

06,08

Деформация кристаллической решетки при формировании сферолитовой микроструктуры в тонких пленках цирконата-титаната свинца

© М.В. Старицын^{1,2}, В.П. Пронин^{3,¶}, И.И. Хинич³, Е.Ю. Каптелов¹,
С.В. Сенкевич¹, И.П. Пронин¹, С.А. Немов⁴

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия

² Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“ —
Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов „Прометей“ им. И.В. Горынина,
Санкт-Петербург, Россия

³ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский технический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: Pronin.v.p@yandex.ru

Поступила в Редакцию 25 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 4 мая 2025 г.

Принята к публикации 4 мая 2025 г.

С использованием растровой электронной микроскопии методами дифракции отраженных электронов исследуется разворот кристаллической решетки при формировании сферолитовых островков в тонких пленках цирконата-титаната свинца. Показано, что разворот решетки в сферолитах может происходить как по направлению к центру сферолита, так и к его периферии. Рассматриваются механизмы образования и роста сферолитов, позволяющие объяснить наблюдаемый эффект.

Ключевые слова: тонкие пленки цирконата-титаната свинца, ЦТС, ротационные кристаллы, сферолитовая микроструктура, механизмы разворота.

DOI: 10.61011/FTT.2025.05.60751.95-25

1. Введение

Образование сферолитовой микроструктуры в тонких пленках цирконата-титаната свинца (ЦТС) происходит в процессе высокотемпературного отжига предварительно осажденных на холодную подложку аморфных слоев. При этом могут использоваться как физические (вакуумные) методы осаждения [1–3] (такие как ионно-плазменное распыление или лазерная абляция), так и химические методы (золь-гель, CVD, MOCVD) [4,5]. В процессе отжига пленок кристаллизация фазы перовскита происходит путем образования и разрастания перовскитовых островков из промежуточной низкотемпературной пирохлорной фазы. Поскольку перовскитовая (Pe) решетка более плотно упакована, чем пирохлорная (Py) решетка, фазовая Py–Pe трансформация сопровождается появлением сильных растягивающих механических напряжений (σ) в плоскости пленки, действующих на перовскитовый островок со стороны пирохлорной матрицы, рис. 1. Это приводит к деформации перовскитовой решетки, заключающейся в развороте ростовой оси с образованием краевых дислокаций [6,7]. Ранее такие развороты (изгибы или искривления) решеток наблюдались в тонких пленках различных материалов, например, в сульфиде сурьмы (Sb_2S_3) [8], кварцах

(SiO_2 , GeO_2) [9–11], гематите ($\alpha-Fe_2O_3$) [12], оксиде индия (In_2O_3) с добавкой кремния (InSiO-пленки) [13] и в целом ряде других оксидов металлов, полупроводниковых сплавах (Cd–Te, Ge–Te, Ti–Se) [14] и т.д.

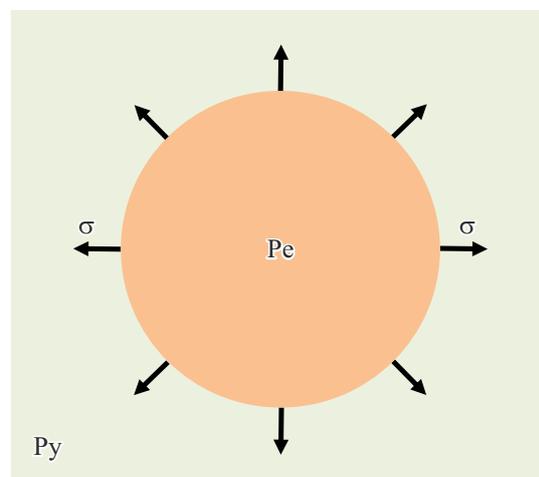


Рис. 1. Схематическое изображение действия латеральных механических напряжений на перовскитовый (Pe) островок со стороны пирохлорной (Py) матрицы.

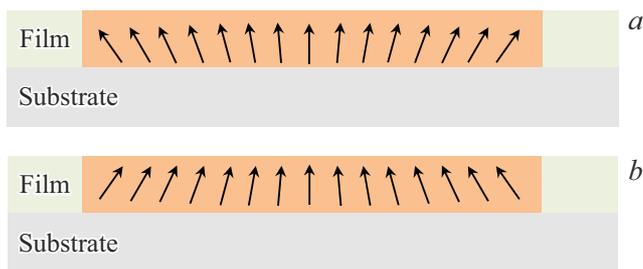


Рис. 2. Наблюдаемые развороты ростовой оси (кристаллической решетки) в сферолитовых тонких пленках: *a*) от центра к периферии островка, *b*) от периферии к центру островка.

Подобные кристаллические образования относят к типу так называемых ротационных (или трансротационных) кристаллов [8–15]. Согласно [12,14] изгиб кристаллической решетки носит упругий характер, однако в более поздних исследованиях [7–11] предполагается, что разворот решетки сопровождается появлением краевых дислокаций, благодаря чему, по-видимому, происходит частичная релаксация механических напряжений. Хотя, согласно представлениям о краевых дислокациях, далеко не всегда их появление сопровождается разворотом кристаллической решетки [8,16].

В работах [8–10,13] было обнаружено, что вектор разворота ростовой оси кристаллической решетки в тонкой пленке ориентирован от центра сферолитового островка к его периферии, рис. 2, *a*. В частности, подобный вывод делают авторы работы [13] на основании картин дифракции обратных электронов и расположения прямых полюсных фигур в тонкой пленке оксида индия с добавкой кремния (InSiO-пленки). Напротив, в тонких пленках гематита и полупроводниковых сплавах предполагается, что разворот решетки происходит по направлению к центру сферолитового островка [12,14]. Анализ литературы, посвященной изучению ротационных кристаллов, показал, что до настоящего времени причины, по которым наблюдается тот или иной разворот, в работах как не обсуждались, так и предметно не исследовались. В этой связи целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование характера разворота решетки в сферолитовых тонких пленках ЦТС, сформированных при вариации технологических параметров их приготовления, и выявление физических механизмов, отвечающих за эти развороты.

2. Приготовление образцов и методы исследования

Пленки ЦТС осаждались на платинированные подложки ситалла СТ-50 (Pt/TiO₂/ситалл) и кремния (Pt/TiO₂/SiO₂/Si) двухстадийным методом высокочастотного магнетронного распыления. Состав распыляемой керамической мишени соответствовал области морфотропной фазовой границы и отвечал элементному со-

отношению атомов циркония и титана $Zr/Ti = 54/46$. Для получения двухфазной структуры в виде отдельных перовскитовых островков с диаметрными размерами в пределах 30–40 μm , окруженных матрицей низкотемпературной фазы пироклора, осажденные аморфные пленки подвергались отжигу при температуре 530 °C на ситалловой подложке и при 550 °C на кремниевой подложке. Толщина пленок ЦТС составляла 900 и 500 nm, соответственно.

Кристаллическая структура и фазовое состояние пленок контролировались методом рентгеноструктурного анализа (Rigaku Ultima IV). Микроизображения сферолитовых островков получали с помощью растрового электронного микроскопа (Tescan Lyra 3), оснащенного детектором регистрации картин дифракции отраженных электронов. Обработка картин дифракции позволяла поточно формировать ориентационные карты сферолитовых островков с данными о кристаллографических ориентациях (полюсные фигуры), на их основе строить карты распределения углов разориентации в пределах каждого островка (GROD — grain reference orientation deviation) и определять скорости разворота кристаллической решетки.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 3 представлены результаты изучения картин дифракции обратно отраженных электронов двух сферолитовых островков, сформированных на платинированных подложках ситалла (рис. 3, *a, c, e, g*) и кремния (рис. 3, *b, d, f, h*) в результате высокотемпературного отжига аморфных пленок и их кристаллизации из матрицы промежуточной низкотемпературной фазы пироклора. Несмотря на приблизительно одинаковые линейные размеры (порядка 40 μm в диаметре) перовскитовых островков, они существенно различались по микроструктуре и характеру разворота кристаллической решетки. Ориентационные карты островков свидетельствуют о следующем: в первом случае (рис. 3, *a*) $\langle 100 \rangle$ -ростовая ориентация островка близка к нормали к поверхности и наблюдается монотонное изменение ориентации ростовой оси в соответствии с плавным изменением цветовой гаммы от центра к периферии сферолитового островка; во втором случае (рис. 3, *b*) $\langle 111 \rangle$ -ростовая ориентация островка близка к нормали к поверхности, а сам островок характеризуется радиально-лучистой микроструктурой и резким изменением цветовой гаммы в соседних лучиках. GROD-карты островков показали, что если в первом островке происходит аксиально-однородный разворот кристаллической решетки со скоростью $\sim 1.4\text{--}1.5 \text{ deg}/\mu\text{m}$ (рис. 3, *c, e*), то во втором островке скорость разворота изменяется от лучика к лучику, а ее величина оказывается значительно ниже и составляет $\sim 0.4\text{--}0.8 \text{ deg}/\mu\text{m}$ (рис. 3, *d, f*).

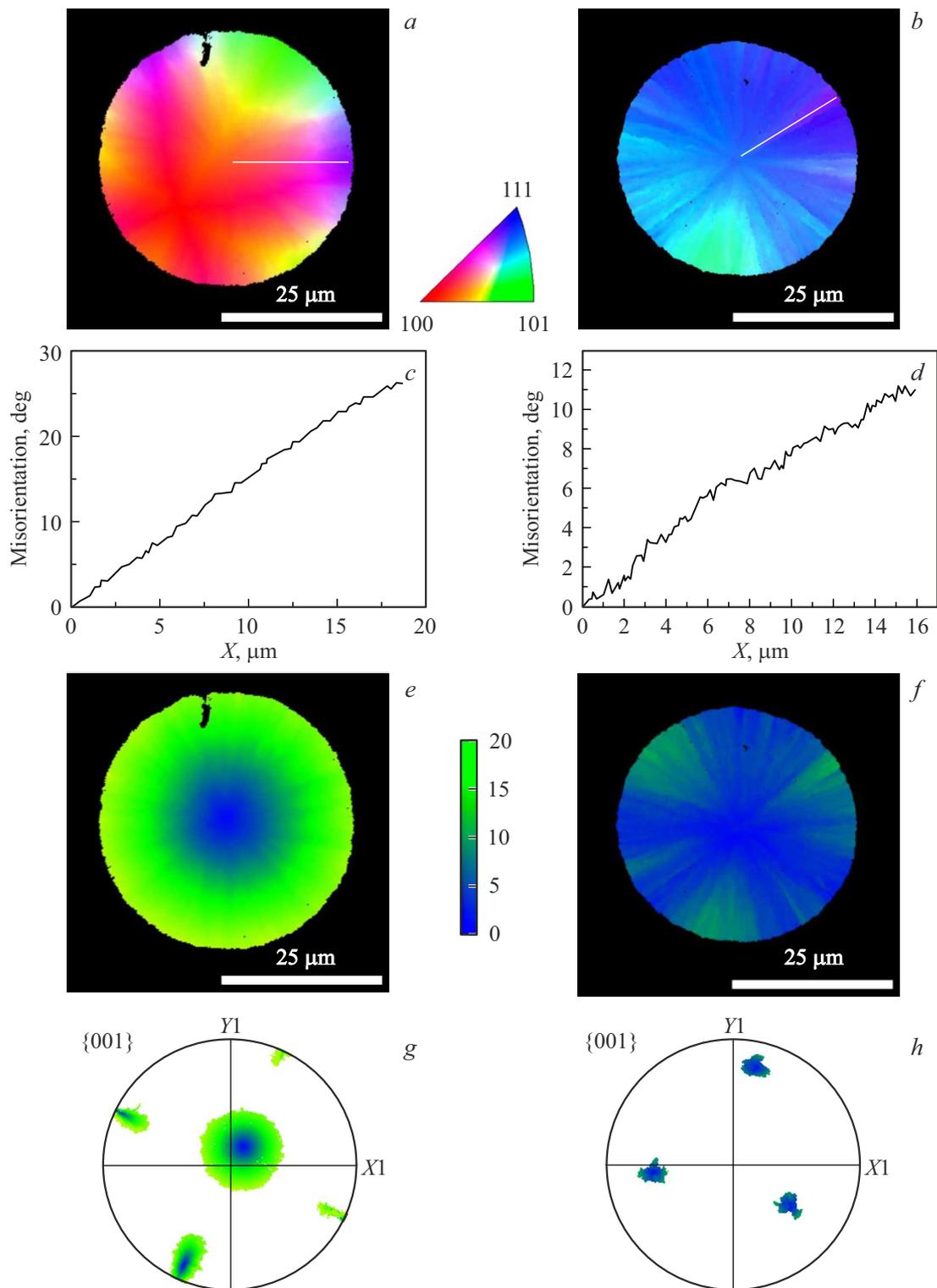


Рис. 3. Дифракционные (*a, b*) и GROD (*e, f*) карты, прямые полюсные фигуры (*g, h*) и радиальные зависимости углов разворота решетки (*c, d*) в двух сферолитовых островках, сформированных при отжиге аморфных тонких пленок ЦТС, сформированных на платинированных подложках ситалла (*a, c, e, h*) и кремния (*b, d, g, h*).

Причины аксиально-однородного разворота в первом случае, по всей видимости, связаны с низкой шероховатостью поверхности платинового подслоя, что приводит к формированию перовскитовых кристаллитов (размером 50–100 nm) с ориентационной корреляцией зерен в плоскости пленки. В этом случае формирование сферолитовой микроструктуры происходит путем малоуглового кристаллического ветвления [13]. С ростом шероховатости платинового подслоя (в системе ЦТС/Pt/SiO₂/Si) вероятность ориентационной корреляции кристаллических зерен в плоскости пленки снижается, и появление радиально-лучистой структуры отражает механизм малоуглового некристаллического ветвления [13,17]. Снижение скорости разворота решетки в этом случае связывается с появлением радиальных границ и частичной релаксацией на них латеральных механических напряжений.

На рис. 3, *g, h* приведены изображения прямых полюсных фигур для ориентации типа $\langle 100 \rangle$, по которым можно судить о направлениях разворота кристаллической решетки. Анализ ориентационных карт и прямых полюсных фигур свидетельствует о том, что в первом случае разворот решетки происходит от центра к периферии (рис. 2, *a*), тогда как во втором случае разворот происходит ровно наоборот — в сторону центра островка (рис. 2, *b*). Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о том, что в тонких пленках ЦТС может реализовываться формирование сферолитов, отличающихся направлением разворота решетки относительно центра.

Для объяснения наблюдаемых эффектов можно воспользоваться схематическим изображением модели, отражающей зарождение и рост сферолитовых островков: *a*) на верхней границе (вблизи свободной поверхности) пленки (рис. 4, *a*) и *b*) на нижнем интерфейсе (вблизи границы раздела пленки и нижнего электрода) пленки (рис. 4, *b*). С помощью этой модели нами ранее были объяснены изменения физических свойств и состава тонких пленок ЦТС в процессе кристаллизации фазы перовскита при изменении температуры отжига.

Согласно представленной модели, рост перовскитовых островков со стороны свободной поверхности сопровождается появлением упругой деформации и разворотом решетки в направлении центра сферолита при напряжениях меньше предела пластичности, а при напряжениях выше предела пластичности добавляется пластическая деформация с образованием краевых дислокаций. Аналогичный механизм разворота кристаллической решетки будет происходить при возникновении и разрастании сферолита от нижнего интерфейса. При этом в эксперименте, при фиксации разворота методом дифракции отраженных электронов, в первом случае наблюдается разворот решетки от центра островка к его периферии (рис. 3, *a, g* и рис. 4, *a*), во втором — в противоположную сторону, к центру сферолита (рис. 3, *b, f* и рис. 4, *b*). Таким образом, по направлению разворота

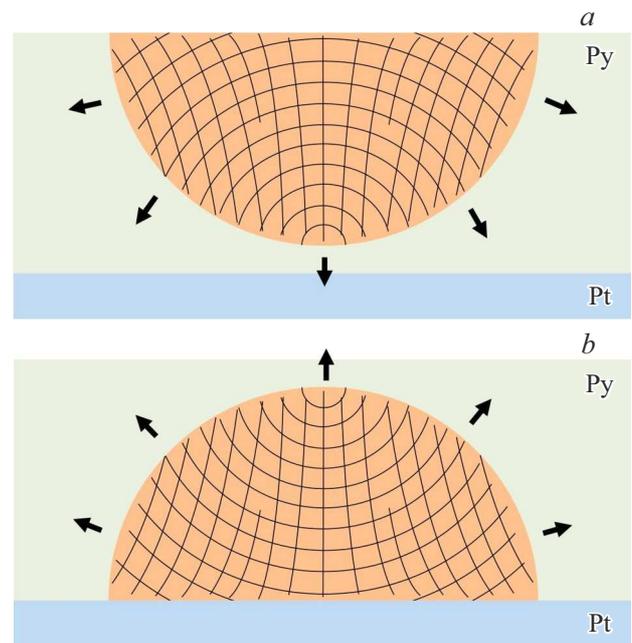


Рис. 4. Схематическое изображение разворота кристаллической решетки при различных местоположениях зарождения и роста островков перовскитовой (Pc) фазы в пироклорной матрице тонкой пленки: *a*) от свободной поверхности, *b*) от нижней границы пленки и подложки (нижнего Pt электрода), *c*) в объеме пленки.

кристаллической решетки можно судить об особенностях зарождения и роста сферолитовой структуры в тонких пленках.

Оценки величины предела упругости для тонких пленок ЦТС, сделанные в работе [7] при комнатной температуре, составляют ~ 580 МПа, при этом оценки максимальных механических напряжений, сделанные для исследуемых нами сферолитовых структур, сравнимы с экспериментально измеренной величиной и не превышают ~ 500 МПа [18]. В этой связи, казалось бы, в представленной модели можно обойтись без привлечения краевых дислокаций. Однако образование дислокаций происходит не при комнатной температуре, а при температуре кристаллизации фазы перовскита (выше 500°C), где величина предела упругости может быть на несколько порядков меньше, чем при комнатной температуре. В этой связи в реальной структуре для оценки плотности краевых дислокаций (ρ_d) обычно используется формула [9]:

$$\rho_d = \varphi / (r \cdot |\mathbf{b}|), \quad (1)$$

где φ — угол разворота решетки, r — расстояние, на котором определяется разворот решетки, \mathbf{b} — вектор Бюргерса. Для скорости разворота решетки $v = \varphi / r = 1 \text{ deg}/\mu\text{m}$ и $|\mathbf{b}| = 0.4 \text{ nm}$ (величина, равная параметру перовскитовой решетки), плотность дислокаций достигает $\sim 4.3 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$, что по порядку величины

согласуется со значениями, определенными в кварцевых пленках [9]. Вместе с тем, вопрос, каким образом реализуется разворот решетки — с образованием краевых дислокаций или через более сложный механизм, называемый дисклинацией, до сих пор вызывает споры [8–12].

4. Выводы

Обнаружено, что в тонких сферолитовых пленках ЦТС реализуются два типа разворота кристаллической решетки: от центра островка к периферии и от периферии к центру островка. Предполагается, что направление поворота решетки определяется местом зарождения и роста островков — от верхней поверхности тонкой пленки, от границы раздела с подложкой (нижним электродом). Нельзя исключать, что может реализовываться и более сложный вариант зарождения и разрастания островка в объеме тонкой пленки [19].

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке внутреннего гранта Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена, ВН-84.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.K. Kwok, S.B. Desu. *J. Mater. Res.* **9**, 7, 1728 (1994).
- [2] И.П. Пронин, Н.В. Зайцева, Е.Ю. Каптелов, В.П. Афанасьев. *Известия РАН, сер. физ.* **61**, 2, 379 (1997).
- [3] В.П. Пронин, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **9**, 5 (2010).
- [4] G.A.C.M. Spierings, J.B.A. Van Zon, P.K. Larsen, M. Klee. *Integr. Ferroelectr.* **3**, 283 (1993).
- [5] E.M. Alkoy, S. Alkoy, T. Shiosaki. *Ceram. Int.* **33**, 1455 (2007).
- [6] М.В. Старицын, В.П. Пронин, И.И. Хинич, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин, А.С. Елшин, Е.Д. Мишина. *ФТТ* **65**, 8, 1368 (2023).
- [7] М.В. Старицын, В.П. Пронин, И.И. Хинич, А.Н. Крушельницкий, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин. *Физико-химические аспекты наноматериалов и наноструктур* **16**, 289 (2024).
- [8] D. Savvitskii, H. Jain, N. Tamura, V. Dierolf. *Sci. Rep.* **6**, 36449 (2016).
- [9] N.R. Lutjes, S. Zhou, J. Antoja-Lleonart, B. Noheda, V. Ocelik. *Sci. Rep.* **11**, 14888 (2021).
- [10] S. Zhou, J. Antoja-Lleonart, P. Nukala, V. Ocelik, N.R. Lutjes, B. Noheda. *Acta Mater.* **215**, 117069 (2021).
- [11] E.J. Musterman, V. Dierolf, H. Jain. *Int. J. Appl. Glass Sci.* **13**, 402 (2022).
- [12] V.Yu. Kolosov, A.R. Tholen. *Acta Mater.* **48**, 1829 (2000).
- [13] B. Da, L. Cheng, X. Liu, K. Shigeto, K. Tsukagoshi, T. Nabatame, Z. Ding, Y. Sun, J. Hu, J. Liu, D. Tang, H. Zhang, Z. Gao, H. Guo, H. Yoshikawa, S. Tanuma. *Sci. Technol. Adv. Mater.: Methods* **3**, 2230870 (2023).
- [14] В.Ю. Колосов, Л.М. Веретенников, Ю.Б. Старцева, К.Л. Швамм. *ФТП* **39**, 8, 990 (2005).
- [15] О.М. Жигалина, Д.Н. Хмеленин, Ю.А. Валиева, В.Ю. Колосов, А.О. Бокуняева, Г.Б. Кузнецов, К.А. Воротилов, А.С. Сигов. *Кристаллография* **63**, 4, 620 (2018).
- [16] Я.Е. Гегузин. *Живой кристалл*. Наука, М. (1981). 193 с.
- [17] A.G. Shtukenberg, Y.O. Punin, E. Gunn, B. Kahr. *Chem. Rev.* **112**, 3, 1805 (2012).
- [18] S. Yagnamurthy, I. Chasiotis, J. Lambros, R.G. Polcawich, J.S. Pulskamp, M. Dubey. *J. Microelectromech. Syst.* **20**, 6, 1250 (2011).
- [19] Д.Н. Хмеленин, О.М. Жигалина, К.А. Воротилов, И.Г. Лебо. *ФТТ* **54**, 5, 939 (2012).

Редактор Ю.Э. Кутаев