

05

Изменение скорости поворота кристаллической решетки в сферолитовых тонких пленках с увеличением толщины

© И.П. Пронин¹, Е.Ю. Каптелов¹, С.В. Сенкевич¹, М.В. Старицын², В.П. Пронин³, С.А. Немов⁴

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

² НИЦ „Курчатовский институт“ — ЦНИИ 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 политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Petrovich@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 4 сентября 2025 г.

В окончательной редакции 2 октября 2025 г.

Принято к публикации 2 октября 2025 г.

Методом дифракции обратно рассеянных электронов исследована толщинная зависимость скорости (градиента) поворота кристаллической решетки в субмикронных пленках цирконата-титаната свинца, отличающихся сферолитовой микроструктурой. Анализ этой зависимости показал, что уменьшение толщины пленок приводит к появлению пластической деформации, обсуждаются механизмы ее формирования.

Ключевые слова: сферолитовая микроструктура, тонкие пленки цирконата-титаната свинца, ротационные кристаллы, дифракция обратно рассеянных электронов.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.03.62181.20491

В последнее время наблюдается возрастающий интерес к изучению огромного числа разнообразных соединений, кристаллизация которых из аморфной фазы происходит путем зарождения и роста островков с формой, близкой к сферической (у объемных материалов) или к плоскому цилиндуру (в тонких пленках). Такие поликристаллические структуры получили название „сферолиты“, важнейшей отличительной особенностью роста которых является так называемое малоугловое некристаллическое ветвление [1,2]. Особенности физических свойств таких сферолитовых структур до настоящего времени мало исследованы, а потенциал их практического использования до сих пор неясен.

Особый интерес представляют тонкопленочные материалы, отличающиеся составом и кристаллической структурой, в том числе полярные материалы, в которых наблюдался аксиально-радиальный поворот кристаллической решетки от центра сферолитовых островков (или блоков) к их периферии [3–12]. Так, изучение пленок гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и цирконата-титаната свинца с добавкой лантана нанометровых толщин показало, что скорость вращения решетки достигала огромных величин ($100 \text{ deg}/\mu\text{m}$ и более), вследствие чего подобные кристаллические образования были названы транс-ротационными кристаллами [3–5]. Однако в ряде исследований сферолитовых пленок субмикронной толщины наблюдались существенно меньшие повороты решетки (от долей до нескольких единиц $\text{deg}/\mu\text{m}$), поэтому в дальнейшем такие структуры стали называть просто ротационными кристаллами [6–12].

Причину поворота кристаллической решетки в тонких пленках обычно связывают с появлением латеральных

механических напряжений в результате высокотемпературного отжига ранее осажденных аморфных пленок, так как плотность кристаллической фазы обычно выше, чем плотность аморфной фазы (или промежуточной низкотемпературной фазы) [7,8]. Так, в кварцах это различие составляло 20 %, а в цирконате-титанате свинца (ЦТС) $\sim 8\%$ при кристаллизации перовскитовой фазы из промежуточной пирохлорной фазы [7,11], что приводило к появлению сильных растягивающих механических напряжений в плоскости подложки и изгибной деформации кристаллической решетки. Определенное влияние на величину механических напряжений могут оказывать температура отжига, различие в температурных коэффициентах линейного растяжения тонкой пленки и подложки, ориентирующее действие подложки, а также возможная рекристаллизация самой тонкой пленки. Сильное растяжение тонкого слоя может приводить к образованию пор и растрескиванию [13]. Подобное действие растягивающих и изгибных механических напряжений может приводить к переориентации спонтанной поляризации в направлениях, максимально близких к плоскости подложки (пленки), и образованию радиально ориентированной самополяризации в тонких пленках ЦТС, а также к направленной диффузии вакансий (в том числе заряженных) вдоль направлений, нормальных к растягивающим перовскитовую решетку силам [14–16].

Анализ экспериментальных результатов исследования ротационных кристаллов свидетельствует о том, что скорость (градиент) поворота кристаллической решетки тонкой пленки зависит от ее толщины и увеличивается по мере ее утоньшения. Однако до настоящего времени

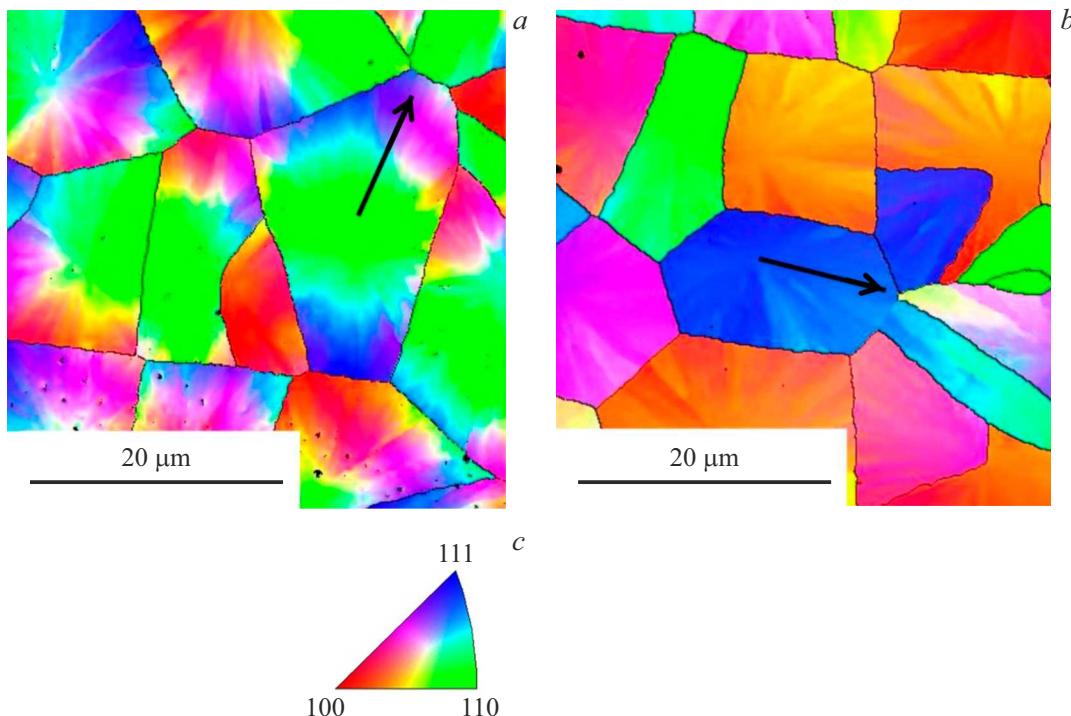


Рис. 1. Карты ДОРЭ тонких пленок ЦТС толщиной 200 нм (a), 400 нм (b) и треугольник цветокодирования (c), отражающие ростовые ориентации. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

толщинная зависимость, связывающая скорость поворота с толщиной тонкого слоя, не была исследована. Целью настоящей работы является изучение с использованием метода дифракции обратно рассеянных электронов упомянутой выше зависимости в субмикронных сферолитовых пленках ЦТС, практически значимых для создания устройств микроэлектромеханики.

Тонкие сферолитовые (поликристаллические) пленки ЦТС были изготовлены двухстадийным (*ex situ*) методом высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени с составом, соответствующим области морфотропной фазовой границы [11]. На первом этапе аморфные пленки осаждались на подложки платинированного кремния при температуре 140 °C. На втором этапе для формирования перовскитовой структуры пленки отжигались на воздухе при температуре 570 °C. Толщина слоев варьировалась в диапазоне 100–700 нм. Для определения угла поворота кристаллической решетки использовался метод растровой электронной микроскопии (Lira3 Tescan) в режиме дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ). Энергия зондирующего пучка составляла 20 keV.

На рис. 1, a, b представлены характерные карты ДОРЭ тонких пленок толщиной 200 и 400 нм, представляющие собой блочную структуру, состоящую из отдельных сферолитовых блоков. Ростовые ориентации типа ⟨100⟩, ⟨110⟩ и ⟨111⟩ соответствуют основным цветам треугольника цветокодирования, представленного на рис. 1, c. Линейные размеры блоков варьируются в диапазоне

10–20 μm. Изменение цвета в радиальных направлениях от центра сферолитов к их периферии отражает изменение ориентации ростовой оси, что свидетельствует о повороте кристаллической решетки. Видно, что изменения угла поворота решетки (φ) вдоль выделенных радиальных направлений, представленных на рис. 1, носят монотонный характер (рис. 2). С ростом толщины скорость поворота ($|\text{grad } \varphi|$) заметно уменьшается (кривые 1 и 2 на рис. 2).

Рис. 3, a отражает зависимости изменения усредненных скоростей поворота решетки по исследуемой площади пленок (100 × 100 μm) с ростом толщины субмикронных пленок. Кривая свидетельствует о том, что в исследуемом интервале толщин величина $|\text{grad } \varphi|$ уменьшается более чем на порядок (от ~ 6.5 deg/μm при $d = 100$ нм до ~ 0.4 deg/μm при $d = 700$ нм). В первом случае это означает, что на расстоянии ~ 14 μm от центра сферолитового блока ориентация ростовой оси изменяется на ~ 90° — от нормали к плоскости подложки до ориентации, лежащей в этой плоскости, в то время как величина поворота решетки в пленке толщиной 700 нм на таком же расстоянии не превышала 6°.

Для оценки изгибной деформации в тонких пленках в ряде работ [3,4,7,8] используется формула, связывающая деформацию цилиндра (ε) со скоростью поворота решетки ($|\text{grad } \varphi|$) и толщиной тонкого слоя (d):

$$\varepsilon = |\text{grad } \varphi| d / 2. \quad (1)$$

Из этой формулы следует, что скорость поворота решетки обратно пропорциональна толщине деформиро-

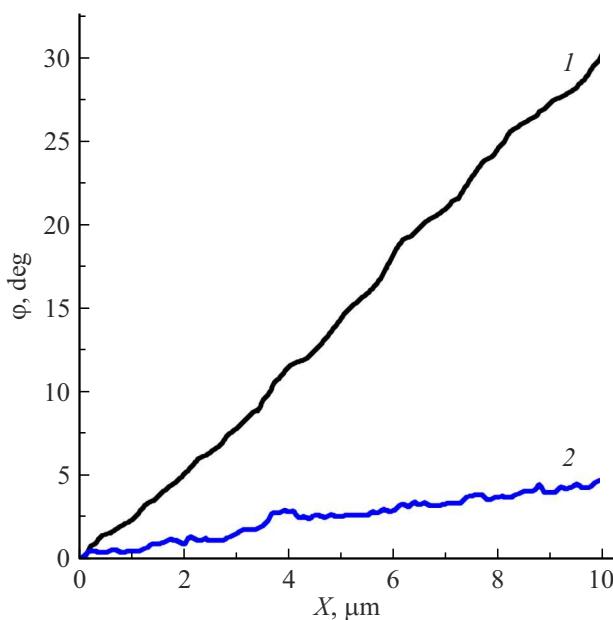


Рис. 2. Изменение угла поворота решетки (φ) вдоль выделенных радиальных направлений (рис. 1) от центра к периферии блоков для пленок толщиной 200 (1) и 400 nm (2).

ванного тонкого слоя, а сама деформация определяется как тангенс угла наклона этой зависимости

$$|\text{grad } \varphi| = \varepsilon \cdot 2/d. \quad (2)$$

Построенная таким образом экспериментальная зависимость представлена на рис. 3, б. Из зависимости видно, что она может быть аппроксимирована двумя линейными участками — 1 и 2. Это означает, что

в пределах каждого из участков величина относительной деформации, определяемая тангенсом угла наклона кривой, практически постоянна. Видно, что линейная аппроксимация точек при больших толщинах пленок (участок 1) стремится к нулю, что, по всей видимости, означает упругий характер деформации (ε^e) в этом диапазоне толщин, ее величина на основе данных рис. 3, б с использованием формул (1) и (2) оценивается как $\varepsilon^e = 0.2\%$. Линейная аппроксимация точек при меньших толщинах (участок 2) дает пересечение с осью ординат при отрицательных значениях угла поворота решетки. Это может означать, что кроме упругой деформации ε^e в пленках формируется еще и неупругая (пластическая) деформация (ε^i), их сумма оценивается величиной $\varepsilon^e + \varepsilon^i = 0.75\%$. Таким образом, величина неупругой деформации составляла $\varepsilon^i = 0.55\%$.

Одним из возможных вариантов пластической деформации может быть дисклинация, когда угол поворота решетки при достижении предельных значений упругой деформации изменяется скачком [6]. Другим вариантом может быть сегнетоэластичность тонкой пленки ЦТС, когда растягивающие пленку латеральные механические напряжения приводят к переориентации вектора спонтанной поляризации в направлениях, максимально близких к плоскости подложки, что сопровождается деформацией кристаллической решетки. Так, для состава тонкой пленки, близкого к морфотропной фазовой границе со стороны тетрагональной фазы, деформация решетки составляет $\sim 1-2\%$ [17]. Для пленок состава, соответствующего ромбоэдрической или моноклинной модификации сегнетоэлектрической фазы, деформация решетки по порядку величины ожидается аналогичной таковой для тетрагонально деформированных пленок. Тем не менее этот вопрос заслуживает отдельного рассмотрения.

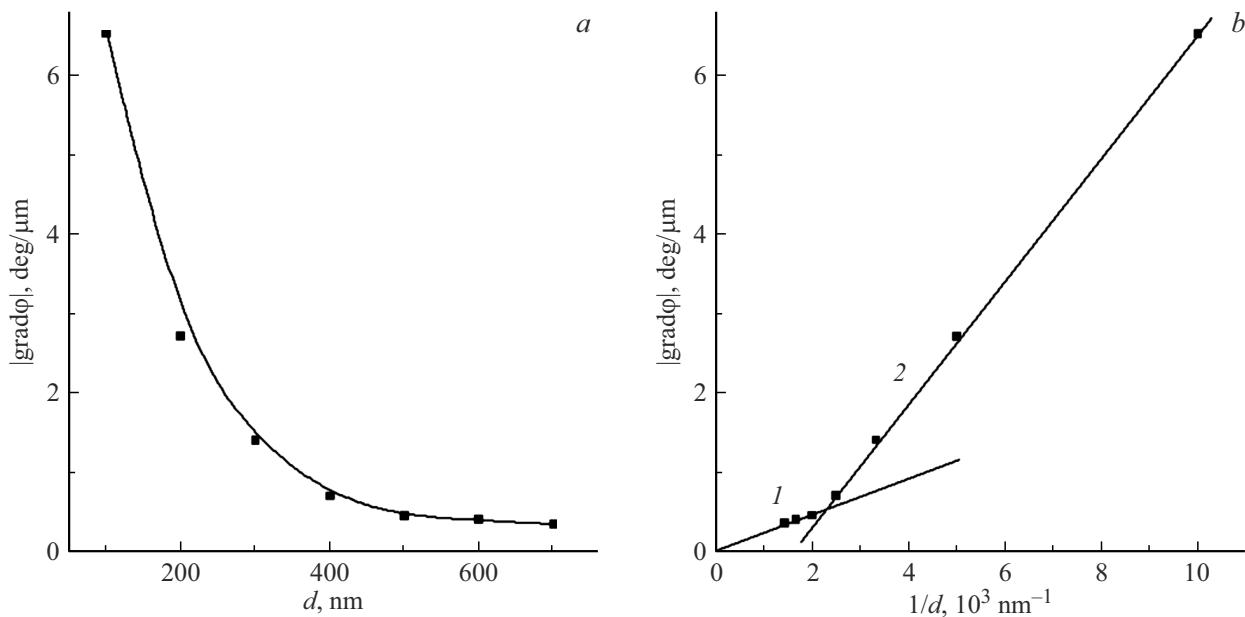


Рис. 3. Изменение средней скорости поворота решетки в пленках ЦТС с увеличением их толщины (а) и зависимость средней скорости поворота решетки от $1/d$ (б).

Таким образом, в настоящей работе впервые методом дифракции обратно рассеянных электронов исследована толщинная зависимость скорости поворота кристаллической решетки в субмикронных сферолитовых пленках ЦС при варьировании их толщины в диапазоне 100–700 нм. Характер зависимости свидетельствует о том, что с уменьшением толщины к упругой деформации добавляется пластическая деформация, сделаны оценки величин этих деформаций, предложен механизм возникновения пластической деформации. Можно ожидать аналогичный характер толщинной зависимости в других тонкопленочных сферолитовых материалах, отличающихся как составом, так и кристаллической структурой.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24-22-00631.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.G. Shtukenberg, Y.O. Punin, E. Gunn, B. Kahr, *Chem. Rev.*, **112** (3), 1805 (2012). DOI: 10.1021/cr200297f
- [2] Б.З. Кантор, *Беседы о минералах* (Астрель, М., 1997).
- [3] V.Yu. Kolosov, A.R. Thölén, *Acta Mater.*, **48** (8), 1829 (2000). DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00471-1
- [4] В.Ю. Колосов, Л.М. Веретенников, Ю.Б. Старцева, К.Л. Швамм, *ФТП*, **39** (8), 990 (2005). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/5873> [V.Yu. Kolosov, L.M. Veretennikov, Yu.B. Startseva, C.L. Schwamm, *Semiconductors*, **39** (8), 955 (2005). DOI: 10.1134/1.2010692].
- [5] 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). DOI: 10.1134/S0023476118040318 [O.M. Zhigalina, D.N. Khmelenin, Yu.A. Valieva, V.Yu. Kolosov, A.O. Bokuniaeva, G.B. Kuznetsov, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, *Crystallogr. Rep.*, **63** (4), 646 (2018). DOI: 10.1134/S1063774518040314].
- [6] D. Savitskii, H. Jain, N. Tamura, V. Dierolf, *Sci. Rep.*, **6**, 36449 (2016). DOI: 10.1038/srep36449
- [7] N.R. Lutjes, S. Zhou, J. Antoja-Lleonart, B. Noheda, V. Ocelik, *Sci. Rep.*, **11**, 14888 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-94147-y
- [8] S. Zhou, J. Antoja-Lleonart, P. Nukala, V. Ocelik, N.R. Lutjes, B. Noheda, *Acta Mater.*, **215**, 117069 (2021). DOI: 10.1016/j.actamat.2021.117069
- [9] 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** (1), 2230870 (2023). DOI: 10.1080/27660400.2023.2230870
- [10] B. Da, L. Cheng, X. Liu, K. Shigeto, Z. Zhang, K. Tsukagoshi, T. Nabatame, Z. Ding, J. Liu, H. Yoshikawa, S. Tanuma, *Sci. Technol. Adv. Mater.: Methods*, **4** (1), 2406743 (2024). DOI: 10.1080/27660400.2024.2406743
- [11] М.В. Старицын, В.П. Пронин, И.И. Хинич, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин, А.С. Елшин, Е.Д. Мишина, *ФТП*, **65** (8), 1368 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56155.140 [M.V. Staritsyn, V.P. Pronin, I.I. Khinich, S.V. Senkevich, E.Yu. Kaptelov, I.P. Pronin, A.S. Elshin, E.D. Mishina, *Phys. Solid State*, **65** (8), 1312 (2023). DOI: 10.61011/PSS.2023.08.56577.140].
- [12] В.П. Пронин, М.В. Старицын, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, И.П. Пронин, *Письма в ЖТФ*, **51** (5), 3 (2025). DOI: 10.61011/PJTF.2025.05.59894.20073 [V.P. Pronin, M.V. Staritsyn, E.Yu. Kaptelov, S.V. Senkevich, I.P. Pronin, *Tech. Phys. Lett.*, **51** (3), 1 (2025). DOI: 10.61011/TPL.2025.03.60707.20073].
- [13] E.M. Woo, G. Lugito, *Polymers*, **89** (9), 329 (2016). DOI: 10.3390/polym8090329
- [14] Д.А. Киселев, М.В. Старицын, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин, В.П. Пронин, *Письма в ЖТФ*, **49** (22), 8 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.22.56591.19700 [D.A. Kiselev, M.V. Staritsyn, S.V. Senkevich, E.Yu. Kaptelov, I.P. Pronin, V.P. Pronin, *Tech. Phys. Lett.*, **49** (11), 45 (2023). DOI: 10.61011/TPL.2023.11.57198.19700].
- [15] А.М. Косевич, УФН, **114** (3), 509 (1974). DOI: 10.3367/UFN.0114.197411e.0509 [A.M. Kosevich, Sov. Phys. Usp., **17** (6), 920 (1975). DOI: 10.1070/PU1975v017n06ABEH004405].
- [16] М.В. Старицын, В.П. Пронин, И.И. Хинич, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, И.П. Пронин, С.А. Немов, *ФТП*, **67** (5), 861 (2025). DOI: 10.61011/FTT.2025.05.60751.95-25 [M.V. Staritsyn, V.P. Pronin, I.I. Khinitch, E.Yu. Kaptelov, S.V. Senkevich, I.P. Pronin, S.A. Nemov, *Phys. Solid State*, **67** (5), 825 (2025). DOI: 10.61011/PSS.2025.05.61496.95-25].
- [17] C.M. Foster, G.-R. Bai, R. Csencsits, J. Vetrone, R. Jammy, L.A. Wills, E. Carr, J. Amano, *J. Appl. Phys.*, **81**, 2349 (1997). DOI: 10.1063/1.364239