

06,13

Микроструктура сферолитовых тонких пленок цирконата-титаната свинца

© М.В. Старицын¹, В.П. Пронин², И.И. Хинич², С.В. Сенкевич³, Е.Ю. Каптелов³,
И.П. Пронин³, А.С. Елшин⁴, Е.Д. Мишина⁴

¹ НИЦ „Курчатовский институт“ — ЦНИИ Конструкционных материалов „Прометей“ им. И.В. Горынина, Санкт-Петербург, Россия

² Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

⁴ МИРЭА-Российский технологический университет, Москва, Россия

✉ E-mail: Pronin.v.p@yandex.ru

Поступила в Редакцию 4 июля 2023 г.

В окончательной редакции 4 июля 2023 г.

Принята к публикации 5 июля 2023 г.

Исследованы особенности микроструктуры лучистых сферолитов в тонких пленках цирконата-титаната свинца при вариации размера блоков перовскитовой структуры с использованием сканирующей электронной и нелинейно-оптической микроскопии. Показано, что с увеличением радиуса сферолита (или размера блоков) возрастает угол поворота ростовой оси, изменяется скорость угла поворота, величина сигнала второй оптической гармоники. Предполагается, что причины, определяющие специфику структуры и сигнала второй оптической гармоники, связаны с изменением величины механических напряжений в пленках, возникающих из-за изменения плотности фаз в процессе кристаллизации (рекристаллизации) фазы перовскита из низкотемпературной пироклорной фазы.

Ключевые слова: тонкие пленки цирконата-титаната свинца, ЦТС, растровая электронная микроскопия, нелинейно-оптическая микроскопия, фазовая трансформация пироклор-перовскит.

DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56155.140

1. Введение

В последнее десятилетие в мире нарастает бум исследований материалов, находящихся применение в микроэлектромеханических преобразователях (МЭМС) различного функционального назначения. Большую долю в этих приложениях занимают устройства на базе тонкопленочных сегнетоэлектриков, характеризующихся высокими значениями электромеханических параметров. Среди сегнетоэлектриков первенство принадлежит твердым растворам цирконата-титаната свинца (ЦТС), у которых аномально высокие электромеханические коэффициенты наблюдаются в области морфотропной фазовой границы (МФГ), разделяющей ромбоэдрическую и тетрагональную модификации сегнетоэлектрической фазы [1–3]. На величины этих коэффициентов оказывают заметное влияние технологические параметры формирования тонких пленок, наличие инородных примесей и фаз, неоднородность их состава, микроструктура, механические напряжения, действующие со стороны подложки и используемых подслоев, а также целый ряд других факторов [4–6]. Конкурентоспособность пленок ЦТС определяется как эффективностью используемых технологий их формирования, высокими электромеханическими коэффициентами, так и наличием естественной

униполярности (самополяризации), когда ее величина соразмерна с величиной спонтанной поляризации материала [6–8].

Кремниевая (Si) подложка, которая до настоящего времени остается основой современной микроэлектроники, широко используется для формирования конденсаторных тонкопленочных ЦТС структур, не являясь при этом оптимальной для создания МЭМС. Интегральный температурный коэффициент линейного расширения кремния меньше аналогичного значения для пленки ЦТС, состав которой соответствует МФГ. Это приводит к тому, что в рабочем интервале температур на пленку со стороны подложки действуют двумерные растягивающие механические напряжения, частично переориентирующие вектор спонтанной поляризации в направлении, максимально близком к плоскости пленки [7,9,10]. Это снижает как величину самополяризации, так и устойчивость макроскопического полярного состояния. Величина самополяризации также зависит от механизма кристаллизации фазы перовскита, наличия избыточного оксида свинца и его локализации в объеме тонкой пленки [11].

Еще одним фактором, оказывающим влияние на структуру и физические свойства тонких пленок, являются механизмы формирования фазы перовскита тонких пле-

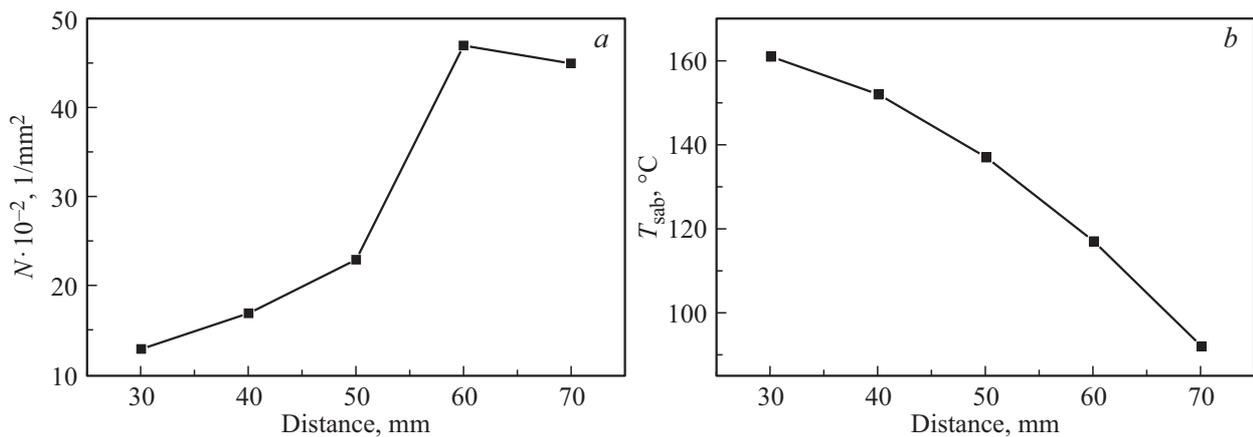


Рис. 1. Изменение концентрации центров зародышеобразования (a) и температуры подложки во время напыления (b) при варьировании расстояния мишень–подложка.

нок, отличающихся либо послойным, либо островковым характером роста [12]. Практика показала, что при использовании кремниевых подложек кристаллизация тонких поликристаллических пленок происходит с образованием и разрастанием островковой структуры [13–15]. В большинстве своем перовскитовые островки характеризуются формой, близкой к круглой, и представляют собой сферолитовые образования, рост которых происходит либо по ступенчато-кольцевому механизму, либо с образованием радиально-лучистой структуры [13,16,17].

Хорошо известно, что сферолитовые структуры широко распространены в природе, присущи различного рода органическим и неорганическим материалам. В частности, в минералах сферолиты широко представлены в виде шариков радиально-лучистого строения, за что получили название лучистых сферолитов [18,19]. В тонкопленочных материалах лучистые сферолиты по форме близки к дискам, радиус которых может достигать несколько десятков и даже сотен микрометров. В последнее время интерес к „двумерным“ сферолитам, к их микроструктуре и свойствам в основном связан с разработкой миниатюрных пьезоэлектрических кварцевых осцилляторов, для изготовления которых необходимо использовать тонкопленочные технологии. Одной из характерных особенностей кристаллизации кварцевых лучистых сферолитов из аморфной фазы является поворот их ростовой оси при их радиальном разрастании. При последующем слиянии сферолитовых островков обычно формируется блочная сферолитовая микроструктура с линейными границами [20,21].

В самом начале работ по исследованию тонких пленок ЦТС, проведенных в 90-х годах прошлого века, было обнаружено, что кристаллизация фазы перовскита также сопровождается образованием лучистых сферолитов. Исходя из того, что лучистый сферолит представляет собой достаточно сложное кристаллическое образование, у которого локальные структурные и физические свойства могут различаться по площади, большинство

исследований тонких пленок проводилось при линейных размерах сферолитов, не превышающих нескольких микрометров в диаметре. Видимо поэтому до настоящего времени особенности свойств как сферолитовых островков, так и однофазных пленок с выраженной сферолитовой структурой не изучались. В настоящей работе ставилась задача исследовать особенности микроструктуры перовскитовых тонких пленок при изменении концентрации центров образования сферолитовых островков, приводящих к изменению среднего размера сферолитовых блоков.

2. Приготовление образцов тонких пленок и методы исследования

Тонкие пленки толщиной ~ 500 nm были изготовлены двухстадийным методом ВЧ магнетронного осаждения [15]. Распыляемая керамическая мишень ЦТС соответствовала стехиометрическому составу $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$, относящемуся к области МФГ. Для получения островковых пленок температура последующего высокотемпературного отжига (T_{ann}) составляла $\sim 550^\circ\text{C}$, для получения однофазных перовскитовых пленок $\sim 580^\circ\text{C}$. Изменение концентрации центров кристаллизации фазы перовскита достигалось изменением расстояния от мишени до подложки в диапазоне 30–70 mm, в результате чего изменялась температура разогрева подложки газовой плазмой (T_{sub}) [22,23], рис. 1, a, b.

Кристаллическая структура и фазовое состояние пленок контролировались методом рентгеноструктурного анализа (Rigaku Ultima IV) и оптической микроскопией (Nikon Eclipse LV150). Микроструктура сферолитовой структуры исследовалась с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (Zeiss EVO-40 и Tescan Луга 3) в режимах обратно отраженных электронов и дифракции отраженных электронов.

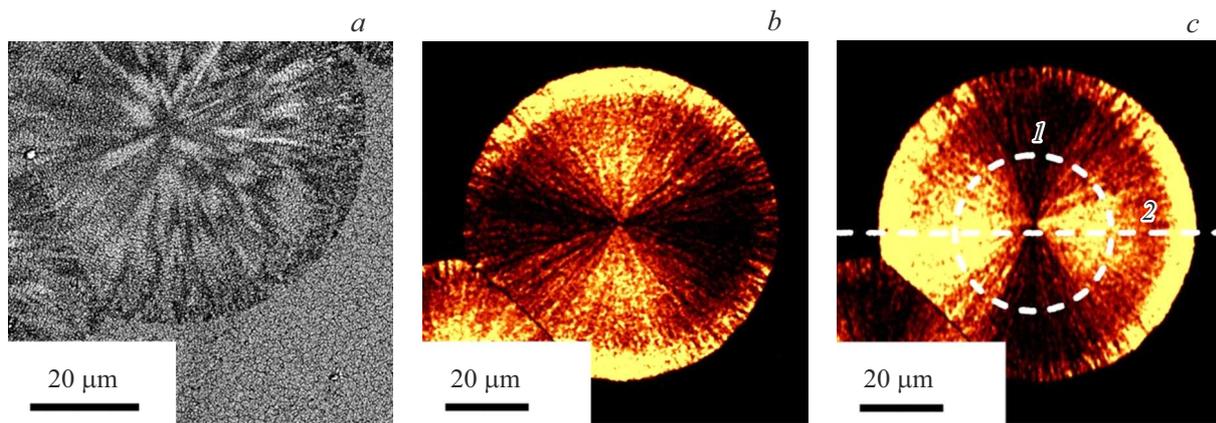


Рис. 2. РЭМ (*a*) и нелинейно-оптические изображения (*b, c*) перовскитовых островков в пирохлорной матрице. Карты ГВГ сигнала (*b* и *c*) различаются изменением ориентации линейно поляризованного излучения на 90 градусов. Пунктирными линиями на (*c*) отмечены диаметральное и круговое сечения (1, 2).

Вторая оптическая гармоника возбуждалась излучением фемтосекундного лазера с длиной волны 800 nm, частотой повторения 80 MHz и длительностью 100 fs. Интенсивность генерации второй оптической гармоники (ГВГ) регистрировалась на длине волны 400 nm. 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 конфокального микроскопа WITec alpha 300S обеспечивал пятно на образце диаметром 0.9 μm, а использование оптического волокна обеспечило пространственное разрешение ~ 300 nm.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены изображения сферолитовых островков, полученные в режиме обратно отраженных электронов (рис. 2, *a*) и с помощью нелинейно-оптической микроскопии (сигнал ГВГ) (рис. 2, *b, c*). Перовскитовые островки характеризовались радиально-лучистой структурой, отчетливо наблюдаемой 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 вдоль диаметрального (радиального) сечения сферолита (рис. 3, *a*, сечение 1 на рис. 2, *c*). Сигнал ГВГ в центре островка близок к нулю. При движении от центра сферолита этот сигнал возрастает, достигает локального максимума примерно на середине радиуса, затем спадает к краю и на расстоянии ~ 5–7 μm до края снова возрастает. Величина сигнала ГВГ на периферии сферолитов возрастает в ~ 2 раза по сравнению с сигналом в центральной области. Подобное поведение может свидетельствовать о двухступенчатом формировании фазы перовскита из фазы пирохлора: сначала

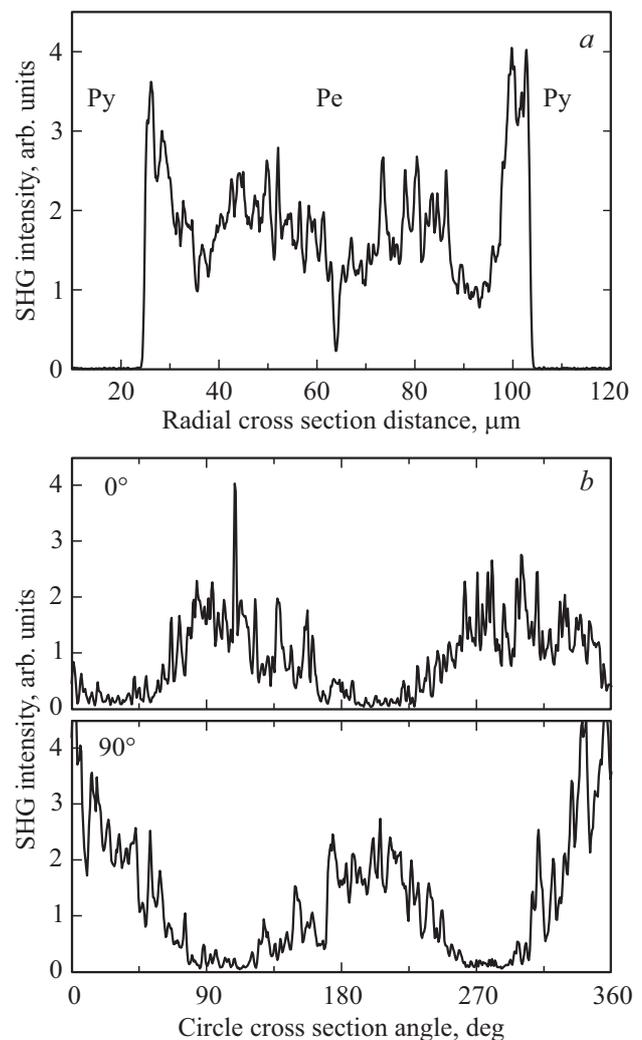


Рис. 3. Распределение сигнала ГВГ *a*) по сечению 1 (рис. 2, *c*) сферолитового островка, *b*) по круговому сечению 2 (рис. 2, *c*) сферолитового островка и при повороте поляризации падающего луча на 90°.

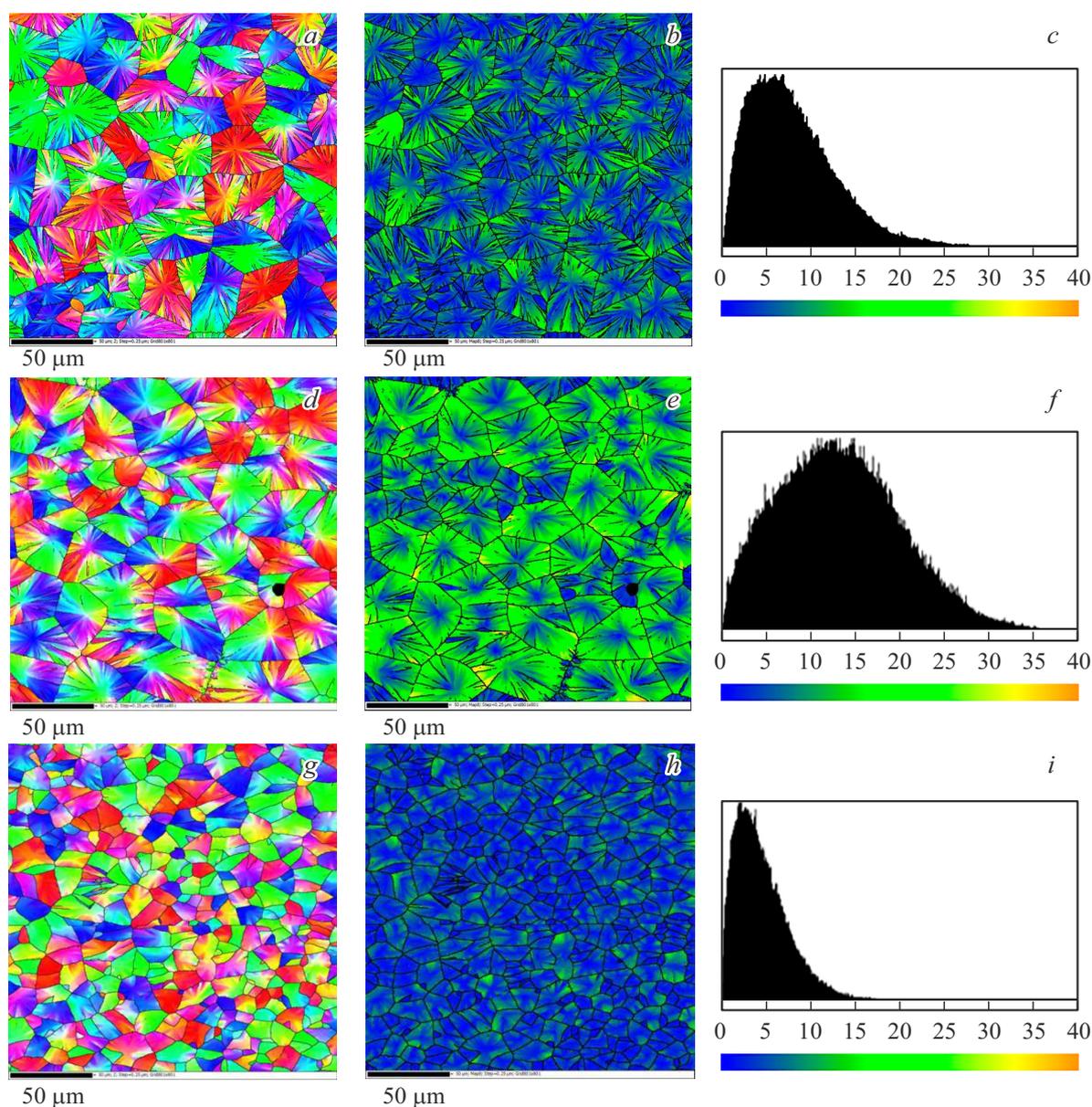


Рис. 4. Карты кристаллографических ориентаций ростовых осей (*a, d, g*), карты распределения углов внутриблоковых отклонений (*b, e, h*) и их гистограммы распределения по величине отклонения от средней ориентации (*c, f, i*).

кристаллизации „рыхлой“ фазы перовскита, а затем ее рекристаллизации в более плотную модификацию [15]. Ранее мы предположили, что усиление сигнала ГВГ на краях (периферии) островков связано с релаксацией механических напряжений в прикраевых областях [23]. Однако результаты, полученные в настоящей работе, свидетельствуют скорее о наличии другого механизма увеличения сигнала.

Круговое сечение сигнала ГВГ в сферолитовом островке (сечение 2 на рис. 2, *c*) при фиксированном направлении поляризации имеет два максимума и два минимума, близкие к нулю (рис. 3, *b*). При повороте поляризации падающего излучения распределение сигнала ГВГ по круговому сечению поворачивается на тот

же угол. Такое поведение может наблюдаться, если в сферолите, состоящем из множественных радиальных кристаллитов (проросших от единого центра кристаллизации), компонента поляризации, лежащая в плоскости пленки, ориентирована в радиальном направлении.

На рис. 4, *a, d, g* представлены карты кристаллографических ориентаций ростовых осей относительно нормали к поверхности в сплошных перовскитовых пленках ЦТС, состоящих из отдельных сферолитовых блоков. Пленки осаждались при различных температурах подложки (T_{sub}) и затем отжигались при температуре 580°C. Карты получены методом регистрации дифракции обратно рассеянных электронов. Красному, зеленому и синему цветам на картах соответствуют ростовые оси $\langle 100 \rangle$,

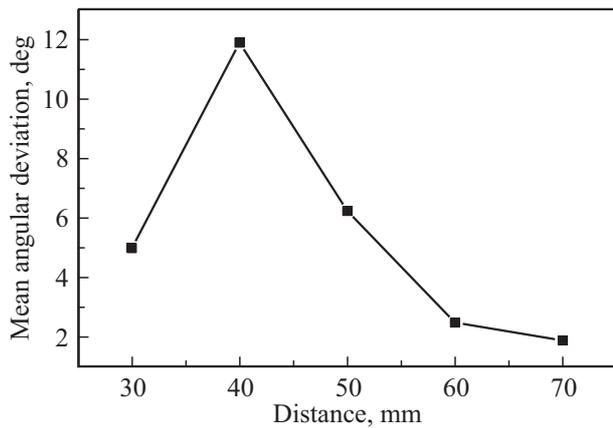


Рис. 5. Усредненный по карте угол внутриблоковых отклонений ориентаций ростовой оси от среднего направления при изменении расстояния мишень-подложка.

$\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Другим цветам на картах кристаллографической ориентации отвечают промежуточные положения. Средний размер блоков существенно увеличивается с ростом температуры подложки T_{sub} , при которой осаждались пленки — с $10\text{--}15\ \mu\text{m}$ при $T_{\text{sub}} = 90^\circ\text{C}$ до $40\text{--}45\ \mu\text{m}$ при $T_{\text{sub}} = 160^\circ\text{C}$. Кроме того, в пленках, осажденных при $T_{\text{sub}} = 160^\circ\text{C}$, в пределах каждого из блоков наблюдались дополнительные незамкнутые радиально расположенные большеугловые границы с разориентировкой не менее 10 градусов, представляющие собой переходные слои с кристаллическими нарушениями.

На рис. 4, *b, e, h* представлены карты распределения углов отклонений ростовых осей от средней ориентации в каждом сферолитовом блоке. Средней ориентации по блоку соответствует глубокий синий, выраженным отклонениям от нее — зеленый. Увеличение этих отклонений в основном коррелируют с увеличением размера сферолитовых блоков. На рис. 4, *c, f, i* отражены распределения углов отклонений в виде гистограмм.

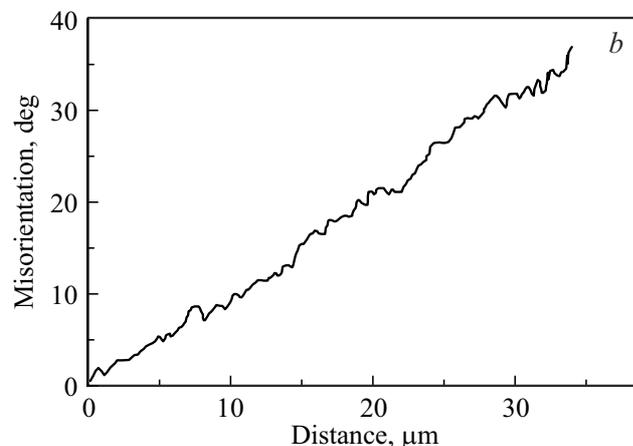
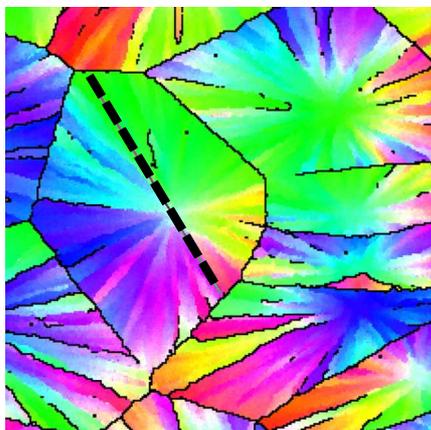


Рис. 6. Карта кристаллографических ориентаций ростовых осей относительно нормали к поверхности (*a*) и угол поворота ростовой оси (*b*) по пунктирной линии, изображенной на рис. 6, *a*.

На рис. 5 представлена зависимость величины среднеугловых отклонений при изменении расстояния мишень-подложка. По мере увеличения среднего размера сферолитовых блоков наблюдается рост этой величины, однако в пленках, осажденных при $T_{\text{sub}} = 160^\circ\text{C}$, происходит резкое падение этой величины, что заметно отражается и на карте распределения углов отклонений (рис. 4, *h*).

Рис. 6 демонстрирует изменение угла поворота ростовой оси по мере радиального удаления от центра сферолита (вдоль пунктирной линии на рис. 6, *a*). Исследования показали, что такая зависимость носит преимущественно линейный характер (рис. 6, *b*). Сравнение с данными, полученными для кварцевых сферолитов ($0.5\text{--}0.7\ \text{grad}/\mu\text{m}$) [20,21], показывает, что в перовскитовых сферолитах скорость поворота достигает несколько больших значений. Скорость изменения угла в исследуемых образцах с ростом T_{sub} растет, достигает максимума ($1.2\ \text{grad}/\mu\text{m}$) при $T_{\text{sub}} = 150^\circ\text{C}$, а затем резко уменьшается, рис. 7. Характер изменения скорости поворота коррелирует с усредненной величиной внутриблоковых отклонений ростовых ориентаций.

При изменении размера сферолитов наблюдалось anomalously сильное изменение сигнал ГВГ (рис. 8). В пленках, осажденных при низких температурах подложки, сигнал ГВГ был небольшой, но с увеличением T_{sub} величина сигнала возрастала приблизительно в 20 раз и достигала максимума при $T_{\text{sub}} = 150^\circ\text{C}$, а затем резко снижалась. Поскольку сигнал ГВГ пропорционален квадрату проекции поляризации, лежащей в плоскости пленки, его изменение означает изменение величины поляризации в $\sim 3\text{--}3.5$ раза.

Интерпретация полученных результатов связана с предположением, что с ростом линейных размеров сферолитовых блоков происходит нарастание механических напряжений в плоскости тонкой пленки. Появление механических напряжений при островковом характере зарождения и росте фазы перовскита из низкотемпературной фазы пирохлора связано с изменением плотности

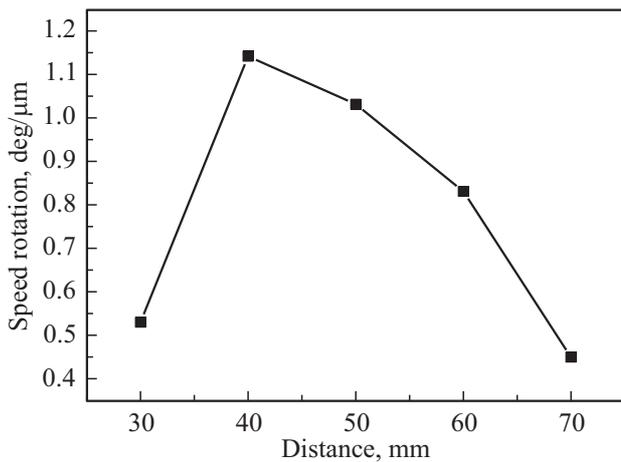


Рис. 7. Скорость поворота ростовой оси при изменении расстояния мишень–подложка.

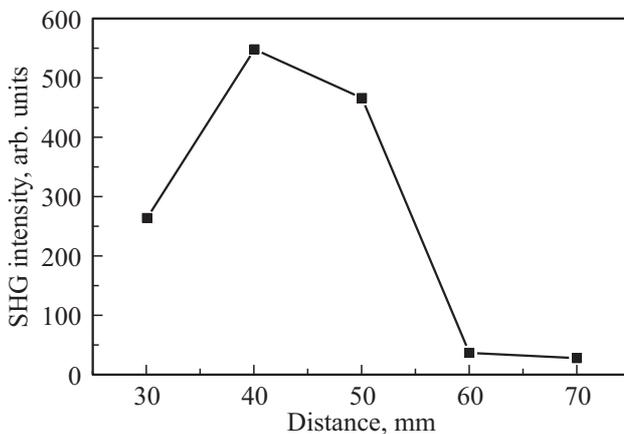


Рис. 8. Изменение интенсивности сигнала второй оптической гармоники при изменении расстояния мишень–подложка.

этих фаз. Данные рентгеноструктурных исследований показали, что плотность Ре-фазы оказывается на 7–8% выше плотности фазы пироклора. Частичная релаксация возникающих механических напряжений происходит посредством усадки перовскитовой фазы (на 3–5%). В этой связи, формирование фазы перовскита происходит, как правило, в два этапа: на первом этапе происходит образование промежуточной пористой („рыхлой“) перовскитовой структуры, а на втором рыхлая фаза превращается в свою более плотную модификацию [15,23]. Об этом же свидетельствует наличие периферии (рис. 2), отличной от центральной части сферолита, и аномальное изменение сигнала ГВГ (рис. 3, а).

Вращение поляризации падающего светового излучения, приводящее к 90-градусному погасанию сигнала ГВГ (рис. 4, b, c), подтверждает предположение о радиальном характере ориентации сегнетоэлектрической поляризации. Отметим, что поскольку исследуемый состав тонких пленок соответствует области морфотропной фазовой границы, где свободные энергии ромбоэдриче-

ской, моноклинной и тетрагональных фаз близки друг к другу [24], переориентация спонтанной поляризации под действием растягивающих сил в радиальном направлении должна быть значительно облегчена. Нарастание сигнала ГВГ с ростом линейных размеров сферолитовых блоков, по всей видимости, вызвано не только переориентацией сегнетоэлектрической поляризации в направлении, коллинеарном (или антиколлинеарном) механическим напряжениям, радиально растягивающим сферолит, но и возрастанием под действием этих напряжений индуцированной составляющей поляризации.

Такие особенности как двухкратное уменьшение сигнала ГВГ в пленке (сформированной при $T_{\text{sub}} = 160^\circ\text{C}$) при сохранении сферолитовых блоков большого размера, уменьшение скорости вращения ростовой оси, уменьшение внутриблоковых отклонений ростовых осей и появление в сферолитовых блоках большеугловых границ могут свидетельствовать о том, что такие границы возникают как результат релаксации сильных механических напряжений, достигающих по величине пороговых значений разрушения материала. Верхний порог этих напряжений оценивается как $\sim 0.1 E_Y$ (E_Y — модуль Юнга, составляющий для тонких пленок ЦТС ~ 110 ГПа, согласно [25]) и может достигать величины ~ 11 ГПа. При этих значениях растягивающих механических напряжений и величине пьезоэлектрического модуля $\sim 90 \times 10^{-12}$ C/N [25] индуцированная сегнетоэлектрическая поляризация оценивается величиной $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

4. Заключение

В работе были выращены двухфазные (островковые) и однофазные тонкие пленки ЦТС отличающиеся лучистой сферолитовой микроструктурой, состав которых соответствовал области МФГ. Пленки отличались различной концентрацией центров зародышеобразования (или линейными размерами, отличающимися в 3–4 раза). Было обнаружено, что:

- в островковых лучистых сферолитах изменение микроструктуры и сигнала ГВГ от центра к периферии вызвано рекристаллизацией фазы перовскита и образованием лучистой микроструктуры,

- в сферолитовых блоках наблюдался поворот ростовой оси со скоростью $0.5–1.2 \text{ grad}/\mu\text{m}$, в зависимости от линейного размера сферолитов,

- предполагается, что наблюдавшиеся эффекты такие как: изменение микроструктуры блоков, сигнала ГВГ, скорости поворота ростовых осей и другие определенные в работе характеристики, вызваны действием механических напряжений в плоскости тонких пленок, величина которых растет с увеличением размеров сферолитовых блоков. Появление механических напряжений обусловлено изменением плотности фаз в процессе кристаллизации тонких пленок ЦТС, а появление новых

большееугловых границ вызвано релаксацией механических напряжений,

– действие механических напряжений приводит к ориентации латеральной составляющей поляризации в радиальном направлении.

Для прояснения влияния механических напряжений в лучистых сферолитах на ориентацию поляризации предполагается в дальнейшем проведение исследований полярных свойств тонких пленок ЦТС с помощью силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика.

Финансирование работы

Работа поддержана внутренним грантом РГПУ им. А.И. Герцена, № 25 ВН. Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием „Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов“ НИЦ „Курчатовский институт“ ЦНИИ КМ „Прометей“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. Мир, М. (1974). 288 с.
- [2] D.L. Polla. *Microelectron. Eng.* **29**, 51 (1995).
- [3] L. Song, S. Glinsek, E. Defay. *Appl. Phys. Rev.* **8**, 041315 (2021).
- [4] N. Izyumskaya, Y.-I. Alivov, S.-J. Cho, H. Morko, H. Lee, Y.S. Kang. *Critic. Rev.Solid State Mater. Sci.* **32**, 3, 111–202 (2007).
- [5] Y. Ma, J. Song, X. Wang, Y. Liu, J. Zhou. *Coatings* **11**, 8, 944 (2021).
- [6] A.L. Kholkin, K.G. Brooks, D.V. Taylor, S. Hiboux, N. Setter. *Integr. Ferroelectrics* **22**, 525 (1998).
- [7] R. Bruchhaus, D. Pitzer, M. Schreiter, W. Wersing. *J. Electroceram.* **3**, 151 (1999).
- [8] V.P. Afanasjev, A.A. Petrov, I.P. Pronin, E.A. Tarakanov, E.Ju. Kaptelov, J. Graul. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 39, 8755 (2001).
- [9] T. Ogawa, A. Senda, T. Kasanami. *JJAP* **30**, 9S, 2145 (1991).
- [10] И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, А.В. Гольцев, В.П. Афанасьев. *ФТТ* **45**, 9, 1685 (2003).
- [11] В.В. Осипов, Д.А. Киселев, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, И.П. Пронин. *ФТТ* **57**, 9, 1748 (2015).
- [12] Ю.И. Юзюк, И.Н. Захарченко, В.А. Алёшин, И.Н. Леонтьев, Л.М. Рабкин, В.М. Мухортов, P. Simon. *ФТТ* **49**, 9, 1676 (2007).
- [13] G.A.C. Spierings, J.B.A. Van Zon, P.K. Larsen, M. Klee. *Integr. Ferroelectrics* **3**, 283 (1993).
- [14] В.Я. Шур, Е.Б. Бланкова, А.Л. Субботин, Е.А. Борисова, А.В. Баранников. *ФТТ* **43**, 5, 870 (2001).
- [15] В.П. Пронин, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **9**, 5 (2010).
- [16] I. Bretos, R. Jimenez, M. Tomczyk, E. Rodrigez-Castellon, P.M. Vilarinho, M.L. Calzada. *Sci. Rep.* **6**, 20143 (2016).
- [17] V.P. Pronin, D.M. Dolgintsev, V.V. Osipov, I.P. Pronin, S.V. Senkevich, E.Yu. Kaptelov. *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* **387**, 012063 (2018).
- [18] Б.З. Кантор. Беседы о минералах. Астрель, М. (1997). 216 с.
- [19] A.G. Shtukenberg, Y.O. Punin, E. Gunn, B. Kahr. *Chem. Rev.* **112**, 3, 1805 (2012).
- [20] N.R. Lutjes, S. Zhou, J. Antoja-Lleonart, B. Noheda, V. Ocelík. *Sci. Rep.* **11**, 1, 14888 (2021).
- [21] E.J. Musterman, V. Dierolf, H. Jain. *Intern. J. Appl. Glass Sci.* **13**, 3, 402 (2022).
- [22] М.В. Старицын, М.Л. Федосеев, Д.А. Киселев, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин, С.В. Сенкевич, В.П. Пронин. *ФТТ* **65**, 2, 296 (2023).
- [23] А.С. Елшин, И.П. Пронин, С.В. Сенкевич, Е.Д. Мишина. *ПЖТФ* **46**, 8, 32 (2020).
- [24] D.E. Cox, B. Noheda, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **71**, 134110 (2005).
- [25] H. Nazeer, M.D. Nguyen, Ö.S. Sukas, G. Rijnders, L. Abelman, M.C. Elwenspoek. *J. Microelectromech. Syst.* **24**, 1, 166 (2015).

Редактор Т.Н. Василевская