

На правах рукописи
УДК: 537.226.4

Старицын Михаил Владимирович

**МИКРОСТРУКТУРА И ПОЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА
СФЕРОЛИТОВЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА
СВИНЦА**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2024

Работа выполнена на кафедре общей и экспериментальной физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена»

Научный руководитель	Пронин Владимир Петрович, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры теоретической физики и астрономии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена»
Официальные оппоненты	Шерстюк Наталия Эдуардовна, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры наноэлектроники, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет" Иванова Александра Ивановна, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры прикладной физики, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет»
Ведущая организация	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Защита состоится «26» декабря 2024 г. в «___» час. на заседании диссертационного совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук 33.2.018.22 при ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена» по адресу: 191186, Санкт-Петербург, набережная реки Мойки 48, корпус 3, ауд. 52

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена (191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48, корп. 5) и на сайте по адресу: https://dissер.herzen.spb.ru/Preview/Karta/karta_000001047.html

Автореферат разослан «__» октября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 33.2.018.22
кандидат физ.-мат. наук, доцент

Кононов Алексей
Андреевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Керамические твердые растворы цирконата-титаната свинца (ЦТС) в области морфотропной фазовой границы (МФГ) характеризуются экстремально высокими электромеханическими и пьезоэлектрическими параметрами и по настоящее время являются основными материалами современной пьезотехники. Развитие и совершенствование радиоэлектронной компонентной базы в сторону компактности и энергоэффективности привело к разработке новых тонкопленочных технологий осаждения оксидных сегнетоэлектриков, их интеграции в кремниевую микроэлектронику и расширению их использования в широкой номенклатуре электронных устройств ИК-техники, СВЧ-электроники, микроэлектромеханических системах, устройствах статической и динамической памяти, харвастерах, магнетоэлектрических преобразователях и ряде других устройств [1-2].

Несмотря на то, что тонкопленочные сегнетоэлектрики на основе ЦТС находят все более широкое практическое использование, однозначного понимания природы аномально высоких физических параметров в зоне МФГ до настоящего времени не выработано, в частности, недостаточно исследованы фазовое состояние и связь микроструктуры и полярных свойств с технологическими параметрами приготовления тонких пленок [3-4].

Степень разработанности темы исследования

Одним из самых малоизученных вопросов является характеристика тонких пленок ЦТС, отличающихся сферолитовой микроструктурой. Эта структура формируется в ходе твердофазной кристаллизации перовскитовой фазы из аморфного состояния в процессе высокотемпературного отжига посредством зарождения и роста отдельных перовскитовых островков с их последующим слиянием и образованием блочной структуры [1, 5]. Одной из мало исследованных модификаций сферолитовой микроструктуры является радиально-лучистая модификация. Аспекты образования радиально-лучистой структуры в процессе приготовления тонких пленок ЦТС до последнего времени не получили приемлемого описания в научной литературе, а особенности их полярных свойств практически не исследованы.

Повышенный интерес к структуре и физическим свойствам радиально-лучистых сферолитов в последние несколько лет связан с выявлением роли механических напряжений в формировании тонкопленочных поликристаллических структур некоторых органических соединений, селена, гематита, кварца и т.д., которые сопряжены со значительной изгибной деформацией кристаллической решетки [6-7]. Однако в сегнетоэлектрических тонкопленочных материалах, в том числе, в тонких пленках ЦТС, влияние механических напряжений на их микроструктуру практически не исследовалось.

Целью настоящей работы является выявление связи между микроструктурой и полярными свойствами сферолитовых тонких пленок

цирконата-титаната свинца составов, соответствующих области морфотропной фазовой границы, приготовленных при различных технологических режимах на практически значимых подложках кремния и ситалла.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучение фазового состояния, микроструктуры тонких пленок ЦТС, изготовленных двустадийным методом ВЧ магнетронного распыления с использованием рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, дифракции обратно рассеянных электронов, атомно-силовой микроскопии;

- исследование полярных свойств тонких пленок ЦТС с использованием диэлектрических методов, и метода силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика и Кельвин-зонд микроскопии;

- оценка влияния механических напряжений на микроструктуру и полярные свойства сферолитовых тонких пленок ЦТС.

Научная новизна исследования тонких пленок ЦТС заключается в следующем:

1. Экспериментально установлено, что радиально-лучистая сферолитовая микроструктура образуется в результате кристаллизации (рекристаллизации) фазы перовскита

2. Впервые методом дифракции обратно рассеянных электронов в приближении деформированной псевдокубической решетки получены и проанализированы сферолитовые структуры фазы перовскита ЦТС.

3. Обнаружено, что образование незамкнутых большеугловых границ и способствует снижению усредненной величины радиальных градиентов разворота кристаллической решетки перовскита.

4. Установлено что радиальный разворот кристаллической решетки носит линейный характер как в сферолитовых островках, так и в блочной структуре. Для описания разворота в радиальных направлениях предложена дислокационная модель, линейный разворот кристаллической решетки в которой происходит под влиянием механических напряжений, обусловленных изменением плотности пленок в процессе кристаллизации фазы перовскита.

5. В островковых пленках обнаружен эффект латеральной радиально-ориентированной самополяризации.

6. Проведена характеристика аномальных картин электронного каналирования, наблюдаемых в растровом электронном микроскопе в островковой перовскитовой структуре при сканировании ее электронным пучком с малым углом развертки.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследования обусловлена

- развитием представлений о микроструктуре тонких сферолитовых пленок ЦТС и ее связи с полярными свойствами, выявлением роли двумерных механических напряжений, возникающих в результате фазовой трансформации фазы перовскита;

- возможностью использования тонких пленок ЦТС, характеризующихся латеральной самополяризацией, в качестве функциональных элементов микроэлектромеханики (различного типа сенсоров и резонаторов), а также устройств на поверхностных акустических волнах.

Методология и методы исследования

Структурные исследования выполнены с привлечением современных исследовательских методик, в частности, рентгеноструктурного анализа и методик растровой электронной микроскопии.

Исследования топографии поверхности тонких пленок проведено полуконтактным методом на атомно-силовом микроскопе.

Исследование электрофизических параметров опытных образцов потребовало привлечения метода силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика и метода Кельвин-зонд микроскопии. Диэлектрические свойства пленок исследовались с помощью модифицированной установки Соьера – Тауэра и аппаратно-программного комплекса на базе измерителя иммитанса E7-20.

Положения, выносимые на защиту

1. Радиально-лучистая сферолитовая микроструктура в тонких пленках ЦТС образуется в результате кристаллизации (рекристаллизации) фазы перовскита в процессе высокотемпературного отжига.

2. Радиальный разворот кристаллической решетки в сферолитовых островках и в блочной структуре носит линейный характер, является следствием действия двумерных механических напряжений в плоскости подложки, вызванных изменением плотности пленок в процессе кристаллизации фазы перовскита.

3. Появление незамкнутых большеугловых границ способствует снижению средней величины радиальных градиентов разворота кристаллической решетки и сопровождается аномальными изменениями физических параметров в блочных сферолитовых пленках.

4. Латеральная самополяризация в сферолитовых островках тонких пленок ЦТС ориентирована радиально в направлении от центра сферолитового островка к его периферии.

5. Аномальные картины электронного каналирования наблюдаются при облучении поверхности сферолитовых островков электронными лучами с малым углом развертки благодаря линейному центросимметричному развороту кристаллической решетки ЦТС.

Степень достоверности результатов и выводов обеспечивалась использованием комплекса взаимодополняющих современных методов исследования (растровая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, метод дифракции обратно рассеянных электронов, силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика), воспроизводимостью полученных результатов, их непротиворечивостью имеющимся литературным данным по теме исследований, развитием на их базе представлений, лежащих в русле современных представлений физики конденсированного состояния, апробацией

результатов исследования в опубликованных научных статьях.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях: II Международная конференция ФКС-2021, посвященная 90-летию со дня рождения академика Ю. А. Осипьяна (г. Черноголовка, 2021), Объединённая конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике» КЭЛТ-21 (г. Черноголовка, 2021), VIII Всероссийский молодежный форум «Open Science 2021» (г. Гатчина, ПИЯФ, 2021), XXIX Российская конференция по электронной микроскопии (г. Черноголовка, 2022), Ежегодная конференция молодых ученых и специалистов "Новые материалы и технологии" (г. Санкт-Петербург, НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», 2023), XXIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (г. Тверь, Тверской государственный университет, 2023), Вторая объединённая конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике» (г. Черноголовка, 2023), 31-я Всероссийская научно-техническая конференция «Вакуумная техника и технологии – 2024» (г. Санкт-Петербург, СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)

Основное содержание диссертации опубликовано в 7 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, из них 5 статей - в международных журналах, индексируемых базами Web of Science и/или Scopus.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка использованных источников и списка публикаций по теме диссертации. Работа содержит 121 страниц основного текста, 79 рисунков, 1 таблицу, список использованных источников из 116 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационного исследования, приведены цель и задачи исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Тонкие пленки цирконата-титаната свинца: фазовое состояние, особенности микроструктуры и физических свойств» представлен литературный обзор по процессам формирования, фазовому состоянию, структуре и электрофизическим свойствам тонких пленок ЦТС, в том числе, с составами, соответствующими области МФГ. Рассматриваются механизмы образования в тонких сегнетоэлектрических пленках униполярного (самополяризованного) состояния. Обсуждаются перспективы практического использования тонких пленок ЦТС в разнообразных устройствах микроэлектромеханики, электрооптики и фотоники. Большое внимание уделено особенностям формирования поликристаллических тонких пленок, кристаллизация которых из аморфной фазы приводит к образованию сферолитовой, в том числе, радиально-лучистой микроструктуры характеризующейся разворотом кристаллической решетки при радиальной кристаллизации [7].

Во второй главе «Методы формирования тонкопленочных конденсаторных структур ЦТС. Методы исследования микроструктуры и электрофизических

свойств» описаны методы получения опытных образцов тонких пленок ЦТС, изготовленных в ФТИ им. А.Ф. Иоффе, и методы их исследования. Рассмотрены структурные исследовательские методики для анализа тонкопленочных объектов, методики оценки их электрофизических свойств. Обосновывается подбор параметров работы экспериментальных установок.

Рассмотрен технологический процесс изготовления опытных образцов тонких пленок ЦТС двухстадийным методом на двух типах подложек. Первая стадия заключалась в высокочастотном магнетронном распылении составной керамической мишени ЦТС, в результате которого происходило осаждение тонких аморфных пленок на платинированную кремниевую (Pt/TiO₂/SiO₂/Si) или ситалловую (Pt/TiO₂/СТ-50) подложку. Состав распыляемой мишени ЦТС при этом соответствовал морфотропной фазовой границе с элементным соотношением Zr/Ti = 54/46. Опытные образцы были изготовлены как из мишени стехиометрического состава, так и мишени с дополнительным содержанием 10% мол. PbO для компенсации потерь свинца при последующем высокотемпературном отжиге. На второй стадии, для кристаллизации перовскитовой фазы, аморфные пленки отжигались 1 час в печи при высокой температуре в воздушной атмосфере. Для формирования островковых пленок ЦТС температура отжига составляла 540-550 °С. Для формирования сплошных перовскитовых пленок температуру отжига поднимали до 570-580 °С. Охлаждение образцов проводилось вместе с печью. Для изготовления пленок с различными размерами перовскитовых блоков осаждение пленок осуществлялось при расстоянии мишень-подложка от 30 до 70 мм. Толщины сформированных таким образом пленок составляли от 300 до 500 нм. Для анализа электрофизических характеристик на поверхность пленок напылялись платиновые контактные площадки размерами 100 × 100 мкм.

Полученные опытные образцы пленок исследовались методами рентгеноструктурного анализа (Rigaku Ultima IV), комплексом методик растровой электронной микроскопии (РЭМ: Zeiss EVO 40, Tescan Vega II, Vega 3, Mira и Lyra 3). Для исследования топологии поверхности и полярных свойств использовался комплекс методик атомно-силовой микроскопии (NT-MDT, Ntegra Prima, Asylum Research, MFP-3D SA), включающий полуконтактный метод исследования топографии поверхности, силовую микроскопию пьезоэлектрического отклика (СМП) и Кельвин-зонд микроскопию. Исследование диэлектрических свойств проводилось с помощью модифицированной установки Сойера-Тауэра и измерителя иммитанса E7-20.

Особое внимание в работе было уделено исследованию структурных особенностей тонких пленок ЦТС неразрушающим методом дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ), который сочетает возможность локального анализа ориентаций кристаллов и высокое пространственное разрешение РЭМ. После накопления информации о кристаллографической специфике изучаемых объектов, полученные данные обрабатывались программным обеспечением ДОРЭ-приставки.

Третья глава «Кристаллическая структура и микроструктура сферолитовых островковых и сплошных тонких пленок ЦТС» содержит

результаты исследования структуры, микроструктуры и фазового состава, сплошных и островковых перовскитовых тонких пленок ЦТС, приготовленных на платинированных подложках кремния и ситалла.

В первой части третьей главы проведена характеристика сферолитовой микроструктуры тонких пленок ЦТС. На рисунке 1 приведены РЭМ-изображения радиально-лучистой структуры отдельного перовскитового (Pе) островка (Рисунок 1 а) и сплошной (блочной) структуры, образованной при срастании островков (Рисунок 1 б), полученные при высокотемпературном отжиге осажденных (аморфных) пленок через промежуточную пирохлорную (Pу) фазу.

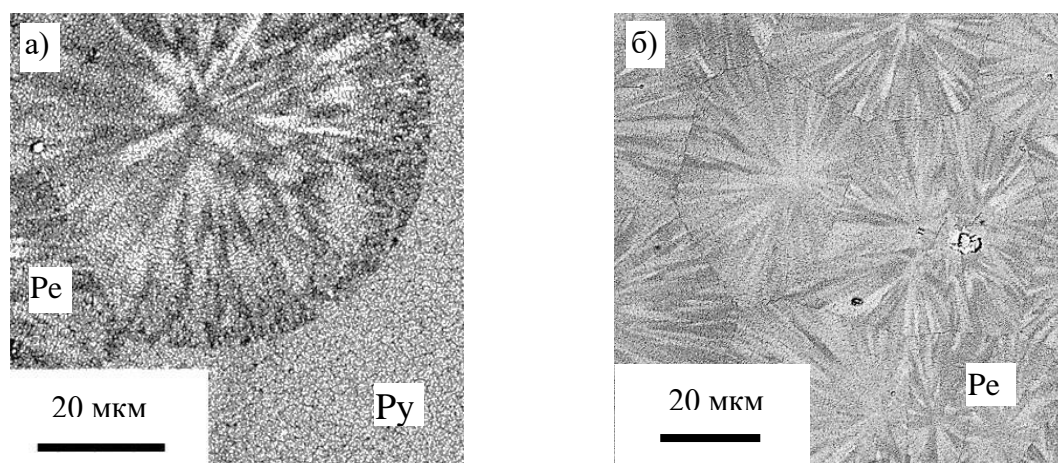


Рисунок 1 – РЭМ - изображения сферолитовых тонких пленок ЦТС в виде перовскитового (Pе) островка, окруженного пирохлорной (Pу) матрицей (а), и сплошной перовскитовой структуры состоящей из блоков (б)

Результаты исследования показали, что размер островков (блоков) определяется концентрацией центров кристаллизации фазы перовскита (Рисунок 2а) и зависит от температуры подложки при осаждении тонких пленок (Рисунок 2б). Увеличение температуры подложки с 90 °С до 160 °С связано с уменьшением расстояния мишень-подложка с 70 до 30 мм и приводило практически к троекратному увеличению концентрации блоков перовскитовой структуры.

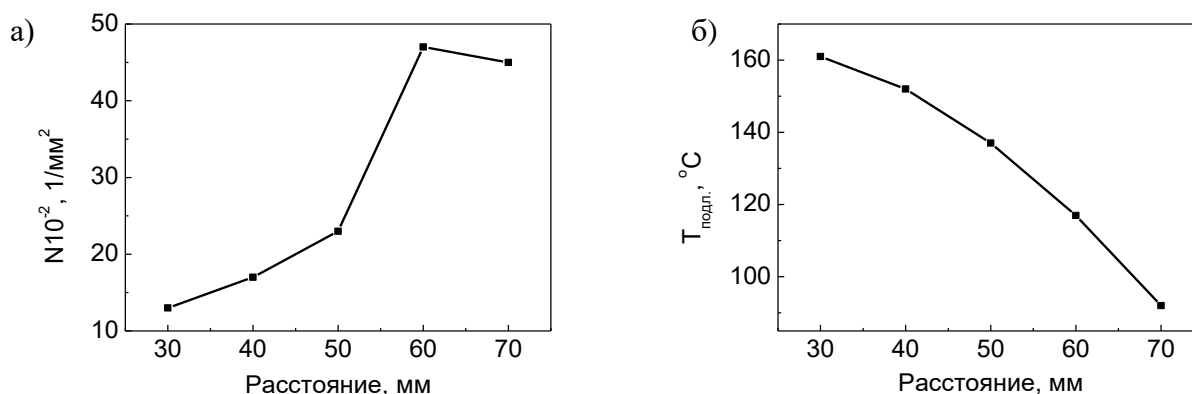


Рисунок 2 – Зависимости концентрации центров кристаллизации (а) и температуры подложки при осаждении (б) тонких пленок ЦТС от расстояния мишень-подложка

Результаты рентгенодифракционного анализа (θ - 2θ) тонких пленок показали однофазную поликристаллическую перовскитовую структуру с наличием преимущественной $\langle 110 \rangle$ -текстуры (Рисунок 3 а). Для пленок, сформированных при меньших расстояниях мишень-подложка (D) наблюдалось значительное изменение параметра псевдокубической решетки (Рисунок 3 б), что рассчитано по положению рефлекса (200) на дифрактограмме. В соответствии с фазовой диаграммой твердых растворов ЦТС, приведенной в [4], подобный скачок параметра решетки может быть связан с антиферродисторсионным (типа смятия) фазовым переходом, наблюдаемым в области МФГ ниже комнатной температуры.

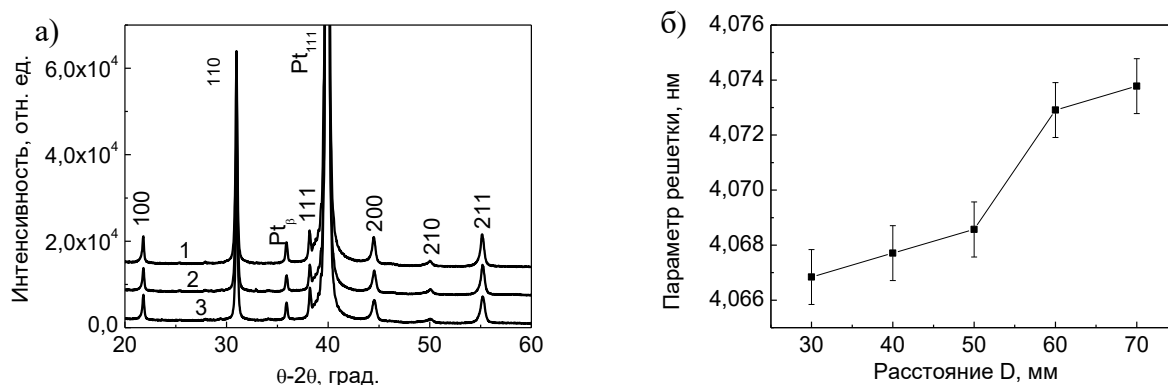


Рисунок 3 – Рентгенограмма (θ - 2θ) тонкой пленки ЦТС, осажденной при $D=50$ мм (а), и изменение псевдокубического параметра перовскитовой решетки тонких пленок при изменении расстояния мишень-подложка

Во второй части третьей главы приведены результаты исследования микроструктуры упомянутых выше радиально-лучистых сферолитовых пленок методом дифракции обратно рассеянных электронов. Картирование кристаллографических ориентаций осуществлялось в приближении деформированной псевдокубической решетки и позволило визуализировать картину деформации кристаллической решетки, как отдельных островков перовскита, так и сплошной перовскитовой пленки (Рисунок 4 а), состоящей из блоков.



Рисунок 4 – Карта кристаллографических ориентаций тонкой пленки ЦТС (а), сформированной на подложке Pt/TiO₂/SiO₂/Si, и треугольник цветокодирования карт кристаллографических ориентаций (б)

Согласно приведенной на рисунке 4 (б) цветовой легенде, цветам на карте отвечают различные кристаллографические ориентации деформированной псевдокубической решетки перовскита. Ориентационная карта (Рисунок 4 а) свидетельствует о том, что деформация кристаллической решетки происходит из центра сферолита (блока) в радиальных направлениях и характеризуется разворотами кристаллической решетки. Причина разворота решетки связывается с механическими напряжениями, возникающими в тонкой пленке в процессе кристаллизации фазы перовскита из-за изменения фазовой плотности тонкой пленки [6, 7].

Путем обработки массива данных о кристаллографических ориентациях блоков перовскита с помощью алгоритма GROD (Grain Reference Orientation Deviation) визуализированы степени ростовых деформаций (Рисунок 5 а). Цветовая легенда для оценки углов отклонения ориентации относительно средней по блоку, приведена ниже, под картой. Профили радиальных разориентаций (центр сферолита - периферия) в блоке в пределах каждого лучика демонстрируют монотонный разворот решетки, нарастающий с расстоянием по линейному закону (Рисунок 5 б, профили m1 и m2). Профили, построенные вдоль наименее деформированных радиальных направлений (синие) характеризуются малыми градиентами разворота решетки (Рисунок 5 б, профиль m1). Другим радиальным направлениям (зеленые) соответствуют большие величины градиентов разворота решетки (Рисунок 5 б, профиль m2). Тангенциальный профиль разориентаций, пересекающий границы лучиков, демонстрирует скачкообразные изменения угла разворота решетки (Рисунок 5 б, профиль m3).

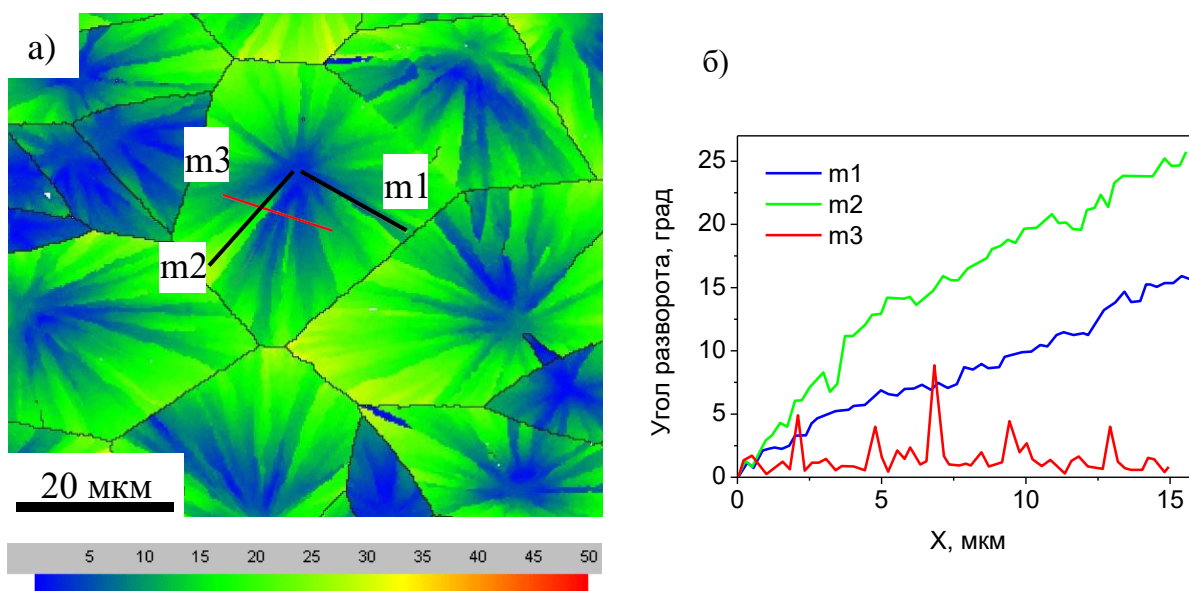


Рисунок 5 – GROD-карта сферолитовой структуры в тонкой пленке ЦТС (под картой приведена цветовая легенда величин углов отклонения ориентаций) (а) и профили изменения углов кристаллографической ориентации в радиальном и тангенциальном направлениях (б)

На рисунке 6 представлены ориентационные и GROD – карты, полученные

на сплошных блочных сферолитовых пленках, осажденных при различных расстояниях мишень-подложка, а также гистограммы отклонений внутриблоковых ориентировок. Они свидетельствуют о том, что 1) с увеличением размера блоков увеличивается градиент разворота кристаллической решетки, 2) при увеличении размера блоков, в них наблюдается появление новых радиальных незамкнутых большеугловых (свыше 10 град) границ. Появление таких границ приводит к снижению градиента разворота кристаллической решетки в радиальных направлениях. На легендах в правой колонке приведены распределения точек карт по величинам углов внутриблоковых отклонений. По смещению максимума распределения можно судить об усредненной величине разворота решетки.

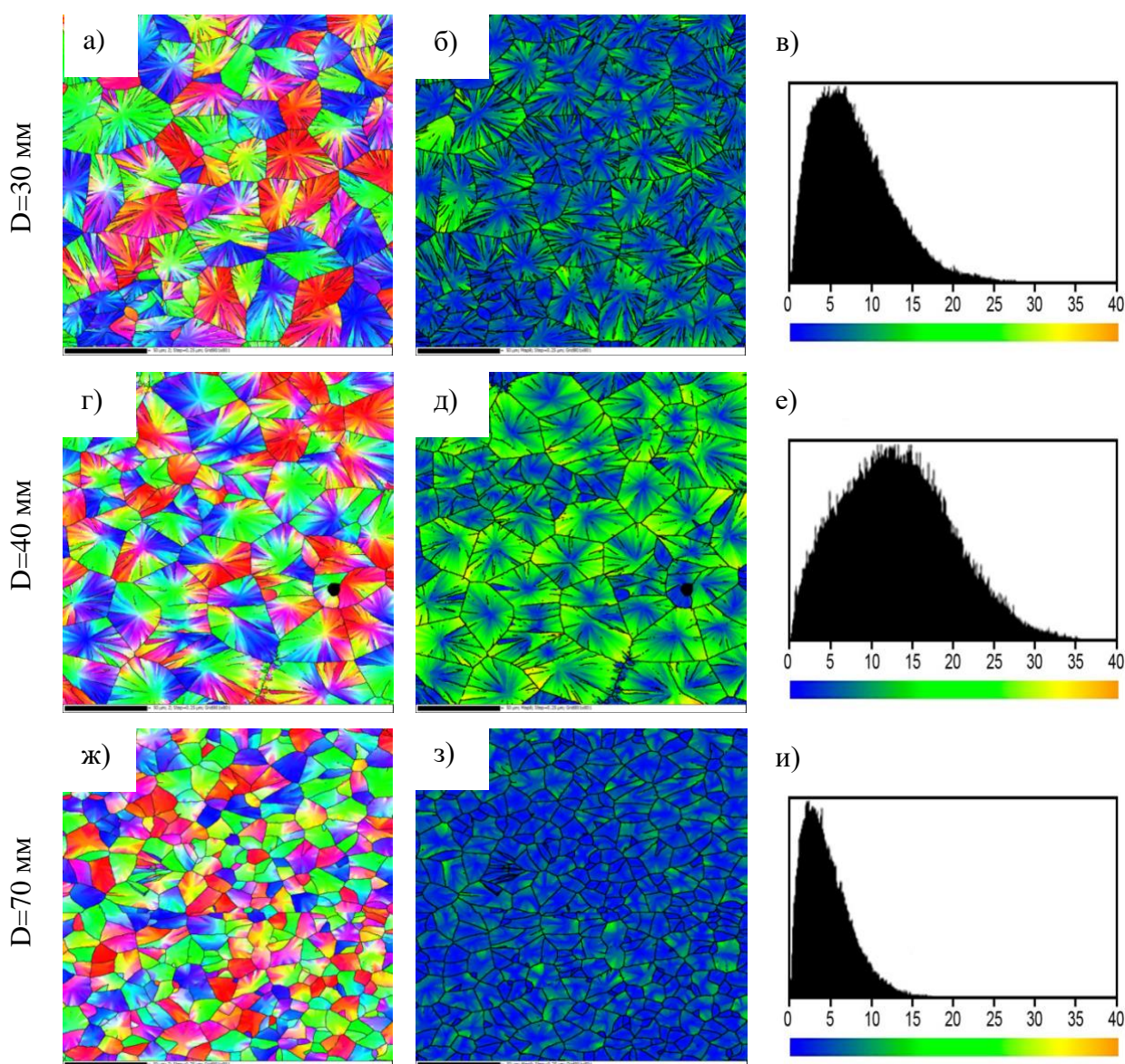


Рисунок 3.9 – Карты кристаллографических ориентаций (а, г, ж), карты углов внутриблоковых отклонений ориентаций (б, д, з) и гистограммы распределения отклонений по углам отклонения от средних ориентаций по блокам (в, е, и)

Взаимосвязь величин градиентов разворота кристаллической решетки и расстояний мишень-подложка приведена на рисунке 7. В пленках, осажденных

при D от 60 до 70 мм (при небольших средних размерах блоков перовскита) градиент разворота решетки составлял около 0,5 град/мкм, а в пленках, осажденных при D от 30 до 50 мм (блоки крупнее) величина градиента разворота решетки возросла почти втрое (при $D = 40$ мм). В пленках, осажденных при $D = 30$ мм, релаксация механических напряжений и снижение величины градиента до 0,8 град/мкм связаны с образованием новых незамкнутых большеугловых границ в блоках перовскита.

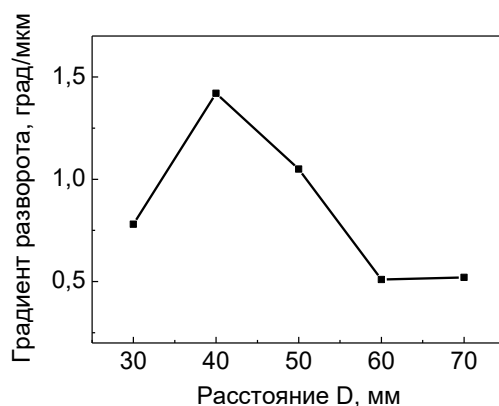


Рисунок 7 – Взаимосвязь градиента разворота кристаллической решетки и расстояния мишень-подложка

Для описания кристаллизации фазы перовскита (Pе) из низкотемпературной промежуточной пироклорной фазы (Pу) в тонких пленках ЦТС в радиальном направлении предложена дислокационная модель, разворот решетки в которой происходит в следствие воздействия механических напряжений при изменении фазовой плотности. В процессе кристаллизации происходит существенное уплотнение материала за счет усадки вдоль границы раздела Pу-Pе. В растущем кристалле более высокой плотности из-за меньшего расстояния между атомами появляются дополнительные полуплоскости (дислокации). Модель изгиба кристаллической решетки островка (блока) проиллюстрирована на рисунке 8.

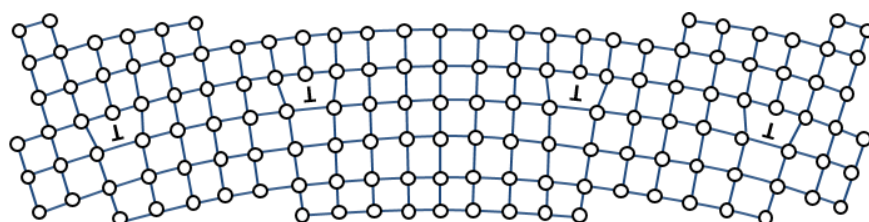


Рисунок 8 – Визуализация модели изгиба кристаллической решетки сферолита вдоль радиальных направлений

В третьей части третьей главы исследованы отдельные перовскитовые островковые образования на поверхности тонких пленок ЦТС, сформированных как на кремниевых (Рисунок 9 а), так и на ситалловых (Рисунок 9 б) платинированных подложках. Срастаясь между собой, островки образуют сплошные блочные пленки, рассмотренные в предыдущих частях третьей главы.

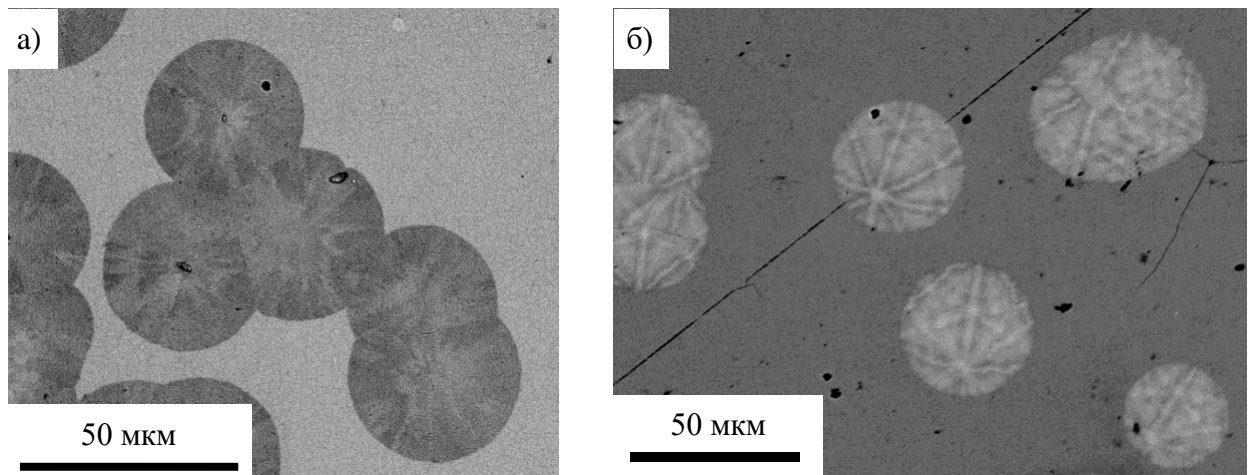


Рисунок 9 – Изображения островковой перовскитовой структуры в тонких пленках ЦТС, сформированных на кремниевой (а) и ситалловой (б) подложках. Изображения получены в режиме регистрации обратно рассеянных электронов.

В отличие от радиально-лучистых сферолитов, характерных для тонких пленок, сформированных на подложках кремния, на островковых структурах пленок, сформированных на ситалловой подложке, наблюдались (Рисунок 9 б) узоры, представляющие собой совокупность пересекающихся полос, похожих на паттерны Кикучи-дифракции. Изображения наблюдались при нормальном расположении образца относительно оси электронной колонны РЭМ при малых углах сканирования ($\sim 0,15$ град) электронным пучком с энергией 12 кэВ и детектировались как во вторичных, так и обратно рассеянных электронах. Вид наблюдаемых картин значительно отличался от радиально-лучистого рисунка, наблюдаемого при аналогичных условиях на поверхности сферолитовых островков на других образцах (Рисунок 9 а).

Подобные узоры, называемые картинками электронного каналирования, обычно наблюдается при получении электронных изображений монокристаллических структур при углах развертки сканирующего луча порядка нескольких десятков градусов [8]. Картина электронного каналирования, представленная на рисунке 9 (б), наблюдалась при углах развертки около $0,15$ град, что противоречит представлениям о электронно-оптическом эффекте и является аномалией.

Результаты исследования показали, что подобная аномалия реализуется благодаря специфике структуры сферолитовых островков в тонких пленках ЦТС на ситалловой подложке. Карта кристаллографических ориентаций такого островка приведена на рисунке 10 (а). Соответствующая структура в отличие от структур островков с радиально-лучистым дроблением (Рисунок 10 б), характеризуется однородным разворотом кристаллической решетки не только в радиальных, но и в тангенциальных направлениях. В таких условиях углы входа электронов в решетку изменяются за счет монотонного разворота самой решетки, благодаря чему картины электронного каналирования наблюдаются даже в практически параллельных электронных пучках. Это делает возможным установление положений плоскостей кристаллической решетки относительно нормали к плоскости пленки по электронным фотографиям (Рисунок 9 б).

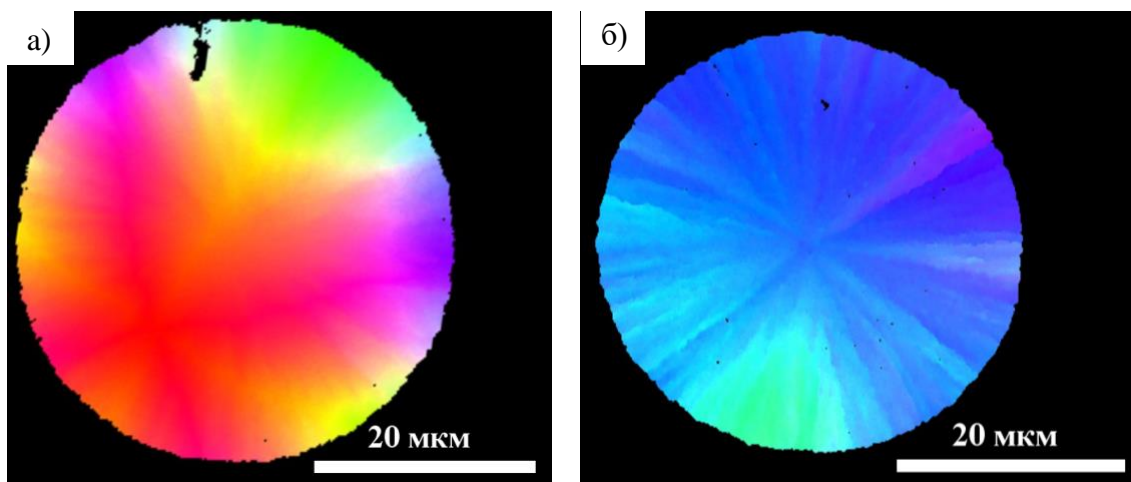


Рисунок 10 – Карта кристаллографических ориентаций сферолитовых островков в тонкой пленке ЦТС с однородным изгибом кристаллической решетки (а) и радиально-лучистым дроблением (б)

Четвертая глава «Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства тонких сферолитовых пленок ЦТС» содержит результаты исследования сегнетоэлектрических свойств пленок, результаты силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика и Кельвин-зонд микроскопии, которые позволяют выявить особенности полярных свойств тонких пленок ЦТС.

На рисунке 11 (а) представлена визуализация СМП сигнала латерального пьезоэлектрического отклика сферолитового перовскитового островка, окруженного пироклорной матрицей. На рисунке 11 (б) приведен профиль распределения этого сигнала по диаметру островка перовскита. Характер распределения неоднородный. В центре сферолита сигнал равен нулю, что согласуется с данными нелинейно-оптической микроскопии [A5]. При отклонении влево-вправо относительно центра островка модуль сигнала пьезоотклика скачкообразно меняется (с последующим более плавным ростом к периферии), а знак сигнала меняется на противоположный.

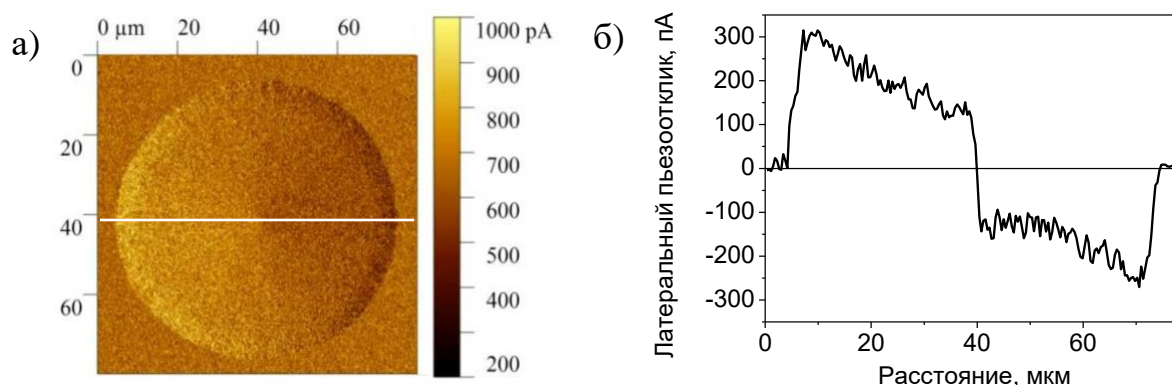


Рисунок 11 – Латеральное СМП-изображение перовскитового сферолитового островка (а) и распределение латерального сигнала по диаметральному профилю (б)

Экспериментальные результаты, полученные СМП методом, показали, что в плоскости тонкой пленки формируется ранее неизвестный тип сегнетоэлектрической поляризации, отличающейся радиальной латеральной

ориентацией. Эта поляризация может быть названа радиально-латеральной самопроизвольной поляризацией. При этом вектор самополяризации оказывается ориентированным от центра сферолита к его границам (Рисунок 12). Механизм возникновения такого типа самополяризации в сферолитах, по всей видимости, схож с механизмом, приводящим к появлению макроскопической поляризации в тонких пленках, ориентированной нормально к плоскости и вызван образованием отрицательного объемного заряда на границе раздела перовскитового островка с окружающей пироклорной фазой.

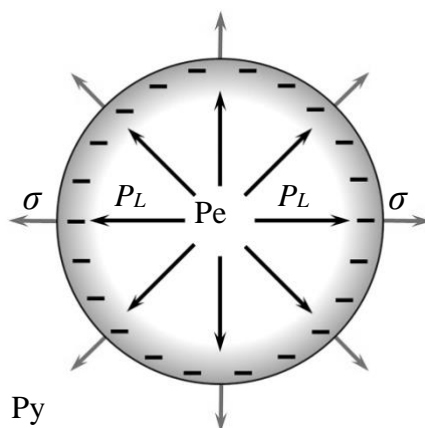


Рисунок 12 – Схема эффекта радиальной ориентации латеральной поляризации P_L в перовскитовом островке Pe в пироклорной матрице Py . На границе островка под действием растягивающих латеральных механических напряжений σ локализуются отрицательные заряды

Заключение

1. Радиально-лучистая микроструктура в сферолитовых тонких пленках цирконата-титаната свинца реализуется в результате двухстадийного метода их изготовления, сопровождается появлением двумерных радиальных механических напряжений и радиально-линейным разворотом кристаллической решетки как результат увеличения плотности структуры при кристаллизации (рекристаллизации) фазы перовскита. Для объяснения эффекта разворота решетки предложена верифицируемая дислокационная модель.
2. Увеличение размера сферолитовых блоков сопровождается резкими изменениями параметра решетки, градиента разворота решетки, сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических параметров, в конечном счете приводит к появлению большеугловых границ, являющихся причиной частичной релаксации механических напряжений.
3. Наблюдение картин электронного каналирования в сферолитовых островках при малых углах развертки сканирующего луча в РЭМ реализуется благодаря однородному центросимметричному развороту кристаллической решетки перовскита. Продемонстрирована возможность непосредственного наблюдения кристаллографических плоскостей и локального определения их ориентаций.
4. В сферолитовых островках обнаружена радиально ориентированная латеральная поляризация, вектор которой направлен от центра островка к

периферии. Ее возникновение вызвано совместным действием радиальных механических напряжений и поляризующим действием отрицательного объемного заряда, локализованного на глубоких ловушках периферии островков.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT Thin Films / N. Izyumskaya [et al.] // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2007. – V. 32. – № 3-4. – P. 111-202.
2. Song, L. Toward low-temperature processing of lead zirconate titanate thin films: Advances, strategies, and applications / L. Song, S. Glinsek, E. Defay // *Applied Physics Reviews*. – 2021. – V. 8. – 041315
3. Cox, D.E. Low-temperature phases in $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$: A neutron powder diffraction study / D.E. Cox, B. Noheda, G. Shirane // *Phys. Rev. B*. – 2005. – V. 71. – 134110.
4. Cordero, F. Elastic properties and enhanced piezoelectric response at morphotropic phase boundaries / F. Cordero // *Materials*. – 2015. – V. 8. – P. 8195-8245
5. Кукушкин, С.А. Механизм фазового превращения пироклорной фазы в перовскитовую в пленках цирконата-титаната свинца на кремниевых подложках / С.А. Кукушкин, И.Ю. Тентилова, И.П. Пронин // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т.54. – № 3. – С.571–575.
6. Kolosov, Yu. Transmission electron microscopy studies of the specific structure of crystals formed by phase transition in iron oxide amorphous films / Yu. Kolosov, R. Tholen // *Acta Materialia*. – 2000. – V.48. – P. 1829–1840.
7. Spherulitic and rotational crystal growth of Quartz thin films. / N. R. Lutjes [et al.] // *Scientific Reports*. – 2021. – V. 11. – № 1. – 14888. – DOI: 10.1038/s41598-021-94147-y.
8. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis / Goldstein J. I., Newbury D. E., Joy D. C. et al.; Kluwer Academic – New York: Plenum Publishers, 2003. – 247.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях, входящих в перечень Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации:

1. Старицын М.В. Изменение структуры субмикронных пленок ЦТС при тонком варьировании состава в области морфотропной фазовой границы / Старицын М.В., Федосеев М.Л., Каптелов Е.Ю. [и др.] // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – № 13. – С. 400-410. (0,69 п.л. /0,2 п.л.)
2. Staritsyn M.V. Nonlinear Optics for Crystallographic Analysis in Lead Zirconate Titanate / Elshin A. S., Staritsyn M. V., Pronin I. P. [et al.] // *Coatings*. – 2023. – V.13. – № 2. – P. 247 (12 pages). (0,75 п.л./0,26 п.л.) (Scopus)

<https://www.mdpi.com/2079-6412/13/2/247>

3. Старицын М.В. Сегнетоэлектрические свойства тонких пленок цирконата-титаната свинца, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления, в области морфотропной фазовой границы / Старицын М.В., Федосеев М.Л., Киселев Д.А. [и др.] // Физика твердого тела. – 2023. – Т. 65. – № 2. – С. 296-301. (0,38 п.л. / 0,07 п.л.)

4. Старицын М.В. Микроструктура сферолитовых тонких пленок цирконата-титаната свинца / Старицын М.В., Пронин В.П., Хинич И.И. [и др.] // Физика твердого тела. – 2023. – Т. 65. – № 8. – С. 1368-1374. (0,44 п.л. / 0,2 п.л.)

5. Старицын М.В. Радиально ориентированная латеральная самополяризация в сферолитовых островках тонких пленок цирконаттитаната свинца / Киселев Д.А., Старицын М.В., Сенкевич С.В. [и др.] // Письма в журнал технической физики. – 2023. – Т.49 – №22. – С.8-11. (0,25 п.л. / 0,1 п.л.) (Scopus)

6. Старицын М.В. Особенности микроструктуры и свойств тонких сферолитовых пленок ЦТС, сформированных двухстадийным методом высокочастотного магнетронного осаждения / Старицын М.В., Киселев Д.А., Пронин В.П. [и др.] // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – № 15. – С. 196-206. (0,69 п.л./0,13 п.л.)

7. Старицын М.В. Аномальное электронное каналирование в тонких пленках ЦТС / Старицын М.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2023. – Т.25. – №4. – С. 572-580. (0,5 п.л.) (Scopus)