии наноструктурированных материалов и лежат в основе новых стратегий управления и преобразования сверхкоротких импульсов [12, 13]. Кроме того, фемтосекундные лазеры излучают с высокой степенью радиальной однородности одномодового гауссова пучка, следовательно, температурный профиль также является пространственно однородным.

Тем не менее, большинство работ по фемтосекундному воздействию посвящено кристаллизации аморфного кремния. При этом использовались особенности фемтосекундного излучения, позволяющего диагностировать процесс кристаллизации *in-situ* в процессе лазерного отжига. Так, например, в работе [15] отжиг кремния осуществлялся при помощи фемтосекундного лазера (параметры импульса: 2 мДж, 50 фс, 800 нм), а диагностика процесса кристаллизации осуществлялась по параметрам терагерцового излучения, генерируемого кристаллизованной структурой. В работе [16] теми же авторами была показана возможность кристаллизации не просто некоей области кремния, а формирование посредством фемтосекундного лазерного отжига транзистора. Получение микроструктур заданной формы с помощью фемтосекундной лазерной кристаллизации кремния показано также в работе [14].

В последнее время для диагностики сегнетоэлектрической фазы и исследования фазовых переходов, как в объеме материала, так и на поверхности, широко применяется нелинейно-оптическая диагностика. Особенность методики, основанной на генерации второй гармоники, состоит в том, что, в зависимости от объекта и экспериментальной конфигурации, данная методика может быть чувствительной и к структуре верхнего слоя образца на глубине одного-двух периодов решётки (т.е. собственно поверхности), и к структуре нескольких (порядка десяти) приповерхностных атомных слоев, и к объему. Эти особенности используются для исследования фазовых переходов различных типов.

Эффективным методом исследования фазовых переходов, в том числе кристаллизации в перовскитную фазу, является метод, основанный на генерации второй оптической гармоники (ГВГ). Поскольку для возбуждения ГВГ используется также фемтосекундный лазер, это позволяет одновременно с отжигом диагностировать сам процесс кристаллизации. Такая методика была впервые предложена нами ранее

[15]. Кроме того, эффективным способом диагностики пространственного распределения перовскитной фазы является микроскопия ГВГ.

Цель настоящей работы – исследовать условия формирования перовскитной фазы пленки ЦТС путем отжига с использованием фемтосекундного лазерного излучения. В качестве основной методики исследования процесса отжига используется методика ГВГ, сопровождаемая стандартными структурными исследованиями, а также атомно-силовой микроскопией в пьезомоде.

Описание образца

В экспериментах использовались плёнки твёрдого раствора цирконата-титаната свинца толщиной 700 нм, состава $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3 + 10\% \text{PbO}$. Плёнка наносилась на платиновый электрод с помощью высокочастотного магнетронного распыления (без отжига) [16]. Плёнка ЦТС и платиновый слой находятся на кремниевой подложке с промежуточным слоем оксида кремния (рис. 1).

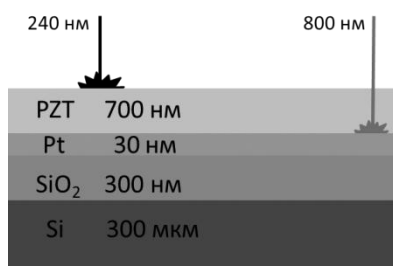


Рис.1. Структура слоёв образца. Различные механизмы отжига в зависимости от длины волны излучения накачки.

Описание эксперимента

В качестве источника лазерного излучения использовался фемтосекундный титан-сапфировый лазер на кристалле сапфира, допированного ионами Титана («Авеста-Проект») с длиной волны 800 нм, длительностью импульсов 100 фс, частотой повторения 100 МГц. Отжиг проводился в диапазоне плотностей мощности 1 – 2 $\text{МВт}/\text{см}^2$ и длительностей облучения 1 с – 30 с. Для фокусировки луча при отжиге и регистрации ГВГ использовался конфокальный микроскоп Alpha-300 (Witek). При использовании объектива $\times 40$ (численная апертура $\text{NA}=0.65$) размер лазерного пятна на поверхности плёнки составляет 1 мкм.

Излучение с длиной волны 800 нм попадает в область прозрачности пленки ЦТС, поэтому оно поглощается в слое платины. Таким образом, максимальная температура достигается вблизи слоя платины. Во время отжига происходит фазовый переход из centrosymmetric аморфной в неcentrosymmetric перовскитную фазу. Формируемая область начинает проявлять нелинейно-оптический эффект -

генерацию второй оптической гармоники (ГВГ). Благодаря появлению этого эффекта оказалось возможным детектировать изменение интенсивности ГВГ (длина волны 400 нм) в процессе отжига и получить информацию о кинетике кристаллизации. Полученные временные зависимости корня из интенсивности ВГ (который пропорционален сегнетоэлектрической поляризации) от времени хорошо аппроксимировались экспоненциальной функцией времени вида: $y = 30 (1 - \exp(-26t))$ (рис. 2).

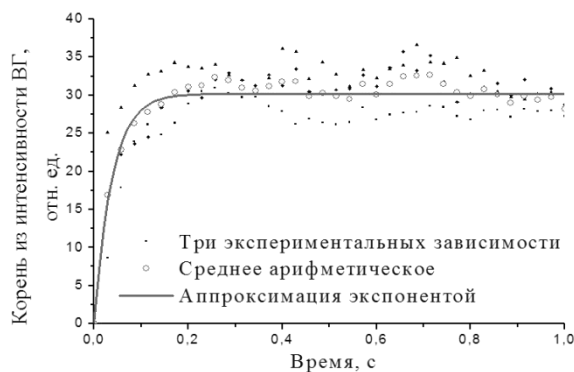


Рис.2. Экспоненциальная аппроксимация экспериментальных зависимостей интенсивности ВГ от времени при одинаковых параметрах отжига.

Обнаружено, что оптимальный диапазон плотностей мощности достаточно узок и составляет 1-2 МВт/см², а увеличение длительности экспозиции от 1 секунды до 1 минуты не влияло на результат.

После отжига были получены карты распределения интенсивности ВГ по поверхности (нелинейная оптика) и карты распределения интенсивности отражённого луча (линейная оптика). В процессе сканирования было обнаружено, что для того, чтобы при диагностике избежать повторного отжига, необходимо использовать плотность мощности не более 0,2 МВт/см².

Результаты и их обсуждение.

Так как пространственная форма использованного фемтосекундного пучка является гауссовой, то критерием качества отжига была такая же гауссова форма распределения интенсивности ГВГ (рис. 3а). По этому распределению можно утверждать, что области с наличием ВГ являются нецентросимметричными (перовскитными), то есть обладают, по крайней мере, пироэлектрическими свойствами. Наличие сегнетоэлектрических свойств и переключения сегнетоэлектрической поляризации исследовалось методом атомно-силовой микроскопии в областях, обладающих высокими значениями интенсивности ГВГ. При плотности мощности

излучения от 1 до $1,4 \text{ МВт/см}^2$, перовскитная область представляла собой круг, с сечением излучения ВГ, описываемым Гауссовой функцией внутри этого круга. При увеличении плотности мощности отжига выше $1,4 \text{ МВт/см}^2$ в центре лазерного пятна начинается абляция, и распределение интенсивности ВГ становится кольцеобразным (рис. 3б).

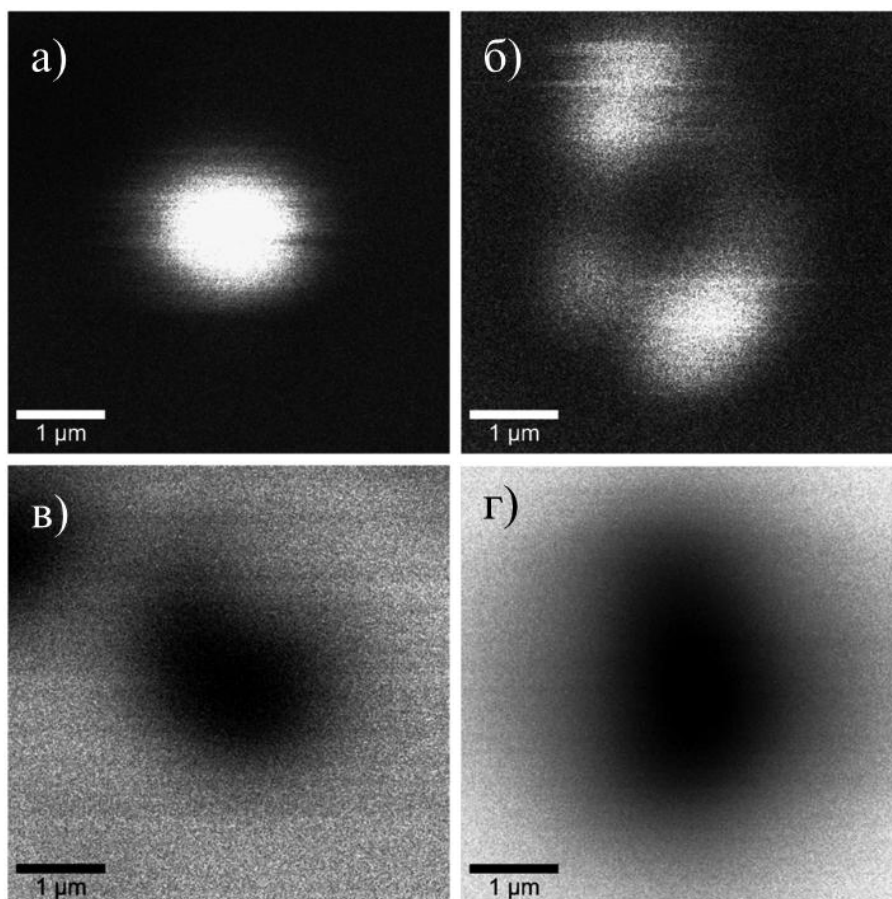


Рис. 3. **Нелинейно-оптические изображения** а, б (падающее излучение 800 нм, регистрируемое излучение - ГВГ 400 нм); **Линейно-оптические изображения** в, г (и падающее и регистрируемое излучение - 800 нм). Плотности мощности отжига: а, в - $1,1 \text{ МВт/см}^2$, б, г - $1,7 \text{ МВт/см}^2$

Именно благодаря нелинейно-оптическому эффекту удалось различить форму распределения перовскита в зависимости от плотности мощности отжига. Другие использованные виды микроскопий – линейно-оптическая (рис 3 в,г), атомно-силовая и электронная микроскопии (рис. 4) не позволили различить распределение сегнетофазы. Электронно-микроскопические изображения сканирования электронным микроскопом тех же областей позволили обнаружить спекание зёрен в центре структуры (рис. 4а), что говорит о наличии фазового перехода. Вокруг такой структуры видны последствия нагрева, недостаточного для фазового перехода, но достаточного для некоторого

изменения структуры плёнки. На рисунке 4б ещё более отчётливо видны чередующиеся полосы, вызванные градиентом температуры.

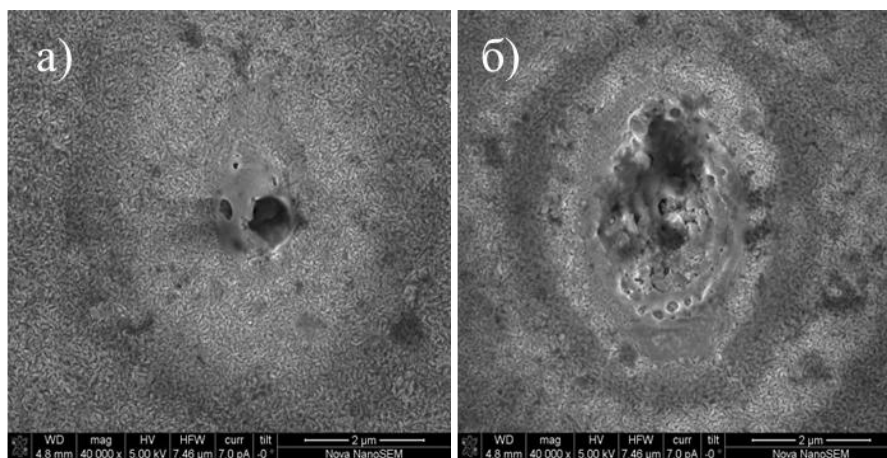


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения областей, отожжённых при 1.1 МВт/см^2 (а) и 1.7 МВт/см^2 (б)

Для подтверждения наличия сегнетоэлектрических свойств структур, помимо методики ГВГ использовался метод пьезо-силовой микроскопии. Было получено пространственное распределение пьезоэффекта для различных областей, которые полностью совпали с распределением ГВГ. Данный зондовый метод показал более детализированные изображения сегнетофазы. Кроме того была проверена возможность локального переключения поляризации под кантилевером, результаты приведены на рис. 5. Диаметр переключённой области составил порядка 1 мкм. Подробности есть в предыдущей работе [17].

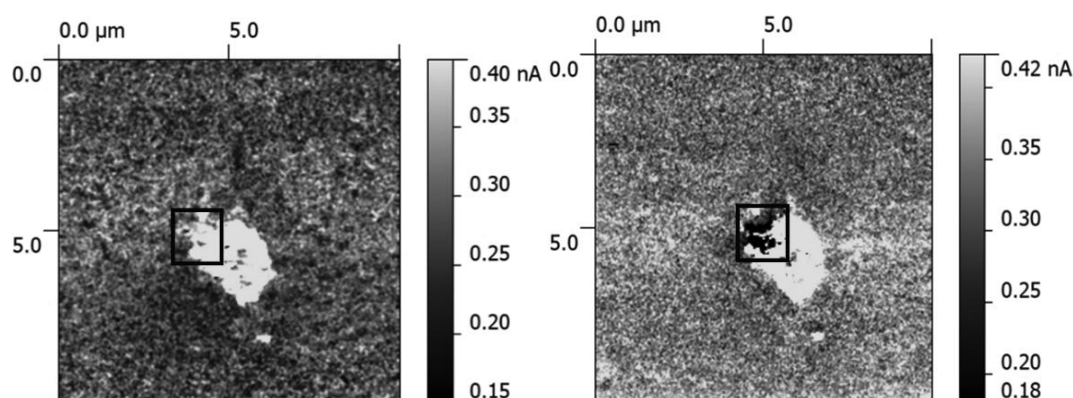


Рис. 5. Распределение амплитуды пьезоотклика до и после приложения к образцу постоянного напряжения 50 В (б). Рамка показывает области с противоположно направленной поляризацией.

Моделирование распределения температуры

Моделирование распределения температуры проводилось в программе COMSOL Multiphysics. Расчет осуществлялся методом конечных элементов по следующей формуле (для каждого слоя):

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (\kappa \nabla T) = Q$$

где ρ - плотность, C - теплоёмкость, T - температура, t - время, κ - теплопроводность, Q – количество теплоты, полученное от лазера.

Отток тепла в окружающую среду описывается следующим соотношением:

$$q = h(T - T_{\text{ср}})$$

где h – коэффициент теплоотдачи. Его значение было задано равным $1 \text{ кВт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

Источник тепла был выбран в слое платины. Распределение мощности было задано функцией Гаусса в соответствии с реальной формой лазерного луча. В расчёте не учитывалась длительность импульса, но оценка времён выравнивания температур показала, что такая модель применима для оценки распределения температуры при высокой частоте повторения. Распределение температур в различных слоях образца представлено на рис. 6.

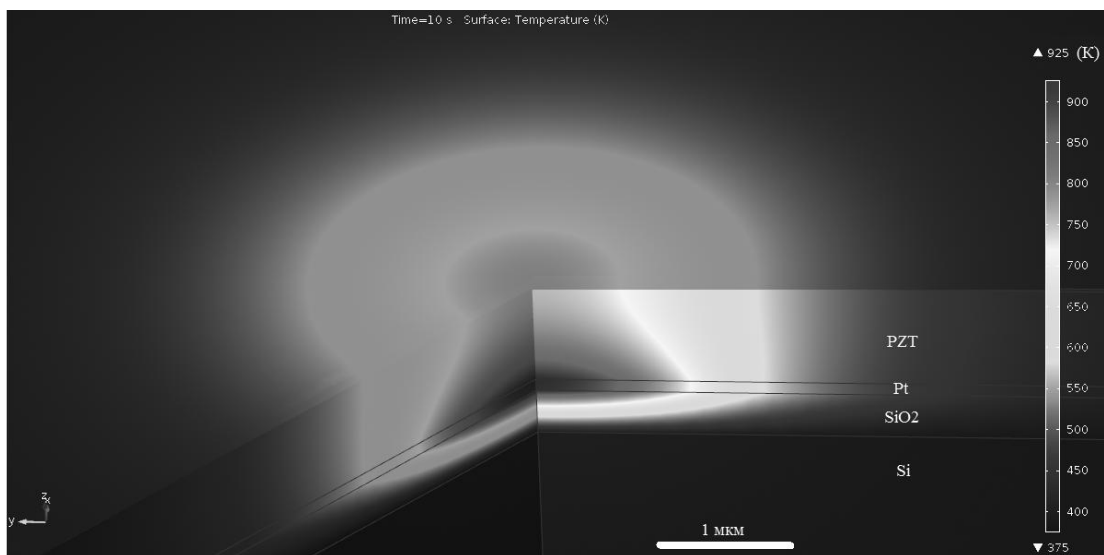


Рис. 6. Распределение температуры по слоям образца (сечение). Температура в максимуме (в центре пленки) равна 800°C , что обеспечивает эффективную кристаллизацию аморфной пленки в перовскитную фазу.

Заключение

Методом фемтосекундного лазерного отжига получены сегнетоэлектрические микроструктуры в тонких плёнках ЦТС с характерным размером порядка 1 мкм . Были

использованы различные мощности накачки и длительности самого процесса. Было показано, что кристаллизация осуществляется только в узком диапазоне плотности мощности, причем при малых значениях плотности мощности увеличение времени отжига не приводит к кристаллизации, то есть экспозиция не играет роли. При превышении плотности мощности выше критических значений в центре лазерного пятна происходит абляция. Оптимальная плотность мощности, которая позволяет избежать абляции составляет 1 МВт/см^2 . Расчет температурного профиля показал, что температура нагрева плёнки при такой мощности составляет 800°C .

В случаях оптимальной плотности мощности и ее превышения микроскопия второй гармоники показывает круговой (гауссов) и кольцевой профили распределения интенсивности ВГ, соответственно. Линейно-оптические изображения в этих обоих случаях имеют кольцевую форму, то есть микроскопия ГВГ является более информативной, по сравнению с обычной линейной микроскопией.

Методом атомно-силовой микроскопии в пьезоде показано, что области, демонстрирующие высокое значение интенсивности ВГ, проявляют наличие сегнетоэлектричества и переключаемость диэлектрической поляризации.

Авторы выражают благодарность И.П. Пронину и С.В.Сенкевичу за предоставление образцов аморфных слоёв ЦТС. 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. Формирование сегнетоэлектрических наноструктур для нового поколения устройств микро- и наноэлектроники // Наноматериалы и наноструктуры. – 2010. - №1. - С. 45-53.
 2. Jong Kuk Kim, Jong-Hwa Kim and Jinheung Kim Effects of Annealing Sequences on Ferroelectric Properties of Nb-Doped Bismuth Titanate Thin Films // Journal of the Korean Physical Society. 2003. Vol. 42. p. 1130-1133.
 3. Ai-Dong Li, Di Wu, Hui-Qin Ling, Mu Wang, Zhiguo Liu, Naiben Ming Different growth behavior of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric films under conventional and rapid annealing processing by metalorganic decomposition // Journal of Crystal Growth. 2002. Vol. 235. Issues 1–4. p. 394-400
 4. M H M Zai, A Akiba, H Goto, M Matsumoto, E M Yeatman, Highly (111) oriented lead zirconate titanate thin films deposited using a non-polymeric route // Thin Solid Films. 2001. Vol. 394, Issues 1–2. p. 96–100.

-
5. Zhanjie Wang, Yanna Chen, Yuka Otsuka, Mingwei Zhu, Ziping Cao, and Hiroyuki Kokawa Crystallization of ferroelectric lead zirconate titanate thin films by microwave annealing at low temperatures // *Journal of the American Ceramic Society*. 2011. Vol. 94. Issue 2. p. 404–409.
 6. К.А. Воротилов, О.М. Жигалина, В.А. Васильев, А.С. Сигов, Особенности формирования кристаллической структуры цирконата-титаната свинца в системах $\text{Si-SiO}_2\text{-Ti(TiO}_2\text{)-Pt-Pb(Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{)O}_3$ // *Физика твердого тела*. 2009. Том 51. вып. 7
 7. Yongfei Zhu, Jinsong Zhu, Yoon J. Song, and S. B. Desu, Laser-assisted low temperature processing of Pb(Zr,Ti)O_3 thin film // *Applied Physics Letters*. 1998. Vol. 73. Issue 14. p. 1958-1960.
 8. C.H Choi., J. Lee, B.H.Park, T.W. Noh. Asymmetric switching and imprint in $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3 / \text{Pb(Zr,Ti)O}_3 / (\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ heterostructures // *Integrated Ferroelectrics*. 1997. Vol.18, p.39-48.
 9. M. Grossmann, O.Lohse, T. Scheller, D. Bolten, U. Boettger, J.R. Contreras, H. Kohlstedt, R. Waser. Imprint in ferroelectric Pb(Zr,Ti)O_3 thin films with thin SrRuO_3 layers at the electrodes // *Integrated Ferroelectrics*. 2001. Vol. 37, p. 205-214.
 10. H. Maiwa, N. Ichinose, K. Okazaki Preparation and properties of Ru and RuO_2 thin film electrodes for ferroelectric thin films. // *Jpn.J.Appl.Phys*. 1994. Vol. 33, p. 5223-5226.
 11. H.C. Pan, C.-C. Chou, H.-L. Tsai. Low-temperature processing of sol-gel derived $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ buffer electrode and $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ films using CO_2 laser annealing // *Appl. Phys. Lett*. 2003. Vol. 83. p. 3156-3158.
 12. Y.-C. Wang, H. Ahn, C.-H. Chuang, Y.-P. Ku, C.-L. Pan. Grain-size-related transient terahertz mobility of femtosecond-laser-annealed polycrystalline silicon // *Appl Phys B, Lasers and Optics*, 2009. Vol. 97. p. 181-185.
 13. Y.-Ch. Wang, J.-M. Shieh, H.-W. Zan, C.-L. Pan. Near-infrared femtosecond laser crystallized poly-Si thin film transistors. // *Optics Express*. 2007. Vol. 15, p. 6982-6987.
 14. B.K. Nayak, M.C. Gupta. Femtosecond-laser-induced-crystallization and simultaneous formation of light trapping microstructures in thin a-Si:H films. // *Appl. Phys. A. Materials Science & Processing*. 2007. Vol. 89, p. 663–666.
 15. N. Yu. Firsova, E. D. Mishina, A. S. Sigov, S. V. Senkevich, I. P. Pronin, A. Kholkin, I. Bdikin & Yu. I. Yuzyuk Femtosecond Infrared Laser Annealing of PZT Films on a Metal Substrate, *Ferroelectrics*. 2012. Vol. 433. Issue 1. p. 164-169.

16. И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, В.А. Климов, Н.В. Зайцева, Т.А. Шаплыгина, В.П. Пронин, С.А. Кукушкин Особенности кристаллизации поликристаллических тонких пленок PZT, сформированных на подложке Si/SiO₂/Pt
Особенности кристаллизации поликристаллических тонких пленок PZT, сформированных на подложке Si/SiO₂/Pt // Физика твердого тела. 2010. Том 52. вып. 1, с. 124-128.

17. Н.Ю. Фирсова, А.С. Елшин, М.А. Марченкова, А. Болотов, М.С. Иванов и др. Переключаемость перовскитных микрообластей пленок ЦТС, локально отожженных фемтосекундным лазером инфракрасного диапазона // Нано- и микросистемная техника, 2014. Т. 7. с. 43-47.