

05.3;09.3

## Нелинейно-оптическая диагностика поликристаллических тонких пленок цирконата-титаната свинца

© А.С. Елшин<sup>1</sup>, И.П. Пронин<sup>2</sup>, С.В. Сенкевич<sup>2</sup>, Е.Д. Мишина<sup>1</sup><sup>1</sup> МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: elshin\_andrew@mail.ru

Поступило в Редакцию 6 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 24 января 2020 г.

Принято к публикации 28 января 2020 г.

С помощью нелинейно-оптической микроскопии изучены однофазные (перовскит) и двухфазные (перовскит+пирохлор) тонкие пленки цирконата-титаната свинца, осажденные на подложки Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si методом высокочастотного магнетронного распыления при различных расстояниях мишень–подложка ( $D = 30–70$  mm). Обнаружено неоднородное распределение сигнала второй гармоники в сферолитовых перовскитовых островках, в том числе увеличение сигнала на границе перовскит/пирохлор, которое может быть связано с неоднородным распределением механических напряжений. Обсуждаются причины сильного изменения сигнала второй гармоники, его взаимосвязи с изменением характера сферолитовой структуры и условий осаждения пленок при варьировании расстояния мишень–подложка.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрические тонкие пленки, цирконат-титанат свинца, сферолитовые структуры, нелинейно-оптическая диагностика, генерация второй гармоники.

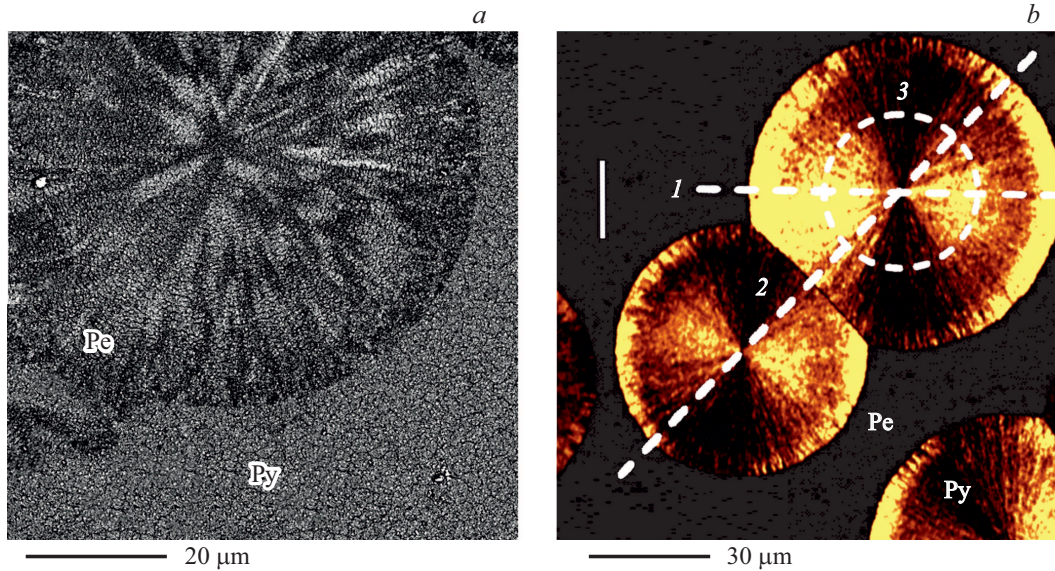
DOI: 10.21883/PJTF.2020.08.49306.18142

Развитие технологий формирования тонких сегнетоэлектрических слоев цирконата-титаната свинца (PZT) позволяет рассматривать эти материалы как перспективные для создания элементов памяти, пьезоэлектрических преобразователей энергии, микроэлектромеханических устройств, приемников инфракрасного излучения и т.д. [1–6]. Для инкорпорации формируемых тонких слоев PZT (субмикронных или микронных толщин) в КМОП-технологии используются, как правило, кремниевые подложки. Физические свойства пленок определяются составом и микроструктурой, которые в свою очередь зависят не только от материала подложки и подслоев, но и от технологических параметров их осаждения и режимов термообработки. При вакуумном методе получения пленок с использованием высокочастотного магнетронного осаждения такими параметрами являются давление и состав рабочего газа, температура подложки, расстояние от мишени до подложки, температура термообработки и т.д. [7–11]. Для получения достоверной информации о микроструктуре и физических свойствах тонких слоев важно использование различных современных и дополняющих друг друга диагностических методов. К их числу относятся не только рентгеноструктурные методы, методы атомно-силовой микроскопии и электронной микроскопии, но и оптические методы, в том числе метод нелинейно-оптической микроскопии, который является информативным для исследования фазовых переходов с изменением кристаллографической симметрии, кристаллографической ориентации, а также доменных структур [12,13]. В сегнетоэлектриках интенсивность генерации второй гармоники (ГВГ) пропорциональна квадрату средней по лазерному пятну со-

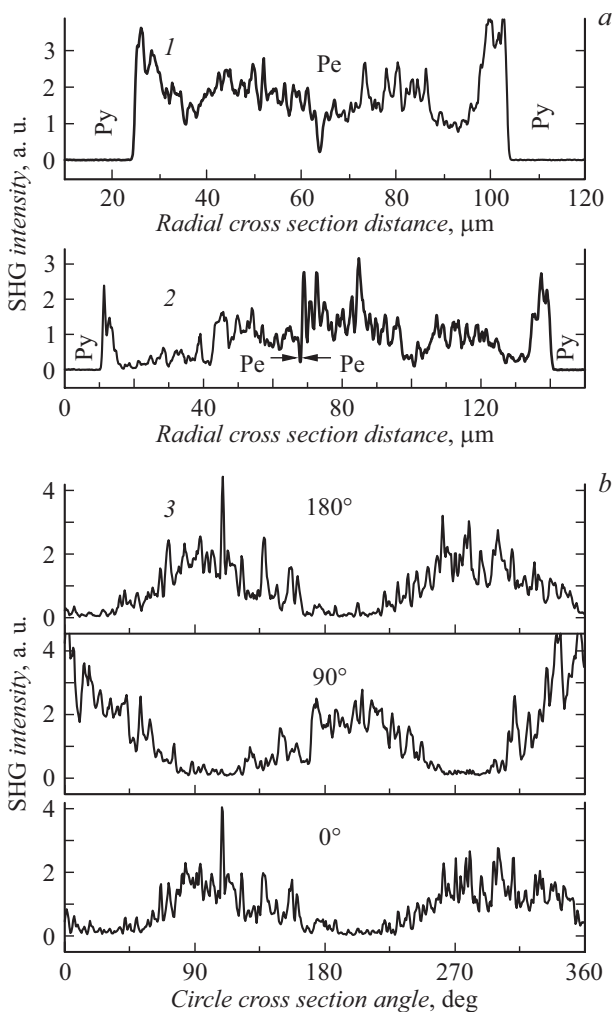
ставляющей сегнетоэлектрической поляризации, ориентированной нормально к направлению распространения падающего оптического луча [14].

В настоящей работе метод ГВГ использовался для диагностики тонких пленок PZT с составами, соответствующими области морфотропной фазовой границы, где их диэлектрические и электромеханические параметры достигают максимальных значений [15,16]. Пленки осаждались на платинированные кремниевые подложки (Pt/Ti(TiO<sub>2</sub>)/SiO<sub>2</sub>/Si) методом высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени при изменении расстояния от мишени до подложки в диапазоне 30–70 mm с шагом 10 mm при давлении рабочего газа, равном 8 Pa, что позволяло „тонко“ варьировать состав (элементное соотношение атомов Zr и Ti) в пределах 1.5–2% [17]. Температура последующего отжига, в процессе которого происходило образование фазы перовскита, составляла 580–600°C. Скорость осаждения при таком изменении расстояния уменьшалась более чем в 2 раза. Время осаждения выбиралось таким образом, чтобы толщина пленок была одинаковой и составляла 500 nm. Для расстояний 30 и 40 mm исследовались как однофазные перовскитовые пленки, так и пленки, в которых реализовалась двухфазная структура (при меньшей температуре отжига), состоящая из матрицы низкотемпературной фазы пирохлора (Py) и отдельных перовскитовых (Pe) островков.

С помощью модифицированного конфокального микроскопа WITec alpha 300S были получены нелинейно-оптические изображения поверхности образцов. Вторая оптическая гармоника возбуждалась излучением фемтосекундного лазера на кристалле сапфира, допированно-



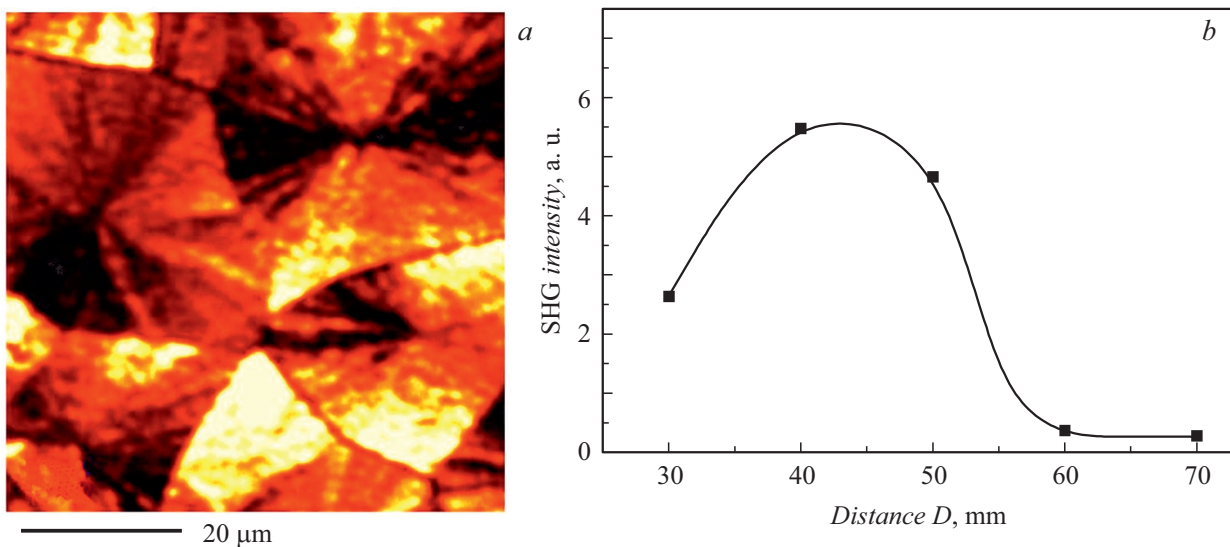
**Рис. 1.** РЭМ- (*a*) и нелинейно-оптические (*b*) изображения сферолитовых перовскитовых (Pe) островков в пирохлорной (Py) матрице ( $D = 40 \mu\text{m}$ ). Штриховыми линиями отмечены сечения (1–3).



**Рис. 2.** Распределение сигнала ГВГ по сечению одного (1) и двух (2) сферолитовых островков (*a*) и по круговому сечению (3) при угле поляризации падающего и отраженного лучей 180, 90 и 0° (*b*).

го ионами титана, с длиной волны 800 nm, частотой повторения 80 MHz и длительностью 100 fs. Интенсивность ГВГ на длине волны 400 nm регистрировалась фотоэлектронным умножителем и системой счета фотонов. Поворот плоскости поляризации падающего луча осуществлялся полуволновой пластинкой перед образцом. В качестве анализатора использовалась призма Глана. Изображения фиксировались в геометрии „на отражение“. Объектив Zeiss N-achroplan 100X, формирующий пятно на образце диаметром  $0.9 \mu\text{m}$ , и оптическое волокно диаметром  $25 \mu\text{m}$  обеспечили пространственное разрешение  $\sim 300 \text{ nm}$ . Такое разрешение получено потому, что для микроскопии второй гармоники интенсивность сигнала ГВГ пропорциональна квадрату интенсивности падающего луча, что приводит к уменьшению функции размытия точки в  $\sqrt{2}$  раз [18]. Электронно-микроскопические изображения структуры были получены на растровом электронном микроскопе (РЭМ) EVO-40 (Zeiss).

На рис. 1 представлены РЭМ- (*a*) и оптическое на длине волны ГВГ (*b*) изображения перовскитовых островков. ГВГ-изображение представлено для направления поляризации падающего и отраженного лучей, отмеченного светлой линией. Перовскитовые островки круглой формы характеризовались радиально-лучистой сферолитовой структурой, которая отчетливо наблюдалась как на РЭМ-, так и на ГВГ-изображениях. Видно сильное различие сигнала ГВГ между внутренней и внешней областями островков, о чем свидетельствуют распределения сигнала ГВГ (рис. 2, *a*) вдоль диаметральных (радиальных) сечений одного (рис. 1, сечение 1) и двух островков (рис. 1, сечение 2). При движении от центра сферолита сигнал ГВГ сначала возрастает, достигает локального максимума примерно на середине радиуса, затем спадает к краю и на расстоянии  $\sim 5\text{--}7 \mu\text{m}$  до



**Рис. 3.** Нелинейно-оптическое (ГВГ) изображение сплошной перовскитовой тонкой пленки PZT ( $D = 30$  mm) (*a*) и зависимость интенсивности сигнала ГВГ, усредненного по площади сканирования, от расстояния  $D$  (*b*).

края снова возрастает. Величина сигнала ГВГ возрастает на краях сферолитов в  $\sim 2$  раза по сравнению с сигналом в центральной области. Подобное поведение может свидетельствовать о формировании в процессе кристаллизации и рекристаллизации фаз перовскита разной плотности, как это было продемонстрировано в [19]. Усиление сигнала ГВГ на краях наблюдается только на границах сферолитовых структур с областью прекурсора (т.е. вблизи фазовой границы Ru/Re, рис. 1). Вблизи границы слившихся островков усиления не происходит (сечение 2 на рис. 2, *a*). Можно предположить, что это усиление связано с неоднородностью распределения механических напряжений в прикраевых областях.

Круговое сечение (сечение 3 на рис. 1, *b*) сигнала ГВГ сферолитовой структуры при фиксированном направлении поляризации имеет два максимума (рис. 2, *b*). При повороте входной и выходной поляризации распределение сигнала ГВГ по круговому сечению поворачивается на тот же угол: на рис. 2, *b* приведено три круговых сечения для трех направлений поляризации луча. Такое поведение может наблюдаться, если сферолит состоит из множества радиальных кристаллитов (проросших от единого центра кристаллизации) с лежащей в плоскости пленки компонентой поляризации, которая имеет один и тот же угол с радиальным направлением этого кристаллита. Иными словами, кристаллиты с радиальным направлением, отличающимся на заданный угол, будут иметь такой же угол между направлениями поляризации. Чередование минимумов и максимумов интенсивности сигнала ГВГ согласуется с чередованием кристаллитов моноклинной и тетрагональной фаз [17].

Известно, что сигнал ГВГ может усиливаться в зависимости от величины механических напряжений в среде [20]. Ранее с помощью атомно-силовой микроскопии было показано [21], что вследствие разности плотности

фаз рельеф на границах Re/Ru меняется. Ширина области перехода составила порядка  $4\text{--}5\ \mu\text{m}$ , что согласуется с шириной области усиленного сигнала ГВГ.

На рис. 3, *a* представлено характерное ГВГ-изображение поверхности образца сплошной пленки сферолитовой микроstructures. С ростом  $D$  величина сигнала ГВГ проходила через максимум и затем резко падала при  $D = 60\text{--}70$  mm (рис. 3, *b*). Эти изменения, как показано в [17], сопровождаются уменьшением числа радиальных лучиков и увеличением их размера. Возможной причиной низкого сигнала ГВГ может быть образование в микроstructures с большими однородными областями сегнетоэлектрических доменов с характерным размером, меньшим длины волны оптического излучения.

Изменение свойств структуры при вариации расстояния до мишени до подложки может быть связано с особенностями окисления распыленных атомов мишени в процессе осаждения пленок, поскольку, как показали эксперименты, температура подложки за счет разогрева аргоно-кислородной плазмы снижалась от  $160^\circ\text{C}$  при  $D = 30$  mm до  $90^\circ\text{C}$  при  $D = 70$  mm. По всей видимости, уменьшение температуры подложки приводило наряду с увеличением длительности осаждения к увеличению вероятности доокисления свинца до четырехвалентного ( $\text{PbO}_2$ ) состояния, большей однородности состава по площади и объема осажденной пленки [22] и, как следствие, к иному характеру кристаллизации фазы перовскита.

Таким образом, результаты исследования структуры и свойств тонких пленок PZT, осажденных при различных расстояниях от мишени до подложки (30–70 mm), позволяют сделать следующие выводы.

1. Выявлена корреляция изображений сферолитовой перовскитовой структуры тонких пленок, полученных методами ГВГ и РЭМ. Предполагается, что радиальное

изменение интенсивности сигнала ГВГ связано с изменением плотности перовскитовой фазы в процессе ее кристаллизации из фазы пирохлора и ее рекристаллизации в более плотную модификацию.

2. Изменение расстояния от мишени до подложки в процессе осаждения тонких пленок приводило к резкому изменению плотности радиальных лучиков и сигнала ГВГ. Причиной таких изменений могут являться изменения температуры разогрева подложки газовой плазмой и длительности осаждения, приводящих к изменению условий окисления, а при последующем отжиге — к изменению параметров и механизмов кристаллизации фазы перовскита.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания, проект № FSFZ-2020-0022 (Е.Д.М.), а также гранта для молодых ученых РТУ МИРЭА № НИЧ-43 (А.С.Е.).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. М.: Энергоатомиздат, 2011. 175 с.
- [2] Hwang G.T., Annareddy V., Han J.H., Joe D.J., Baek C., Park D.Y., Kim D.H., Park J.H., Jeong C.K., Park K.I., Choi J.J., Kim D.K., Ryu J., Lee K.J. // *Adv. Energy Mater.* 2016. V. 6. N 13. P. 1600237. DOI: 10.1002/aenm.201600237
- [3] Yeo H.G., Ma X., Rahn C., Troler-McKinstry S. // *Adv. Funct. Mater.* 2016. V. 26. N 32. P. 5940–5946. DOI: 10.1002/adfm.201601347
- [4] Muralt P. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. N 5. P. 1385–1396. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02421.x
- [5] Muralt P. // *Rep. Prog. Phys.* 2001. V. 64. N 10. P. 1339–1388. DOI: 10.1007/0-387-23319-9\_5
- [6] Scott J.F. // *Science.* 2007. V. 315. N 5814. P. 954–959. DOI: 10.1126/science.1129564
- [7] Iijima K., Ueda I., Kugimiya K. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1991. V. 30. Pt 1. N 9B. P. 2149–2151.
- [8] Suu K., Masuda T., Nishioka Y., Tani N. Process stability control of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ferroelectric thin film sputtering for FRAM application // *Proc. of the Eleventh IEEE Int. Symp. on applications of ferroelectrics (ISAF XI'98)*. Montreux, Switzerland, 1998. P. 19–22.
- [9] Alrashda M.H.S., Hamzah A.A., Majlis B.Y. RF sputtered PZT thin film at MPB for piezoelectric harvester devices // 2015 IEEE Regional Symp. on micro and nanoelectronics (RSM). IEEE, 2015. P. 1–4. DOI: 10.1109/RSM.2015.7355018
- [10] Mukhin N.V., Chigirev D.A. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. V. 872. P. 012045. DOI: 10.1088/1742-6596/872/1/012045
- [11] Osipov V.V., Kaptelov E.Yu., Senkevich S.V., Kiselev D.A., Pronin I.P. // *Ferroelectrics.* 2018. V. 535. N 1. P. 78–82. DOI: 10.1080/00150193.2018.1432931
- [12] Denev S.A., Lummen T.T., Barnes E., Kumar A., Gopalan V. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. N 9. P. 2699–2727. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04740.x
- [13] Буряков А.М. // *Рос. технол. журн.* 2017. Т. 5. № 2. С. 22–31. DOI: 10.32362/2500-316X-2017-5-2-22-31
- [14] Dolino G., Lajzerowicz J., Vallade M. // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 2. N 6. P. 2194–2200. DOI: 10.1103/PhysRevB.2.2194
- [15] Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. 288 с.
- [16] Noheda B., Cox D.E. // *Phase Trans.* 2006. V. 79. N 1-2. P. 5–20. DOI: 10.1080/01411590500467262
- [17] Pronin V.P., Dolgintsev D.M., Osipov V.V., Pronin I.P., Senkevich S.V., Kaptelov E.Y. // *Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 387. N 1. P. 012063.
- [18] Gauderon R., Lukins P.B., Sheppard C.J.R. // *Opt. Lett.* 1998. V. 23. N 15. P. 1209–1211. DOI: 10.1364/OL.23.001209
- [19] Пронин И.П., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В., Климов В.А., Зайцева Н.В., Шаплыгина Т.А., Кукушкин С.А. // *ФТТ.* 2010. Т. 52. В. 1. С. 124–129. DOI: 10.1134/S1063783410010233
- [20] Bertocchi M., Luppi E., Degoli E., Véniard V., Ossicini S. // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 140. N 21. P. 214705. DOI: 10.1063/1.4880756
- [21] Пронин И.П., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В., Киселев Д.А., Осипов В.В., Пронин В.П. // *ФТТ.* 2019. Т. 61. В. 12. С. 2369–2374. DOI: 10.1134/S1063783419120424
- [22] Тентилова И.Ю., Кукушкин С.А., Каптелов Е.Ю., Пронин И.П., Уголков В.И. // *Письма в ЖТФ.* 2011. Т. 37. В. 4. С. 37–43. DOI: 10.1134/S1063785011020295