

Эволюция фрактальной поверхности аморфных пленок цирконата–титаната свинца при кристаллизации

© В.Я. Шур, С.А. Негашев, А.Л. Субботин, Д.В. Пелегов, Е.А. Борисова,
Е.Б. Бланкова, С. Тролиер–МакКинстри*

Институт физики и прикладной математики при Уральском государственном университете,
620083 Екатеринбург, Россия

* Intercollege Material Research Laboratory, Penn State University,
University Park, PA 16802, USA

E-mail: Vladimir.Shur@usu.ru

(Поступила в Редакцию 22 июня 1998 г.)

Экспериментально изучалась методом упругого рассеяния света кинетика рекристаллизации аморфных пленок цирконата–титаната свинца, изготовленных по золь–гель технологии. Последовательности угловых зависимостей интенсивности рассеянного света регистрировались непосредственно в процессе термического отжига. Эволюция морфологии поверхности пленок при отжиге описывалась в терминах изменения их фрактальных размерностей D_s . Экспериментальные зависимости $D_s(t)$ сопоставлялись с результатами компьютерного моделирования кинетики фазового превращения в тонкой пластине (пленке).

Получение тонких сегнетоэлектрических пленок цирконата–титаната свинца (PZT) представляет значительный интерес для многих практических приложений, среди которых наиболее актуально создание энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти. Среди различных технологий создания PZT пленок наибольшей популярностью пользуется золь–гель метод. Пленка с необходимым фазовым составом создается в два этапа: сначала с помощью пиролиза получают аморфную пленку необходимого химического состава, а затем при высокотемпературном отжиге формируют необходимую кристаллическую структуру. Установлено, что сегнетоэлектрические параметры и структура пленок определяются условиями отжига [1–3].

Процесс отжига осложняется тем, что PZT может образовывать различные кристаллические фазы. Аморфные пленки кристаллизуются при температурах 400–500°C с образованием фазы пироклора. При более высокой температуре (600–700°C) происходит формирование сегнетоэлектрической фазы перовскита. Показано, что максимальной спонтанной поляризацией и минимальным коэрцитивным полем обладают текстурированные пленки [4]. Текстура пленок однозначно определяется кинетикой кристаллизации (зарождением и ростом кристаллитов), которая в свою очередь зависит от вида подложки, температуры и скорости нагрева. Установлено, что при быстром термическом отжиге с высокой скоростью нагрева ($dT/dt > 100^\circ\text{C/s}$) удается получать пленки с наиболее совершенной структурой [5].

Исследование кинетики кристаллизации (особенно при быстром отжиге) с достаточно высоким разрешением по времени является сложной экспериментальной задачей. Метод регистрации мгновенных угловых зависимостей интенсивности рассеянного света [6, 7] обладает высоким разрешением по времени (до 10 ns), что открывает возможности для *in situ*-исследований процессов кристаллизации за время порядка единиц секунд.

1. Методика эксперимента

В работе исследовалась кинетика кристаллизации тонких золь–гель пленок цирконата–титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (PZT) без избытка свинца [8, 9]. Рентгено-аморфные пленки PZT толщиной 0.4–0.6 μm были изготовлены на подложках Pt/Ti/SiO₂/Si (толщина эпитаксиального слоя платины около 0.2 μm) с температурами пиролиза 230–420°C.

Кинетика отжига существенно зависела от температуры пиролиза и особенностей технологического режима, поэтому пластину разделяли на несколько частей и отжигали их при различных условиях. В работе использовались как традиционный отжиг при медленном нагреве ($dT/dt \leq 1.5^\circ\text{C/s}$), так и быстрый отжиг при скорости нагрева до 200°C/s. В процессе отжига регистрировались последовательности мгновенных угловых зависимостей интенсивности рассеянного света, отраженного от поверхности пленки.

Рентгеновские дифракционные данные получали на частично закристаллизованных пленках в режиме Θ – 2Θ в излучении CoK_α в интервале углов 20–65° при комнатной температуре. Измерялись зависимости от температуры и времени отжига интенсивности "текстурного максимума" (максимума (111), соответствующего типу формирующейся текстуры).

Оптическая схема установки для регистрации угловых зависимостей упругого рассеяния света при отжиге аморфных пленок приведена на рис. 1. Луч гелий-неонового лазера ($\lambda = 0.63 \mu\text{m}$) мощностью около 1 mW с контролируемой ориентацией поляризации света (1) использовался в качестве зонда при измерениях на отраженном свете, что позволяло исследовать пленки на любых подложках с любыми нижними электродами. Диаметр светового пятна на поверхности образца, помещенного в отжиговую печь (2), составлял около 1 mm. Рассеянный свет падал на вращающийся диск углового модулятора (3) и фокусировался линзой на

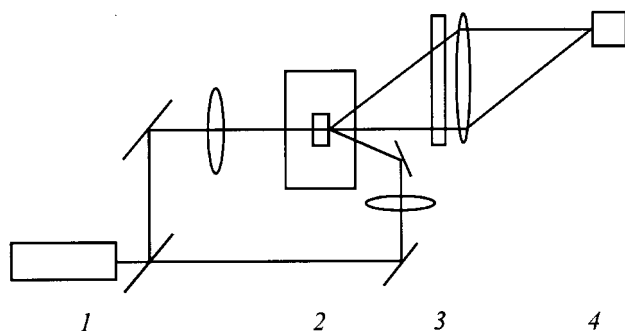


Рис. 1. Оптическая схема установки для *in situ*-регистрации мгновенных угловых зависимостей интенсивностей рассеянного света при кристаллизации: 1 — лазер, 2 — печь с образцом, 3 — угловой модулятор, 4 — фотоприемник.

фотоприемник (4). Частота регистрации мгновенных угловых зависимостей интенсивности рассеянного света определялась частотой вращения диска модулятора. Время одного цикла измерений в диапазоне углов $0.5\text{--}30^\circ$ с угловым разрешением до $10'$ не превышало 30 мс.

Различие коэффициентов преломления фаз перовскита и пироклора позволяло контролировать пространственное распределение фаз в частично отожженных образцах с помощью оптического микроскопа [10]. Сравнения результатов измерений рассеянного света с изображением поверхности пленок, полученными с помощью оптической и электронной микроскопии, показали: 1) рассеяние света на границе нижний электрод–пленка и в объеме пленки пренебрежимо мало, 2) измеряемые угловые зависимости чувствительны только к изменениям морфологии поверхности при кристаллизации [7], 3) наблюдается распределение масштабов деталей рельефа поверхности в широком диапазоне, что позволяет использовать фрактальный формализм при обработке экспериментальных данных по угловой зависимости рассеяния [11].

2. Результаты эксперимента

Нами исследовалась кинетика перехода из пироклора в перовскит при отжиге. Угловые зависимости интенсивности рассеянного света при быстром термическом отжиге (рис. 2, *a*) и при отжиге с постоянной скоростью нагрева (рис. 2, *b*) демонстрировали поведение, типичное для фрактальных объектов (в двойном логарифмическом масштабе наблюдался прямолинейный участок) [12, 13]. Известно, что зависимость интенсивности света, рассеянного на фрактальной поверхности, от вектора рассеяния описывается формулой [10]

$$I(q) \sim q^{-m}, \quad (1)$$

где $q = 4\pi/\lambda \sin(\phi/2)$ — вектор рассеяния, λ — длина волны света, ϕ — угол рассеяния. При рассеянии на "массовых" фракталах наклон m равен фрактальной

размерности D , а при рассеянии на фрактальной поверхности $m = 6 - D_s$, где D_s — фрактальная размерность поверхности [13, 14].

На рис. 3 приведены измеренные при отжиге с постоянной скоростью нагрева зависимости от температуры (времени): 1) интенсивности текстурного максимума $S(T)$, 2) интегральной интенсивности рассеянного света $I(T)$ и 3) наклона $m(T)$. Из сопоставления зависимостей $S(T)$ и $I(T)$ видно, что увеличение интегральной интенсивности рассеянного света при температуре более 600°C коррелирует с ростом объема перовскитной фазы, то есть при переходе из пироклорной фазы в перовскитную существенно изменяется рельеф поверхности.

При анализе формы зависимости $I(t)$ предполагалось, что наблюдалось рассеяние на трех типах поверхностей с различными коэффициентами рассеяния: 1) минимальное рассеяние от гладкой поверхности фазы пироклора ($K_0 \approx 0$), 2) максимальное рассеяние от боковых граней

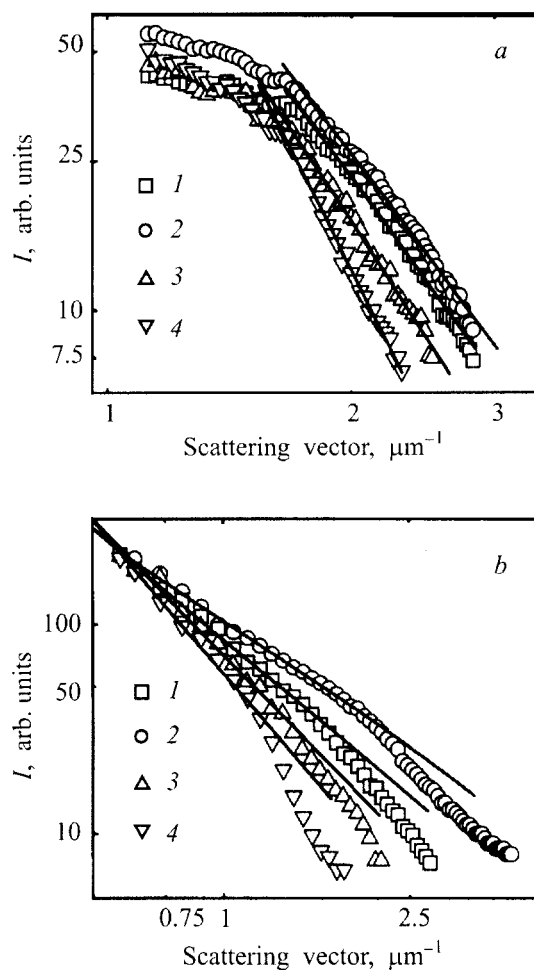


Рис. 2. Изменение угловой зависимости интенсивности рассеянного света: (*a*) при отжиге с постоянной скоростью нагрева ($dT/dt = 0.4^\circ\text{C/s}$, конечная температура отжига, $^\circ\text{C}$: 1 — 642, 2 — 663, 3 — 731, 4 — 742) и (*b*) при быстром термическом отжиге ($dT/dt = 100^\circ\text{C/s}$, $T = 500^\circ\text{C}$, время отжига, с: 1 — 90, 2 — 60, 3 — 55, 4 — 30). Экспериментальные точки аппроксимированы зависимостью (1).

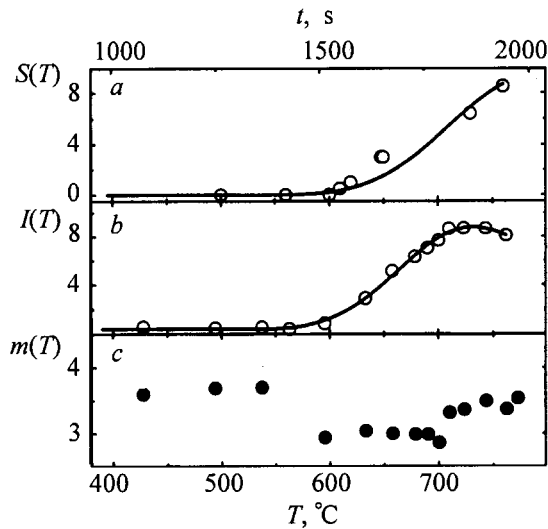


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности тескстурного максимума $S(T)$ (a), интегральной интенсивности рассеянного света $I(T)$ (b) и наклона $m(T)$ (c). Экспериментальные точки аппроксимированы зависимостями (2) и (3).

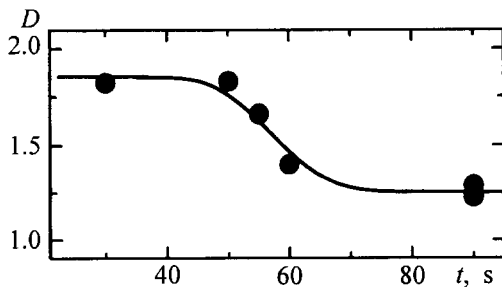


Рис. 4. Изменение фрактальной размерности при быстром термическом отжиге. Экспериментальные точки аппроксимированы зависимостью (4).

кристаллитов ($K_1 \approx 1$) и 3) рассеяние от поверхности рекристаллизованных областей перовскитной фазы ($0 < K < 1$). Тогда

$$I(t) \sim \Delta t dS(t)/dt + KS(t), \quad (2)$$

где Δt — константа.

Зависимость $S(t)$ может быть аппроксимирована формулой Колмогорова-Аврами [15, 16] для кинетики роста объема фазы при фазовом превращении с постоянной скоростью нагрева [17]

$$S(t) \sim 1 - \exp - [(t - \Delta t)/t_0]^4. \quad (3)$$

Аппроксимация $I(t)$ соотношением (2) (рис. 3, b) показывает, что кинетика образования фазы перовскита при постоянной скорости нагрева соответствует β -модели [15], т.е. разрастаются зародыши, возникшие при пиролизе. Зависимость (3) с тем же значением t_0 была использована для аппроксимации $S(t)$ (рис. 3, a). Проведенный анализ позволил определить пороговую температуру начала образования фазы перовскита $\Delta T = 530^\circ\text{C}$.

Наклон m при повышении температуры также изменяется при переходе в фазу перовскита (рис. 3, c). Увеличение D_s в температурном интервале $540\text{--}600^\circ\text{C}$ соответствует переходу от "гладкой" поверхности однородной пироклорной фазы к фрактальной поверхности гетерофазного состояния. Сглаживание пленки наблюдается только на конечной стадии кристаллизации.

Изменение фрактальной размерности от времени при быстром термическом отжиге ($dT/dt = 100^\circ\text{C/s}$, $T = 650^\circ\text{C}$) приведено на рис. 4. Полученные результаты аппроксимированы зависимостью, описывающей уменьшение незакристаллизованного объема пленки при α -процессе

$$D(t) = D_\infty + \Delta D \exp - [(t - \Delta t)/t_0]^3, \quad (4)$$

где D_∞ — фрактальная размерность закристаллизованной пленки.

Важно отметить, что изменение (уменьшение) D происходит в течение 10 s (от 50 до 60 s от начала отжига). Такое поведение фрактальной размерности показывает, что кристаллизация проходит очень быстро и предваряется сравнительно длительной стадией разогрева и предкристаллизации.

Для анализа поведения полученных экспериментальных зависимостей фрактальных размерностей было проведено компьютерное моделирование кинетики кристаллизации в ограниченном объеме.

3. Компьютерное моделирование

Было проведено компьютерное моделирование фазового перехода в трехмерном объеме со значительной анизотропией размеров $257 \times 257 \times (5\text{--}48)$ — пластине или пленке. Процесс кристаллизации рассматривался как изотропный (в плоскости) рост кристаллитов новой фазы, зорождающихся на нижней грани (границе пленки и подложки) [18]. Изолированные растущие кристаллиты

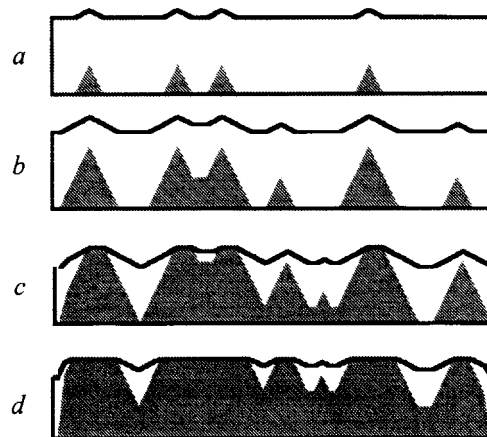


Рис. 5. Схема последовательных фаз изменения рельефа поверхности пленки при кристаллизации, используемая при компьютерном моделировании.

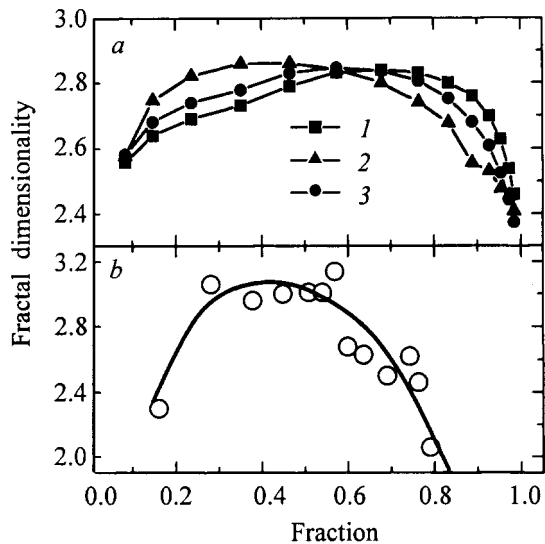


Рис. 6. Зависимость фрактальной размерности от доли закристаллизованной фазы: (а) результаты компьютерного моделирования для различных толщин пластины (β -процесс d , arb. units: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 15) и (б) сопоставление результатов эксперимента по кристаллизации с постоянной скоростью отжига ($dT/dt = 0.49^\circ\text{C/s}$) с результатами моделирования (β -процесс, $d = 5$).

моделировались в виде конусов, оси которых перпендикулярны нижней грани. Кристаллиты, достигающие верхней грани (поверхности), приобретали форму усеченных конусов (рис. 5).

Для описания кинетики фазового перехода использовались три модели формирования новой фазы [15]: 1) α -модель с постоянной скоростью зародышеобразования, 2) β -модель с ростом зародышей, образовавшихся в начальный момент, 3) $\beta+\alpha$ -модель, сочетающая описанные модели.

Для определения D_s использовался метод Колмогорова [11]. Значения размерностей усреднялись для последовательности независимых реализаций.

Результаты моделирования показывают, что изменение D_s при использовании различных моделей формирования фазы различается, однако, во всех случаях наблюдается экстремум, связанный со сквозным прорастанием кристаллитов. Положение максимума зависимости D_s от доли растущей фазы (рис. 6, а) зависит от толщины пленки (времени сквозного прорастания).

Известно, что величина фрактальной размерности зависит от метода ее определения и не может быть использована в качестве однозначной характеристики процесса [11]. В то же время наши исследования показывают, что вид зависимости D_s от доли закристаллизованного объема p вполне однозначен. Сравнение результатов компьютерного моделирования и данных эксперимента по рассеянию не только демонстрирует качественное совпадение характера изменения $D_s(p)$ (рис. 6 б), но и позволяет оценить время прямого прорастания. Следует

отметить, что при сравнении с экспериментом величина D_s была перенормирована.

Таким образом, с помощью экспериментов по измерению угловых зависимостей рассеяния света при кристаллизации пленок и компьютерного моделирования показано, что в конечных системах мгновенная величина фрактальной размерности существенно изменяется при фазовом превращении. Ограниченный диапазон самоподобия (скейлинга) в реальных системах затрудняет однозначное определение величины размерности. В результате определяемые значения D_s зависят от метода обработки экспериментальных данных. Результаты компьютерного моделирования позволяют утверждать, что характер изменения размерности и положение экстремумов $D_s(t)$ могут использоваться как устойчивые характеристики типа кинетического процесса. Следует отметить, что разработанный метод исследования кинетики фазовых превращений в сочетании с предложенной математической обработкой результатов измерения рассеяния света — прост в реализации и универсален.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта № 96-02-19588 Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] K.G. Brooks, I.M. Reaney, R. Klissurska, Y. Huang, L. Bursill, N. Setter. *J. Mate. Res.* **9**, 10, 2540 (1994).
- [2] S. Trolrier-McKinstry, J. Chen, K. Vedam, R.E. Newnham. *J. Amer. Ceram. Soc.* **78**, 1907 (1995).
- [3] M. Huffman, F.D. Gealy, L. Kammerdiner, P. Zurcher, J.G. Zhu, M. Al-Jassim, C.J. Echer. *Ferroelectrics* **134**, 303 (1992).
- [4] M. Klee, P.K. Larsen. *J. Ferroelectrics* **133**, 91 (1992).
- [5] C.V.R. Kumar, R. Pascual, M. Sayer. *J. Appl. Phys.* **71**, 2, 864 (1992).
- [6] V.Ya. Shur, S.A. Negashev, E.L. Rumyantsev, A.L. Subbotin, S.D. Makarov. *Ferroelectrics* **169**, 63 (1995).
- [7] V.Ya. Shur, E.B. Blankova, S.A. Negashev, A.L. Subbotin, E.A. Borisova, D.V. Pelegov, S. Trolrier-McKinstry. *Abstract Book of the Ninth International Meeting on Ferroelectricity*. Seoul, Korea (1997). August 24–29. P. 249.
- [8] V.Ya. Shur, S.A. Negashev, A.L. Subbotin, E.A. Borisova, S. Trolrier-McKinstry. *Mat. Research Society Symp. Proceedings*. **433**, 351 (1996).
- [9] V.Yu. Shur, S.A. Negashev, A.L. Subbotin, E.A. Borisova. *Ferroelectrics*. **196**, 183 (1997).
- [10] И.П. Пронин, Н.В. Зайцева, Е.Ю. Каптелов, В.П. Афанасьев. *Изв. АН, сер. физ.* **61**, 2, 379 (1997).
- [11] J.C. Russ. *Fractal Surfaces*. N.Y. (1994). 309 с.
- [12] Е. Федер. *Фракталы*. М. (1991). 254 с.
- [13] S.K. Sinha. *Physica D* **38**, 1–3, 310 (1989).
- [14] H.D. Bale, P.W. Schmidt. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 596 (1984).
- [15] А.Н. Колмогоров. *Изв. АН СССР, сер. мат.* **3**, 355 (1937).
- [16] M. Avrami. *Chem. Phys.* **7**, 12, 1103 (1939).
- [17] V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev, S.D. Makarov, A.L. Subbotin, V.V. Volegov. *Integrated Ferroelectrics* **10**, 223 (1995).
- [18] E.M. Griswold, L. Weaver, D.S. McIntyre, M. Sayer, I.D. Cadler. *Integrated Ferroelectrics* **10**, 123 (1995).