

11,06

Механизм фазового превращения пироклорной фазы в перовскитовую в пленках цирконата-титаната свинца на кремниевых подложках

© С.А. Кукушкин¹, И.Ю. Тентилова¹, И.П. Пронин²

¹ Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: tentilova@gmail.com

(Поступила в Редакцию 5 июля 2011 г.)

Экспериментально и теоретически изучен процесс фазового превращения из пироклорной фазы в перовскитовую в сегнетоэлектрических пленках цирконата-титаната свинца (ЦТС) на кремниевых подложках при отжиге. Доказано, что данное превращение является типичным фазовым переходом первого рода, при котором происходит изменение плотностей фаз и выделение скрытой теплоты фазового перехода. Количественные оценки показали, что различие в плотностях двух фаз, а именно фазы перовскита и исходной материнской фазы пироклора, приводит к возникновению в исходной материнской фазе упругих напряжений. Эти напряжения приводят к зарождению микропор в объеме пленки ЦТС. Найдены термодинамические условия образования микропор и вычислен их критический размер. Получено характерное соотношение между критическим размером зародыша перовскитовой фазы и радиусом микропоры, при котором происходит отслоение фазы перовскита от материнской фазы пироклора. Данное соотношение проверено экспериментально. Размеры микропор определялись методом растровой электронной микроскопии, а изменение фазового состава при превращении находилось при помощи рентгеновского микроанализа. Теоретически и экспериментально доказано, что релаксация упругих напряжений в тонких пленках ЦТС при фазовом переходе происходит за счет зарождения и роста микропор на границе раздела новой и старой фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 11-02-00609, 09-03-00596, 11-02-00496, Офи-11-02-12154-м), программ президиума РАН № 27 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“, „Фундаментальные проблемы механики взаимодействия в технических и природных системах, материалах и средах“ и программы „Трибологические и прочностные свойства структурированных материалов и поверхностных слоев“.

1. Введение

Многочисленные исследования показывают, что в процессе формирования и отжига сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца $Pb(Ti,Zr)O_3$ (ЦТС) происходят фазовые переходы первого рода [1]. Так, например, в процессе отжига пленок ЦТС происходит переход из первоначальной пироклорной фазы в перовскитовую фазу [2]. Изучение подобного рода переходов представляет огромный интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Хорошо известно, что характеристики изготовленных на основе пленок ЦТС устройств существенно зависят от структуры и состава сегнетоэлектрического слоя, которые в свою очередь определяются размером и ориентацией зерен перовскита, концентрацией оксида свинца и механическими напряжениями в слое ЦТС. Эти факторы приводят к существенному различию в диэлектрических свойствах (диэлектрическая проницаемость, поляризация, коэрцитивное поле и т.д.) пленок одного и того же состава ЦТС. Особое влияние на сегнетоэлектрические свойства оказывает концентрация избыточного оксида свинца. Если в пленке существует недостаток свинца, то в этом случае часть объема пленки будет зани-

мать паразитная низкотемпературная фаза пироклора, которая не обладает сегнетоэлектрическими свойствами. И наоборот, избыточное содержание свинца приводит к появлению микровключений оксида свинца в перовскитовой матрице сегнетоэлектрического слоя, а это существенно изменяет сегнетоэлектрические свойства пленок ЦТС [3].

Впервые систематическое количественное изучение кинетики фазового перехода пироклор–перовскит в пленках ЦТС было начато в работе [2]. Однако конкретный микроскопический механизм перехода и влияние оксидов свинца на кинетику в этой работе не исследовались. В [3] было обнаружено, что в процессе отжига пленок ЦТС при температуре 530–550°C происходит усадка пленки, сопровождающаяся уменьшением ее объема. Было высказано предположение, что возможной причиной усадки материала в процессе фазового перехода пироклор–перовскит может являться различие в плотностях этих фаз [3]. Поскольку плотность фаз изменяется, возникающие упругие механические напряжения могут привести к торможению фазового превращения и переходу системы в метастабильное состояние. Изменение объема обеспечивается за счет доокисления оксида свинца: оно изменяет объем матрицы, в которой

происходит фазовый переход, тем самым стимулируя последний. Для подтверждения данного предположения были предприняты специальные термокалориметрические исследования, проведен всесторонний термодинамический анализ процесса доокисления оксида свинца и рассчитаны константы химических реакций [4]. Эти вычисления и экспериментальные изменения показали, что в процессе отжига в атмосфере воздуха действительно происходит доокисление оксида свинца, входящего в структуру пленок ЦТС, что и приводит к изменению объема пленки.

Однако до сих пор остались следующие вопросы: каков механизм превращения фазы пироклора в фазу перовскита; каков механизм образования и зарождения усадочных пор; каковы критические размеры образующихся фаз и усадочных пор. Именно ответам на эти вопросы и посвящена настоящая работа. Основным объектом данного исследования являются пленки ЦТС, выращенные на кремниевых подложках.

2. Эксперимент

Тонкие пленки ЦТС формировались двухступенчатым *ex situ* способом при помощи высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени, синтезированной из оксидов в соотношении $0.46\text{ZrO}_2 + 0.54\text{TiO}_2 + 1.1\text{PbO}$. Состав мишени соответствует твердому раствору с ромбоэдрической структурой, примыкающему к морфотропной фазовой границе, где пьезоэлектрические свойства ЦТС достигают максимальных значений. Подложкой служила $\langle 100 \rangle$ -ориентированная кремниевая пластина с последовательно сформированными на ней слоями двуоксида кремния SiO_2 толщиной около 300 нм и платины толщиной 80 нм. Толщина ЦТС составляла 0.3–0.5 μm , температура осаждения равна 150°C. В настоящей работе пленки получали в аморфной фазе. В ходе последующего отжига при температуре выше 450°C происходило образование пироклорной структуры, а при 530–550°C наблюдалось фазовое превращение пироклорной фазы в перовскитовую.

Микроструктура пленок ЦТС была исследована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке JSM-35CF. Определение элементного состава пленок ЦТС проводилось методом электронно-зондового микроанализа на установке энергодисперсионного типа Link-860. Для формирования электронно-микроскопического изображения использовались сигналы вторичных и отраженных электронов, позволяющие получить соответственно морфологический и композиционный контраст изображения.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Анализ фазового состояния тонких пленок ЦТС показал, что кристаллизация перовскитовой фазы наблю-

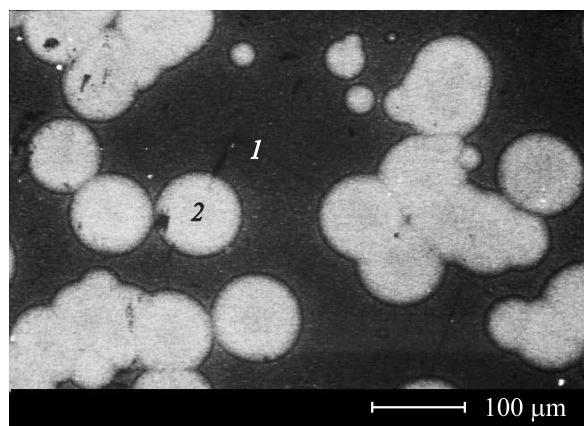


Рис. 1. РЭМ-изображение тонких пленок ЦТС. 1 — фаза пироклора, 2 — фаза перовскита.

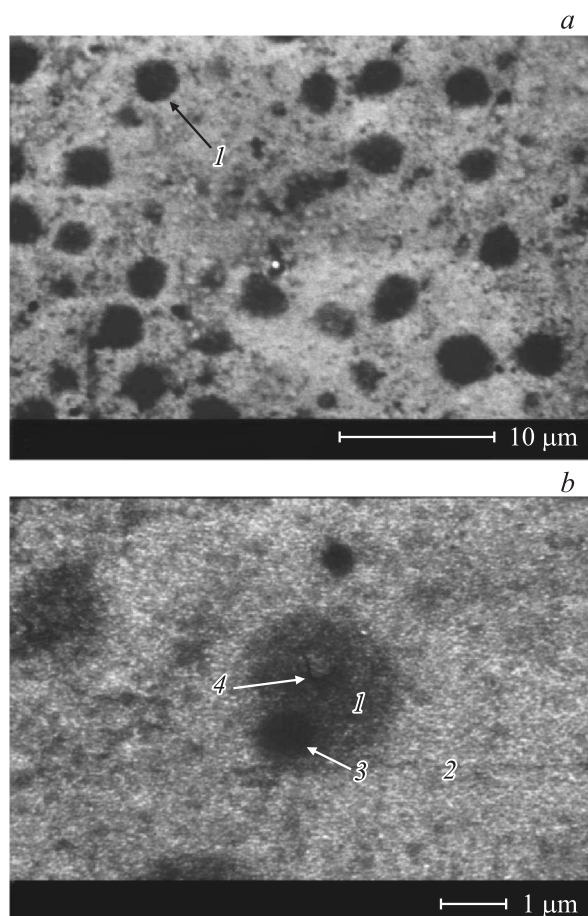


Рис. 2. РЭМ-изображения пленок ЦТС в режиме отбора вторичных электронов. 1 — поры, 2 — участок без пор, 3 — микропоры, 4 — трещина.

дается при отжиге с температурой 530–550°C. Фазовая трансформация происходила путем образования и разрастания отдельных островков перовскитовой фазы в низкотемпературной пироклорной матрице (рис. 1). Островки фазы перовскита имели круглую форму, что

характерно для поликристаллических пленок ЦТС. В [3] было показано, что при фазовом переходе пироклор–перовскит происходит усадка пленки ЦТС. Однако причины этого явления в [3] обсуждались лишь на качественном уровне.

В [4] было сформулировано и экспериментально доказано предположение относительно механизма изменения структуры, происходящего в процессе отжига пленок ЦТС. Проведенные в работе исследования показали, что при отжиге пленок в интервале температур от 430 до 480°C внутри их объема происходит переход оксида свинца в ортоплумбат свинца. Плотности оксида свинца PbO и ортоплумбата свинца Pb₃O₄ существенно различаются: 8.70 и 9.16 g/cm³. Плотность пленки при переходе пироклор–перовскит возрастает на ~ 10%. Поскольку менее плотную фазу пироклора сменяет более плотная фаза перовскита, процесс фазового превращения сопровождается усадкой пленки. Изменение объема пленки влечет за собой образование микропор в объеме тонких пленок ЦТС.

На рис. 2 представлены типичные РЭМ-изображения тонких пленок ЦТС в режиме вторичных электронов.

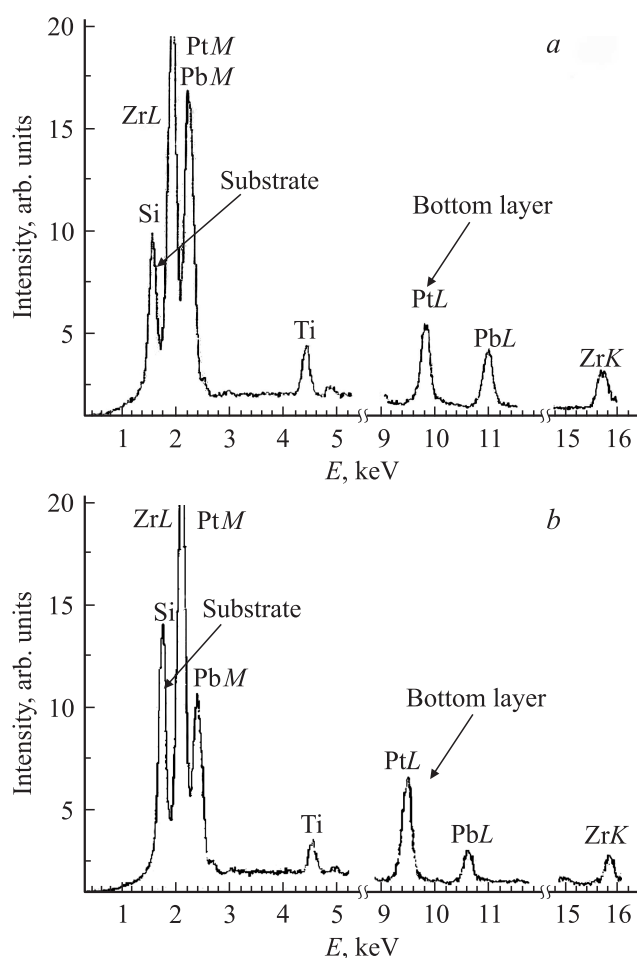


Рис. 3. Спектры, полученные методом электронно-зондового микроанализа различных участков пленок ЦТС. *a* — участок без поры, *b* — участок в поре.

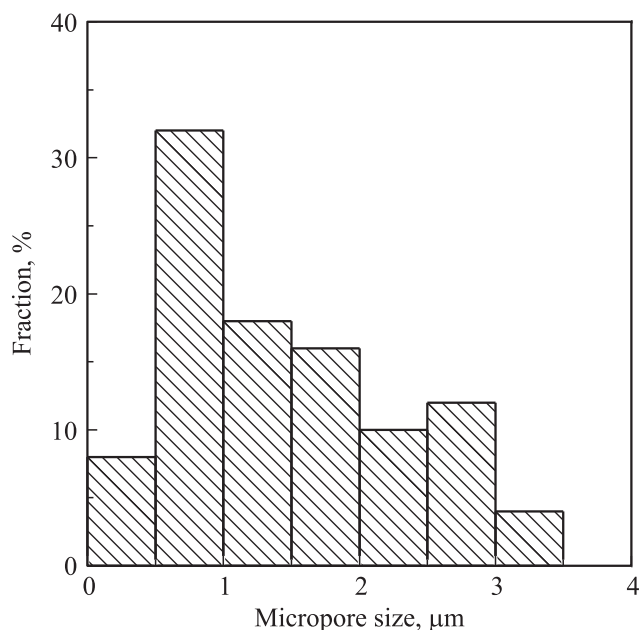


Рис. 4. Гистограмма распределения пор по размерам в объеме матрицы ЦТС.

Видно, что поверхностная структура пленок ЦТС имеет выраженный рельеф и содержит поры (рис. 2, *a*). С ростом температуры отжига (при 550–560°C) наблюдаются рост пор и их слияние — коалесценция. При этом, как было показано в [3], происходит усадка пленки ЦТС.

На рис. 2, *b* показана область поры в материнской фазе пироклора. Видно, что в области поры присутствуют микропоры. Сливаясь, микропоры превращаются в трещины. Процесс слияния пор напоминает образование рубца в процессе заживления раны.

Данные локального рентгеновского микроанализа участков 2 и 3 (рис. 2, *b*) хорошо подтверждают полученные результаты (рис. 3). Видно, что спектры выбранных участков различаются. На участке 3 в поре сигнал от подложки и подслоя в пленке сильнее, чем на участке без поры.

На рис. 4 приведена типичная гистограмма распределения пор по размерам в объеме пленок ЦТС, которая имеет одномодальный характер. Средний размер микропор, как видно из рис. 4, равен 1–1.5 μm.

Итак, при фазовом переходе пироклор–перовскит происходит доокисление оксида свинца. При этом в объеме пленки ЦТС образуются поры, которые в процессе превращения увеличиваются в размерах и сливаются друг с другом. Рассмотрим теперь этот процесс количественно.

4. Модель

Итак, выше было экспериментально доказано, что в процессе фазового перехода в пленках ЦТС происходит изменение объема системы. В этом случае, поскольку одна из фаз уменьшается в объеме, в матрице пироклора

возникают упругие напряжения. Эти напряжения должны быть „сброшены“ системой, т.е. должен быть канал их релаксации. В противном случае подобного рода напряжения могут привести к торможению фазового превращения, что следует из термодинамики. Одним из таких каналов релаксации может быть механизм образования пор в объеме матрицы ЦТС. Отметим, что возможность образования пор обсуждалась в [3] на качественном уровне. Здесь мы всесторонне исследуем это явление и докажем экспериментально и теоретически, что релаксация напряжений при переходе пироклорной фазы в перовскитовую происходит за счет образования и роста микропор.

Расчет упругих напряжений между пленкой и подложкой, возникающих из-за разности плотностей в зародыше и матрице, основан на модели несовпадающих сфер [5,6]. Суть модели заключается в том, что матрица рассматривается как упругий изотропный континуум. Если из этой матрицы вынуть атом объема V_A^0 , а вместо него в это отверстие вставить атом объема V_B^0 , который рассматривается как упругая сфера, то, используя линейную теорию упругости, можно вычислить напряжения, которые возникают в матрице. Метод решения подобных задач был развит Моттом и Набарро [5] и независимо несколько иным способом Захаровой и Лашко [6].

Итак, рассмотрим процесс зарождения фазы перовскита в материнской фазе пироклора. Предположим, что пленка расположена на цилиндрической подложке радиуса r , а сам зародыш новой фазы, также имеющий форму цилиндра, имеет радиус поперечного сечения R_0 . Пусть толщины пленки и зародыша одинаковы и равны H . Предположим, что радиус зародыша значительно меньше радиуса матрицы $R \gg r_0$, что находится в строгом соответствии с данными эксперимента (в нашем случае их размеры отличаются более чем на два порядка). Тогда, согласно классическому подходу механики деформированного твердого тела, можем пренебречь краевыми эффектами на границе зародыш–пленка и считать формально, что толщина зародыша бесконечно велика. Это дает нам право использовать двумерную теорию упругости для оценок упругих напряжений, возникающих при зарождении фазы перовскита в тонких пленках ЦТС. Тогда для вычислений упругих напряжений, возникающих в матрице, воспользуемся следующими формулами, связывающими деформации и напряжения, полученными в работах [5,6]:

$$\sigma_{rr} = 2\mu^m \frac{\partial U}{\partial r} = -2\mu^m \frac{Y\varepsilon(r_0)^2}{r^2}, \quad (1)$$

$$\sigma_{\varphi\varphi} = 2\mu^m \frac{U}{r} = 2\mu^m \frac{Y\varepsilon(r_0)^2}{r^2}, \quad (2)$$

где σ_{rr} , $\sigma_{\varphi\varphi}$ — радиальные и тангенциальные компоненты напряжения в матрице, μ^m — модуль сдвига матрицы, U — радиальная компонента смещения матрицы относительно ненапряженного состояния, Y — коэффициент аккомодации, ε — относительное увеличение радиуса

при превращении старой фазы в новую, r_0 — радиус части подложки, которая еще не превратилась в новую фазу, $r_0(1 + Y\varepsilon)$ — радиус зародыша новой фазы, который образовался из „вытянутого“ куска старой фазы радиуса r_0 и находится внутри старой фазы. Коэффициент Y показывает, как меняется ε при изменении объема зародыша новой фазы: $Y = K^n / (K^n + \mu^m)$, где K^n — модуль сжатия зародыша новой фазы.

В работе [7] были изучены начальные стадии хрупкого разрушения твердых тел. Было показано, что микропоры образуются и растут за счет присутствия в кристалле дополнительных по отношению к равновесным вакансий. Избыточная, сверхравновесная концентрация вакансий может быть создана облучением кристалла радиоактивным излучением, приложением к кристаллу внешней механической нагрузки. Избыточная концентрация также может быть создана, если образование зародыша новой фазы сопровождается несоответствием плотности атомов зародыша новой фазы и матрицы.

Поскольку в процессе фазового превращения пироклор–перовскит происходит процесс доокисления оксида свинца, который сопровождается изменением плотностей материнской фазы пироклора и фазы перовскита, в объеме ЦТС возникают растягивающие упругие механические напряжения. Эти механические напряжения создают избыточную концентрацию вакансий в матрице пироклора. Эта концентрация вакансий может привести к флуктуационному зарождению микропор.

Для вычисления радиуса критического зародыша микропоры воспользуемся формулой, полученной в работе [7],

$$R_{cr}^V = \frac{2\gamma}{\sigma_n}, \quad (3)$$

где σ_n — нормальная компонента упругих напряжений в твердом теле, γ — поверхностное натяжение на границе пора–внутренний объем кристалла.

Растягивающие упругие напряжения в матрице можно оценить по формуле (1). Поскольку $\varepsilon = (V^n - V^m) / 2V^n$ — разница в объеме в расчете на атом в новой фазе и в матрице, упругие напряжения в матрице на границе с зародышем при $r \sim r_0$ равны

$$\sigma_{rr} = 2\mu^m Y\varepsilon. \quad (4)$$

Таким образом, с учетом формул (3), (4) зависимость критического радиуса микропоры от величины возникающего напряжения при $\sigma_n \sim \sigma_{rr}$ можно переписать в виде

$$R_{cr}^V = \frac{\gamma}{\mu^m Y\varepsilon}. \quad (5)$$

Оценим величины растягивающих упругих напряжений в матрице и критические размеры усадочных пор в объеме пленок ЦТС. Для нахождения величин σ_{rr} и R_{cr} нужны физические характеристики пленок ЦТС: модуль сдвига, модуль сжатия и поверхностное натяжение для фаз пироклор–перовскит, однако величины этих характеристик отсутствуют в справочниках. В связи с

этим мы нашли их значения (μ^m , K^n и γ) с помощью энергетического подхода. Данный подход заключается в вычислении энергии атомизации E_i , на основе которой и рассчитываются механические константы μ^m , K^n и γ . Этот подход был развит в работах Зуева [8,9], который нашел связь между E_i и иными термическими, прочностными, электрическими и другими свойствами. Развитая им процедура вычисления энергии атомизации кристалла состоит в суммировании стандартной энтальпии его образования и теплот образования составляющих атомов ($E_i^{\text{pyr}} = 5270 \text{ kJ/mol}$, $E_i^{\text{per}} = 3260 \text{ kJ/mol}$). Для корректного сопоставления энергии атомизации различных простых и сложных по составу кристаллов необходимо использовать удельные энергии атомизации, отнесенные к единице массы или единице объема вещества (E_m , E_v). Зависимости модуля сдвига, модуля сжатия и поверхностного натяжения фаз пироклора и перовскита от удельной объемной энергии атомизации имеют вид $\mu^m = 1.02E_v$, $K^n = 2.04E_v$, $\gamma = 0.02E_v$ [9,10], где E_v — удельная объемная энергия атомизации фаз пироклора и перовскита ($E_v^{\text{pyr}} = 37.07 \text{ kJ/cm}^3$, $E_v^{\text{per}} = 71.78 \text{ kJ/cm}^3$).

Таким образом, определяемые нами механические характеристики μ^m , K^n и γ имеют следующие порядки величин: модуль сдвига фазы пироклора $\mu^m = 3.78 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$, модуль сжатия фазы перовскита $K^n = 1.46 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$, поверхностное натяжение поразфаза пироклора $\gamma \sim 0.7 \text{ J/m}^2$, что вполне разумно.

Теперь оценим упругие напряжения в матрице по формуле (4). Объем на атом фазы пироклора равен $V^1 \sim 0.145 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$, а объем на атом фазы перовскита — $V^2 \sim 0.130 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$. Поскольку $Y \sim 0.04$ и $\varepsilon = (V^2 - V^1)/2V^2$, имеем $\varepsilon \sim 0.05$, а σ_{rr} при $r = r_0$ составляет $\sim 1.5 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$. Упругие напряжения данной величины, согласно формуле (4), должны приводить к образованию микропор в матрице пленки ЦТС критического размера $R_{\text{cr}}^V \sim 0.9 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, что несколько меньше среднего радиуса вычисленного из экспериментальных данных. Это подтверждает нашу модель, поскольку на стадии зародышеобразования критический радиус, как правило, меньше среднего (равного $1.3 \cdot 10^{-6} \text{ m}$).

5. Заключение

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать следующие выводы. Экспериментально и теоретически выявлен новый микроскопический механизм воздействия оксида свинца, образующегося в процессе отжига в атмосфере воздуха, на кинетику фазового перехода пироклор–перовскит в тонких сегнетоэлектрических пленках ЦТС. Он заключается в следующем. В процессе отжига пленок ЦТС пироклор–перовскит происходит доокисление оксида свинца в объеме пленки ЦТС. Доокисление оксида свинца изменяет объем материнской фазы пироклора. При этом в объеме пленки возникают растягивающие упругие механические напряжения, которые создают избыточную концентрацию

вакансий в матрице пироклора. Эта сверхравновесная концентрация вакансий приводит к флуктуационному зарождению микропор. Таким образом, происходит фазовый переход вакансии–поры. В общем случае поры могут зарождаться и из дислокаций, однако данный механизм мы здесь не рассматриваем, поскольку пленка ЦТС изначально является аморфной. Итак, релаксация напряжений при переходе пироклорной фазы в перовскитовую происходит за счет образования и роста микропор. В дальнейшем микропоры сливаются, что приводит к отслаиванию фазы перовскита от материнской фазы пироклора.

Авторы выражают глубокую благодарность Е.Ю. Каптелову за подготовку экспериментальных исследований, В.Л. Уголку за проведение комплексного термического анализа, А.Б. Фрейдину за обсуждение результатов по проблеме деформации, С.В. Сенкевичу за помощь в анализе образцов.

Список литературы

- [1] С.К. Kwok, S.B. Desu. *J. Mater. Res.* **7**, 1728 (1994).
- [2] В.Н. Децик, Е.Ю. Каптелов, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, И.П. Пронин. *ФТТ* **39**, 121 (1997).
- [3] И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, В.А. Климов, Н.В. Зайцева, Т.А. Шаплыгина, В.П. Пронин, С.А. Кукушкин. *ФТТ* **52**, 124 (2010).
- [4] И.Ю. Тентилова, С.А. Кукушкин, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин, В.Л. Уголков. *Письма в ЖТФ* **37**, 4, 37 (2011).
- [5] N.F. Mott, F.R.N. Nabarro. *Proc. Phys. Soc.* **52**, 86 (1940).
- [6] М.И. Захарова, Н.Ф. Лашко. *Изв. АН СССР. ОТН* **7**, 1015 (1946).
- [7] С.А. Кукушкин. *Успехи механики* **2**, 24 (2003).
- [8] В.В. Зуев, Л.Н. Поцелуева, Ю.Д. Гончаров. *Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных материалов*. СПб (2006). 139 с.
- [9] А.И. Ефимов. *Свойства неорганических соединений*. Химия, Л. (1983). 393 с.
- [10] Я.Е. Гегузин. *Диффузионная зона*. Наука, М. (1979). 343 с.