

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена»

На правах рукописи

СТАРИЦЫН МИХАИЛ ВЛАДИМИРОВИЧ

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

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук,
доцент Пронин В.П.

Санкт-Петербург

2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Методология и методы исследования. Структурные исследования.....	7
Структура и объем работы.....	8
Глава 1. Тонкие пленки цирконата-титаната свинца: фазовое состояние, особенности микроструктуры и физических свойств.....	9
1.1 Твердые растворы ЦТС, фазовая диаграмма, области практического использования.....	9
1.2 О преимуществах и недостатках тонких пленок ЦТС по сравнению с их объемными аналогами.....	14
1.3 Проблемы микронеоднородности состава.....	15
1.4 Роль механических напряжений в процессе кристаллизации тонких пленок.....	16
1.5 Развитие представлений о морфотропной фазовой границе в твердых растворах ЦТС.....	20
1.6 Самополяризация в тонких пленках ЦТС.....	24
1.7 Сферолитовые кристаллические образования в тонких пленках.....	28
Глава 2. Методы формирования тонкопленочных конденсаторных структур ЦТС. Методы исследования микроструктуры и электрофизических свойств.....	34
2.1. Изготовление образцов.....	34
2.2. Методы исследования структуры.....	36
2.2.1. Метод рентгеновской дифракции.....	36
2.2.2. Метод растровой электронной микроскопии.....	38
2.2.3. Метод дифракции обратно рассеянных электронов.....	41
2.2.4. Изготовление поперечных проб тонких пленок ЦТС.....	56
2.3. Методы оценки электрофизических свойств тонких пленок ЦТС.....	57
2.3.1 Методы исследования морфологии и локальных пьезоэлектрических свойств тонких пленок ЦТС.....	57
2.3.2. Исследование диэлектрических свойств.....	60

Глава 3. Кристаллическая структура и микроструктура сферолитовых островковых и сплошных тонких пленок ЦТС.....	62
3.1. Особенности кристаллизации сферолитовых островковых и сплошных тонких пленок ЦТС, сформированных при различных расстояниях мишень-подложка	62
3.2. Локальный структурный анализ сплошных (блочных) перовскитовых тонких пленок ЦТС	66
3.3. Локальный структурный анализ островковых перовскитовых тонких пленок ЦТС, сформированных на платинированных подложках кремния и ситалла....	74
3.3.1. Исследования островковых пленок, сформированных на платинированной кремниевой подложке.....	74
3.3.2. Структурный анализ островковых пленок, сформированных на платинированной ситалловой подложке	76
3.3.3. Анализ картин электронного каналирования в перовските ЦТС	83
Выводы:.....	86
Глава 4. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства тонких сферолитовых пленок ЦТС	87
4.1 Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства блочных сферолитовых пленок ЦТС	87
4.2 Пьезоэлектрический отклик островковых сферолитовых пленок ЦТС	98
Выводы:.....	105
Список основных публикаций по теме диссертации	106
Список условных обозначений и сокращений.....	108
Список использованных источников	111

Введение

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.

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.

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. 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 их полярные свойства 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. 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 физическими (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 Сойера – 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.

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 страница основного текста, 79 рисунков, 1 таблицу, список использованных источников из 116 наименований.

Глава 1. Тонкие пленки цирконата-титаната свинца: фазовое состояние, особенности микроструктуры и физических свойств

1.1 Твердые растворы ЦТС, фазовая диаграмма, области практического использования

В 1952 г. Г. Ширане с сотрудниками синтезировали керамические твердые растворы цирконата-титаната свинца $((1-x) \text{PbZrO}_3 - x \text{PbTiO}_3$ или ЦТС) и исследовали их структурные и физические параметры [1-2]. Было показано, что твердые растворы формируются в структуре перовскита, проявляют сегнетоэлектрические свойства, обладают двумя сегнетоэлектрическими модификациями. При комнатной температуре твердые растворы, примыкающие к титанату свинца, характеризовались тетрагональным искажением кубической решетки (точечная группа $4mm$), а примыкающие к цирконату свинца - ромбоэдрическими искажениями (точечная группа $R3m$) [3-5]. Граница между этими фазами (при $x \sim 0.50$) была названа морфотропной (т.е., резкой), а в дальнейшем получила название морфотропной фазовой границы (МФГ) [4].

На рисунке 1.1 представлена сформировавшаяся к концу 60-х годов прошлого столетия общепринятая фазовая диаграмма ЦТС [5]. В области МФГ наблюдалось аномальное увеличение диэлектрической проницаемости, электромеханических, пьезоэлектрических, пироэлектрических и ряда других физических коэффициентов и параметров, рисунок 1.2 [4]. В дальнейшем, совершенствование технологии изготовления твердых растворов, оптимизация поляризационной процедуры, легирование различными добавками позволило достичь экстремально высоких значений коэффициентов электромеханической связи (k_{ij}). Так, в лучших образцах керамики ЦТС продольный коэффициент электромеханической связи k_{33} превышает величину 0.8, а величина продольного пьезомодуля d_{33} достигла значений $\sim 600 \times 10^{-12}$ м/В. Благодаря подобным выдающимся характеристикам пьезокерамика ЦТС до настоящего времени остается базовым материалом пьезотехники [5-6].

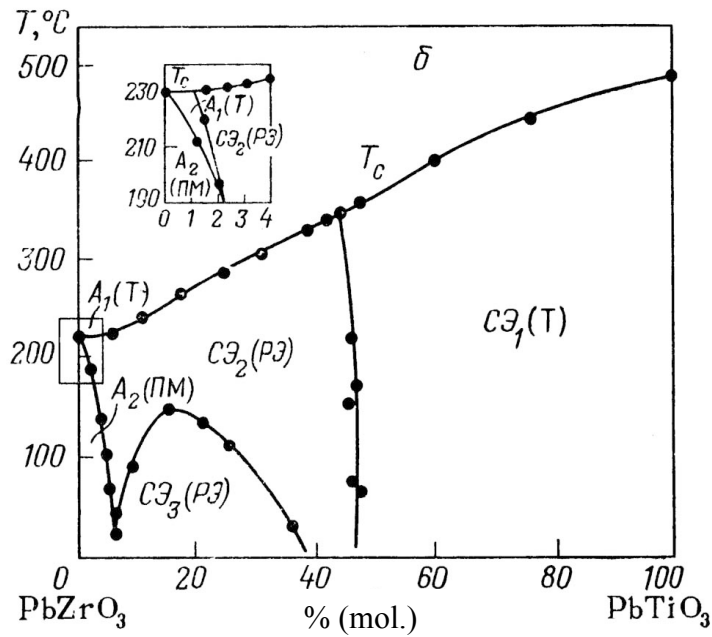


Рисунок 1.1 – Фазовая диаграмма сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ [5]

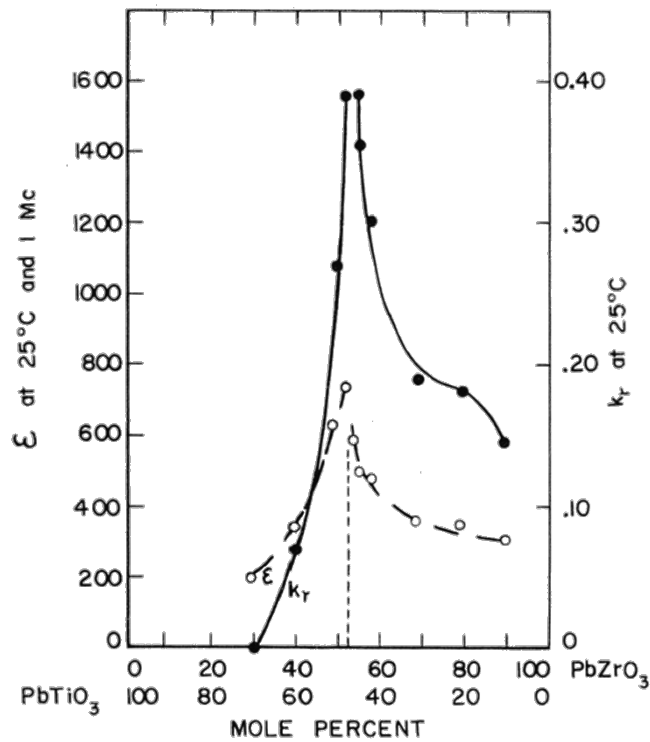


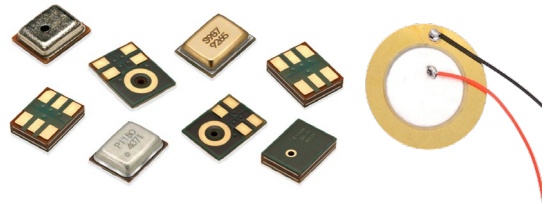
Рисунок 1.2 – Зависимость диэлектрической проницаемости и радиального коэффициента электромеханической связи k_r керамических твердых растворов $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ от состава [4]

В 80-х – 90-х годах прошлого столетия бурное развитие и совершенствование радиоэлектронной компонентной базы в сторону компактности и энергоэффективности потребовало развития новых технологий осаждения

тонкопленочных материалов, в том числе, оксидных сегнетоэлектриков, их интеграции в кремниевую микроэлектронику и расширения их использования в номенклатуре электронных устройств ИК-техники, СВЧ-электроники, микроэлектромеханических системах (МЭМС), устройствах статической и динамической памяти, харвестерах, магнетоэлектрических преобразователях и ряде других устройств, рисунок 1.3.



Суперконденсаторы



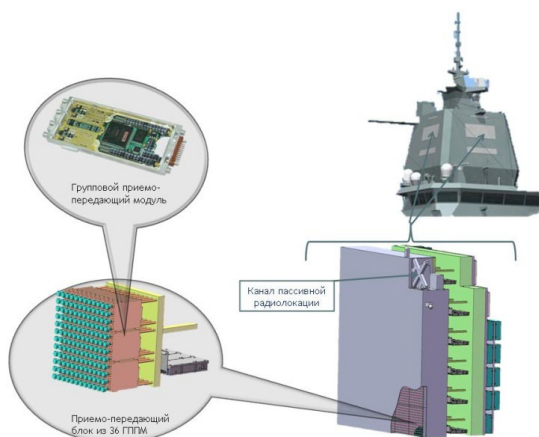
Динамики и микрофоны



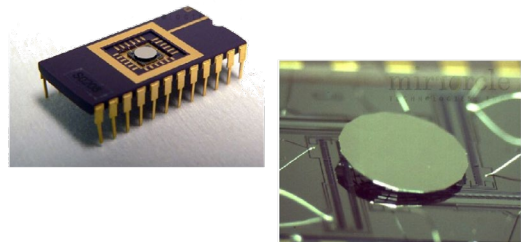
Энергонезависимая память
Ferroelectric RAM (FRAM)



ИК-датчики



СВЧ – Электроника



Микроэлектромеханические системы

Рисунок 1.3. – Примеры использования тонких сегнетоэлектрических пленок в различных устройствах и приборах

Практика показала, что со временем вектор применения тонких сегнетоэлектрических пленок склоняется в сторону создания пьезоэлектрических МЭМС различного функционального назначения, как маломощных устройств (датчики давления, акселерометры, микронакопители энергии (харвастеры), микрозеркала, микронасосы, микропереключатели, пьезоэлектрические сенсоры, струйные печатающие головки и т.д.), так и устройств с линейными откликами, большими амплитудами и большим преобразованием энергии [7-23]. В настоящее время благодаря большому пьезоэлектрическому отклику тонкопленочные твердые растворы ЦТС являются основой (в 95% случаев) этих преобразователей, рисунок 1.4 [22].

Расширение практического использования тонких пленок ЦТС в МЭМС устройствах требует более тщательного анализа кристаллической структуры, микроструктуры и их физических свойств, в первую очередь, практически значимых составов, соответствующих области МФГ. Здесь надо учитывать, что для интеграции с микроэлектронной технологией большинство тонких пленок необходимо формировать на кремниевой подложке с нанесенным платиновым подслоем, что приводит к ряду ограничений. Так, сформированные тонкие пленки будут отличаться поликристаллической структурой, а из-за различия температурных коэффициентов линейного расширения подложки и пленки, механические напряжения, действующие в плоскости подложки, могут приводить как к переориентации вектора поляризации и деградации макроскопической поляризации [24-27]. Для лучшей интеграции с кремниевой электроникой температура синтеза пленок в фазе перовскита должна быть минимальной, желательно ниже 500 °С [8,9,22]. Желательно также, из соображений конкурентоспособности, чтобы сформированные пленки характеризовались макроскопическим полярным состоянием (самопроизвольной поляризацией или естественной униполярностью), что позволило бы в дальнейшем избежать дорогостоящей поляризационной процедуры, с одной стороны, а с другой - увеличить устойчивость тонких пленок к внешним воздействиям – температурным, электрическим и механическим [12,25,27-30].

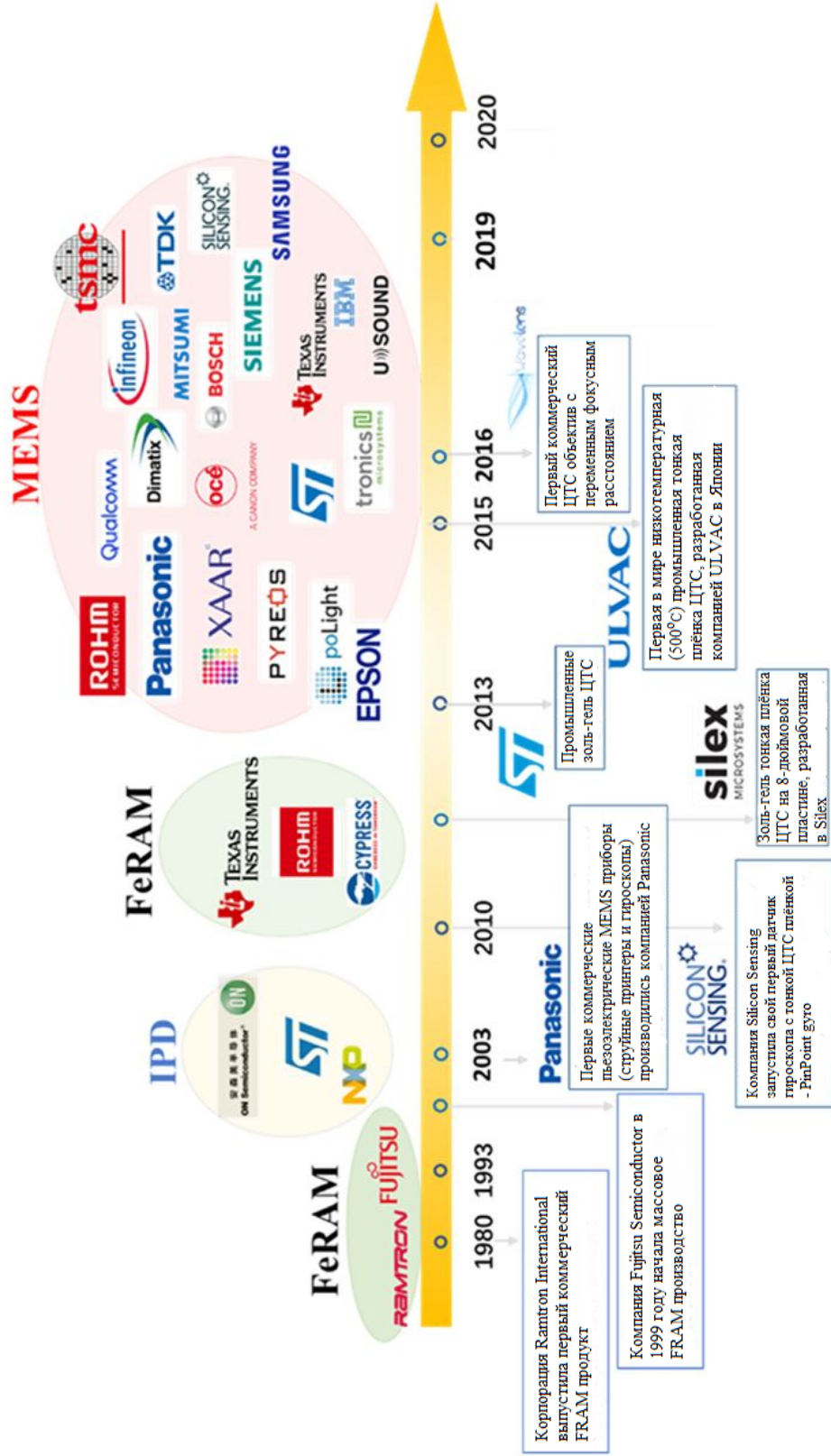


Рисунок 1.4 – Хронология разработки и производства электронных устройств на основе плёнок ЦТС крупнейшими электронными производителями. Диаграмма представлена на основе рыночного отчета компании Yole Development под названием «Состояние отрасли MEMS в 2018 году» [22].

1.2 О преимуществах и недостатках тонких пленок ЦТС по сравнению с их объемными аналогами

Имеется два очевидных преимущества в изготовлении и практическом использовании тонких пленок. Первое связано с существенно более низкой температурой синтеза, составляющей 500-700 °С, в зависимости от типа используемых подложек и подслоев, которая существенно ниже, чем температура изготовления объемных керамических образцов (составляющая ~ 1100-1200 °С). Более того, в последнее время проводятся работы, направлены на совершенствование технологий изготовления пленок в направлении снижения температуры синтеза до ~ 400-450 °С, что необходимо для лучшей совместимости пленок с кремниевой микроэлектроникой [22, 31-33]. Как отмечалось выше, миниатюризация образцов существенно расширяет области практического использования тонких пленок, снижения энергозатрат разрабатываемых устройств на их основе и их удешевления, снижается острота экологических проблем использования свинец содержащих материалов.

Вместе с тем, до последнего времени электромеханические, пьезоэлектрические и другие физические и технологические параметры пленок далеки от значений, характерных для объемных керамических образцов, что существенно снижает эффективность их практического использования. Среди основных причин, приводящих к этому, можно выделить следующие:

- размерные эффекты, которые начинают сказываться при толщинах тонких пленок ниже 500-1000 нм,

- наличие различных структурных нарушений и дефектов, микропор и микротрещин, вызванных а) несовершенством морфологии поверхности нижнего проводящего подслоя, который в своем большинстве изготавливается из платины, б) наличием посторонних включений, вызванных несовершенством используемых технологий осаждения пленок, в том числе, наличием посторонних (паразитных) фаз, в) микронеоднородностью состава тонких пленок (при наличии узкой области МФГ, где наблюдаются экстремальные физические параметры), которые

возникают как за счет несовершенства используемых технологий формирования тонких пленок, так и особенностей кристаллизации фазы перовскита, г) механическим воздействием различной природы на тонкую пленку со стороны подложки и подслоев [8, 12, 13, 16, 34-35].

Кроме того, несмотря огромное число работ по формированию и исследованию структуры и свойств тонких сегнетоэлектрических пленок, проведенных в мире за последние 35 лет, не хватает накопленных данных как особенностях микроструктуры и физических свойств, так и по изучению природы физических аномалий в области морфотропной фазовой границы как в объемных, так и в тонкопленочных образцах твердых растворов ЦТС.

С учетом практической значимости тонких пленок для микроэлектромеханики в целом, и для микроэлектромеханики в частности, рассмотрим физические проблемы, связанные как с формированием микронеоднородности состава, влиянием механических напряжений на микроструктуру и свойства тонких пленок, в том числе, на самополяризацию, так и с физическими механизмами, приводящими к экстремальным свойствам в области МФГ.

1.3 Проблемы микронеоднородности состава

Существенная микронеоднородность состава тонких пленок ЦТС (превышающая ширину области МФГ) как по толщине, так и по площади, неминуемо приводит к понижению экстремальных значений физических параметров, наблюдаемых на МФГ. Такая элементная неоднородность наблюдается в пленках, сформированных как с использованием одностадийных (in-situ), так и двухстадийных (ex-situ) методов их приготовления. Причина неоднородности состава в значительной степени связана с различием более чем на 100 °С температур кристаллизации фазы перовскита у тонких пленок титаната свинца (~ 500 °С) и титаната циркония (~ 600 °С). Вследствие этого, при синтезе пленок это приводит к образованию зародышей фазы перовскита в микрообластях с превышением содержания атомов титана относительно состава мишени (или

осажденной аморфной пленки), встречной миграции: атомов титана - в область кристаллизации, атомов циркония – в обратную сторону, и усиления элементной неоднородности. Так, с использованием стандартной золь-гель технологии и кристаллизации фазы перовскита в процессе высокотемпературного отжига элементная неоднородность (соотношение атомов Zr и Ti) в отдельных нанослоях достигала 15%, а при принятии дополнительных мер (варьированием состава в процессе осаждения пленок) она снижалась в три раза, но так до конца не исчезала, рисунок 1.5 [36].

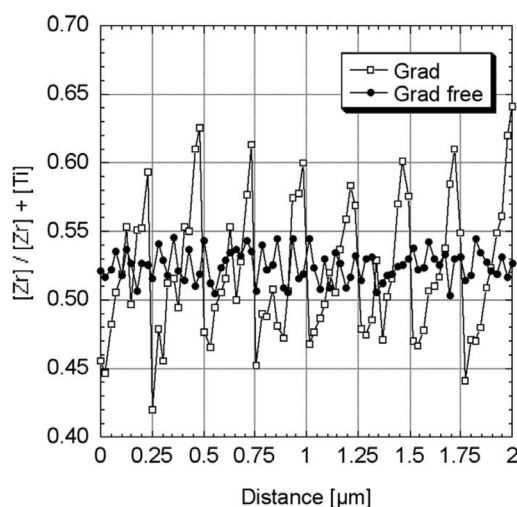


Рисунок 1.5 – Изменение содержания атомов Zr по толщине 2-х микронной ЦТС пленки. Открытые кружочки соответствуют градиентной пленке состава $Zr/Ti = 53/47$, сформированной по стандартной золь-гель технологии, заполненные кружочки соответствуют пленке с уменьшенным градиентом по составу [36]

1.4 Роль механических напряжений в процессе кристаллизации тонких пленок

Из-за различия в температурных коэффициентах линейного расширения пленки, подложки и входящих в тонкопленочную структуру подслоев, а также различия плотностей аморфной, пироклорной и перовскитовой фаз в тонких пленках ЦТС, избавиться от механических напряжений в них крайне сложно.

В случае двухстадийной технологии осаждения тонких пленок кристаллизация перовскитовой фазы из аморфной (или из промежуточной фазы

пирохлора) в процессе высокотемпературного отжига приводит к усадке тонкой пленки и, таким образом, к частичной релаксации механических напряжений [37-39]. До начала проведения настоящего исследования серьезных попыток оценки механических напряжений, возникающих в результате кристаллизации фазы перовскита в тонких сегнетоэлектрических пленках, осажденных на массивную подложку, не проводилось. Исключение составляет работа, сделанная Кукушкиным с соавторами, в которой сделана оценка растягивающих механических напряжений, действующих на сферолитовый зародыш со стороны пирохлорной матрицы ($\sim 1.6 \times 10^6$ Па), появление которого сопровождается релаксацией механических напряжений за счет формирования пор в окружающей пирохлорной матрице [40].

В ряде работ использовался метод быстрого термического отжига (rapid thermal annealing или RTA), где предполагается, что кристаллизация фазы образуется непосредственно из аморфной фазы, минуя «рыхлую» (т.е., менее плотную) пирохлорную фазу [41-43]. Тем не менее, при использовании RTA метода обычно проводится повторный отжиг, необходимый для стабилизации фазы перовскита.

Отметим также, что к релаксации механических напряжений может приводить также высокая концентрация центров зародышеобразования фазы перовскита, что способствует образованию большого числа межблоковых (межзеренных) границ.

Несколько иной подход рассматривается в [39, 44], согласно которому кристаллизация плотной перовскитовой фазы (Pe-2) проходит в два этапа, через промежуточную («рыхлую») фазу перовскита (Pe-1), насыщенную большой концентрацией пор, на которых происходит релаксация механических напряжений, рисунок 1.6. Уход избыточного оксида свинца (который облегчает процесс синтеза фазы перовскита) также способствует снижению механических напряжений.

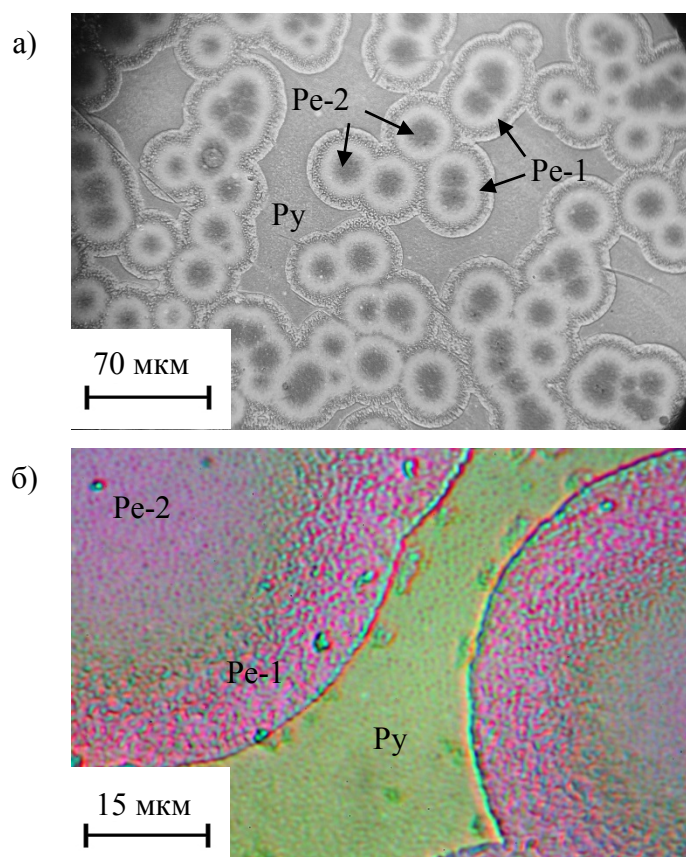


Рисунок 1.6 – Оптические микрофотографии пористых границ раздела фазы пирохлора и фазы Pe-1, и фазы Pe-1 - фазы Pe-2 в тонких пленках ЦТС: а) общий вид, б) вид границ раздела фаз [44].

Аналогичный подход применительно к кристаллизации полупроводниковых тонких пленок развит в [45] на примере кристаллизации тонкого слоя карбида кремния (SiC) через промежуточную (пористую) фазу на подложке кремния.

При одностадийной (in-situ) технологии роста, в силу поликристаллической структуры тонких пленок, процесс кристаллизации происходит не послойно, а посредством образования и роста отдельных островков, что также ведет к появлению механических напряжений. К недостаткам одностадийного роста тонких пленок ЦТС относится сложность контроля содержания свинца из-за anomalously высокой летучести его оксидов (PbO и PbO_2) при повышенных температурах, что может приводить к образованию посторонних (паразитных) фаз, не обладающих сегнетоэлектрическими свойствами [47].

Из-за различия температурных коэффициентов линейного расширения подложки и тонкой пленки, на тонкую пленку будут также действовать механические напряжения - растягивающие или сжимающие, в зависимости от

типа используемой подложки. На рисунке 1.7 представлены расчеты температурного изменения величины и знака механических напряжений, действующих на пленку ЦТС со стороны двух подложек – кремния (а) и ситалла СТ-50 (б), отличающихся величиной коэффициента линейного расширения. Расчеты сделаны в предположении, что при температуре кристаллизации механические напряжения равны нулю, а состав пленок соответствует области МФГ [48].

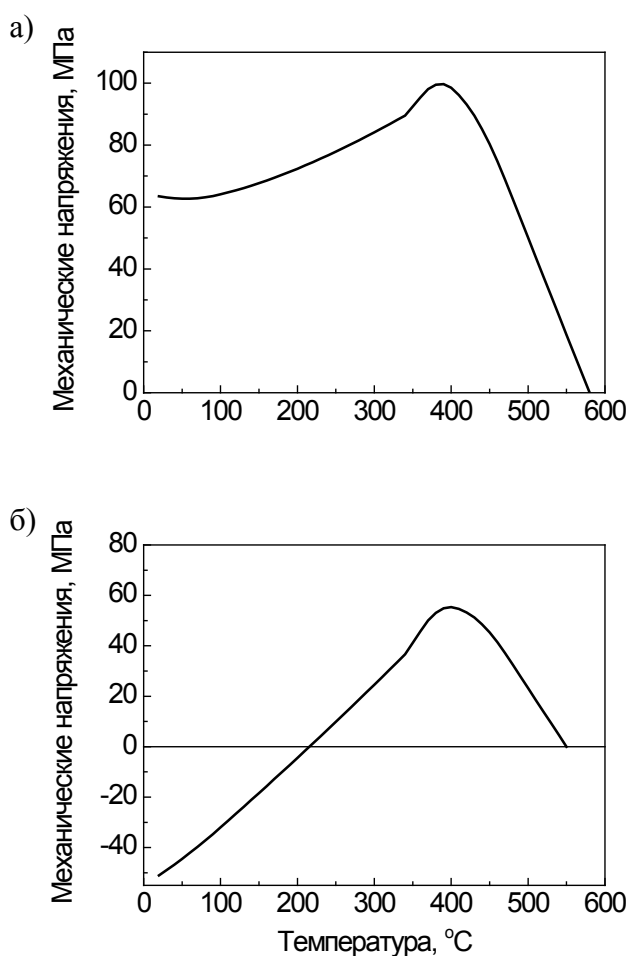


Рисунок 1.7 – Расчет механических напряжений, действующих со стороны кремниевой (а) и ситалловой СТ-50 подложки (б) на тонкую пленку ЦТС состава, соответствующего области МФГ [47].

Видно, что в первом случае при комнатной температуре пленку растягивают латеральные механические напряжения (величиной ~ 60 МПа), которые способны переориентировать сегнетоэлектрическую поляризацию в направлении, максимально близком к плоскости подложки. Во втором случае ситалловая

подложка приводит к образованию сжимающих пленку ЦТС механических напряжений (величиной ~ 50 МПа), способствующих переориентации поляризации в направлении нормали к подложке. Изложенный подход позволил как качественно, так и количественно объяснить поведение униполярности (самополяризации) в тонких пленках ЦТС, сформированных одностадийным методом на кремниевой подложке при изменении состава в тетрагональной фазе и области МФГ [25,27,49]. Более того, этот подход оказался эффективным для объяснения различия в величинах самополяризации в пленках ЦТС, сформированных двухстадийным методом ВЧ магнетронного осаждения [48].

1.5 Развитие представлений о морфотропной фазовой границе в твердых растворах ЦТС

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 окончательно не выработано. В частности, это связано с нехваткой высокочувствительного диагностического оборудования и необходимых экспериментальных исследований по связи структуры и микроструктуры с сегнетоэлектрическими свойствами тонких пленок. На этом фоне развитие представлений о природе физических аномалий на МФГ со времени создания твердых растворов ЦТС прошло несколько стадий.

В последние десятилетия прошлого века доминировало представление о том, что в области МФГ, в силу близости свободных энергий тетрагональной и ромбоэдрической фаз, фазы сосуществуют в некотором интервале изменения состава (соотношения атомов Zr/Ti), что, по всей видимости, наблюдается экспериментально (Рисунок 1.8 а). Предполагалось, что вклад в увеличение диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрических модулей на МФГ обеспечивается, дополнительно к подвижности доменных стенок, подвижностью межфазных границ [50-51].

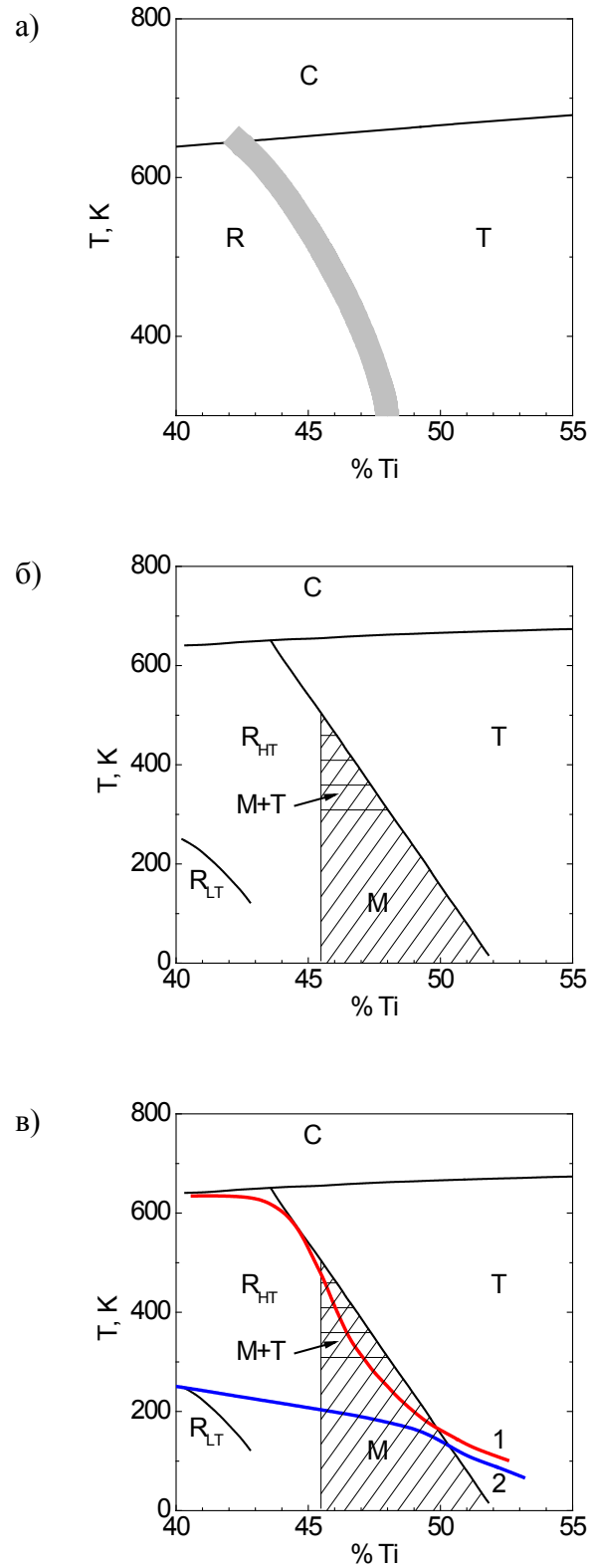


Рисунок 1.8 – Фазовая диаграмма твердых растворов ЦТС в области МФГ согласно: а) [5], б) [52], в) [59]. Линия 1 на рис. 1в соответствует МФГ, линия 2 - температуры фазового перехода, связанного с поворотом октаэдров

В начале нынешнего века образовалось два различных подхода к объяснению физических аномалий на МФГ. Согласно одному из них, на основании данных высокоточного рентгеноструктурного анализа, за аномальные свойства отвечает промежуточная моноклинная сегнетоэлектрическая фаза (М-фаза), стабильная в узком интервале концентраций между ромбоэдрической и тетрагональной фазами при температурах ниже комнатной, а выше комнатной – представляющая из себя смесь моноклинной фазы с тетрагональной (Рисунок 1.8 б). [52-53]. Отметим, что существование М-фазы было ранее предсказано в ряде теоретических исследований [54-55].

Второй подход связан с экспериментальными работами по влиянию плотности доменных стенок на диэлектрическую проницаемость и пьезоэлектрические модули в титанате бария BaTiO_3 [56-57]. Согласно результатам этих работ, за аномально высокие физические параметры ответственны области доменных стенок размером ~ 10 нм, локальная симметрия кристаллической решетки в которых близка к кубической. Как показали эксперименты, при среднем размере сегнетоэлектрических доменов порядка 1 мкм величины диэлектрической проницаемости и пьезомодулей возрастают по величине на два порядка в сравнении с аналогичными параметрами, характерными для обычных монокристаллических (так и керамических) образцов BaTiO_3 . В этой связи, в физические аномалии в области МФГ в тонких пленках ЦТС также могут быть обусловлены увеличением плотности доменной структуры.

Дальнейшее уточнение фазовой диаграммы ЦТС в области МФГ было проведено около десяти лет назад в ряде экспериментальных работ, в которых фазовые изменения определялись на основе изменения упругих констант и измерения добротности объемных (керамических) образцов [58-59]. В частности, было уточнено положение границы между тетрагональной и моноклинной (ромбоэдрической) фазами – на рисунке 1.8 в эта граница отмечена красной линией. Кроме того, уточнено положение фазовой границы между высокотемпературной и низкотемпературной модификациями ромбоэдрической сегнетоэлектрической фазы, отмеченной на рисунке 1.8 (в) синей линией.

Природа этой фазовой границы связана с особенностями кристаллической перовскитовой решетки, каркас которой представлен ортогонально расположенными кислородными октаэдрами (рисунок 1.9 а) [60]. Она состоит в том, что при относительном уменьшении размера ионов, сидящих в кубооктаэдрических положениях (в данном случае их занимают ионы свинца относительно ионов, сидящих в центре октаэдров (ионов титана и циркония), при определенной температуре реализуется параллельный или антипараллельный поворот разворот октаэдров (рисунок 1.9 б) [60].

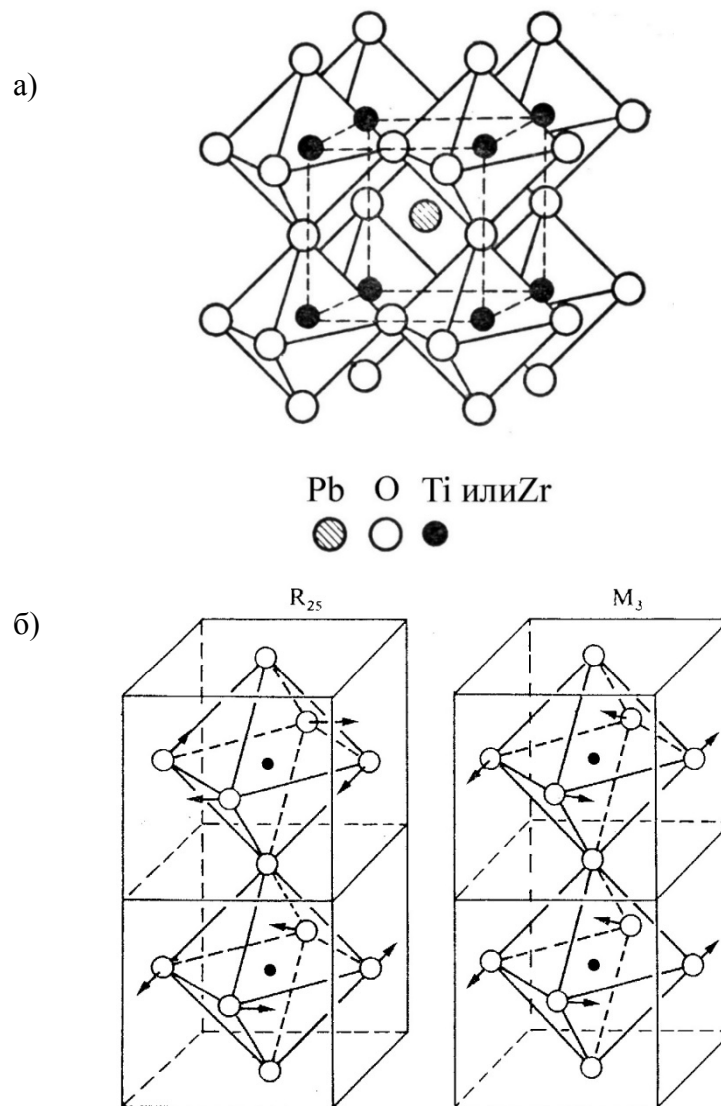


Рисунок 1.9 – Элементарная ячейка перовскитовой решетки твердых растворов ЦТС, в основе которой лежит каркас, сформированный из кислородных октаэдров, [60] (а) и два типа поворотов октаэдров (антипараллельный и параллельный), наблюдаемые в перовскитовой решетке [60] (б)

Этот разворот может происходить как вокруг одной из ортогональных осей, аналогично тому, как это наблюдается в кристаллах титаната стронция при 105 К [62], так и вокруг одной или двух других ортогональных осей. В русскоязычной литературе такие структурные фазовые переходы были названы фазовыми переходами смятия, поскольку переход сопровождается не только понижением симметрии кристалла, но и уменьшением объема кристаллической решетки [62]. В англоязычной литературе их принято называть антиферродисторсионными [61]. Как видно из рисунка 1.9 в, граница этого структурного фазового перехода наблюдается ниже комнатной температуры в области МФГ, занимаемой промежуточной моноклинной фазой.

1.6 Самополяризация в тонких пленках ЦТС

В разделе 1.2 упоминалось, что для использования тонких пленок ЦТС в МЭМС устройствах экономически целесообразным является изготовление пленок, у которых бы в процессе их синтеза возникала макроскопическая поляризация, сравнимая по величине со спонтанной (или остаточной) поляризацией. С технической точки зрения, как показала практика, самополяризованные пленки оказываются более устойчивыми к внешним воздействиям. Однако, при использовании в качестве подложки тонких пластин кремния, а в качестве активного элемента - тонких пленок ЦТС, состав которых соответствует МФГ, реализовать макроскопическую поляризацию (самополяризацию), сравнимую по величине со спонтанной поляризацией, весьма проблематично. В первую очередь, это связано с растягивающим действием механических напряжений со стороны кремниевой подложки (рисунок 1.7 а), заставляющим переориентировать вектор спонтанной поляризации от ориентации, нормальной к плоскости подложки, в направления, расположенные максимально близко к плоскости подложки. Так, согласно [63] в пленках ЦТС толщиной ~ 500 нм величина самополяризации не превышала 40% от величины остаточной поляризации, а, согласно [28], с увеличением толщины пленок выше 1 мкм, степень униполярности пленок спадает

почти до нуля. Это означает, что пленки ЦТС, сформированные на кремниевой подложке, требуют проведения поляризационной процедуры. При этом данных об устойчивости таких поляризованных пленок в литературе не приводится.

В то же время, использование в качестве подложки ситалловых пластин СТ-50, у которых интегральный температурный коэффициент линейного расширения выше, чем у пленки, позволяет получать пленки ЦТС, у которых степень униполярности близка к единице [48]. Это означает, что в ряде случаев, когда нет необходимости тесной интеграции МЭМС устройства с кремниевой электроникой, можно эффективно использовать самополяризованные пленки, сформированные на иных микроэлектронных подложках.

Следует отметить, что различие в температурных коэффициентах линейного расширения пленки ЦТС и используемой подложки является важным, но не единственным механизмом, влияющим на формирование естественной униполярности. Более чем 30-летние исследования природы возникновения униполярного состояния в тонких сегнетоэлектрических пленках, в первую очередь, в пленках ЦТС, выявили два основных механизма образования самополяризации [45].

Первый механизм имеет чисто электрическую природу и связан с несимметричным возникновением объемного заряда на верхнем и нижнем интерфейсах тонкой пленки [27-28, 64]. На рисунке 1.10 (а) схематично представлена модель формирования объемного заряда вблизи границы раздела нижний (проводящий) электрод – тонкая пленка, которая, как предполагается, характеризуется высокой концентрацией глубоких ловушек, в отличие от верхнего интерфейса, свободного от верхнего электрода. Пленка также должна содержать достаточное количество носителей заряда. Эксперименты показали, что при наличии небольшой концентрации избыточного оксида свинца, присутствие которого способствует образованию перовскитовой структуры, локализованного как на интерфейсах, так и на межзеренных границах пленки, основными носителями заряда могут быть электроны, дырки и заряженные кислородные и свинцовые вакансии. С учетом того, что на практике происходит зарядка нижнего

интерфейса отрицательными зарядами, можно рассматривать электроны и положительно заряженные кислородные вакансии в качестве основных носителей заряда в пленке. А отрицательно заряженная область вблизи нижнего интерфейса определяется более высокой подвижностью электронов, локализованных на глубоких ловушках нижнего интерфейса (Рисунок 1.10 а). Нагрев конденсаторной структуры выше температуры Кюри, как правило, приводит к перераспределению объемного заряда между верхним и нижним интерфейсами пленки и, как следствие, - к распаду макроскопического состояния (Рисунок 1.10 б) [64-65].

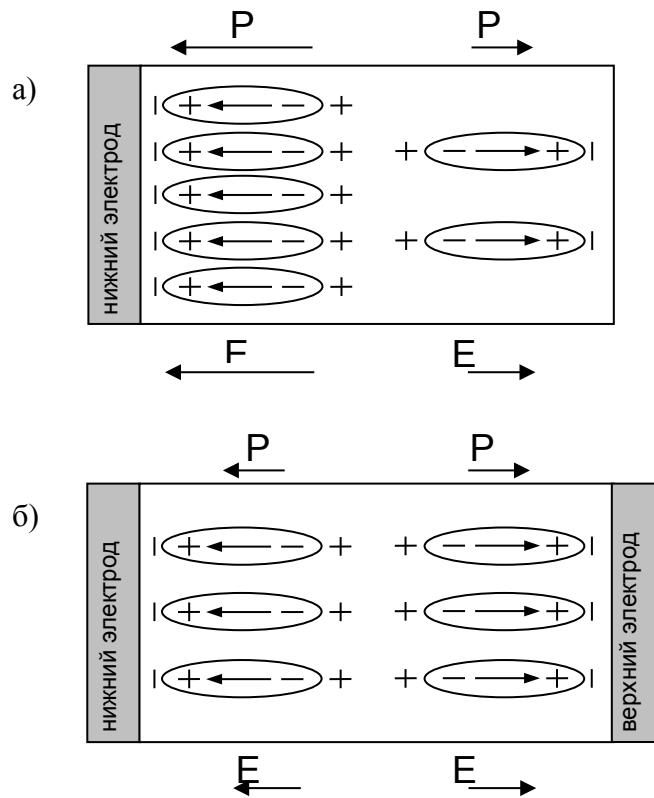


Рисунок 1.10 - Электрическая модель индуцирования самополяризации электрическим полем отрицательного объемного заряда, локализованного вблизи нижнего интерфейса тонкой сегнетоэлектрической пленки (а) и перераспределение объемного заряда в результате высокотемпературного нагрева тонкопленочного конденсатора (б) [64]

В [27,49] было показано, что степень униполярности в пленке в первую очередь определяется величиной электрического поля вблизи нижнего интерфейса, увеличивающегося с уменьшением величины диэлектрической проницаемости (ϵ) сегнетоэлектрической пленки. Поскольку величина диэлектрической проницаемости достигает максимальных значений на МФГ (в ряде работ

наблюдались значения $\epsilon \sim 1000$ и выше), то поляризующее действие объемного заряда существенно снижается, и получить 100% униполярность в пленках ЦТС, сформированных на кремниевой подложке, оказывается проблематичным из-за действия латеральных механических напряжений, способствующих переориентации сегнетоэлектрической поляризации в направлениях, лежащих максимально близко к плоскости подложки (пленки).

На рисунке 1.11 приведены петли гистерезиса самополяризованных тонких пленок ЦТС толщиной ~ 700 нм, сформированных на ситалловой и кремниевой подложке, соответственно. Величина сдвига петель по оси абсцисс ($E_{вн}$), которая для пленок составляла 44 кВ/см и 28 кВ/см, соответственно, характеризует среднюю величину внутреннего поля, которая является одной из характеристик самополяризованного состояния. Различие в величинах $E_{вн}$ показывает вклад действия растягивающих (для кремниевой подложки) или сжимающих (для ситалловой подложки) сил, действующих на тонкую пленку (Рисунок 1.7) [45].

Альтернативной версией природы образования самополяризованного состояния является флексоэлектрический эффект [66-73]. Эффект заключается в сдвиге атомов одной подрешетки относительно другой в кристаллической решетке тонкой пленки из-за ее изгиба структуры «тонкая пленка-подложка», вызванного различием температурных коэффициентов линейного расширения пленки и подложки. При этом подразумевается, что ионная подрешетка, состоящая из атомов Pb и Zr(Ti), сдвигается относительно кислородных октаэдров, формируя электрическое поле индуцированную этим полем макроскопическую поляризацию. Эксперименты показали, что изгиб кремниевой пластины радиусом в 30 см действительно приводит к образованию макроскопической поляризации, сравнимой с величиной спонтанной поляризации, которая переключается в обратную сторону изменением вектора градиента изгиба в противоположном направлении. Эта модель образования самополяризации до последнего времени поддерживается авторами ряда опубликованных работ [70-72].

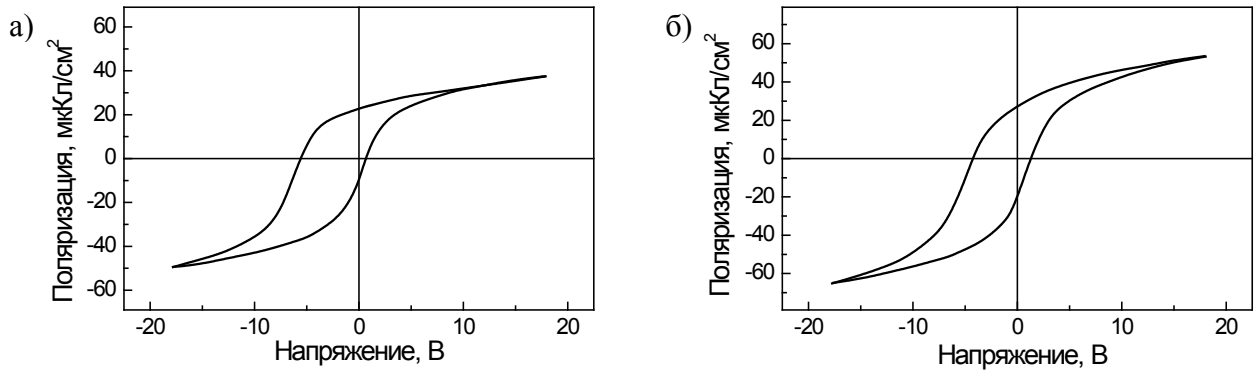


Рисунок 1.11 – Петли диэлектрического гистерезиса самополяризованных тонких пленок ЦТС, осажденных на а) ситалловую и б) кремниевую подложки. Толщина слоев – 700 нм. Температура отжига 550 °С [45]

Однако в реальных структурах «тонкая пленка ЦТС -кремниевая подложка» подобных выше описанных изгибов за счет различия в коэффициентах линейного расширения достичь невозможно. Тем не менее, отбрасывать эту версию не следует, если изгиб структуры достигается за счет иных механизмов механического воздействия на пленку.

1.7 Сферолитовые кристаллические образования в тонких пленках

В природе синтез большого числа поликристаллических соединений реализуется в форме сферолитов [37, 44-45, 48, 73-86]. Это относится как к объемным (трехмерным) образованиям (шаровой формы) [73-74], так и к двумерным образованиям, представляющим собой, как правило, плоские цилиндрические диски [75-86]. Несмотря на то, что природа сферолитов изучается в течение более двух веков, со времен создания поляризационного микроскопа, долгие годы исследования носили чисто описательный характер. Систематизация сферолитовых форм появилась лишь недавно, в значительной степени, стараниями сотрудников Санкт-Петербургского Горного института [75-76]. При этом природа образования сферолитовых структур еще далека от понимания, требует проведения дальнейших структурных исследований, а изучение их физических свойств находится лишь на первой стадии исследований. В настоящее время известны

шесть различных типов сферолитов (Рисунок 1.12). Отличительной особенностью сферолитов, согласно [74], является линейное разрастание, либо с изгибом или закручиванием фибрилл (с последующим заполнением пространства между ними) из единого центра, и их дальнейшим малоугловым ветвлением – этим они принципиально отличаются от монокристаллов.

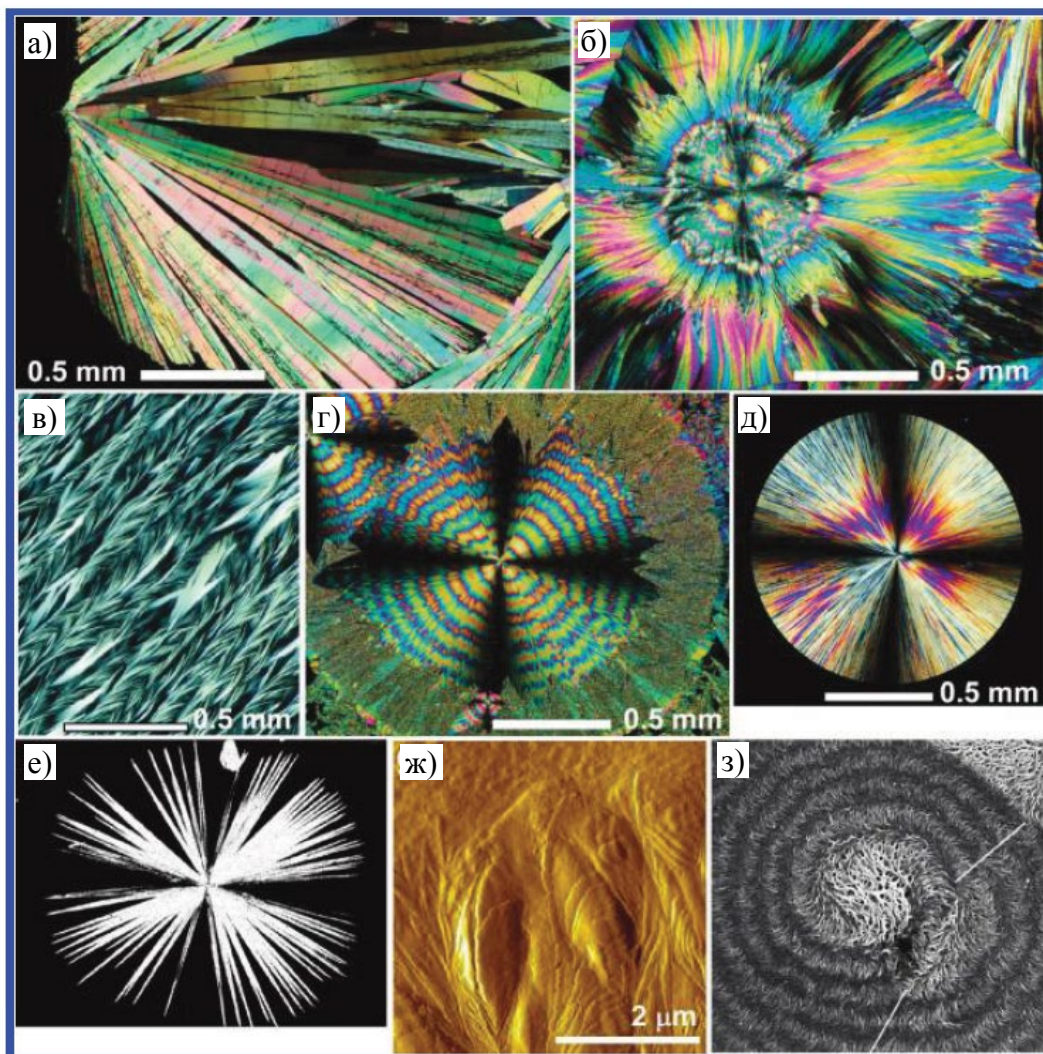


Рисунок 1.12 - Морфология сферолитов в виде тонких пленок наблюдаемых с помощью поляризованного светового микроскопа (а-е), АСМ (ж) и РЭМ (з). На изображениях приведены примеры сферолитов с прямыми (а, г-е), изогнутыми (б, в) и скрученными (г, д) волокнами. Сферолиты также можно разделить на компактные (б-д), открытые (е), крупные (а) и мелкие (б-д). Сферолиты на изображениях (а-г) выражены из гиппуровой кислоты. Сферолиты (д и е) выращены из резорцина и малонамида, соответственно, содержащих 10 масс.% винной кислоты. Сферолиты (ж и з) получены из полибутана и полиэтилена соответственно [75].

В случае линейного разрастания (Рисунок 1.12 а,д,е) такие сферолиты относятся к многочисленному радиально-лучистому типу, формирующихся как в органических, так и неорганических материалах [73-74,75,79-81]. В [75] отмечается, что радиально-лучистая структура является одной из наименее изученных сферолитовых форм, отличающаяся радиальным делением сферолитов на отдельные микрообласти, которые могут различаться ростовой ориентацией. Физические свойства таких структур к настоящему времени практически не исследовались.

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. [78-81, 85-86], которые сопряжены со значительной изгибной деформации кристаллической решетки, рисунок 1.13 [80].

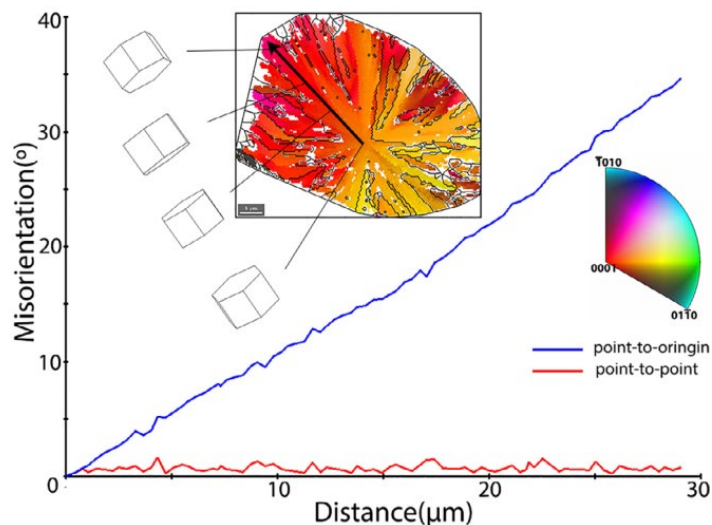


Рисунок 1.13 – Радиальный профиль разворота кристаллической решетки сферолита, образовавшегося при кристаллизации тонкой пленки кварца. Разворот решетки характеризуется монотонным ростом угла разориентации кристалла от точки зародышеобразования к краю сферолита. На вставке приведены карта кристаллографических ориентаций сферолита кварца и ОПФ цветового кодирования для гексагональной сингонии. Направление построения профиля на карте отмечено черной стрелкой, вдоль которой с помощью серии элементарных ячеек визуализируется разворот решетки кристалла [80].

Такие структуры формируются в результате кристаллизации аморфной пленки, предварительно осажденной на массивную подложку при последующем высокотемпературном отжиге. Изгибная деформация, приводящая к линейному развороту кристаллической решетки, вызвана различием плотностей кристаллической и аморфной фаз [80]. Величина градиента разворота решетки в таких кварцевых радиально-лучистых структурах составляли $\sim 0.5-1$ град/мкм.

Аналогичные радиально-лучистые сферолитовые структуры в ряде случаев наблюдались и в тонких сегнетоэлектрических пленках ЦТС, которые осаждались в аморфном виде на кремниевые подложки, а затем подвергались высокотемпературному отжигу для кристаллизации фазы перовскита, рисунок 1.14 [37,82,84]. Однако изучение таких образований в пленках ЦТС до настоящего времени практически не выполнены, за исключением цикла работ по изучению кристаллизации и рекристаллизации тонких пленок ЦТС, отличающейся циркулярным (круговым) типом перовскитовых сферолитов [37,45].

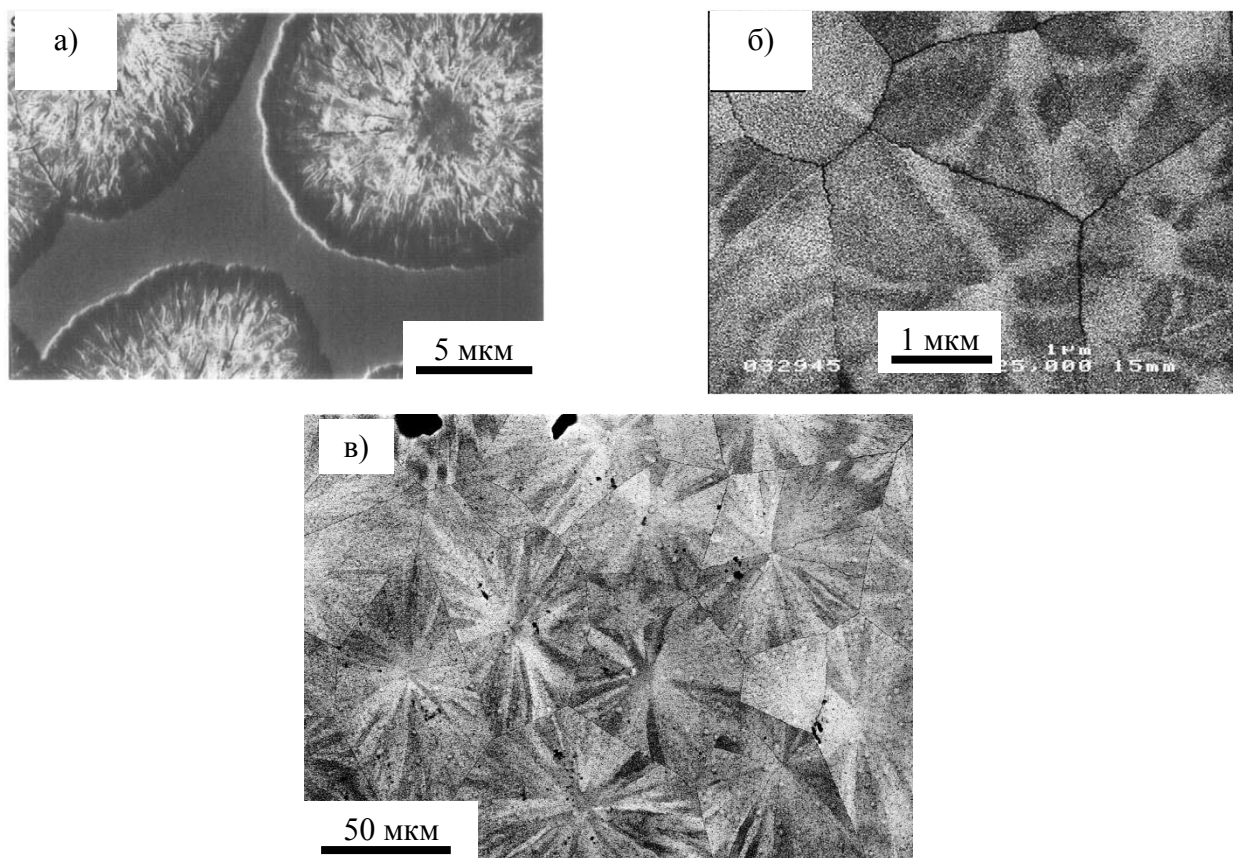


Рисунок 1.14 – Примеры сферолитовой радиально-лучистой структуры, наблюдаемые в тонких пленках ЦТС: а) [82]. б) [84], в) [37].

В заключение следует отметить ряд исследований тонкопленочных сферолитовых структур, получивших название трансротационных кристаллов [85-86]. Речь идет о ряде тонкопленочных материалов, в частности, гематите (α - Fe_2O_3), кристаллизующихся из аморфной фазы в виде сферолитов, отличающихся огромным градиентом разворота кристаллической решетки, достигающим, в отличие от кварцевых структур, градиента разворота более 100 град/мкм. Светлопольное электронно-микроскопическое изображение сферолитовой структуры, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа, приведено на рисунке 1.15, а на рисунке 1.16 приведена утрированная модель периодического разворота кристаллической решетки сферолита.

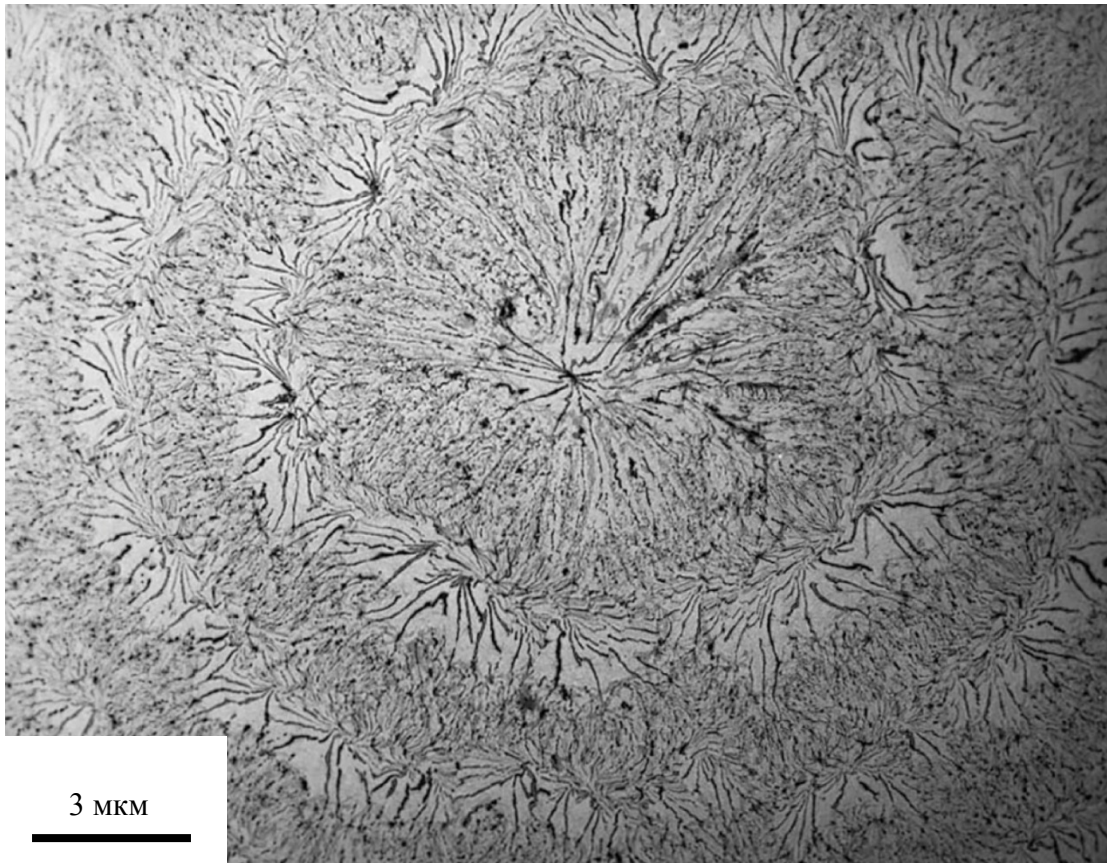


Рисунок 1.15 – Электронно-микроскопическое изображение трансротационных кольцевых областей в тонких пленках гематита [85]

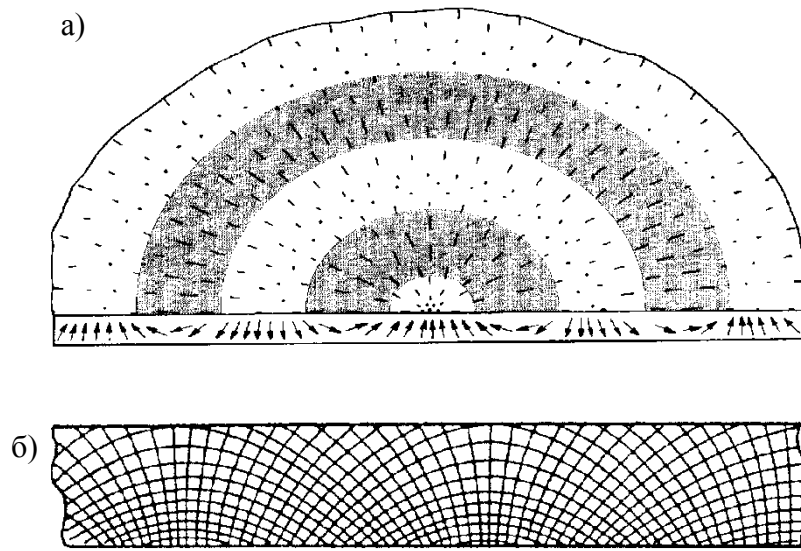


Рисунок 1.16 – Утрированная модель кристаллической решетки трансротационного кристалла. На изображении (а) стрелками обозначены кристаллографические направления $[001]$ в поперечном сечении кристалла, а штрихами и точками - соответствующие проекции направлений на плоскость пленки. На изображении (б) приведена модель трансротационной кристаллической структуры (изгиб внутренней решетки), в которой плоскости (100) и (001) обозначены схематически (примерно 1 линия на 10 атомных плоскостей с градиентами ориентации, увеличенными примерно в 10 раз) [85].

Авторы работы связывают формирование трансротационного кристалла $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ действием огромных растягивающих механических напряжений, возникающих при кристаллизации пленки из аморфной фазы, сопровождающейся изменением плотности. Однако причины аномально высокого градиента поворота остаются непонятными до настоящего времени.

Таким образом, анализ состояния исследований поликристаллических тонких пленок ЦТС составов, соответствующих области МФГ, показывает практическое отсутствие исследований сферолитовых пленок, которые представляют, как научный, так и практический интерес.

Глава 2. Методы формирования тонкопленочных конденсаторных структур ЦТС. Методы исследования микроструктуры и электрофизических свойств

2.1. Изготовление образцов

Тонкие пленки ЦТС изготавливались двухстадийным методом на двух типах подложек. На первой стадии методом высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления составной керамической мишени ЦТС происходило осаждение тонких аморфных пленок на платинированную кремниевую ($\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$) или ситалловую ($\text{Pt/TiO}_2/\text{СТ-50}$) подложку. ВЧ-магнетронное распыление осуществлялось в атмосфере рабочего газа (аргон с молярной долей кислорода 20%). Состав мишени ЦТС соответствовал области морфотропной фазовой границы с элементным соотношением $\text{Zr/Ti} = 54/46$. Использовались как мишень стехиометрического состава, так и дополнительно содержащая 10% мол. PbO для компенсации потерь свинца при последующем отжиге [44, 87]. Принципиальная схема взаимного расположения подложки и распыляемой мишени в вакуумной камере установки магнетронного напыления приведена на рисунке 2.1. Для изготовления пленок с различными размерами перовскитовых блоков осаждение пленок осуществлялось при различном расстоянии мишень-подложка в диапазоне 30-70 мм.

На второй стадии изготовления образцов тонких пленок ЦТС, для кристаллизации фазы перовскита, осажденные аморфные пленки отжигались 1 час при высокой температуре в воздушной атмосфере. Для этого использовалась лабораторная трубчатая электропечь СУОЛ 0.3.2/12. Для получения островковых пленок температура отжига составляла 540-550 °С, а для получения сплошных перовскитовых пленок температура повышалась до 570-580 °С. Точность поддержания температуры составляла 0.1 °С. Охлаждение образцов до комнатной температуры проводилось вместе с печью.

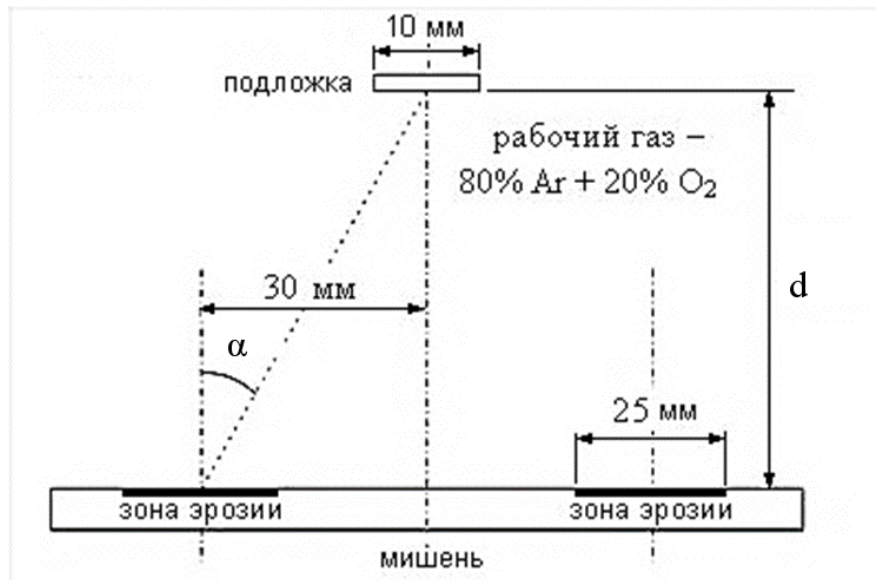


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема взаимного расположения подложки и распыляемой мишени в вакуумной камере установки магнетронного напыления

Толщина готовых пленок составляла 300-500 нм. Для проведения электрофизических измерений на свободную поверхность пленок через металлические маски наносились платиновые контактные площадки размером от 100×100 мкм до 500×500 мкм. Принципиальные схемы тонкопленочных структур, выращенных на кремниевой и ситалловой платинированных подложках приведены на рисунке 2.2.

Полученные тонкие пленки ЦТС изучали с применением различных, дополняющих друг друга, структурных и электрофизических методик.

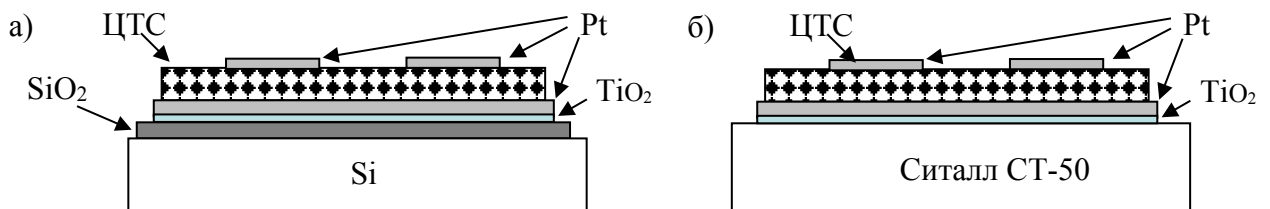


Рисунок 2.2 – Схемы тонкопленочных структур на платинированных кремниевой (а) и ситалловой (б) подложках

2.2. Методы исследования структуры

В число структурных исследовательских методик, примененных для оценки особенностей тонких пленок, вошли:

- фазовый анализ методом рентгеновской дифракции;
- растровая электронная микроскопия (РЭМ);
- метод дифракции обратнорассеянных электронов (ДОРЭ);
- атомно-силовая микроскопия (АСМ).

Исследования пьезоэлектрических свойств проводились методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП).

Исследование диэлектрических параметров проводилось с применением:

- модифицированной установки по схеме, предложенной Соьером и Тауэром;
- аппаратно-программный комплекс на базе измерителя иммитанса E7-20.

2.2.1. Метод рентгеновской дифракции

Интегральный фазовый состав приготовленных тонких пленок ЦТС и изменения параметров кристаллических решеток оценивались с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV.

Принцип работы рентгеновского дифрактометра состоит в облучении поверхности образца коллимированным пучком рентгеновского излучения Cu и измерении интенсивности отраженного рентгеновского излучения. Принципиальная схема рентгеновского дифрактометра приведена на рисунке 2.3. Рентгеновская трубка и рентгеновский детектор перемещаются вдоль дуги гониометра, что позволяет располагать их под разными углами относительно анализируемой поверхности образца. В случае выхода какой-либо из кристаллографических плоскостей образца в отражающее положение детектором регистрируется сигнал, величина которого пропорциональна доле зерен с соответствующей ориентировкой. В соответствии с величиной угла между плоскостью образца и осью детектора в согласии с соотношением Вульфа-Брегга

вычисляется параметр кристаллической решетки отражающей плоскости. Таким образом, для каждого пика интенсивности сигнала на рентгеновском детекторе может быть найдено соответствующее межплоскостное расстояние решетки. По серии пиков интенсивности (дифрактограмме) делают вывод о параметрах решетки, межплоскостных углах, о наличии текстуры (преимущественной ориентировке зерен в поликристалле), соотношении фаз в образце, дающих разные наборы пиков. С помощью специальных методик, реализованных на базе рентгеновского дифрактометра возможна оценка вида и остроты кристаллографической текстуры. Для анализа структурных особенностей тонких пленок применяется асимметричная методика съемки дифрактограмм, обеспечивающая уменьшение глубины проникновения рентгеновского излучения в образец для локализации области сбора информации о пленке и уменьшения вклада подложки.

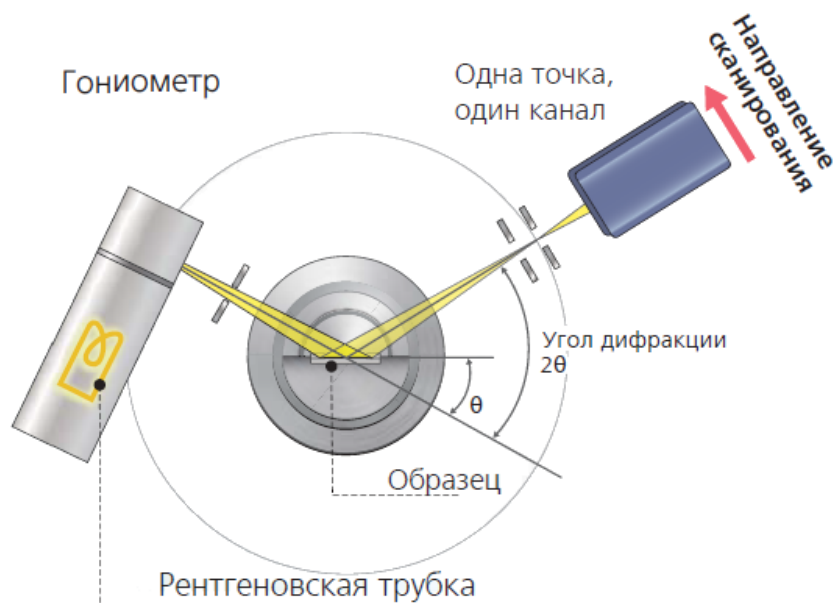


Рисунок 2.3 – Принципиальная схема работы рентгеновского дифрактометра

2.2.2. Метод растровой электронной микроскопии

Локальный фазовый состав и структурные особенности приготовленных тонких пленок ЦТС оценивались комплексом методик на растровых электронных микроскопах Zeiss EVO 40, Tescan Vega II, Vega 3, Mira и Lyra 3.

Принцип работы РЭМ состоит в регистрации излучений, испускаемых образцом под воздействием первичного электронного пучка. Для разрешения в РЭМ отдельных элементов поверхности, первичный электронный пучок фокусируют таким образом, чтобы он сходился на как можно меньшем участке поверхности образца и провоцировал возбуждение наименьших объемов материала. При облучении каждого такого точечного объема первичным электронным пучком, инициируются несколько типов излучений: электронное вторичное (SE), электронное обратно-рассеянное (BSE), электронное вперед-рассеянное (FSE), Оже-электронное излучение, тормозное и характеристическое рентгеновское излучение, катодолюминисценция. Области генерации перечисленных видов излучения схематично представлены на рисунке 2.4. В результате каждая точка поверхности образца становится источником характеризующей ее информации. Перемещаясь последовательно от одной точки на поверхности образца к другой, сканирующий электронный пучок (зонд) пробегает строку. Тем временем, высокоскоростные детекторы регистрируют вторичные, обратнорассеянные электроны, характеристическое рентгеновское излучение и т.д. из каждой точки строки. Уровень сигнала соответствующих детекторов, меняющийся от точки к точке, формирует распределение интенсивностей. Далее, зонд перемещается к точке чуть ниже исходной и сканирует следующую строку – происходит накопление сигналов; процесс повторяется, формируется кадр, затем следующий и так далее. На однократно отсканированный электронным зондом участок поверхности образца приходится несколько независимо-накапливаемых кадров, формируемых сигналами детекторов разных типов излучений. Таким образом строят SE-, BSE-, FSE- и рентгеновские изображения.

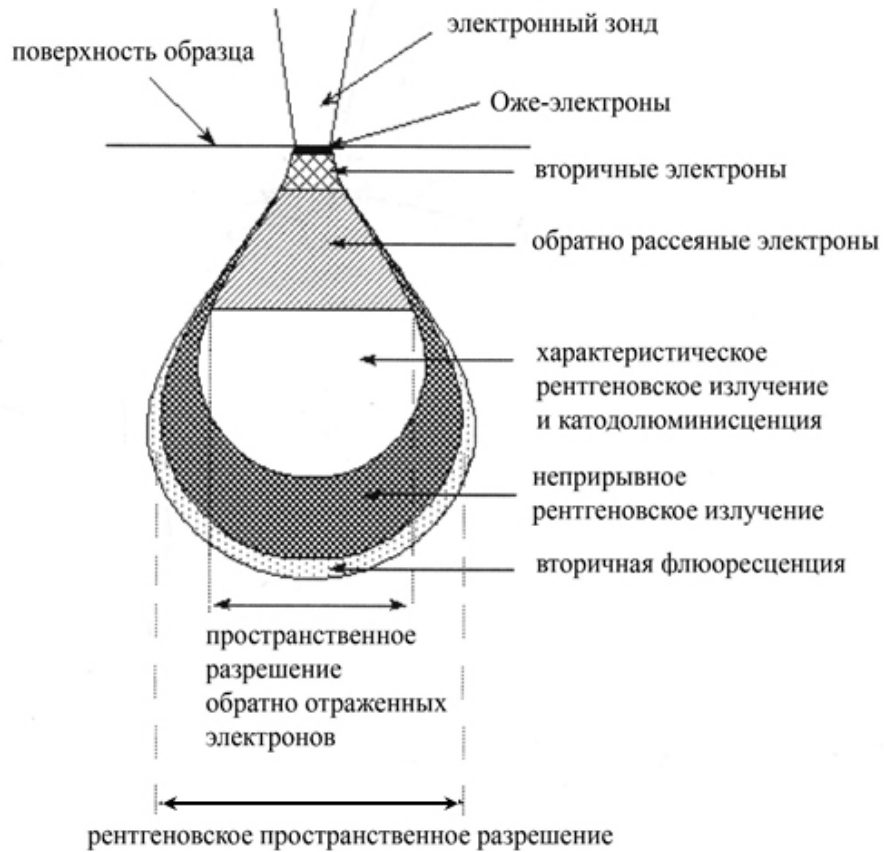


Рисунок 2.4 – Виды излучений, испускаемых приповерхностным объемом образца при облучении поверхности сфокусированным электронным пучком [37]

Пример BSE - изображений поперечного скола приготовленного образца тонкой пленки ЦТС на платинированной кремниевой подложке приведен на рисунке 2.5. Изображения сделаны под наклоном. На поверхности тонкой пленки ЦТС видны островки фазы перовскита. При большем увеличении хорошо различимы слои структуры: ЦТС, платиновый электрод, подслой оксида кремния (виден как темная полоска) и массивная кремниевая подложка в основе структуры. При анализе образцов в режиме регистрации BSE, электронно-микроскопические изображения отражают композиционный и ориентационные контрасты. Композиционный контраст формируется в силу зависимости эффективности рассеяния электронов от среднего атомного номера облучаемого материала. Пример композиционного контраста можно видеть на рисунке 2.5.

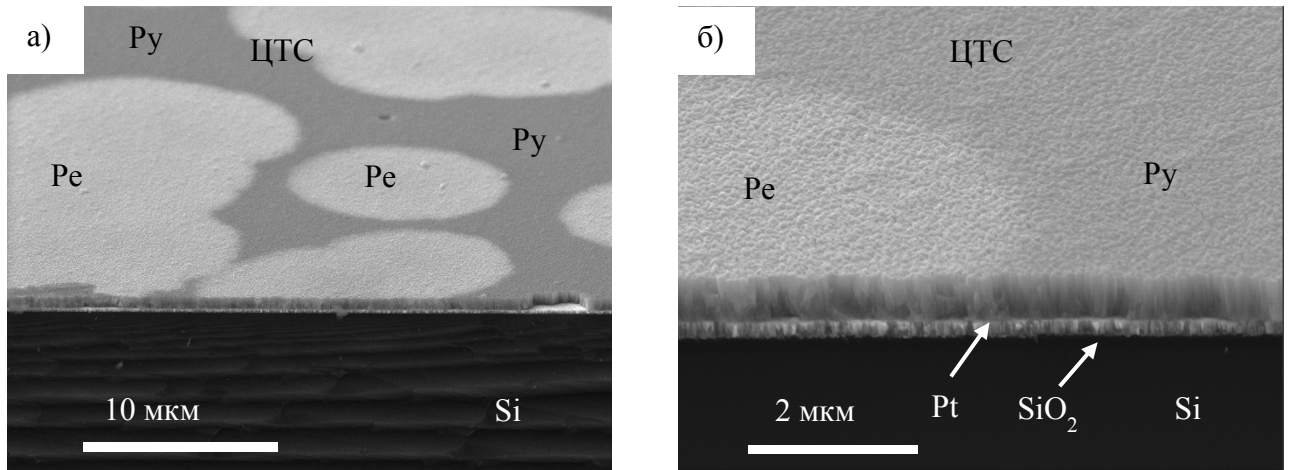


Рисунок 2.5 – Электронно-микроскопическое изображения поперечного скола образца тонкой пленки ЦТС на платинированной кремниевой подложке. Изображения сделаны под наклоном. На поверхности тонкой пленки ЦТС видны островки фазы перовскита (а). При большем увеличении хорошо различимы слои структуры (б)

Платиновый подслой выглядит ярче, чем пленка ЦТС и два нижележащих подслоя: оксид кремния и кремний. Ориентационный контраст формируется за счет разности глубины рассеяния первичного электронного пучка в кристаллах. При падении первичного электронного пучка на кристаллографические плоскости под малыми углами, электроны способны проникать существенно глубже в кристалл, что отражается на интенсивности BSE - сигнала. На рисунке 2.6 приведена модель рассеяния электронов на кристаллической решетке. Детектируемая интенсивность BSE в случае (а) будет меньше, чем в случае (б) так как рассеяние происходит на большей глубине.

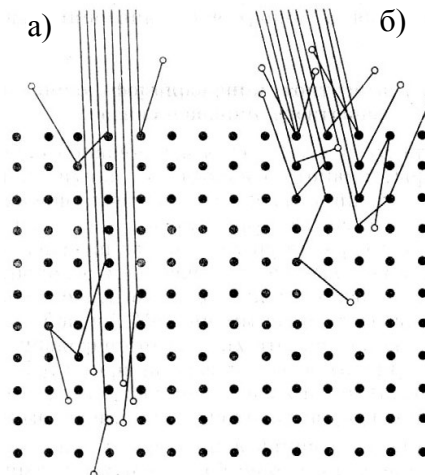


Рисунок 2.6 – Модель рассеяния электронного пучка на кристаллической решетке

Примечательно, что при рассеянии на периодических структурах электроны претерпевают дифракцию, картины которой также могут быть зафиксированы и проанализированы. В контексте освещаемых в работе экспериментальных результатов и сделанных из них выводов, при описании применяемых электронно-микроскопических методик особого внимания заслуживает метод дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ).

2.2.3. Метод дифракции обратно рассеянных электронов

2.2.3.1. Принципы формирования и обработки паттернов электронной дифракции

Метод ДОРЭ основан на последовательной регистрации и анализе серии картин электронной дифракции (Рисунок 2.7), получаемых в процессе облучения сфокусированным электронным пучком кристаллического материала.

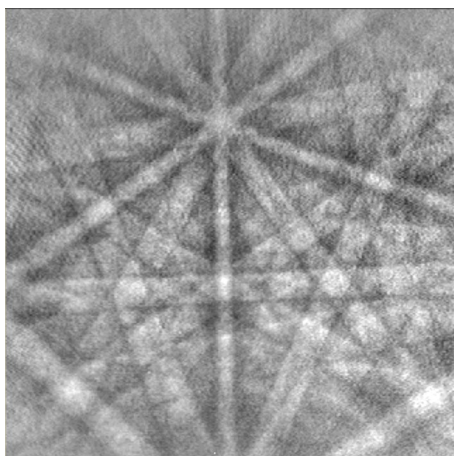


Рисунок 2.7 – Пример картины дифракции Кикучи

В русскоязычной литературе для описания этого метода часто можно встретить название «дифракция отраженных электронов» (ДОЭ), однако такое название не вполне корректно. Термин «отражение» не применим для описания взаимодействия электронного пучка с кристаллической решеткой, в результате которого электроны дифрагируют на совершенно разных плоскостях. Поэтому для описания метода уместно предложить дословный перевод его английского названия, а именно дифракция обратнорассеянных электронов (от electron back

scattered diffraction).

Впервые картины дифракции обратно рассеянных электронов описал физик Сэйси Кикучи в 1928 году [88]. Картины были замечены при направлении пучка электронов на свежую поверхность кальцита, кварца, топаза и слюды под скользящим углом падения в 60 град. Позднее, подобные картины, формируемые рассеянными электронами, получают имя картин (паттернов) Кикучи. В 30-е годы XX века исследование картин Кикучи продолжилось [89], в частности, изучались картины, возникающие при облучении электронами отполированных и травленых поверхностей NaCl, KCl, PbS, CaCO₃, CaF₂, слюды, алмаза, Cu и Fe.

Как видно на рисунке 2.7, картины Кикучи состоят из набора пересекающихся полос, взаимное расположение которых неразрывно связано с типом симметрии кристалла и ориентацией его кристаллической решетки. Каждая отдельная полоса образована двумя симметричными гиперболами малой кривизны - проекцией на экран конусов дифрагировавших на кристаллических плоскостях с определенным набором индексов Миллера электронов (Рисунок 2.8 а). Очевидно, что ширина полос на картине завит от расстояния между экраном и рассеивающим электроны кристаллом, а также от угла между образующими конусов 2θ . Угол θ определяется условием дифракции рассеянных электронов на атомных плоскостях кристалла (Рисунок 2.8 б) согласно соотношению Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta_B \quad (2.1)$$

где λ - длина волны де Бройля, определяемая выражением:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV \left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)}} \quad (2.2)$$

где h – постоянная Планка, m_0 – масса покоя электрона, e – элементарный заряд, V – ускоряющее напряжение электронной пушки, $\left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)$ - релятивистский множитель призванный учесть прирост массы электрона.

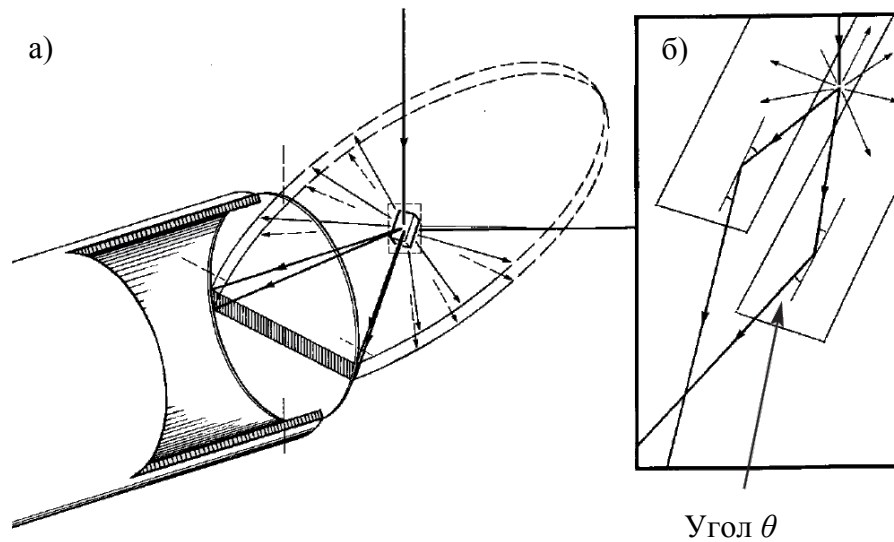


Рисунок 2.8. – Схема образования полос Кикучи на регистрирующем экране (а) при дифракции электронов на плоскостях кристалла (б) [90]

Рассеянные на кристаллической решетке электроны претерпевают дифракцию на совокупности плоскостей, что проявляется присутствием на картинах Кикучи совокупности пересекающихся полос. Несложно убедиться в том, что полосы на картинах имеют разную ширину. Разница ширины полос обусловлена различием соответствующих межплоскостных расстояний. На рисунке 2.9 приведена наглядная двумерная модель кристаллической решетки, на которой визуализированы плоскости с различными индексами, видна разница межплоскостных расстояний. Очевидно, что с увеличением значений индексов Миллера межплоскостные расстояния уменьшаются.

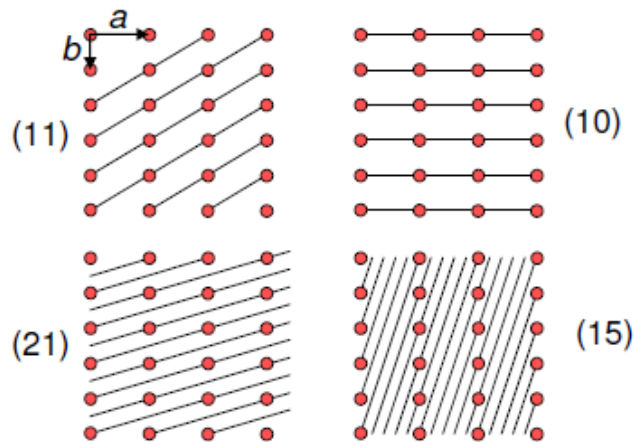


Рисунок 2.9 – Линиям с меньшими индексами соответствуют большие межплоскостные расстояния и плотность узлов решетки

В общем случае характерное расстояние между плоскостями с индексами hkl может быть найдено как

$$d_{hkl} = V*[h^2b^2c^2\sin^2\alpha + k^2a^2c^2\sin^2\beta + l^2a^2b^2\sin^2\gamma + 2hlab^2c(\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta) + 2hkabc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma) + 2kla^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)]^{-1/2}, \quad (2.3)$$

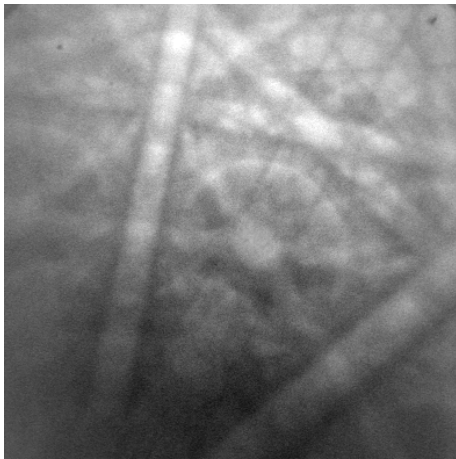
где $V = abc*[1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma]^{1/2}$, a , b и c – параметры решетки, α , β и γ – углы между ними.

В случае кубической решетки выражение упрощается до

$$d_{hkl} = a \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.4)$$

Из уравнения (2.2) следует, что ширина полос на картинах Кикучи зависит не только от пути рассеянного излучения до регистрирующего экрана и характерных межплоскостных расстояний кристалла, но и от ускоряющего напряжения, задающего энергию первичного электронного пучка. Картины иллюстрирующие эту зависимость приведены на рисунке 2.10.

а)



б)

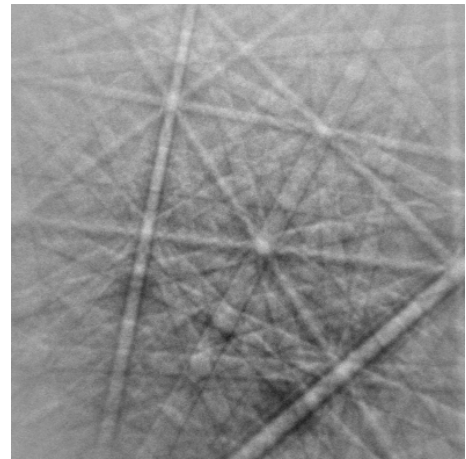


Рисунок 2.10 – Картины дифракции электронов с энергией 7 кэВ (а) и 50 кэВ (б)

По мере развития представлений о процессах рассеяния электронов в твердых телах, возникла идея создания методики анализа материалов на основе наблюдения картин Кикучи в растровой электронной микроскопии [91].

На рисунке 2.8 приведена схема расположения образца и регистрирующей поверхности в камере РЭМ. Образец располагается в наклонённом положении

(обычно около 70 град относительно горизонтального положения) аналитической поверхностью навстречу экрану регистратора картин дифракции.

На заре развития метода, картины дифракции Кикучи регистрировались на фотопленку [92], а затем обрабатывались вручную. На каждой картине пользователю требовалось самостоятельно идентифицировать по три оси зоны, которым отвечают точки пересечения полос. Индексы соответствующих кристаллографических направлений $[uvw]$ подчиняются правилу:

$$\begin{aligned} u &= k_1l_2 - l_1k_2 \\ v &= l_1h_2 - h_1l_2 \\ w &= h_1k_2 - k_1h_2, \end{aligned} \quad (2.5)$$

где $h_1k_1l_1$ и $h_2k_2l_2$ – индексы любых двух из пересекающихся кристаллографических плоскостей.

Анализ взаимного расположения кристаллографических направлений с известными индексами однозначно устанавливает ориентировку кристаллической решетки.

По мере развития методики, фотоплёнка была заменена телекамерой [93], сделаны первые шаги к автоматизации процесса расшифровки Кикучи-паттернов [94-96]. Применение метода Бёрнса с принятием решений [97] позволило идентифицировать полосы Кикучи и определить ориентацию соответствующих кристаллов без участия пользователя.

При попытках повышения качества работы алгоритмов автоматического анализа картин Кикучи был разработан, использующийся поныне, алгоритм преобразований Хаф [98]. Суть алгоритма заключается в параметризации линий на картинах Кикучи с помощью двух переменных - расстояния ρ , измеренного по высоте к линии из начала координат и угла θ между проведенной к линии высотой и горизонтальной осью картины Кикучи (Рисунок 2.11 а). Изображение совокупности пересекающихся полос при переводе в пространство Хаф преобразуется в совокупность точечных пиков (Рисунок 2.11 б). По положению пиков в пространстве Хаф, рассчитываются углы между обнаруженными полосами Кикучи. Далее, каждый паттерн может быть проиндексирован методом сравнения

углов между полосами с теоретическими (табличными) значениями межплоскостных углов из списка фаз-кандидатов [99]. Возможные решения сортируются для нахождения наилучшего соответствия и вычисляется тип и ориентация кристаллической решетки. На рисунке 2.11 (в) показан результат наложения модельных полос на исходную картину Кикучи-дифракции.

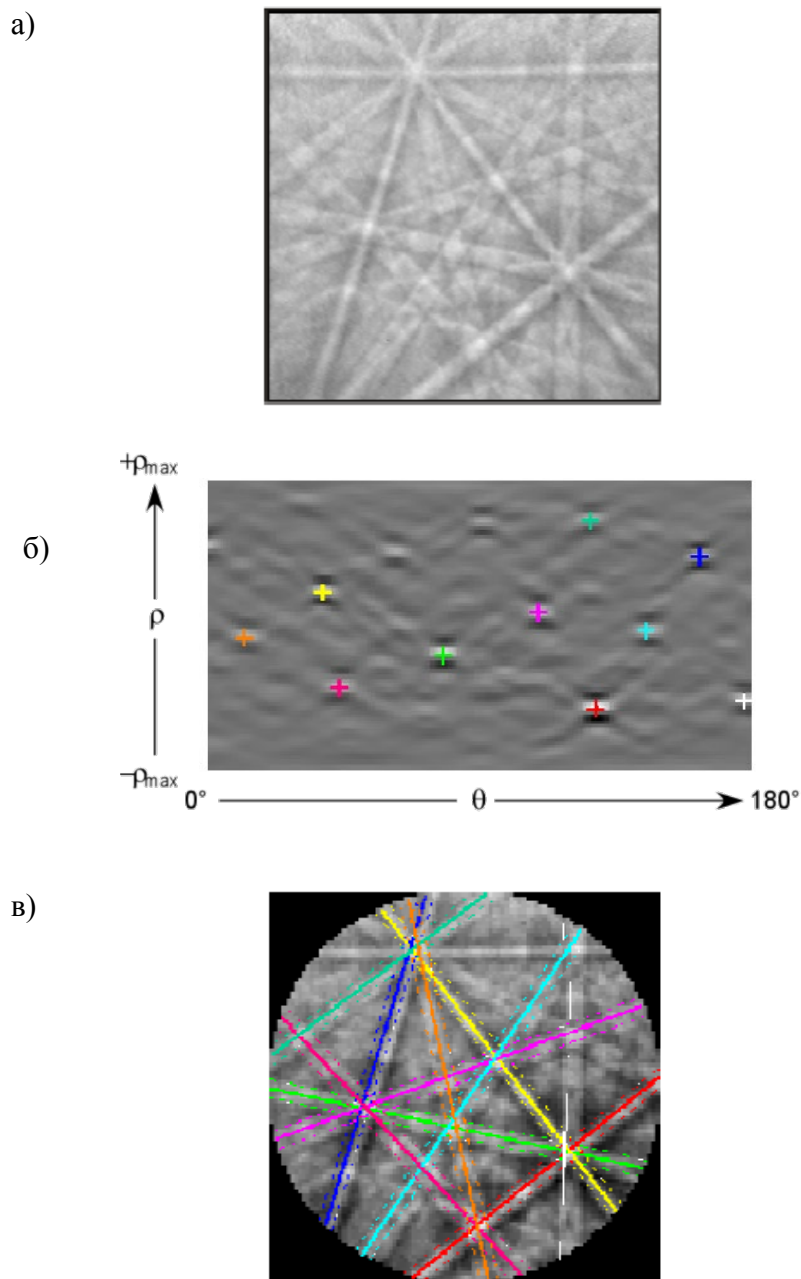


Рисунок 2.11 – Алгоритм автоматической индексации полос на картинах Кикучи и определения ориентировки кристаллической решетки [100]

Таким образом, подсвечивая электронным лучом точки на поверхности образца и регистрируя картины Кикучи, можно путем индексации полос и их

пересечений установить ориентацию кристалла в этих точках (Рисунок 2.12). Необходимо отметить, что в силу симметрии кристаллов решения схожих картин, содержащих элементы симметрии одного семейства, окажутся эквивалентными.

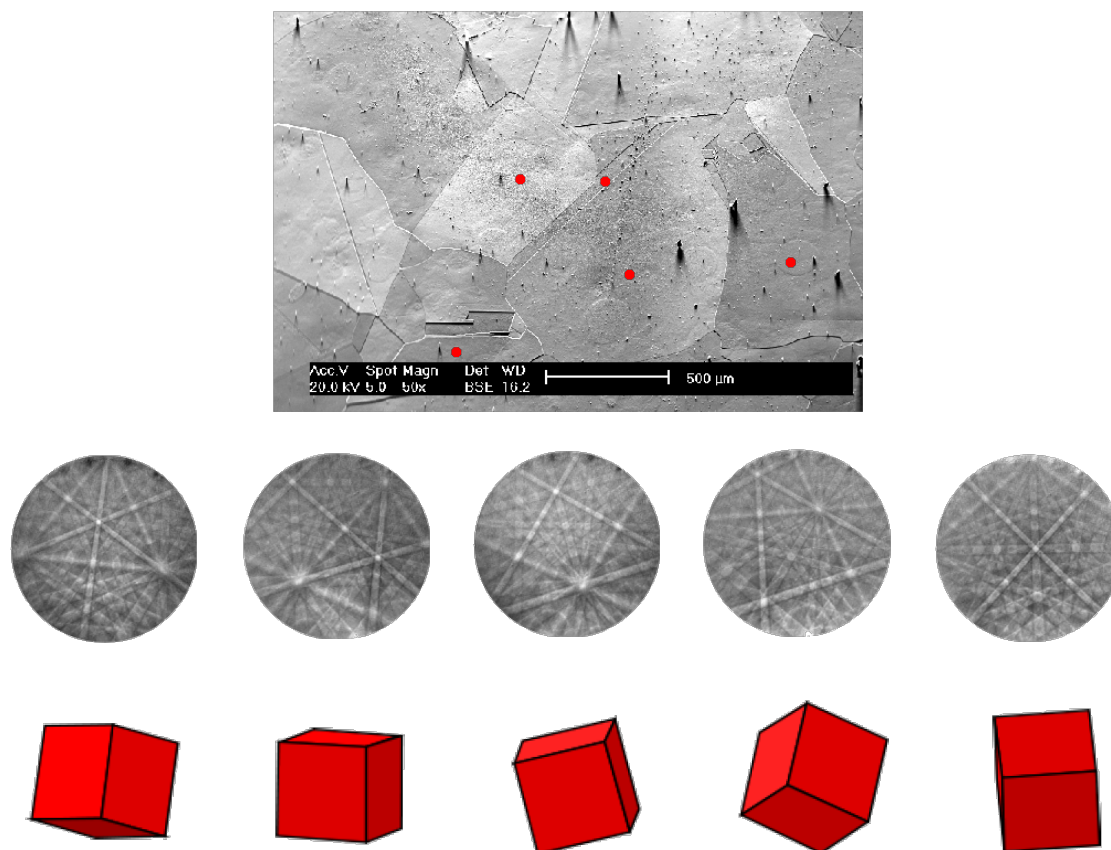


Рисунок 2.12 – Определение кристаллографических ориентировок путем решения картин Кикучи

2.2.3.2. Методы представления данных ДОРЭ

Для представления данных об ориентациях кристаллических решеток удобно использовать прямые полюсные фигуры (ППФ), которые визуализируют ориентации решетки относительно системы макроскопических координат, связанных с образцом. ППФ представляет собой проекцию совокупности выходов на поверхность сферы единичного радиуса заданных (и тождественных им) кристаллографических направлений (или нормалей к плоскостям). На рисунке 2.13 приведен пример со множеством нормалей к плоскостям $\{001\}$ отдельной ячейки кристалла. Указанные кристаллографические направления образуют на

поверхности верхней полусферы несколько точек (Рисунок 2.13 а), которые затем могут быть спроецированы на плоскость, связанную с образцом (Рисунок 2.13 б). На рисунке 2.13 (б) и далее приведены ППФ образованные прямой равноплощадной проекцией верхней полусферы.

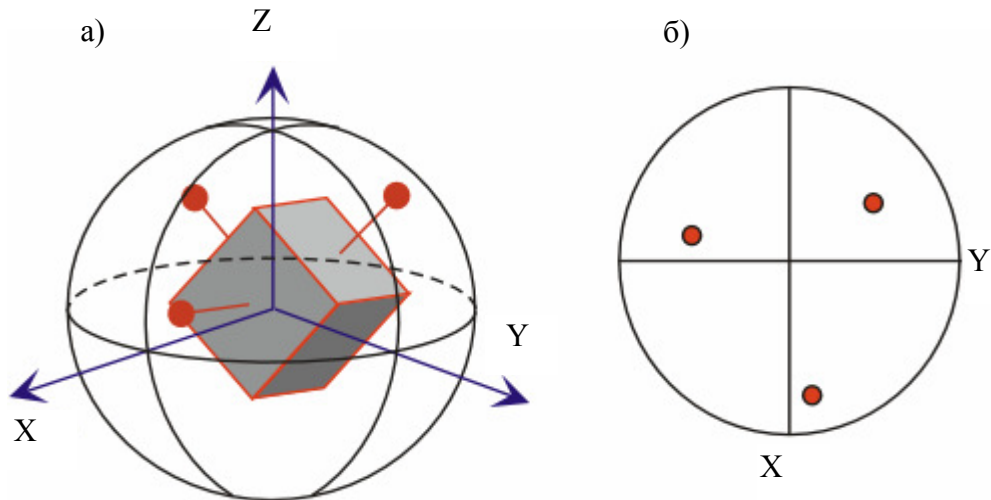


Рисунок 2.13 – Выходы кристаллографических направлений $\langle 001 \rangle$ на верхнюю полусферу (а) и ее проекция на плоскость XY (б) $[100]$

На рисунке 2.14 (а) изображены три базовые ориентировки, которые могут быть представлены на ППФ набором точек как на рисунке 2.14 (б).

Другим распространённым методом представления данных ДОРЭ являются обратные полюсные фигуры (ОПФ). ОПФ несут информацию о совокупности ориентировок кристаллов образца, характерные направления которых совпадают с некоторой макроскопической осью. Обыкновенно в качестве макроскопической оси выступает нормаль к аналитической поверхности образца. ОПФ отражают любые промежуточные ориентации кристаллов между тремя базовыми ориентировками. Три ориентировки на рисунке 2.14 (а), будучи изображенными на ОПФ, займут свои места в вершинах треугольника (Рисунок 2.1 в). Форма ОПФ зависит от типа симметрии кристалла.

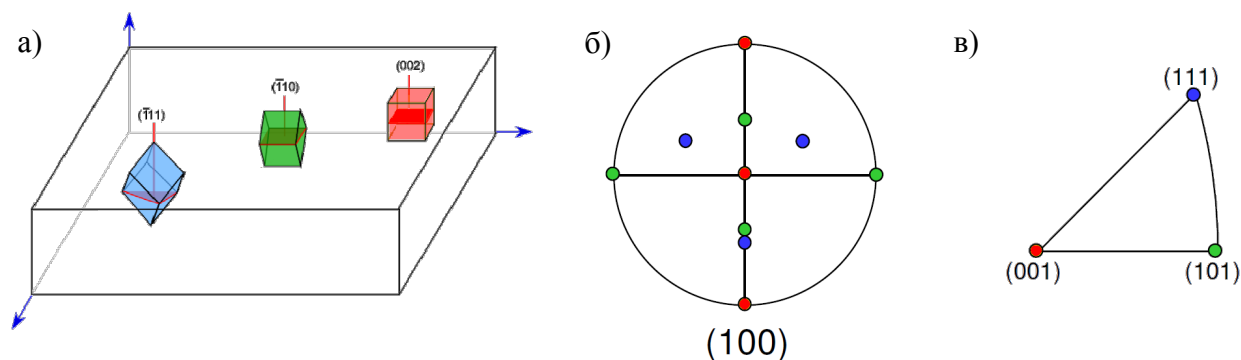


Рисунок 2.14. – три предельных случая кристаллографических ориентировок (а), прямая (б) и обратная (в) полюсные фигуры на которых обозначены соответствующие ориентировкам точки

В процессе накопления большого объема данных о кристаллографической специфике анализируемого участка образца возникает потребность в их доходчивой визуализации. В частности, необходимо не только отразить совокупность выявленных ориентировок кристаллов, но и показать их распределение в координатах образца. Одним из методов представления этой информации является построение цветных карт кристаллографических ориентаций (Рисунок 2.15). Цветами на такой карте обозначены ориентации. Цвет кристаллу назначается согласно его ориентации на ОПФ цветокодирования. Следует иметь в виду, что цвета на карте ориентаций зависят от макроскопического направления, которому принадлежит ОПФ-цветокодирования. В общем случае, карты кристаллографических ориентаций цветокодируются относительно нормали к аналитической поверхности образца. При этом они не отражают целиком и полностью ориентацию кристаллита, для этого необходимо построить карты ориентации относительно двух других ортогональных направлений, либо построить функцию распределения ориентаций в пространстве Эйлера. Тем не менее, для восприятия даже этой абсолютно полной информации требуются специальные навыки.

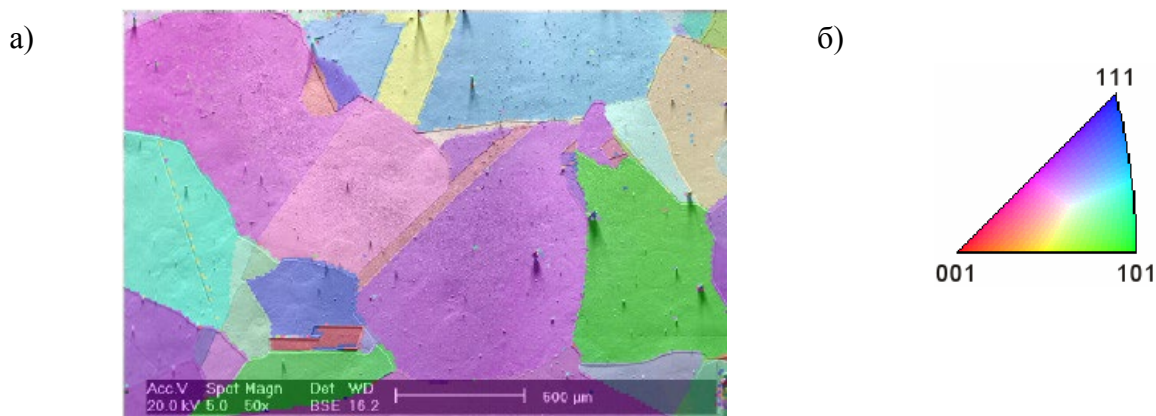


Рисунок 2.15 – Карта кристаллографических ориентаций аналитической поверхности аустенитной стали (а) и треугольник цветокодирования (б) [100]

После накопления информации о кристаллографической специфике участка на образце, данные могут быть обработаны специализированным программным обеспечением для получения дополнительной информации. Обработка позволяет выявлять кристаллографически разнородные участки и определять углы разориентации между ними. На рисунке 2.16 представлен пример визуализации межзеренных границ. Количество границ зависит от заданной величины пороговой разориентации решетки между двумя соседними точками, называемой углом толерантности. Выбранный угол толерантности в случае сильнодеформированного материала может оказывать существенное влияние на статистику распределения размеров зерен. Угол толерантности подбирают исходя их класса материала и степени деформации зерна.

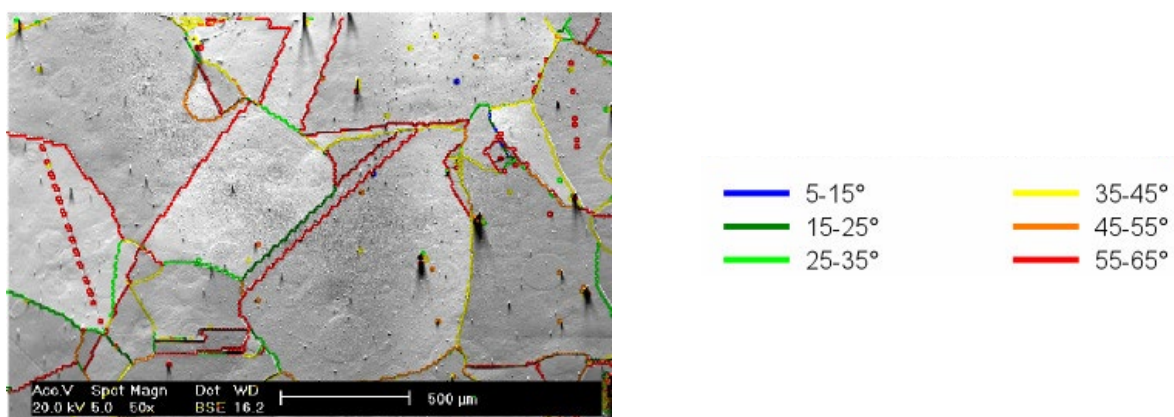


Рисунок 2.16 – Пример визуализации границ зерен стали аустенитного класса для угла толерантности 5 град. [100]

Эффективным методом визуализации внутризеренных деформаций является построение карт разориентаций. Карты внутризеренных разориентаций могут отражать как локальные разориентации по величине угла между соседними точками изображения, так и накопленное отклонение каждой точки зерна от некоторой расчетной усредненной ориентировки по данному зерну. Алгоритм, соответствующий второму упомянутому варианту визуализации внутризеренных разориентаций называется GROD (grain reference orientation deviation, отклонение от средней ориентации зерна). С помощью этого метода визуализации разориентаций удобно отслеживать направление и величину градиентов кристаллографических ориентаций в рамках области каждого ограниченного большеугловыми границами зерна.

2.2.3.3. Подбор параметров индексации дифракционных паттернов тонких пленок ЦТС

Анализ локальной кристаллографической специфики отожженных тонких пленок ЦТС выполнен методом ДОРЭ на РЭМ Tescan Lyra 3, оснащенный анализатором картин электронной дифракции согласно [101].

При первых попытках исследования кристаллографической специфики тонких пленок ЦТС старались учесть многообразие возможных сингонийных состояний в фазовом составе пленки [102]. Как показано в части 1.5 главы 1, (фазовая диаграмма, сингонии) ЦТС с составом, соответствующим МФГ может быть представлен как тетрагональной, ромбоэдрической, так и моноклинной сингонией. Список соответствующих фаз и параметров их решеток представлен в Таблице 2.1. Все приведенные фазы найдены в кристаллографической базе ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) и помещены в список фаз кандидатов решателя программного обеспечения ДОРЭ приставки для индексации дифракционных паттернов тонких пленок ЦТС. Результаты картирования продемонстрированы на рисунке 2.17. Как видно построенные фазовые карты карты зашумлены и трудны в обработке.

Таблица 2.1 – Фазы и параметры решеток ЦТС в области МФГ

Фаза ЦТС / Сингония	Параметры			Углы		
	a	b	c	α	β	γ
Тетрагональная	4.04 Å	4.04 Å	4.13 Å	90.0°	90.0°	90.0°
Ромбоэдрическая	4.07 Å	4.07 Å	4.07 Å	89.65°	89.65°	89.65°
Моноклинная	5.77 Å	5.74 Å	4.09 Å	90.0°	90.50°	90.0°

Подбор и присвоение дифракционным паттернам определенной фазы происходит при индексации полос в пространстве Хаф путем сравнения совокупности соответствующих точек с точками модельных решеток фаз кандидатов. Таким образом, из фаз кандидатов выбирается самая близкая. Необходимо отметить, что при низком качестве дифракционных паттернов (при смешении паттернов сразу от двух кристаллов в приграничных областях; при загрязнении образца; при наличии оксидной пленки на его поверхности), процедура подбора фаз сопряжена с обилием ошибочных решений – псевдосимметрией. Кроме того, разница параметров и углов кристаллических решеток, определяющая сингонийную принадлежность (Таблица 2.1) не превышает разрешающую способность метода ДОРЭ по их определению.

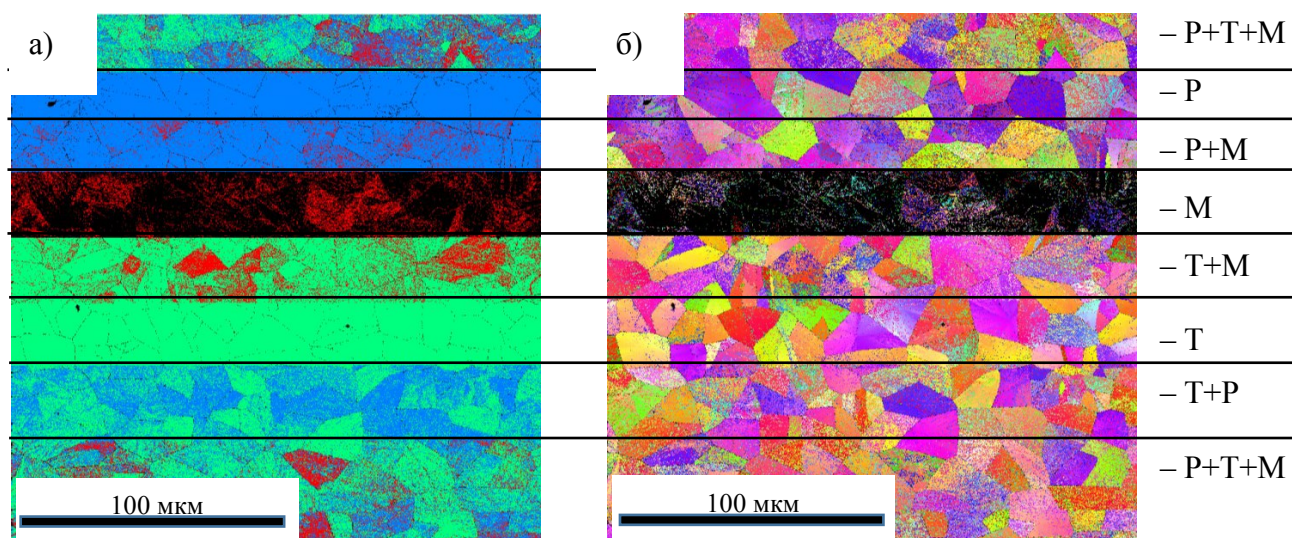


Рисунок 2.17. – Фазовая карта (а) и соответствующая карта кристаллографических ориентаций (б). Карты разделены на сектора с разным набором фаз кандидатов. Ромбоэдрическая (Р), тетрагональная (Т) и моноклинная (М) фазы принадлежат к разным типам симметрии

Причина шума на ориентационных картах (Рисунок 2.17 б) главным образом заключается том, что ОПФ-цветокодирования для каждой фазы на фазовой карте (Рисунок 2.17 а) имеет различный вид (Рисунок 2.18).

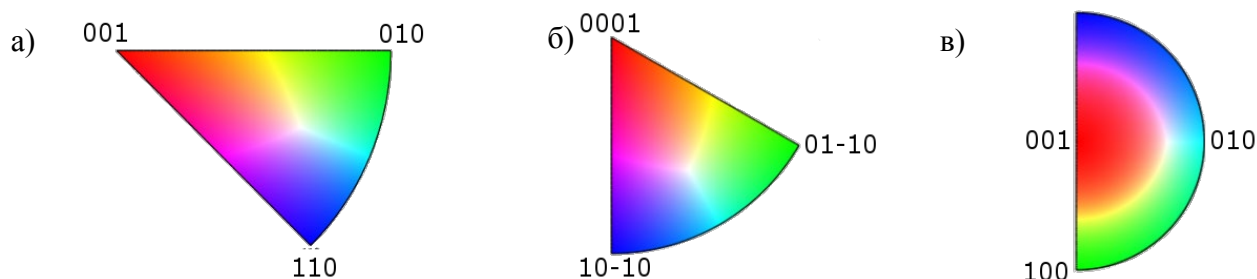


Рисунок 2.18 – Набор ОПФ-цветокодирования для решеток тетрагональной (а), ромбоэдрической (б) и моноклинной (в) сингоний

Кроме того, чем ниже симметрия кристалла, тем большее количество линий на картине Кикучи должно быть принято в расчет для его однозначного индексирования. Поскольку полосы имеют разную относительную яркость, на низкокачественных паттернах не все полосы могут быть проиндексированы. Например, индексация фазы тетрагональной сингонии (в отличие от кубической) проводится с учетом двух дополнительных плоскостей (Рисунок 2.19). По этим дополнительным плоскостям происходит идентификация осей решетки. Для кубической сингонии (параметры a , b и c - равнозначны) такой идентификации не требуется, однако для корректной репрезентации кристаллографических ориентировок тетрагональной – идентификация осей обязательна. При недостаточном качестве и контрасте дифракционных паттернов, когда дополнительных полос установить не удастся, идентификация осей происходит случайным образом и на ориентационной карте появляются артефакты, связанные с неоднозначной идентификацией фаз. Аналогичным образом, получение ориентационных карт для менее симметричных фаз сопряжено с высокими требованиями к качеству дифракционных паттернов и высоким уровнем ошибок.

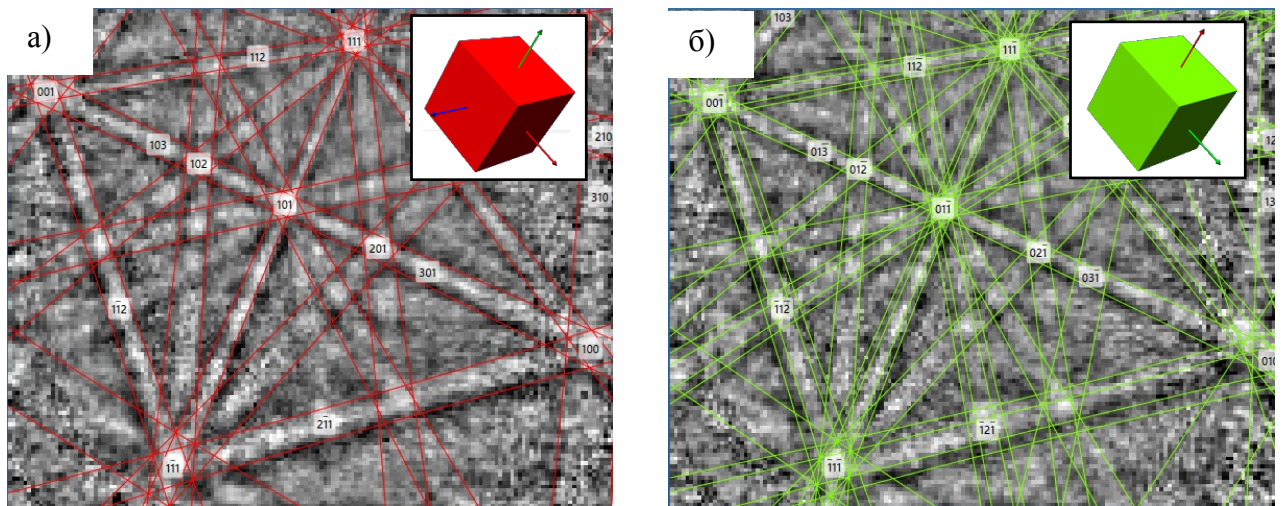
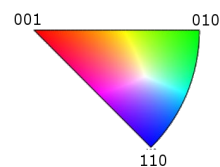
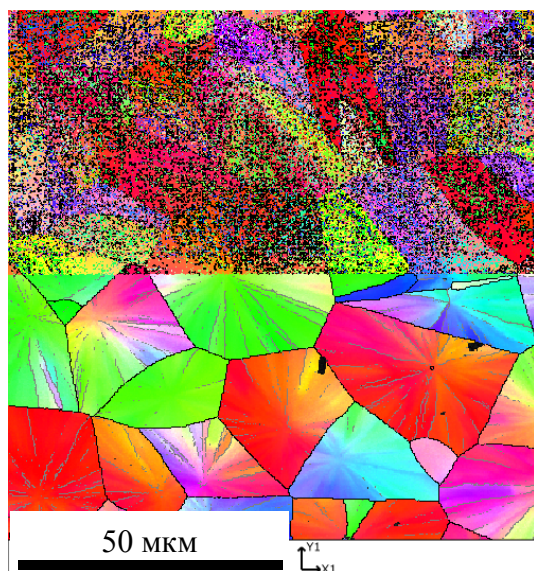


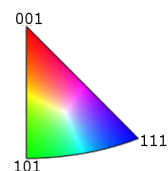
Рисунок 2.19 – Паттерн Кикучи-дифракции с точечной области тонкой пленки ЦТС. Картина может быть индексирована плоскостями кубической объемноцентрированной решетки (а) и тетрагональной объемноцентрированной решетки (б).

Учитывая эффекты псевдосимметрии при индексации низкосимметричных сингоний и принимая во внимание близость кристаллографических параметров рассматриваемых фаз, при анализе кристаллографических ориентаций тонких пленок ЦТС методом ДОРЭ методически оправдано использовать для описания фазового состава пленок приближение деформированной псевдокубической решетки. Карта кристаллографических ориентаций демонстрирующая результат применения приближения деформированной псевдокубической решетки приведена на рисунке 2.20. Карта поделена на два сектора. Верхний сектор отражает результат индексации паттернов фазой тетрагональной сингонии; нижний соответствует приближению деформированной псевдокубической решетки.

Подбор параметров сканирования для накопления карт кристаллографических ориентаций осуществлен сообразно наилучшему контрасту получаемых картин Кикучи-дифракции, выгодному сочетанию времени экспозиции и соотношению сигнал/шум камеры-регистратора картин дифракции.



– Тетрагональная фаза



– Деформированная
псевдокубическая решетка

Рисунок 2.20 – Карта кристаллографических ориентаций, разделенная на два сектора в которых при индексировании использованы разные фазы. Видно, что при переходе к деформированной псевдокубической решетке шум на карте кристаллографических ориентаций отсутствует. Тонкими серыми и черными линиями обозначены границы от 2 и 10 град соответственно

Ускоряющее напряжение электронной пушки 20 кВ, ток пучка 5 нА. Цифровое разрешение камеры-регистратора картин Кикучи-дифракции при подборе фаз устанавливалось 1244 x 1024; при работе с высокосимметричной псевдокубической решеткой – 156 x 128 (с учетом биннинга*). Разрешение пространства Хаф установлено 60. Шаг сканирования и разрешение карты кристаллографических ориентаций подбирались сообразно масштабу наблюдавшихся структурных особенностей. Индексация картин Кикучи проводилась по 10-12 полосам, чтобы минимизировать ошибочные определения. При индексации паттернов электронной дифракции использовано приближение деформированной псевдокубической решетки.

В ходе повторных экспериментов по накоплению карт кристаллографических ориентаций методом ДОРЭ с одного и того же участка образца, деградации поверхности или какого-либо влияния сканирующего электронного пучка на кристаллографическую специфику тонких пленок ЦТС не выявлено.

*) биннинг – уменьшение количества активных элементов CCD-матрицы за счет суммирования сигнала соседних пикселей, в указанном варианте суммируются 8 соседних пикселей.

2.2.4. Изготовление поперечных проб тонких пленок ЦТС

Для изготовления локального аналитического сечения тонкой пленки ЦТС с помощью дулучевого растрового электронно-ионного микроскопа Tescan Lyra 3 была проведена выемка заготовки из приповерхностной зоны материала и изготовление кросс-секции [103].

Изготовление кросс-секции производится сфокусированным пучком ионов галлия по выверенному алгоритму, который начинается с выбора участка поверхности где предстоит выполнить рез (Рисунок 2.21 а). Перед выполнением реза образец наклоняют нормально по отношению к оси ионной колонны. Для сохранения приповерхностной зоны аналитического участка производится напыление защитного покрытия. Защитное покрытие формируется в процессе ударной диссоциации молекул металлоорганического соединения платины или вольфрама, подаваемых газовым инжектором по тонкому капилляру в зону взаимодействия ионного пучка с поверхностью образца. (Был бы полезен рисунок или схема). В результате на поверхности образца по заданному шаблону происходит осаждение защитного слоя (Рисунок 2.21 б). Следующим шагом проводится интенсивное ионное травление прилегающей поверхности до образования двух встречных прямоугольных выборок переменной глубины (Рисунок 2.21 в). Очередная смена положения исследуемого объекта в камере электронно-ионного микроскопа обеспечивает необходимый ракурс для отделения промежуточного фрагмента – заготовки от окружающего материала. Остается лишь небольшая часть материала, которая призвана обеспечить устойчивость положения вырезанной заготовки (Рисунок 2.21 в). Далее, к заготовке подводят тонкую иглу-манипулятор. Путем осаждения платины или вольфрама производится приварка края заготовки к острию иглы, а часть материала, соединяющая заготовку с матрицей, удаляется (Рисунок 2.21 г). Выбранная заготовка затем переносится с иглы-манипулятора на специальный держатель-полусетку (Рисунок 2.21 д), где происходит дальнейшая обработка заготовки вплоть до изготовления кросс-секции толщиной 100-150 нм (Рисунок 2.21 е).

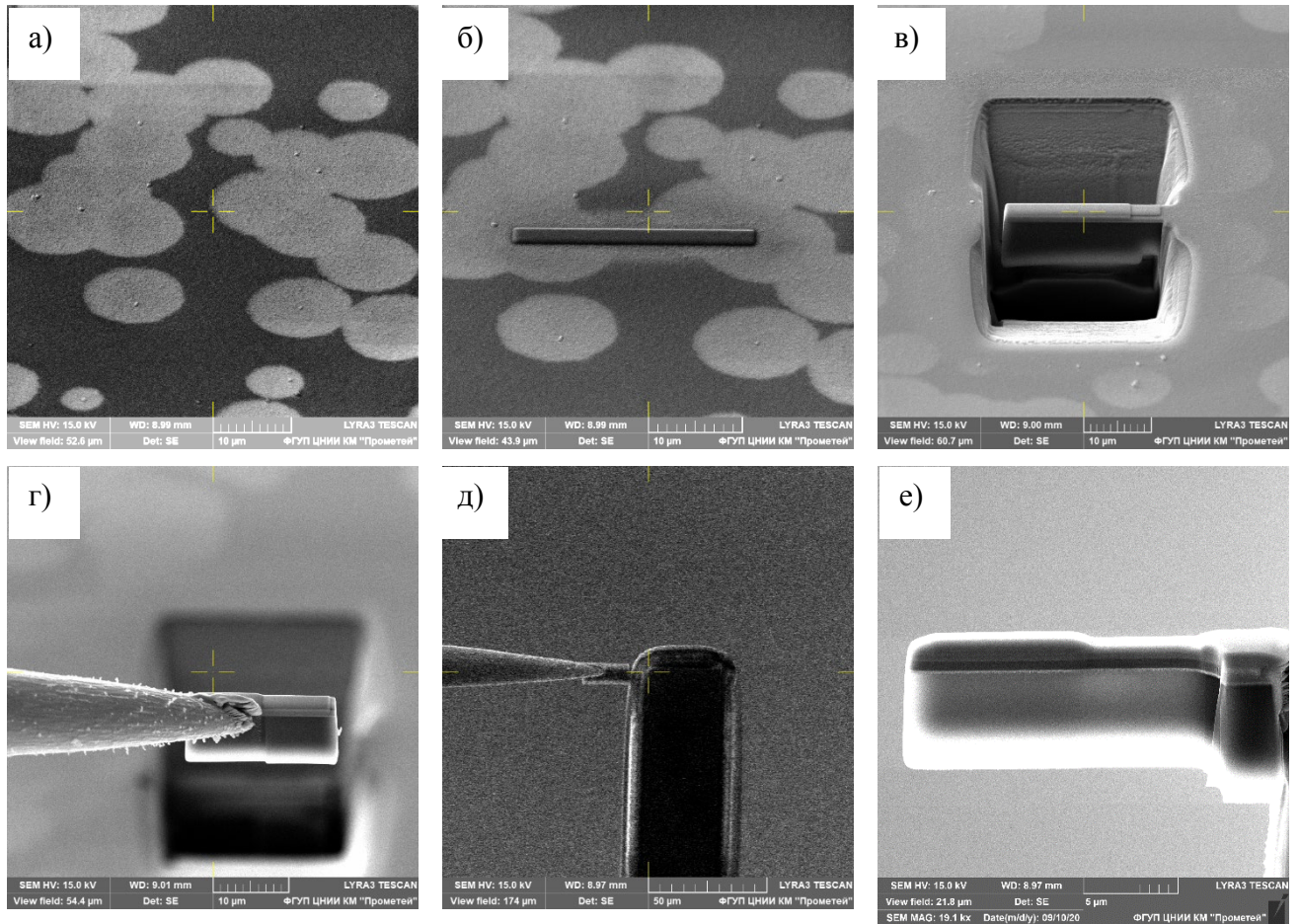


Рисунок 2.21 – Электронные фотографии этапов изготовления ламели поперечного среза приповерхностной области тонкой пленки ЦТС

2.3. Методы оценки электрофизических свойств тонких пленок ЦТС

2.3.1 Методы исследования морфологии и локальных пьезоэлектрических свойств тонких пленок ЦТС

Для исследования топологии поверхности и полярных свойств использовался комплекс методик атомно-силовой микроскопии, включающий полуконтактный метод исследования топографии поверхности, силовую микроскопию пьезоэлектрического отклика (СМП) и Кельвин-зонд микроскопию на микроскопах различных типов (NT-MDT, Ntegra Prima, Asylum Research, MFP-3D SA).

Исследование морфологии тонких пленок проводилось в полуконтактном

режиме атомно-силовой микроскопии. В этом режиме при сканировании острое колеблющегося зонда касается поверхности образца в нижней части амплитуды. Обратная связь поддерживает амплитуду колебаний зонда постоянной и тем самым формируется изображение морфологии поверхности образца.

Методика силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП) заключается в локальном воздействии на образец, обладающий пьезоэлектрическими свойствами, электрическим полем и анализе результирующего смещения его поверхности под зондом [104]. В ее основе лежит обратный пьезоэффект, который заключается в линейной связи между электрическим полем и механической деформацией.

Для определения вектора поляризации острое АСМ зонда используется в качестве верхнего электрода, который перемещается по поверхности образца. На рисунке 2.22 представлена реакция продольных и поперечных доменов в образце на напряжение, приложенное к сканирующему зонду. Электрическое поле, наводимое в образце, приводит к растяжению доменов с направлением поляризации совпадающим с направлением электрического поля и сжатию доменов с поляризацией, направленной против электрического поля. Если вектор поляризации перпендикулярен направлению электрического поля, пьезоэлектрическая деформация вдоль направления поля отсутствует, но возникают сдвиговые деформации, приводящие к смещению поверхности вдоль направления поляризации.

Перемещение острия АСМ зонда в соответствии со смещением поверхности приводит к нормальным или торсионным изгибам кантилевера. Направление изгиба зависит от взаимной ориентации электрического поля и поляризации домена. Соответственно в случае приложения переменного электрического поля от взаимной ориентации поля и поляризации зависит сдвиг фазы между перемещениями кончика зонда и направлением электрического поля. В общем случае путем анализа амплитуд и фаз нормальных и латеральных колебаний кантилевера можно реконструировать доменную структуру.

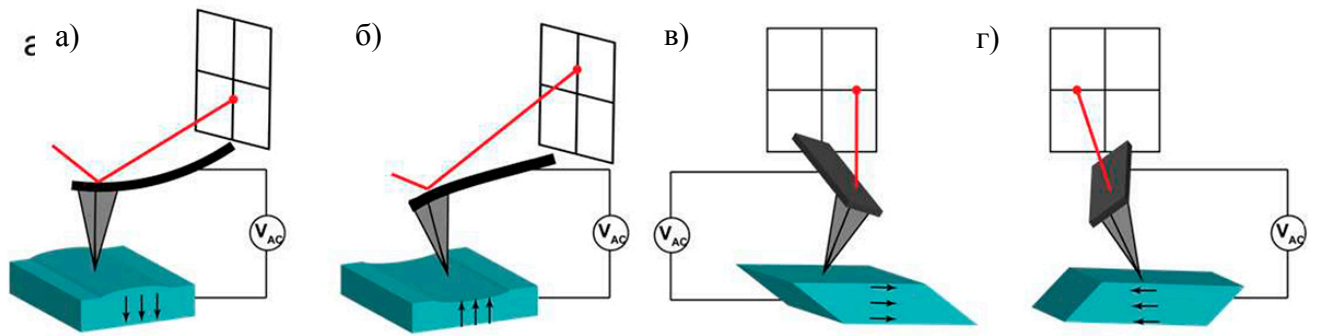


Рисунок 2.22 – Силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика. Схема регистрации реакция продольных и поперечных доменов в образце на приложенное к сканирующему зонду напряжение по смещению отраженного от кантилевера лазерного луча

Метод Зонда Кельвина основан на электростатическом взаимодействии зонда и образца. Данная методика является двухпроходной, при первом проходе определяется рельеф поверхности образца, а при втором проходе кантилевер, с поданным на него потенциалом, повторяет этот рельеф на заданной высоте над поверхностью образца и регистрируются отклонения кантилевера под действием электростатического взаимодействия с заряженными областями поверхности образца (рисунке 2.23). Величина отклонения кантилевера, пропорциональная плотности заряда на поверхности, измеряется с помощью стандартной консольно-колебательной системы.

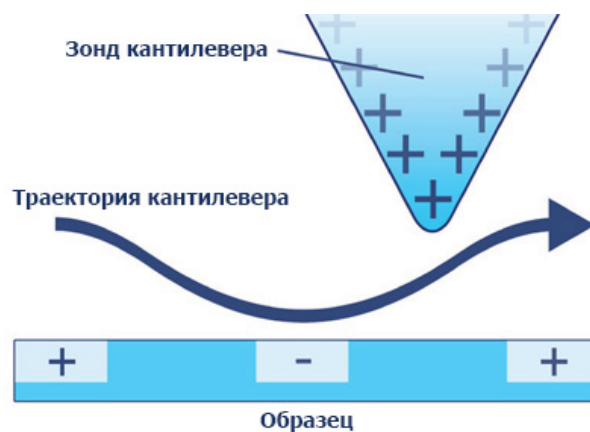


Рисунок 2.23 – Силовая микроскопия электростатического взаимодействия

2.3.2. Исследование диэлектрических свойств

Для оценки хода зависимости поляризации от прилагаемого внешнего электрического поля использовалась модифицированная установка по схеме, предложенной Сойером и Тауэром (Рисунок 2.24). Исследуя эти зависимости, можно определить величину внутреннего поля и остаточную поляризацию (P_r). Образец (C_x) помещался на коммутационный столик (Рисунок 2.25) последовательно соединённым с эталонным конденсатором (C_0). На схему подавалось переменное напряжение частотой 1 кГц и амплитудой 0 – 60 В. Резистор R компенсирует электрическую активность проводов.

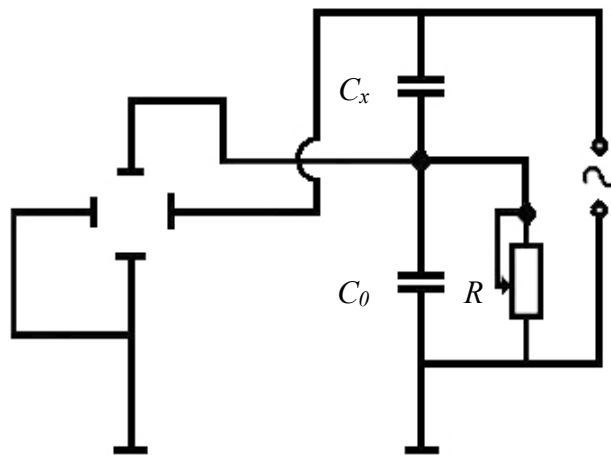


Рисунок 2.24 – Модифицированная схема Сойера-Тауэра для проведения измерения петель диэлектрического гистерезиса

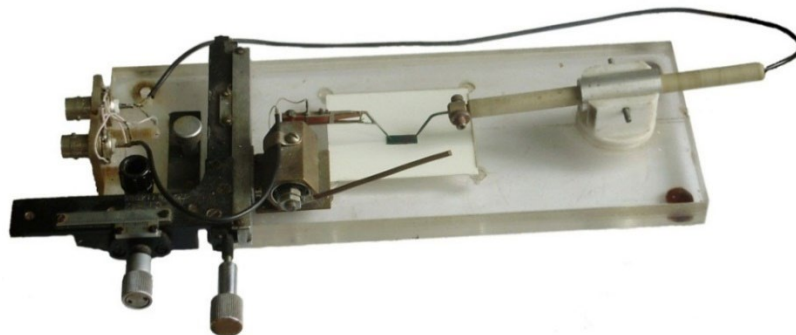


Рисунок 2.25 – Внешний вид коммутационного столика для измерения диэлектрических параметров

Величина электрического поля, прикладываемого к сегнетоэлектрической пленке, оценивалась исходя из толщины пленки, насыщенности петли диэлектрического гистерезиса и амплитуды переменного напряжения.

Измерения реверсивных зависимостей диэлектрической проницаемости проводились с использованием аппаратно-программного комплекса на базе измерителя иммитанса Е7-20. Измеритель иммитанса Е7-20 работает по методу вольтметра-амперметра в диапазоне измерительных напряжений 40 мВ – 1 В и частот 25 Гц – 1 МГц. В приборе предусмотрено приложение к исследуемому образцу напряжения смещения до 40 В. С его помощью проводилось автоматизированное измерение электрической ёмкости и тангенса диэлектрических потерь тонкопленочных конденсаторных элементов с заданным шагом напряжения смещения.

Глава 3. Кристаллическая структура и микроструктура сферолитовых островковых и сплошных тонких пленок ЦТС

В первой части главы приводятся экспериментальные результаты исследования кристаллической структуры и микроструктуры сферолитовых тонких пленок ЦТС, сформированных при варьировании расстояния мишень-подложка. Исследования проводились методами растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного фазового анализа (θ - 2θ). Анализируются физические причины существенного изменения сферолитовой микроструктуры и параметра кристаллической решетки.

Во второй части приводятся экспериментальные результаты локального структурного анализа перовскитовых тонких пленок, характеризующихся блочной сферолитовой микроструктурой, которые исследованы методом дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ). Анализируются физические причины, приводящие к развороту кристаллической решетки и изменению градиента поворота при изменении размера сферолитовых блоков.

В третьей части приводятся экспериментальные результаты локального структурного анализа островковых сферолитовых пленок. Обсуждается электронно-оптическая природа эффекта каналирования и картин Кикучи-дифракции в островковых сферолитовых пленках, сформированных на платинированных подложках кремния и ситалла.

3.1. Особенности кристаллизации сферолитовых островковых и сплошных тонких пленок ЦТС, сформированных при различных расстояниях мишень-подложка

На рисунке 3.1 представлены измерения состава осажденных (аморфных) пленок ЦТС, измеренных методом рентгеноспектрального микроанализа. Следствием варьирования расстояния мишень-подложка (D) являлось незначительное изменение состава тонких пленок, осажденных при $D = 40-70$ мм,

среднее элементное содержания атомов титана $Ti/(Ti+Zr)$ в твердом растворе составляло $\sim 47\%$ (Рисунок 3.1 а). Содержание свинца существенно превышало стехиометрическое и несколько увеличивалось с увеличением D (Рисунок 3.1 б). Причины увеличения содержания свинца связываются с изменением условий осаждения пленок в камере ВЧ магнетронного распыления – от направленного распыления при больших значениях D к диффузионному режиму распыления [105-106].

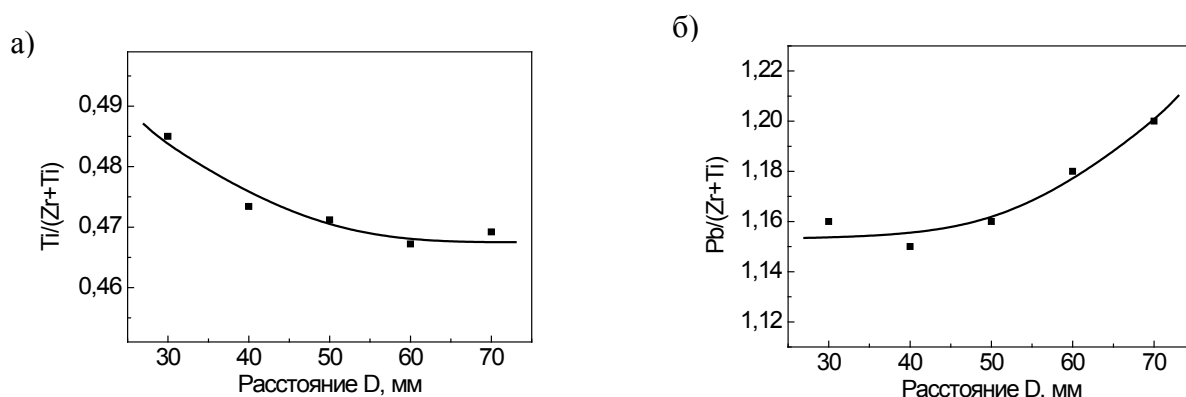


Рисунок 3.1 – Изменения относительного содержания атомов титана (а) и свинца (б) в осажденных (аморфных) пленках ЦТС при варьировании расстояния от мишени до подложки

Формирование пленок при различном расстоянии мишень-подложка интересно с точки зрения изменения термокинетических условий осаждения, способных отразиться на микроструктуре, фазовом состоянии и дефектности тонких пленок. Ранее проведенные исследования элементного состава методом рентгеноспектрального микроанализа [107] показали, что в сформированных пленках изменение состава (элементного соотношения атомов циркония и титана) не превышало 1-1,5 %, а избыточное содержание свинца составляло 5-10 % [108].

На рисунке 3.2 приведены РЭМ-изображения поверхности сплошной перовскитовой (Pе) тонкой пленки ЦТС (Рисунок 3.2 а), образованной при срастании отдельных Pе островков (Рисунок 3.2 б). Структуры, приведенные на рисунке, образуются в процессе высокотемпературного отжига аморфных пленок через промежуточную пирохлорную (Pу) фазу.

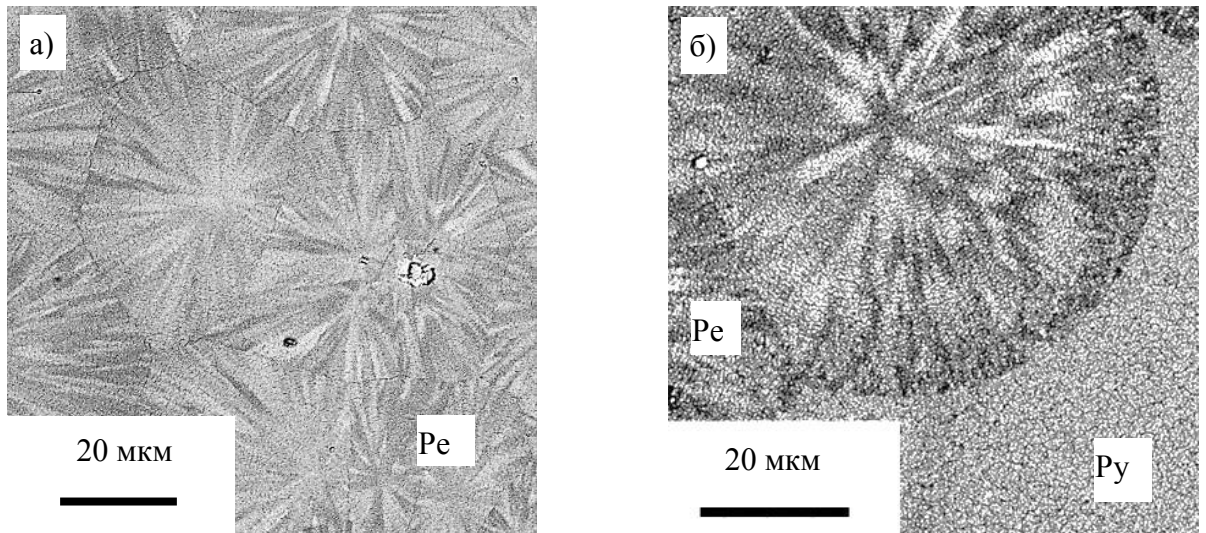


Рисунок 3.2 – РЭМ - изображения сплошной (блочной) перовскитовой (Pe) микроструктуры (а) и перовскитовых (Pe) островков, окруженных пирохлорной (Py) матрицей (б). Изображения получены в режиме обратно рассеянных электронов

Результаты исследования показали, что концентрация центров кристаллизации (N) фазы перовскита (Рисунок 3.3 а) и температура подложки ($T_{\text{подл}}$) при осаждении тонких пленок (Рисунок 3.3 б) зависят от расстояния мишень-подложка. Увеличение температуры подложки с $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ в процессе ВЧ магнетронного осаждения сопряжено с уменьшением D с 70 до 30 мм и приводит к практически троекратно увеличению концентрации центров кристаллизации перовскитовой структуры.

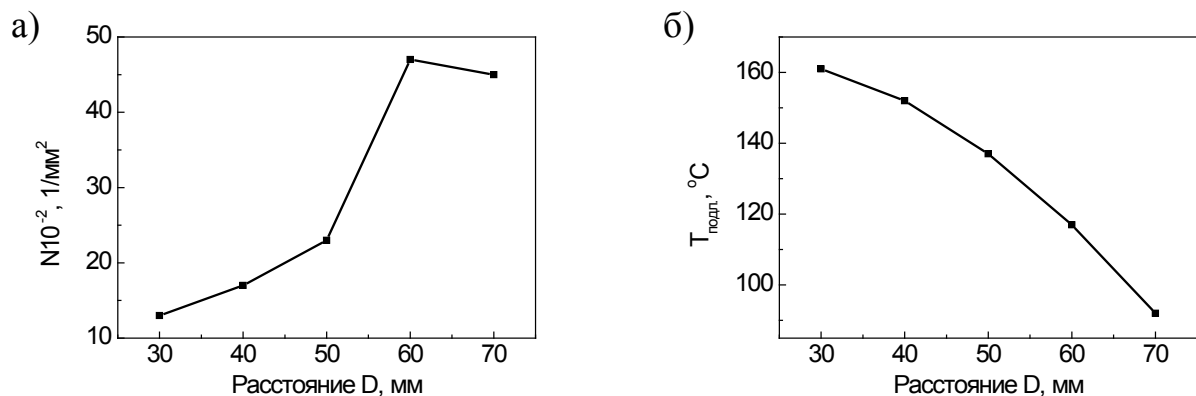


Рисунок 3.3 – Зависимости концентрации центров кристаллизации (а) и температуры подложки при осаждении тонких пленок ЦТС (б) от расстояния мишень-подложка (D)

На рисунке 3.4 (а) представлены дифрактограммы θ - 2θ исследуемых пленок, а на рисунке 3.4 (б) – фрагменты дифрактограмм рефлекса (200). По соотношению пиков на дифрактограммах выявлено наличие слабовыраженной $\langle 110 \rangle$ -текстуры. Отсутствие на рентгенограммах тонких пленок расщепления рефлексов, соответствующих тетрагональной, ромбоэдрической и моноклинной фазам, наблюдаемых в керамических твердых растворах ЦТС в области МФГ [52], по всей видимости, связано с сосуществованием этих фаз в исследуемых пленках, близостью их свободных энергий, наличием наноразмерных доменов и нанофазных границ. В этой связи для описания поликристаллической перовскитовой структуры в тонких пленках ЦТС в области МФГ использовалось однофазное псевдокубическое приближение.

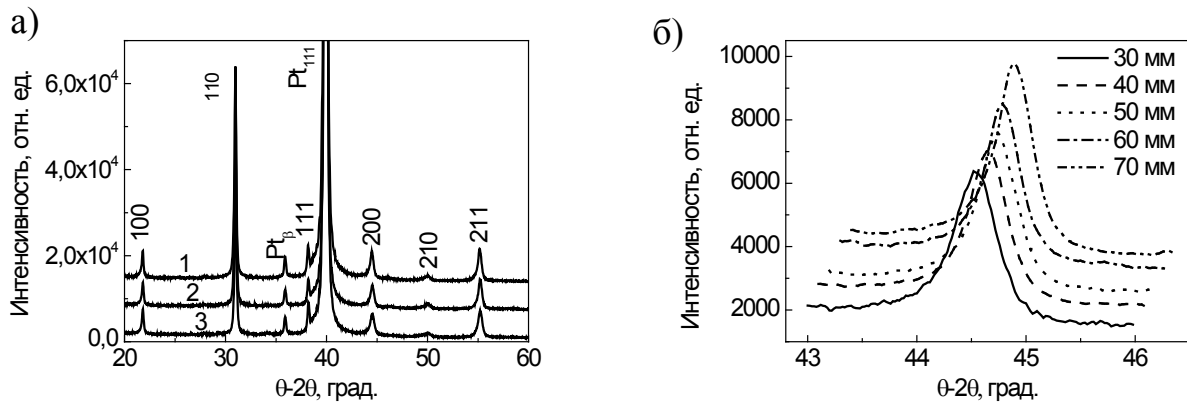


Рисунок 3.4 – Рентгенограммы (θ - 2θ) тонких пленок ЦТС, осажденных при различных расстояниях пленка-подложка (1 – $D = 30$ мм, 2 – $D = 50$ мм, 3 – $D = 70$ мм) (а), фрагмент рентгенограммы, соответствующий рефлексу (200) при изменении D (б)

При уменьшении D наблюдалось резкое изменение параметра псевдокубической решетки (Рисунок 3.5 а), рассчитанного по положению на дифрактограмме рефлекса (200), и изменение полуширины этого рефлекса (Рисунок 3.5 б). В соответствии с фазовой диаграммой керамических твердых растворов ЦТС, приведенной в [59], подобный скачок параметра решетки может быть связан с антиферродисторсионным фазовым переходом (то есть со структурным переходом, связанным с поворотом кислородных октаэдров, рисунок 1.9 [61]), наблюдаемым в области МФГ в области температур ниже комнатной, рисунок 1.8. Причина появления этого фазового перехода при

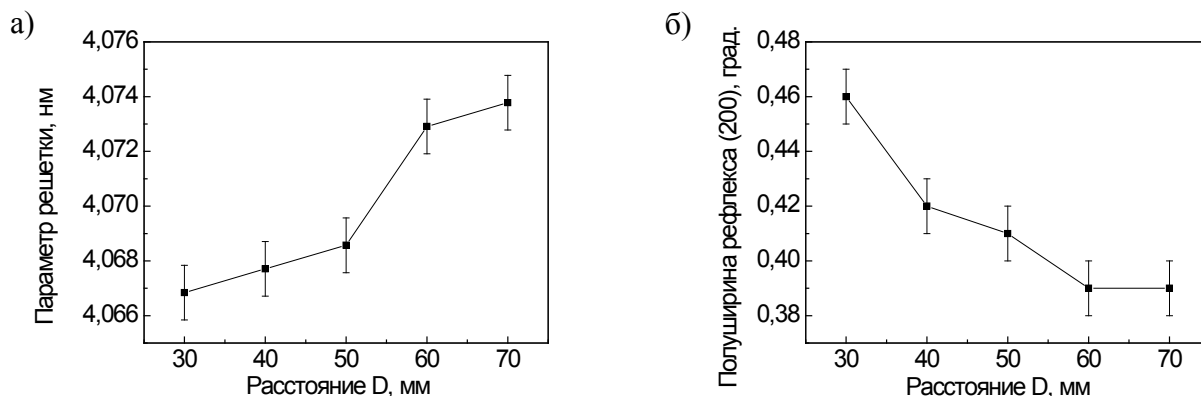


Рисунок 3.5 – Изменение параметра псевдокубической решетки, рассчитанный по рефлексу (200) (а) и полуширины (200) рефлекса (б)

комнатной температуре в тонких пленках ЦТС может быть обусловлена действием растягивающих механических напряжений, возникающих при кристаллизации фазы перовскита и вызванных различием удельного объема пироклорной и перовскитовой фаз. Роль механических напряжений будет обсуждаться в главе 4.

3.2. Локальный структурный анализ сплошных (блочных) перовскитовых тонких пленок ЦТС

Локальный структурный анализ сплошных (блочных) перовскитовых тонких пленок ЦТС проводился методом дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ), см. Главу 2.2. Картирование кристаллографических ориентаций фазы перовскита осуществлялось в приближении деформированной псевдокубической решетки.

Карта кристаллографической ориентации сферолитовой структуры блочной перовскитовой пленки, осажденной при $D=40$ мм и отожженной при 580 °С, приведена на рисунке 3.6 (а). На рисунке 3.6 (б) приведена ОПФ цветокодирования для кубической сингонии. Тонкими черными линиями отмечены геометрические границы с углом разориентировки соседних фрагментов, превышающих 10 градусов. Рисунок 3.6 иллюстрирует, что отдельно взятый блок характеризуется индивидуальным ориентационным контрастом и отличается совокупностью лучистых сегментов с различающейся кристаллографической ориентацией.

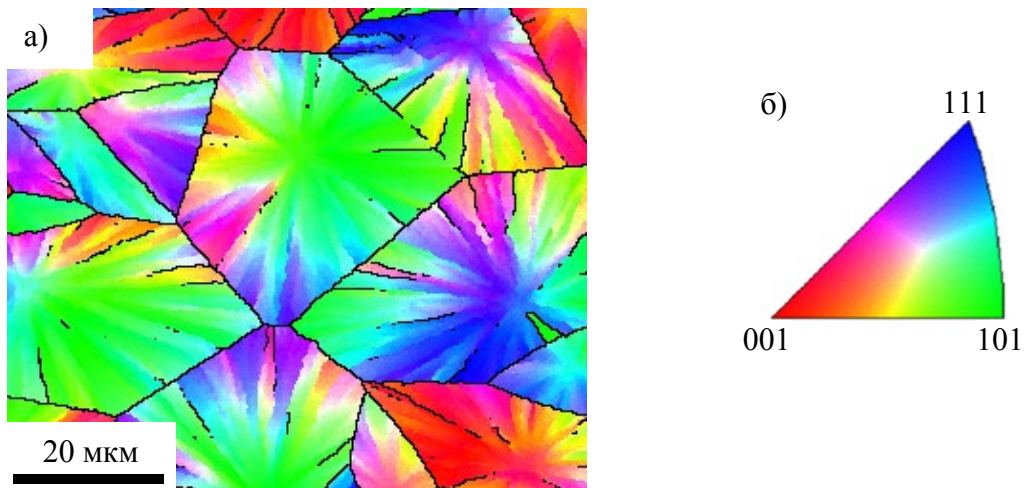


Рисунок 3.6 – Карта кристаллографических ориентаций (построенная относительно нормали к поверхности образца) тонкой пленки ЦТС, сформированной на подложке Pt/TiO₂/SiO₂/Si (а), и треугольник цветокодирования карт кристаллографических ориентаций (б)

В каждом блоке существует точка симметрии лучистой структуры - центр кристаллизации фазы перовскита.

Анализ данных, полученных методом ДОРЭ в пленках, отличающихся характером лучистой структуры и размерами блоков, свидетельствует о линейном характере разворота кристаллической решетки вдоль направления радиально-лучистого дробления от центра кристаллизации к границе блока, рисунок 3.7. Аналогичное поведение ранее наблюдалось в кварцевых сферолитовых тонких пленках и других ротационных кристаллах, рисунок 1.13 [80]. Причина разворота решетки, согласно [80, 85], связана с механическими напряжениями, возникающими при изменении фазовой плотности при кристаллизации тонкой пленки из аморфной фазы.

Обработка распределений ориентировок в перовскитовых блоках при помощи алгоритма GROD демонстрирует угол разворота кристаллической решетки перовскита в различных радиальных направлениях, рисунок 3.8. Важным шагом работы алгоритма GROD является выявление геометрических границ между блоками. При использовании значения угла разориентации в 5 градусов часто реализуются случаи, когда из-за близости ориентировок отдельных лучиков смежных блоков возможны артефакты определения границ блоков.

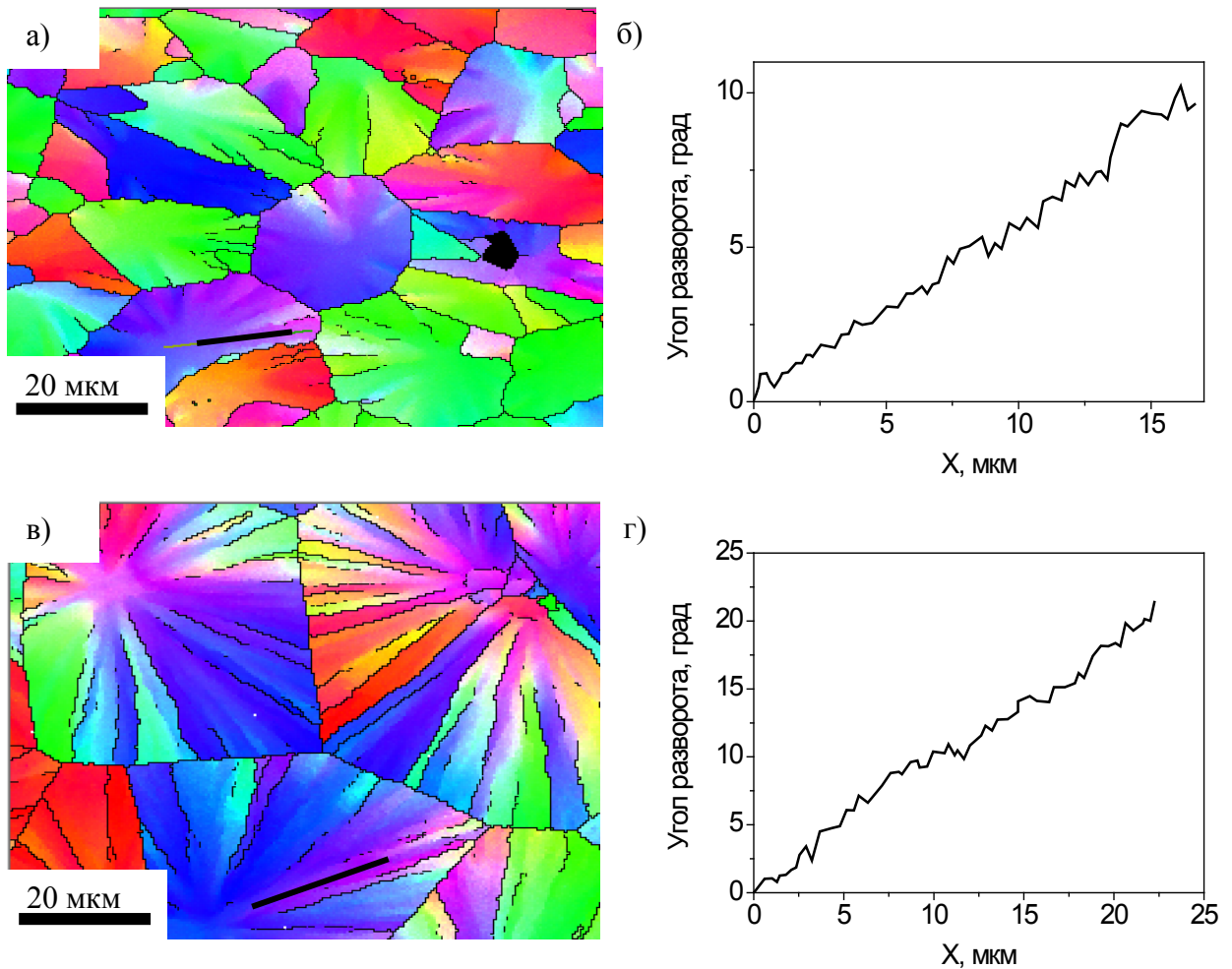


Рисунок 3.7 – Карты кристаллографических ориентаций, полученных методом ДОРЭ для двух блочных тонких пленок ЦТС, осажденных при $D = 60$ мм (а) и $D = 30$ мм (в), и углы поворотов кристаллической решетки вдоль линий, обозначенных на картах, (б) и (г), соответственно

Так, например, два блока в верхней правой части рисунка 3.8 имеют близкую ориентацию сопрягающихся структурных элементов (зеленые лучики), что может привести к размыканию границы между блоками и учету двух блоков в качестве единого структурного образования. Таким образом, во избежание частичного слияния структурных элементов при их математической обработке, для данного примера и далее, задан угол толерантности 5 градусов. Рассчитанная карта GROD показывает (Рисунок 3.8 а), что радиальные направления отличаются друг от друга степенью деформации кристаллической решетки. Цветовая легенда для оценки углов отклонения ориентации относительно средней по блоку, приведена ниже, под картой. Профили разориентаций (центр сферолита - периферия) построенные вдоль наименее деформированных радиальных направлений (синие) характеризующийся

малыми градиентами разворота решетки (Рисунок 3.8 б, профиль m1). Другим радиальным направлениям (зеленые) соответствуют большие величины градиентов разворота решетки (Рисунок 3.8 б, профиль m2). Тангенциальный профиль разориентаций, пересекающий границы лучиков, демонстрирует скачкообразные изменения угла разворота решетки (Рисунок 3.8 б, профиль m3).

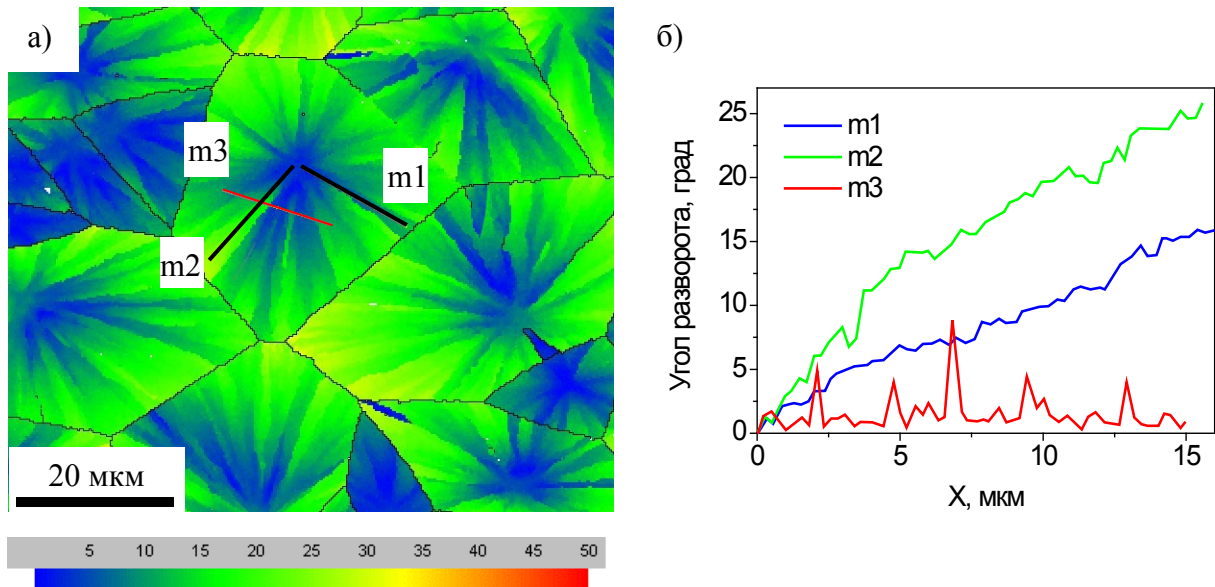


Рисунок 3.8 – GROD-карта сферолитовой структуры в тонкой пленке ЦТС (под картой приведена цветовая легенда величин углов отклонения ориентаций) (а) и профили изменения углов кристаллографической ориентации в радиальных и тангенциальном направлениях (б).

На рисунке 3.9 представлены ориентационные и GROD – карты, а также гистограммы отклонений внутриблоковых ориентировок для сплошных перовскитовых пленок, осажденных при различных расстояниях мишень-подложка. Приводимые данные свидетельствуют о том, что с увеличением размера блоков а) увеличивается градиент разворота кристаллической решетки, б) 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 углов внутриблоковых отклонений ориентаций в пределах анализируемого участка. По смещению максимума распределения можно судить об уровне результирующей деформации решетки.

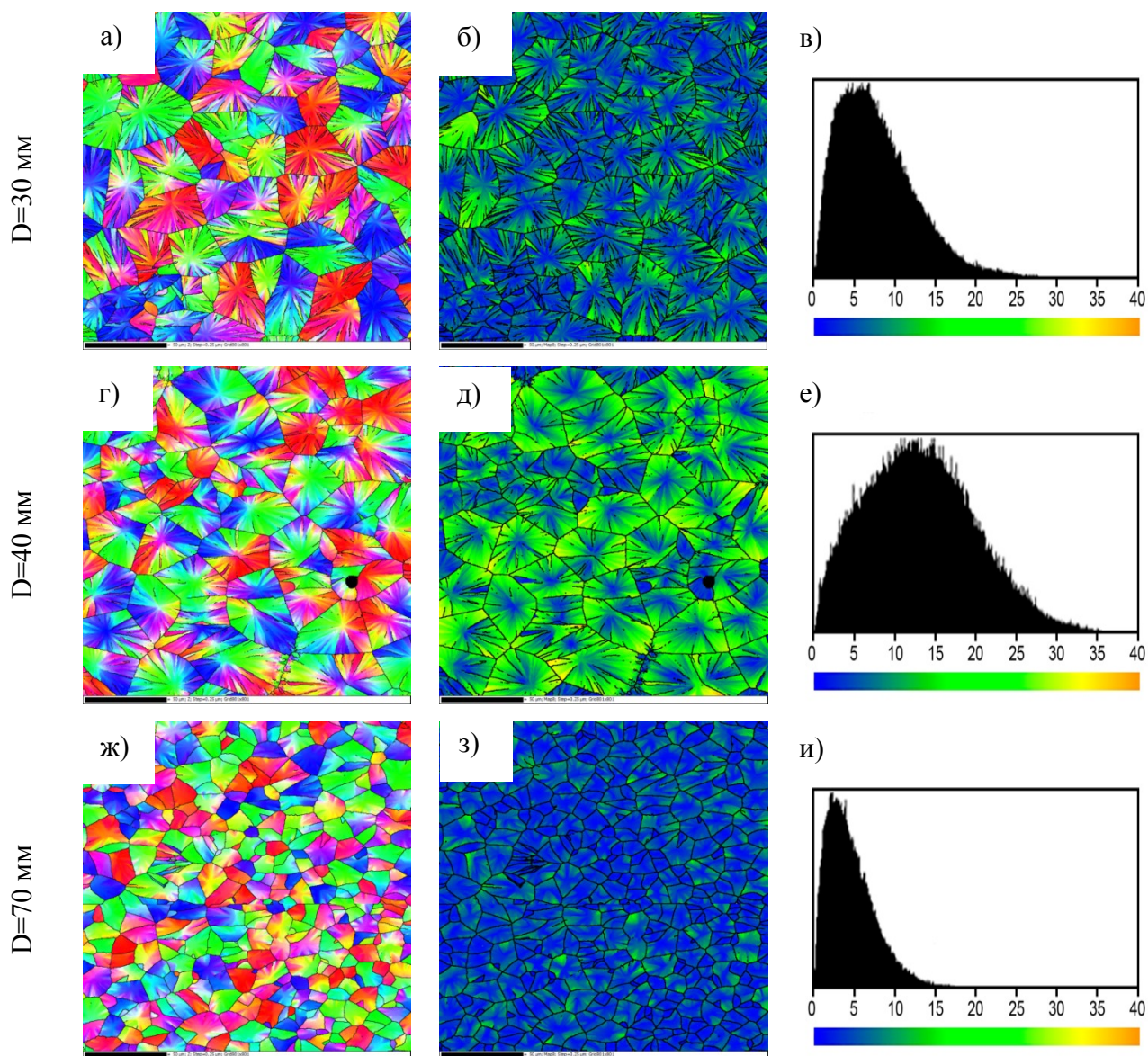


Рисунок 3.9 – Карты кристаллографических ориентаций (а, г, ж), карты распределения углов внутриблоковых отклонений ориентаций (б, д, з) и их гистограммы распределения по величине отклонения от средней ориентации (в, е, и)

Зависимость градиента разворота кристаллической решетки от расстояния мишень-подложка отражена на рисунке 3.10 (а). При небольших средних размерах блоков (в пленках, осажденных при $D = 60 - 70$ мм) градиент разворота кристаллической решетки составлял ~ 0.5 град/мкм, а с ростом среднего размера блоков (в пленках, осажденных при $D = 30 - 50$ мм) средняя величина градиента увеличивалась почти в три раза (при $D = 40$ мм). Появление новых большеугловых границ в блоках приводило к релаксации механических напряжений и снижению величины градиента до 0.8 град/мкм (при $D = 30$ мм).

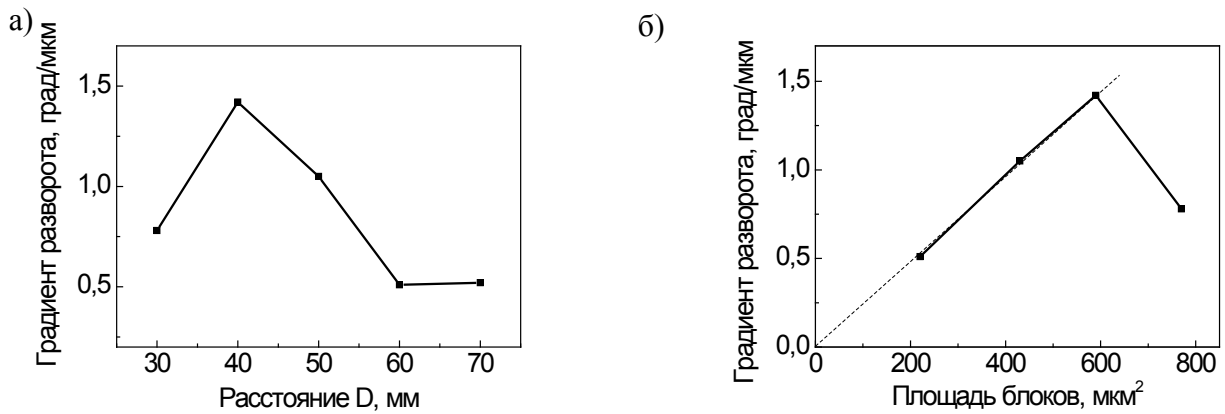


Рисунок 3.10 – Зависимости среднего градиента разворота кристаллической решетки от расстояния мишень-подложка (а) и средней площади блоков (б)

На рисунке 3.10 (б) представлена зависимость градиента разворота кристаллической решетки от средней площади сферолитовых блоков. Видно, что зависимость носит линейный характер, а ее экстраполяция в область малых размеров блоков отвечает градиенту разворота, стремящемуся к нулю. Причиной подобного поведения градиента разворота решетки связана с совместным действием растягивающих механических напряжений как в радиальном, так и в тангенциальном направлениях.

Для прояснения природы роста перовскитовых пленок ЦТС, отличающихся сферолитовой микроструктурой, были выполнены поперечные сколы структуры ЦТС/Pt/TiO₂/SiO₂/Si, представленные на рисунке 3.11. Для анализа поперечного сечения тонкопленочной структуры методом ДОРЭ изготовлена кросс-секция. Электронное изображения кросс-секция и карта кристаллографических ориентаций, полученная с нее, приведены на рисунке 3.11 (а, б). Цветокодировка карт выполнена относительно макроскопического направления Z (Рисунок 3.11 б). На представленной карте видна подложка из монокристаллического кремния, подслоя текстурированной платины и слой тонкой пленки ЦТС.

На построенных ППФ (Рисунок 3.11 в) отражена совокупность выходов кристаллографических направлений каждого из слоев поперечного сечения. Две точки красного цвета, лежащие на горизонте фигуры, соответствуют выходам направлений $\langle 001 \rangle$ монокристалла кремния и отражают ориентацию его решетки.

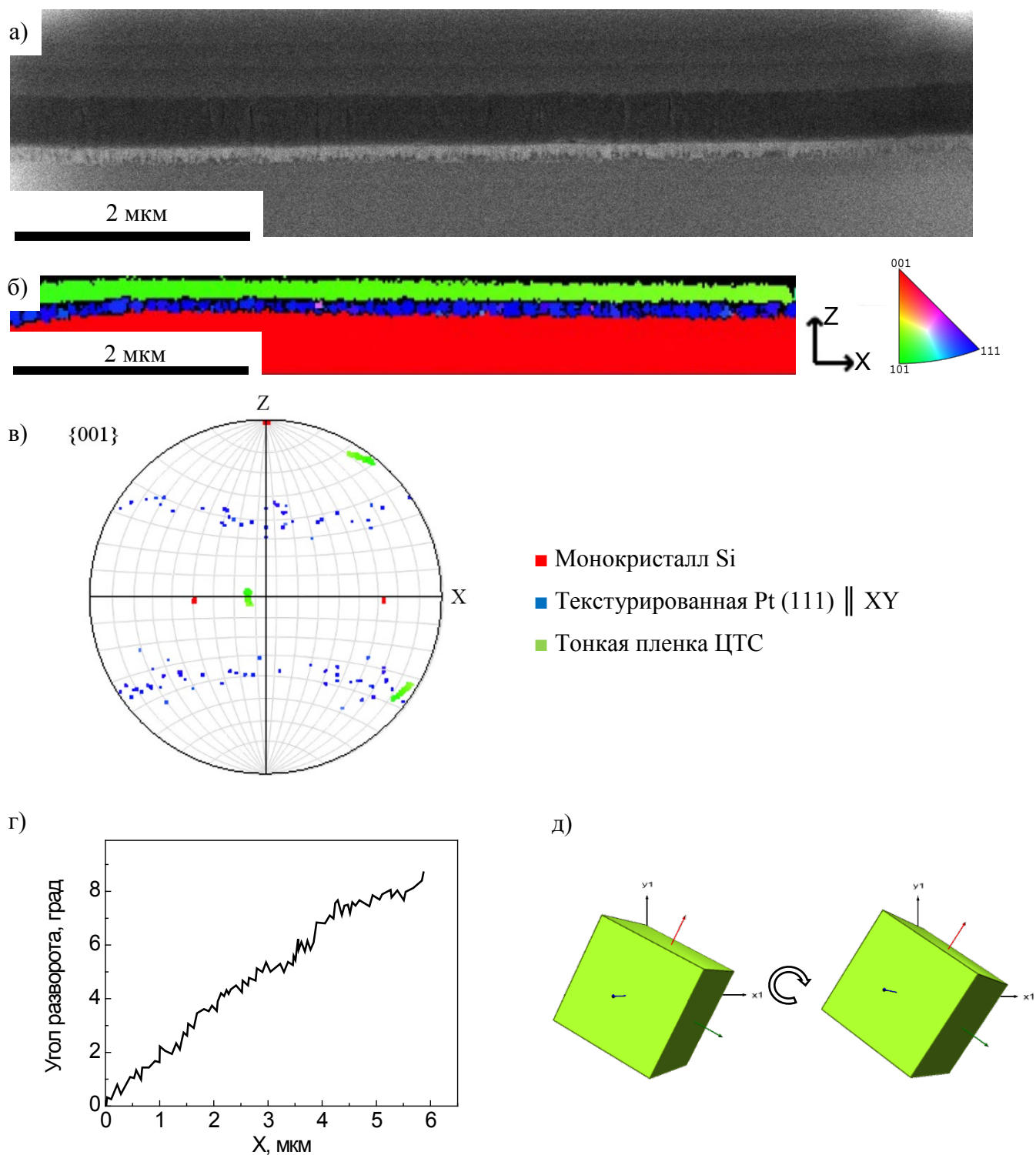


Рисунок 3.11 – Кросс-секция и наблюдаемый разворот кристаллической решетки перовскита тонкой пленки ЦТС в поперечном срезе. Приведено электронное изображение поперечного среза тонкой пленки (а), карта кристаллографических ориентаций в цветах ОПФ-Z (б), соответствующая ППФ (в), зависимость иллюстрирующая плавный разворота решетки в плоскости среза (г) и визуализация разворота ячейки кристаллической решетки перовскита вдоль участка анализа (д)

Серия выходов синего цвета, образующая симметричные дуги, отражают проекции ориентировок текстурированной платины. Видно, что несмотря на случайный поворот структурных элементов платинового подслоя, плоскости $\{111\}$ всегда параллельны плоскости подложки, то есть, свидетельствуют о текстурированном характере роста Pt в направлении $\langle 111 \rangle$.

Кристаллическая решетка фазы перовскита ЦТС по площади сечения пленки представляет собой монокристаллическую область, в которой плавно изменяется ориентация решетки от одного края кросс-секции к другому. Это изменение ориентации решетки прослеживается совокупностью трех зеленых дуг малого размера как результат проекции семейства выходов $\langle 001 \rangle$, вызванных разворачивающейся решеткой перовскита. По симметрии видно, что ось разворота решетки лежит в плоскости пленки ЦТС. На рисунке 3.11г приведен график разворота решетки перовскита в плоскости сечения, который носит линейный характер, а на рисунке 3.11д визуализирован разворот решетки между двумя крайними точками кросс-секции. Таким образом, анализ ДОРЭ показывает, что разворот решетки перовскитовой структуры наблюдается не только в приповерхностной области пленки, а носит объемный характер.

Для описания процесса кристаллизации фазы перовскита (Pе) в тонких пленках ЦТС предложена дислокационная модель, описывающая разворот решетки в результате воздействия растягивающих механических напряжений при изменении фазовой плотности тонкой пленки (Рисунок 3.12). Согласно модели, трансляция решетки сопряжена с ее плавным разворотом за счет возникновения геометрически необходимых дислокаций.

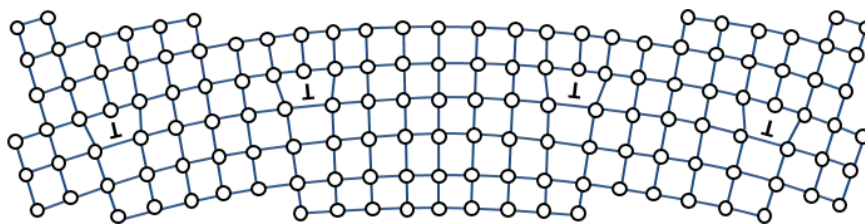


Рисунок 3.12 – Визуализация модели изгиба кристаллической решетки блока вдоль радиальных направлений

3.3. Локальный структурный анализ островковых перовскитовых тонких пленок ЦТС, сформированных на платинированных подложках кремния и ситалла.

В ходе исследования отдельных перовскитовых островковых образований как на кремниевых, так и на ситалловых платинированных подложках отмечено, что растущие островки фазы перовскита получаются круглыми. С точки зрения понятия кристалла, такая форма экзотична, а интерпретация процессов соответствующей кристаллизации сопряжена с трудностями.

3.3.1. Исследования островковых пленок, сформированных на платинированной кремниевой подложке

На рисунке 3.13 приведено электронное изображение совокупности образовавшихся островков перовскитовой фазы в пленках ЦТС, осажденных на кремниевую (а) и ситалловую (б) подложки. Срастаясь между собой, островки образуют сплошные блочные пленки, рассмотренные в предыдущих частях третьей главы. Происхождение узоров, наблюдаемых в пределах островков перовскита ЦТС на ситалловой подложке (Рисунок 3.13 б) будет рассмотрено в рамках данной главы позже.

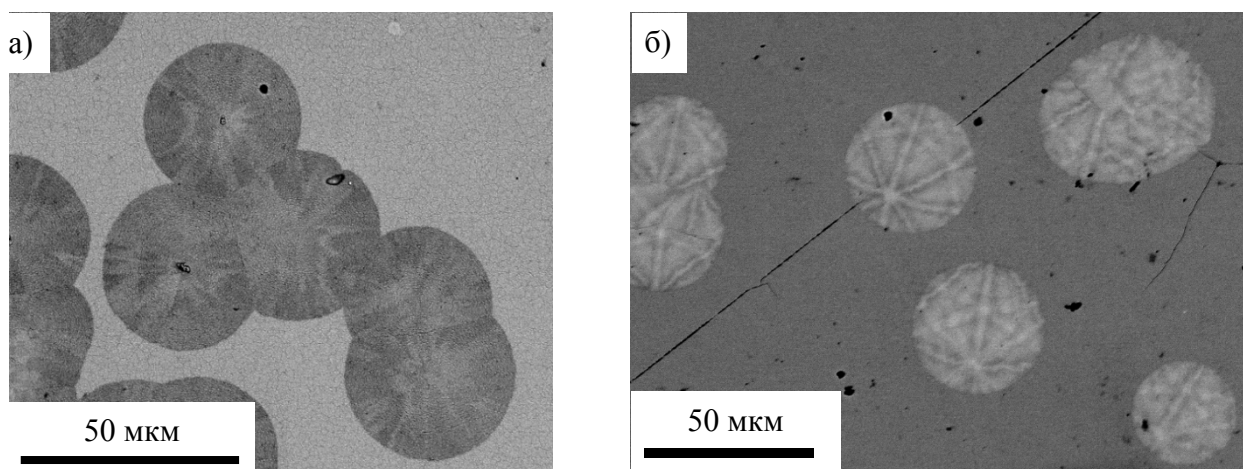


Рисунок 3.13 – Изображения, полученные в режиме обратно рассеянных электронов островковой перовскитовой структуры в тонких пленках ЦТС, сформированных на кремниевой (а) и ситалловой (б) подложках

Лучики на поверхности островков (Рисунок 3.13 а), имеют ту же природу что и лучики на поверхности сплошной блоковой структуры и наблюдаются благодаря ориентационному контрасту, обусловленному разностью глубин рассеяния первичного электронного пучка на кристаллических решетках в зависимости от изворота. По изменению интенсивности сигнала обратно рассеянных электронов можно судить об изменении кристаллографической ориентации решетки островков. Такая интерпретация изображений возможна только после проведения предварительного анализа распределения элементного состава в материале и исключения композиционного контраста. В ходе проверки однородности распределения элементного состава островков с помощью методики рентгеноспектрального микроанализа [108], статистически значимых (превышающих среднеквадратичное отклонение) изменений состава вдоль любых тангенциальных направлений не выявлено.

Построенные методом ДОРЭ карты кристаллографических ориентаций отдельного островка помогают конкретизировать как сами ориентации, так и их разницу. На рисунке 3.14 (а) видно, что ориентировка кристаллической решетки в тангенциальных направлениях (между соседними лучиками) меняется скачкообразно. В радиальных же направлениях изменение ориентации решетки можно описать линейной зависимостью от радиуса (Рисунок 3.14 б).

На построенных для данного островка карте GROD и ППФ видно (Рисунок 3.14 в и г, соответственно), что островок по различным радиальным направлениям имеет различный градиент разворота кристаллической решетки. Зеленым лучикам на карте GROD отвечают радиальные направления с наибольшими отклонениями ориентации кристаллической решетки от центральной ориентации. На ППФ представлена разница результирующих разворотов решетки островка вдоль различных радиальных направлений.

В отличие от радиально-лучистых сферолитов, характерных для тонких пленок, сформированных на подложках кремния, на островковых структурах пленок, сформированных на подложке ситалла, наблюдался существенно иной характер микроструктуры.

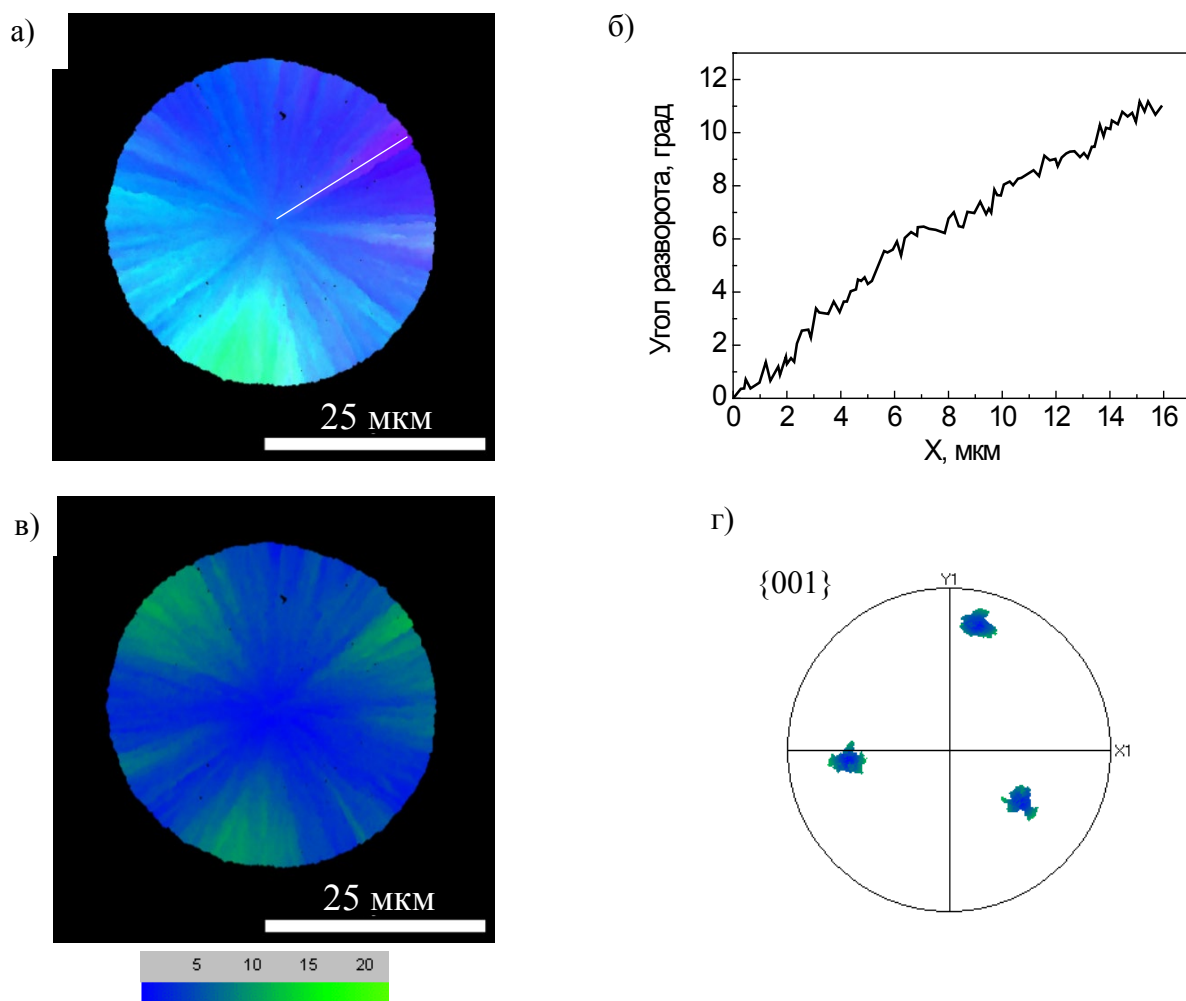


Рисунок 3.14 – Карта кристаллографических ориентаций островка перовскита в тонкой пленке ЦТС, выращенной на подложке Pt/TiO₂/SiO₂/Si (а), GROD – карта (в) и ППФ совокупности ориентаций островка окрашенная в цвета карты GROD (г)

3.3.2. Структурный анализ островковых пленок, сформированных на платинированной ситалловой подложке

На рисунке 3.13 (б) приведено изображение отдельных островков перовскита в тонкой пленке ЦТС, сформированной на платинированной ситалловой подложке. В пределах островков видны картины, представляющие собой совокупности пересекающихся полос, похожих на картины Кикучи-дифракции [88]. Картины наблюдаются на островках при нормальном расположении образца относительно оси электронной колонны РЭМ при энергии электронного пучка 12 кэВ и детектируются как во вторичных, так и обратно рассеянных электронах. Вид

наблюдаемой картины значительно отличается от радиально-лучистого узора, наблюдаемого при аналогичных условиях на тонкой пленке, осажденной на кремниевую подложку (Рисунок 3.13 а).

Обнаружено, что при легких наклонах (около 10 град) образца, сформированного на ситалловой подложке, совокупность пересекающихся полос в пределах каждого островка смещается относительно его границ (Рисунке 3.15), что указывает на дифракционную природу явления.

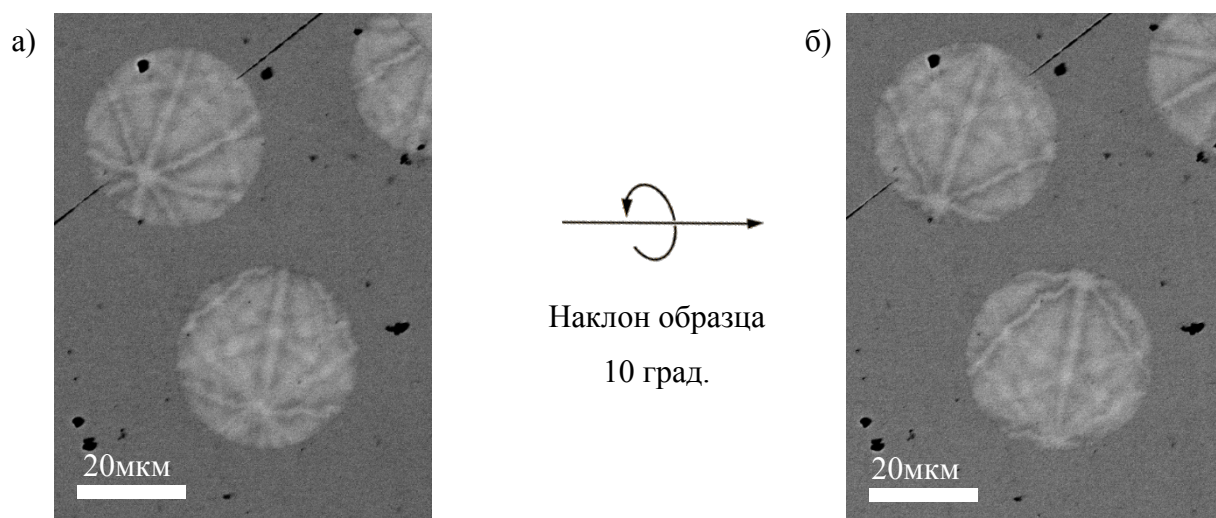


Рисунок 3.15 – Смещение совокупностей пересекающихся полос при наклоне образца вокруг горизонтальной оси на 10 градусов.

Подобные картины, называемые картинками электронного каналирования, обычно наблюдается в РЭМ при получении электронных изображений монокристаллических структур при углах развертки сканирующего луча порядка нескольких десятков градусов [109]. Типичная картина электронного каналирования, полученная на пластинке монокристалла кремния и схема условий ее наблюдения, представлены на рисунке 3.16.

Каналирование объясняется движением заряженных частиц вдоль «каналов» между параллельными рядами атомов (Рисунок 3.17). Удержание частиц внутри каналов происходит вследствие множественных скользящих соударений с параллельными атомными рядами. Импульс частиц при таких скользящих соударениях почти не изменяется. При движении частиц между параллельными атомными плоскостями говорят о плоскостном каналировании [110, 111]. В РЭМ,

при сканировании решетки монокристалла, на пути электронного пучка неизбежно встречаются плоскости с низкой атомной плотностью, вдоль которых электроны каналируют перед тем как рассеяться [111-113]. Оптическую аналогию картин электронного каналирования можно наблюдать с близкого расстояния на достаточно крупных моделях кристаллической решетки, представленной на рисунке 3.18.

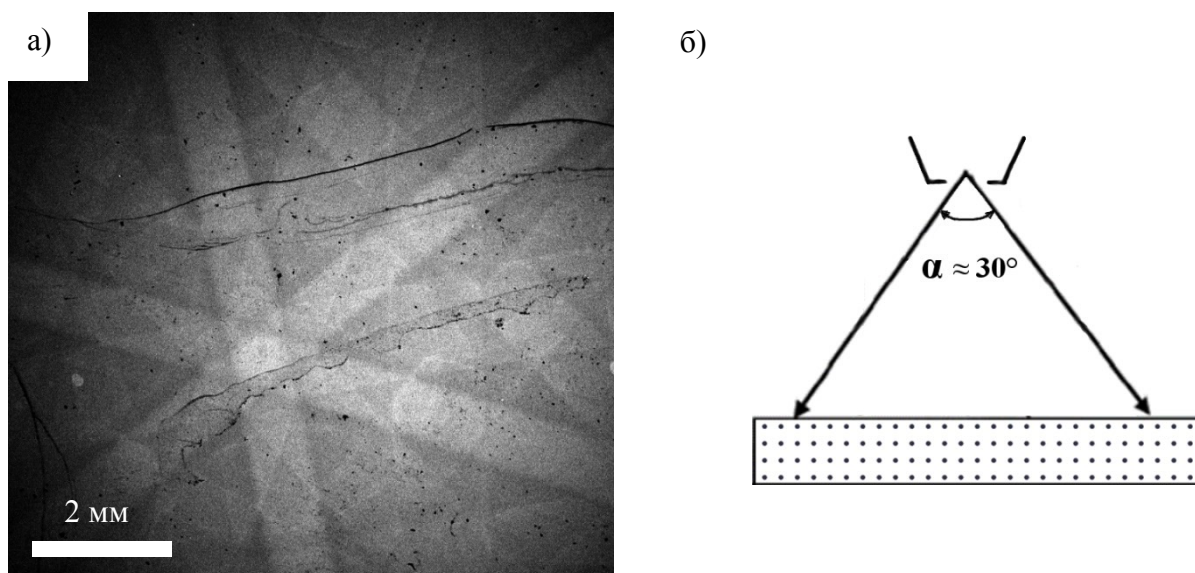


Рисунок 3.16 – Картина электронного каналирования на монокристалле кремния (а) и схема условий наблюдения (б) картины в РЭМ, в которой обозначен характерный угол развертки сканирующего электронного пучка.

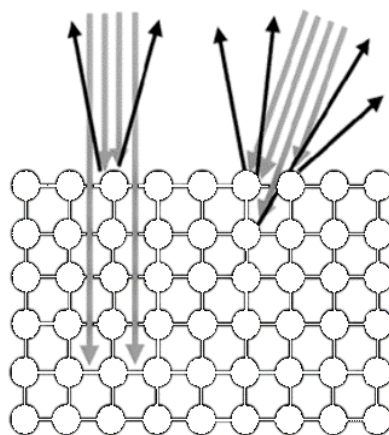


Рисунок 3.17 – Принципиальная схема, показывающая происхождение эффекта каналирования при проникновении электронов пучка вдоль плоскостей кристалла

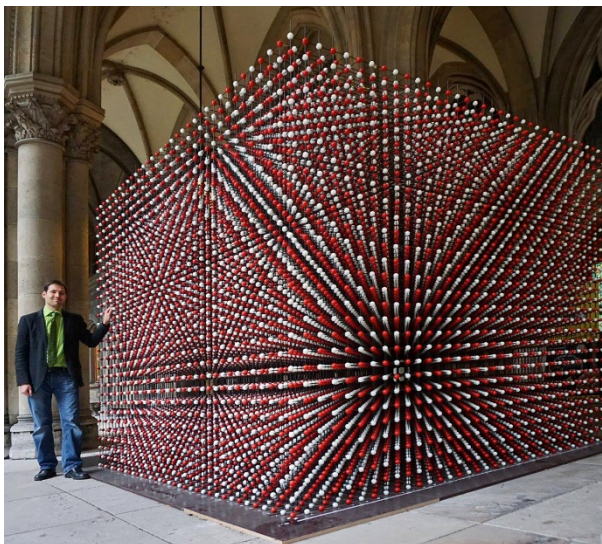


Рисунок 3.18 – Фотография крупной модели кристаллической решетки, снятая с близкого расстояния на широкоугольную камеру. На фотографии угадываются совокупность пересекающихся полос

Таким образом, условия наблюдения РЭМ-изображений поверхности перовскитовых островков не типичны для формирования картины электронного каналирования (Рисунок 3.19). Рассмотренные островки перовскита малы и сканируются с очень малым углом развертки, практически параллельными электронными пучками (угол качания электронного зонда не превосходит 0.15°).

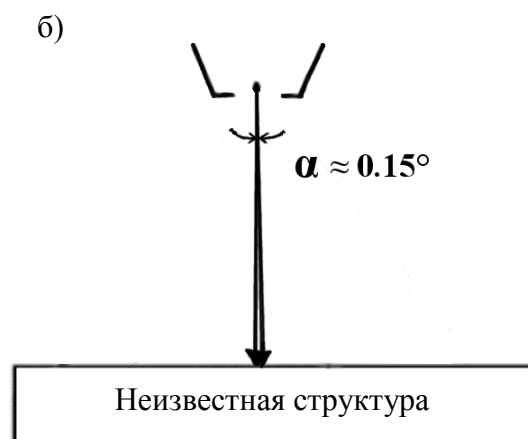
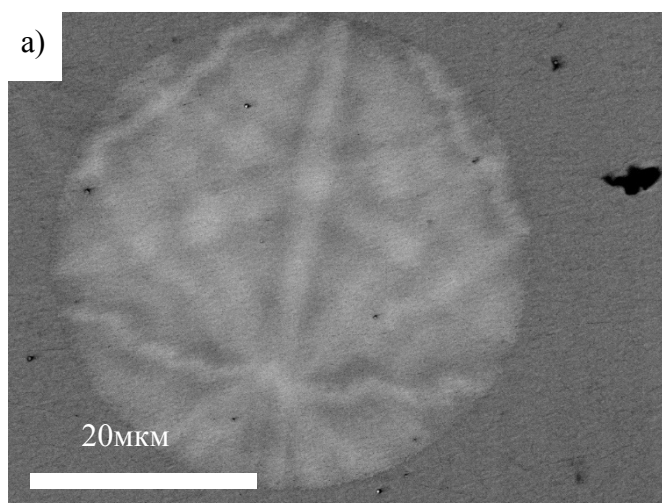


Рисунок 3.19 – Картина электронного каналирования перовскитового островка, сформированного на подложке ситалла (а). На схеме условий наблюдения обозначен характерный угол развертки сканирующего электронного пучка в РЭМ (б)

Эффект формирования картин электронного каналирования при облучении кристаллической решетки практически параллельными пучками является аномалией, противоречащей представлениям о монокристалле.

Для выявления природы наблюдаемой аномалии было проведено исследование отдельных островков перовскита с помощью метода ДОРЭ в приближении деформированной псевдокубической решетки, результаты которого представлены на рисунках 3.20 и 3.21. На карте кристаллографических ориентаций группы сросшихся островков (Рисунок 3.20) видно, что в отличие от рассмотренных пленок ЦТС, сформированных на кремниевых подложках, внутри границ каждого отдельного островка отсутствуют незамкнутые границы, связанные с радиально-лучистым дроблением. При этом один цвет карты (одна ориентация) плавно и изотропно переходит в другой цвет (другую ориентацию), а кристаллическая решетка перовскита в центрах островков ориентирована случайным образом, что говорит об отсутствии эпитаксиального механизма роста перовскита пленки ЦТС или иного значимого ориентирующего влияния на перовскит пленки ЦТС со стороны ситалловой подложки.

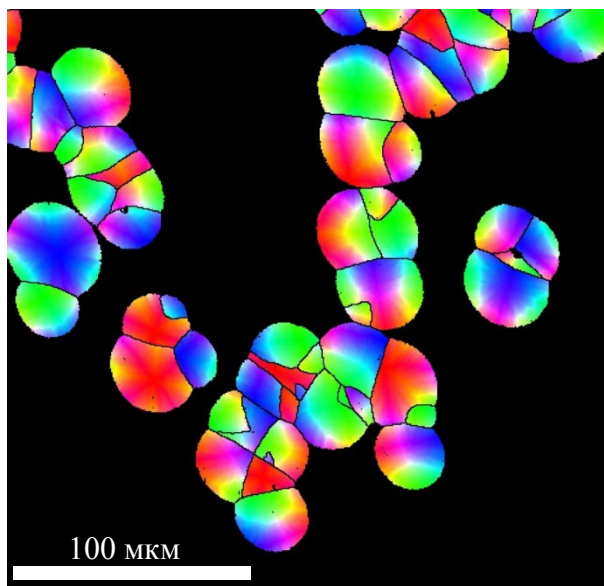
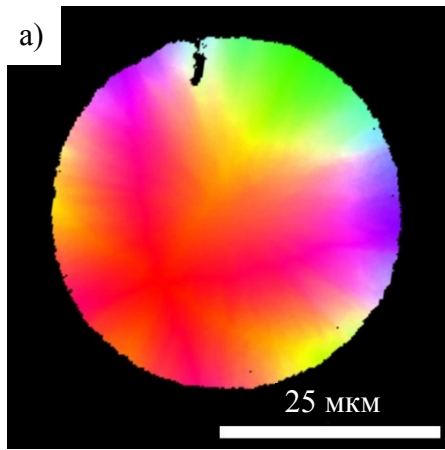


Рисунок 3.20 – Карта кристаллографических ориентаций группы сросшихся островков перовскита в тонкой пленке ЦТС, выращенной на подложке Pt/Ti/ситалл

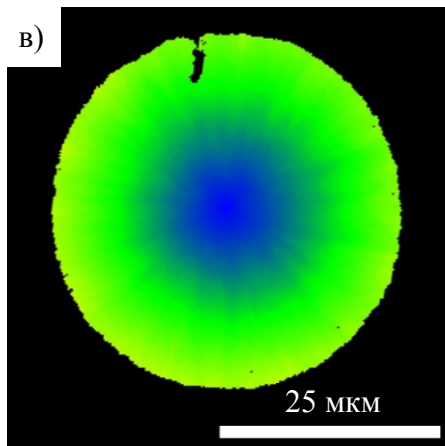
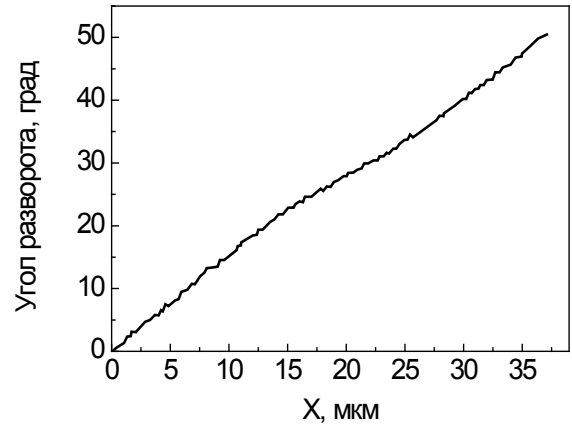
На рисунке 3.21 а приведена карта кристаллографических ориентаций отдельного островка перовскита. Построенный диаметральный профиль изменения ориентации (Рисунок 3.21 б) демонстрирует выраженный линейный характер. Соответствующий градиент разворота решетки имеет близкое значение во всех возможных радиальных направлениях, что видно на карте GROD и прямой полюсной фигуре (Рисунки 3.21 в, г). На рисунке 3.21 (д) приведена электронная фотография участка ДОРЭ-картирования с наложенной моделью разворота кристаллической решетки. Таким образом, кристаллическая решетка островка перовскита в двухфазной пленке ЦТС, сформированной на платинированной ситалловой подложке, имеет изотропный centrosymmetric изгиб, нарастающий с увеличением радиуса островка по линейному закону. Кристаллографические плоскости, таким образом, приобретают линзовидную форму (рисунок 3.12), разворот решетки при этом реализуется как в радиальных, так и тангенциальных направлениях островка. Градиент разворота решетки в островке, согласно рисунку 3.21 (б), составил ~ 1.4 град/мкм, что соответствует градиентам разворота, наблюдаемым в пленках, сформированных на кремниевой подложке при $D=40$ мм.

Упрощенная схема соответствующей кристаллической структуры приведена на рисунке 3.22 (а). В описанных условиях углы входа электронов в решетку изменяются за счет разворота решетки, и наблюдение картин каналирования становится возможным даже в параллельных электронных пучках. Предложенная модель объясняет также смещение систем полос в пределах островков перовскита при наклонах образца. При наклоне образца падающие параллельные электронные пучки каналируют на плоскостях развернутой кристаллической решетки, места входа в которую закономерно смещены по поверхности островка (Рисунок 3.21 б).

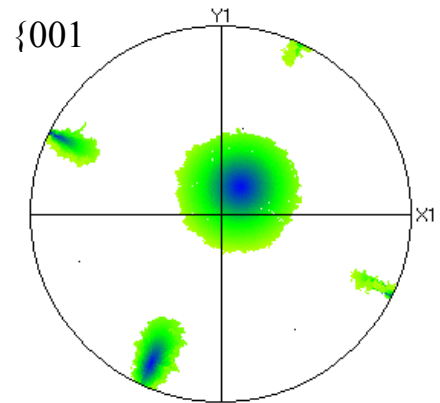
Таким образом, наблюдающиеся на поверхности островков картины являются следствием аномальных условий электронного каналирования, которые реализуются благодаря centrosymmetric монотонному развороту перовскитовой кристаллической решетки.



б)



г)



д)

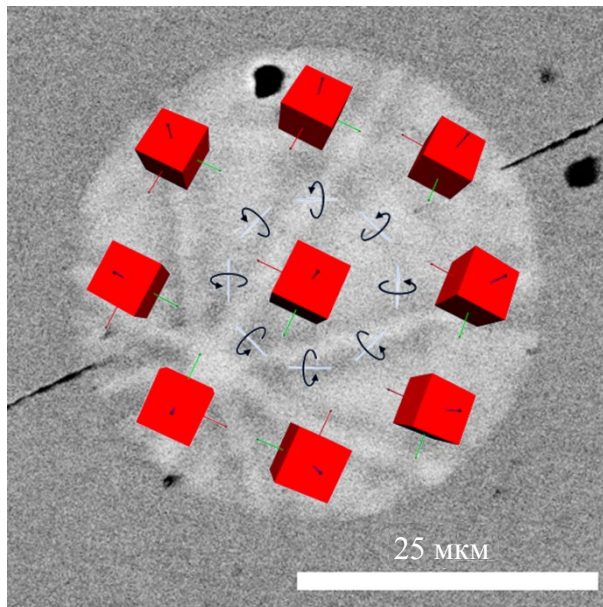


Рисунок 3.21 – Островок перовскита в тонкой пленке ЦТС, выращенной на подложке Pt/TiO₂/ситалл. Карта кристаллографических ориентаций (а), профиль изменения угла ориентации кристаллической решетки (б), GROD – карта (в), ППФ совокупности ориентаций (г) и электронная фотография участка ДОРЭ-картирования с наложенной моделью разворота кристаллической решетки (д)

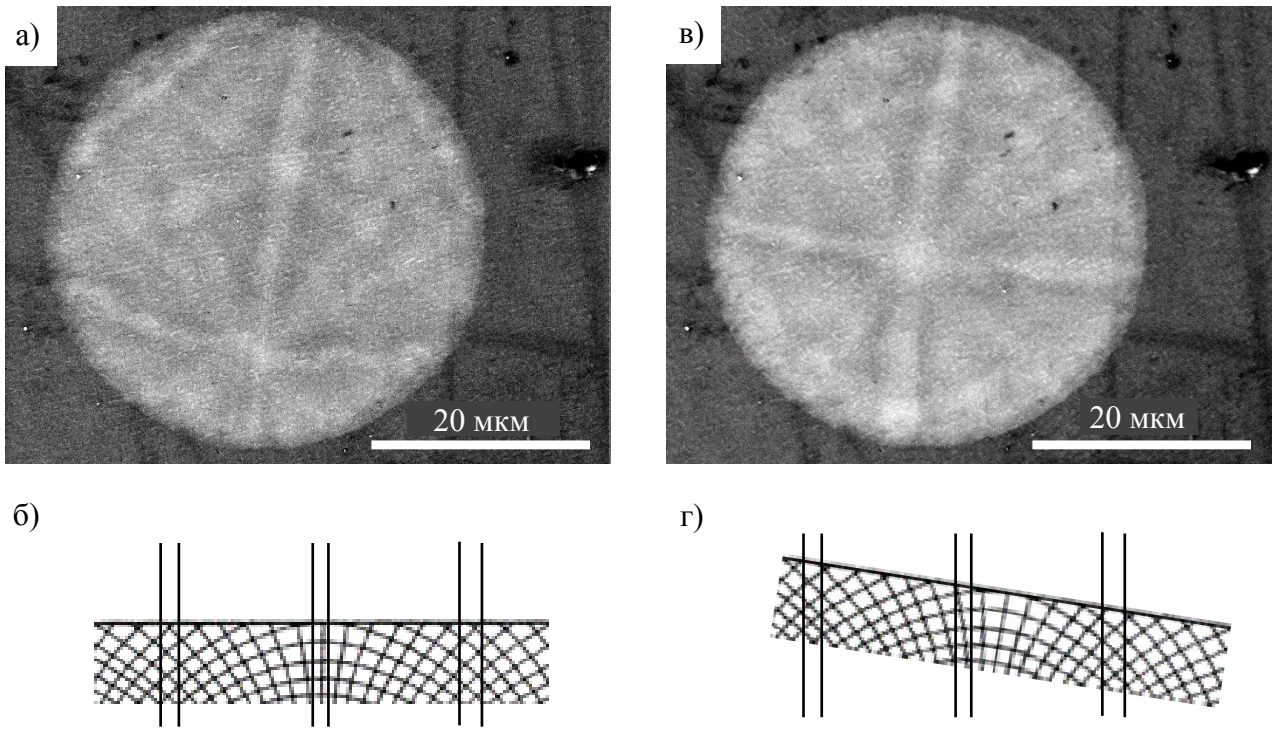


Рисунок 3.22 – Упрощенная схема электронного каналирования параллельных электронных пучков вдоль нескольких плоскостей однородно-изогнутой кристаллической решетки (а). При наклоне образца, области входа электронов в изогнутую кристаллическую решетку смещаются относительно поверхности кристалла (б)

3.3.3. Анализ картин электронного каналирования в перовските ЦТС

Внешнее сходство наблюдаемых в РЭМ картин электронного каналирования с картинками Кикучи-дифракции обусловлено дифракционной природой образования полос. И в том, и другом случае светлые полосы являются результатом дифракции обратно рассеянных электронов на плоскостях кристалла. На рисунке 3.23 приведен пример, иллюстрирующий зависимость полуширины полос от энергии первичного электронного пучка, который согласуется с выражениями (2.1) и (2.2), приведенными в Главе 2.

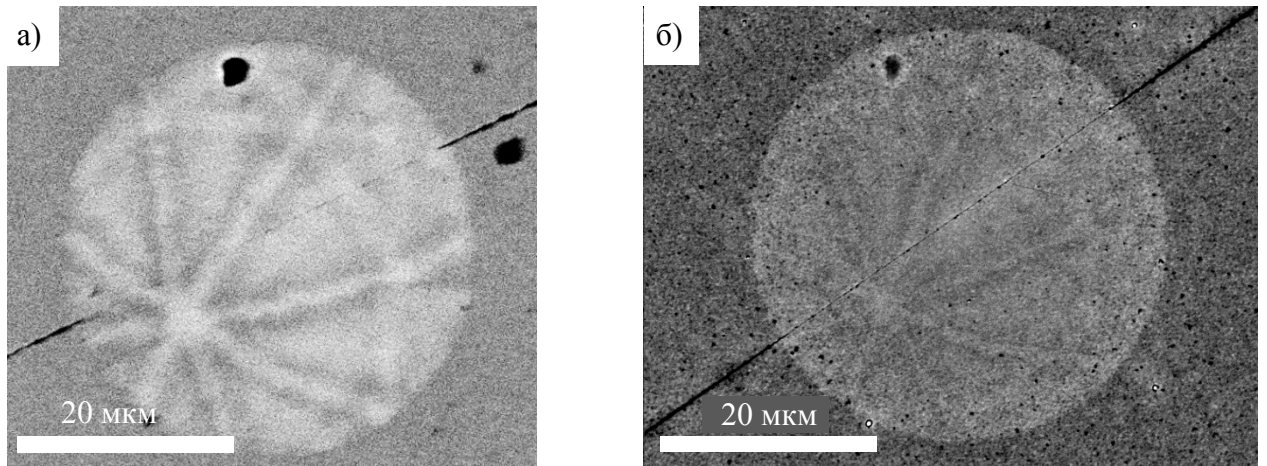


Рисунок 3.23 – Электронно-микроскопические изображения картин поверхности перовскитового островка. Изображение а) получено при энергии электронов 12 кВ, изображение б) – при 30 кВ. Заметно различие ширины полос

Принципиальное различие картин электронного каналирования и картин дифракции Кикучи состоит в следующем. Картины электронного каналирования наблюдаются на поверхности кристаллов и формируются как целое в результате сканирования: поточечного сбора сигнала с электронных детекторов (Глава 2.2) и формирования изображения. Полосы на картинах электронного каналирования могут быть «искривлены», поскольку их положение задается положениями кристаллографических плоскостей в каждой конкретной точке. Таким образом, по «кривизне» полос можно локализовать дефекты монокристалла (Рисунок 3.24).

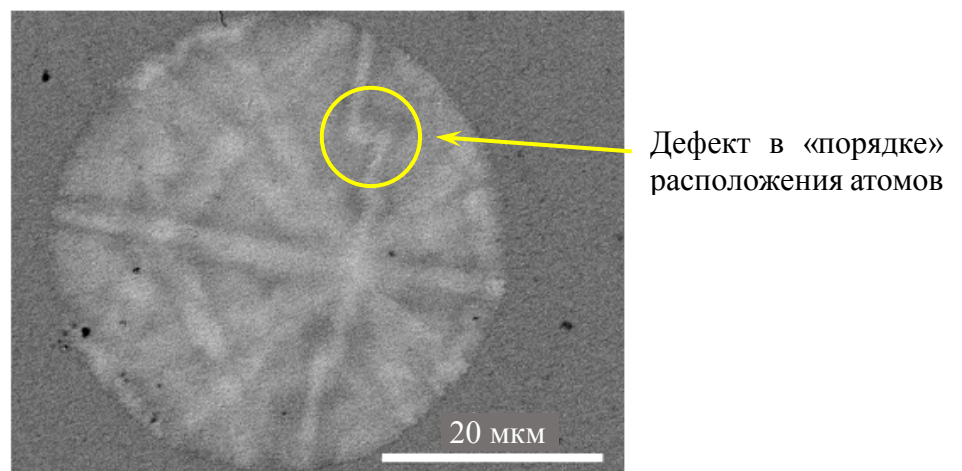


Рисунок 3.24 – По излому полосы на картине электронного каналирования можно судить о дефекте монокристалла

Применив алгоритмы индексации картин Кикучи-дифракции, можно индексировать и картины каналирования. Так, сопоставив полосам на картинах кристаллографические плоскости и вычислив с помощью формул (2.5) индексы кристаллографических направлений для соответствующих пересечений (осей зон), получаем решение аномальной картины электронного каналирования (Рисунок 3.25 а). А пользуясь тем, что аномальная картина электронного каналирования получена при нормальном падении электронных пучков на плоскость образца (угол падения $90 \pm 0,08$ град, где 0,08 град – половина угла развертки), можно перейти к визуализации ориентировок кристаллической решетки островков перовскита относительно нормали к плоскости образца (Рисунок 3.25 б). Наблюдаемые таким образом ориентировки согласуются с данными ДОРЭ-анализа этого же островка (Рисунок 3.21 а,д).

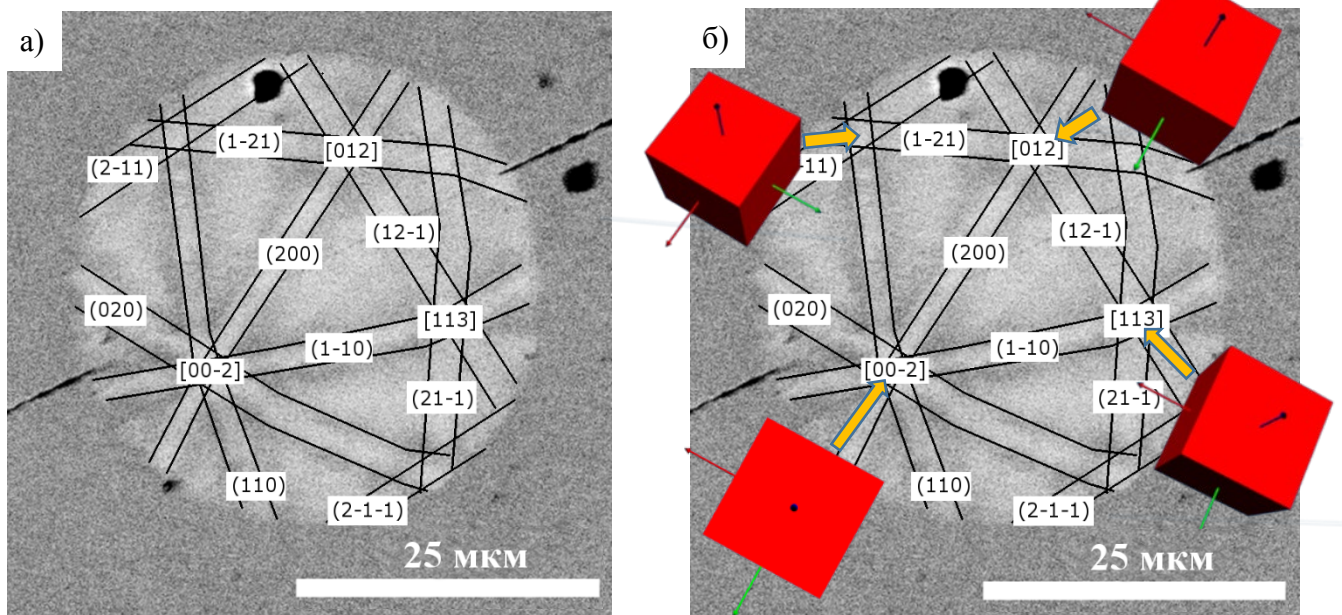


Рисунок 3.25 – Изображения аномальной картины электронного каналирования с наложенными линиями по которым выполнена индексация положения кристаллографических плоскостей и направлений (а). По выявленным плоскостям и направлениям, пересечениям полос на аномальной картине электронного каналирования можно приписать кристаллографические ориентировки в координатах образца (б)

Выводы:

В ходе экспериментальной работы проведено комплексное исследование особенностей микроструктуры сплошных и островковых сферолитовых тонких пленок ЦТС, выполнен анализ их взаимосвязи с их физическими свойствами. В частности:

- посредством изменения расстояния мишень-подложка при ВЧ-магнетронном осаждении пленок были получены перовскитовые пленки отличающиеся размером сферолитовых блоков в диапазоне от 10 до 40 мкм;

- при уменьшении расстояния мишень-подложка наблюдалось резкое изменение псевдокубического параметра решетки, которое может быть объяснено фазовой трансформацией сегнетоэлектрической фазы под действием сильных растягивающих механических напряжений;

- обнаружено, что разворот кристаллической решетки с ростом радиуса сферолитового островка носит линейный характер, который вызван различием плотности фаз при кристаллизации фазы перовскита;

- показано, что градиент разворота кристаллической решетки линейно пропорционален площади сферолитовых блоков; при увеличении линейных размеров блоков, более 40-50 мкм, происходит появление дополнительных незамкнутых большеугловых границ, приводящих к частичной релаксации механических напряжений и уменьшению градиента разворота решетки;

- в тонких пленках ЦТС обнаружено новое электронно-оптическое явление – появление аномальных картин электронного каналирования на островках перовскита при centrosymmetric изгибе кристаллической решетки сферолитового островка. Аномалия состоит в наблюдении картин электронного каналирования при облучении поверхности перовскитового островка практически параллельными электронными лучами;

- особенность условий наблюдения картин делает возможным непосредственное наблюдение положений плоскостей кристаллической решетки относительно нормали к плоскости пленки.

Глава 4. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства тонких сферолитовых пленок ЦТС

В первой части главы приводятся экспериментальные результаты исследования диэлектрических свойств и силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика сферолитовых блочных (сплошных) тонких пленок ЦТС, сформированных при варьировании расстояния мишень-подложка. Основное внимание взаимосвязи наблюдаемых аномалий диэлектрических свойств, сегнетоэлектрической поляризации с поведением величин внутреннего поля и самопроизвольной поляризации (униполярности).

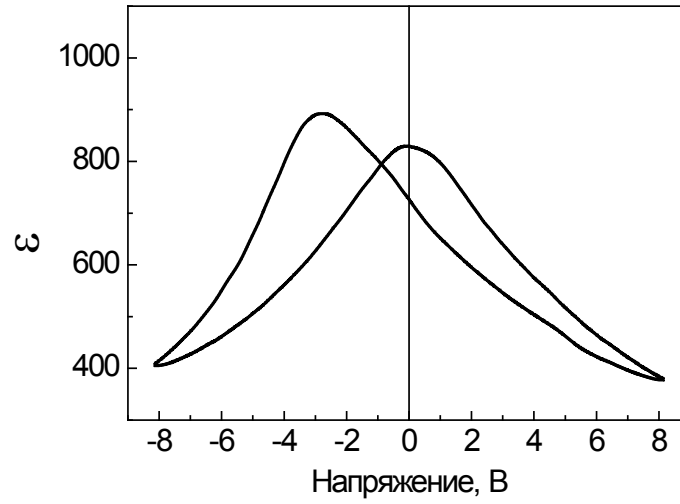
Во второй части главы приводятся результаты исследования латеральной поляризации методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика и потенциала поверхности, определенного методом Кельвин-зонд силовой микроскопии сферолитовых островковых тонких пленок ЦТС. В завершении главы обсуждаются физические причины наблюдаемых эффектов и, в частности, роль растягивающих механических напряжений.

4.1 Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства блочных сферолитовых пленок ЦТС

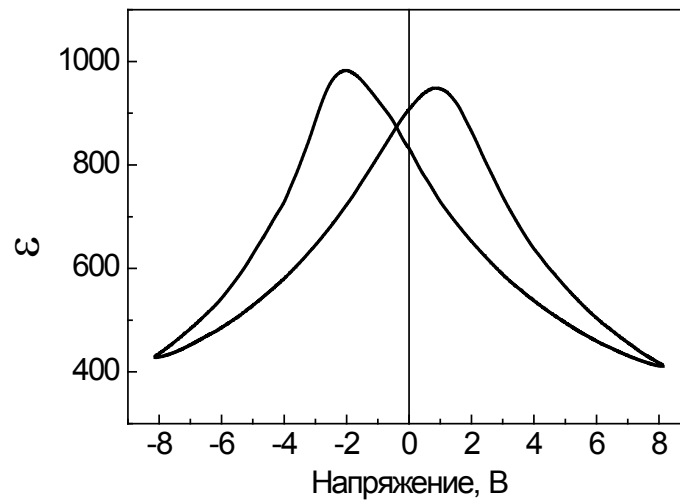
Для исследования блочных пленок ЦТС на поверхность образцов наносилась сетка платиновых электродов размером от 120×120 мкм, служащих верхними электродами сегнетоэлектрических тонкопленочных конденсаторных структур. Все измерения проводились при комнатной температуре.

На рисунке 4.1 представлены реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon-V$, полученные на образцах, сформированных при $D = 30$ мм (а), 40 мм (б) и 60 мм (в). Измерительная частота соответствовала 10 кГц при амплитуде 40 мВ, а максимальная величина смещающего напряжения составляла 8 В.

а)



б)



в)

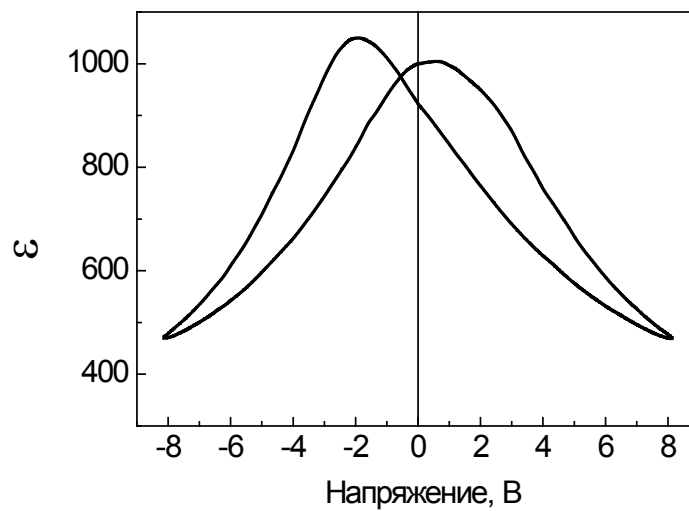


Рисунок 4.1 – реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости ε - V , полученные на образцах, сформированных при $D = 30$ мм (а), 40 мм (б) и 70 мм (в)

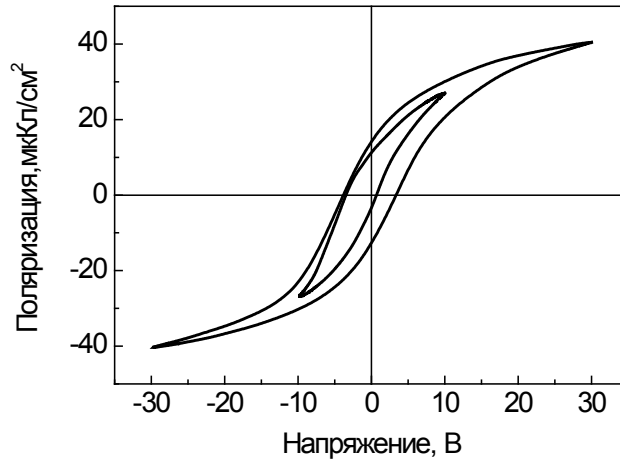
Видно, что с изменением расстояния мишень-подложка изменяются как величины диэлектрической проницаемости образцов, так и характер (асимметрия) ε - V зависимостей, по которым можно судить о наличии внутреннего электрического поля ($E_{вн}$) и униполярности (самополяризации) в тонких пленках.

Рисунок 4.2 отображает петли диэлектрического гистерезиса для этих же образцов, полученные при амплитудах приложенного напряжения 10 и 30 В, соответственно, и частоте 1 кГц. Аналогично с ε - V зависимостями, по петлям гистерезиса которых можно судить о величинах внутреннего поля в тонких пленках, а также о величинах как остаточной поляризации, так и поляризации, индуцированной внешним полем.

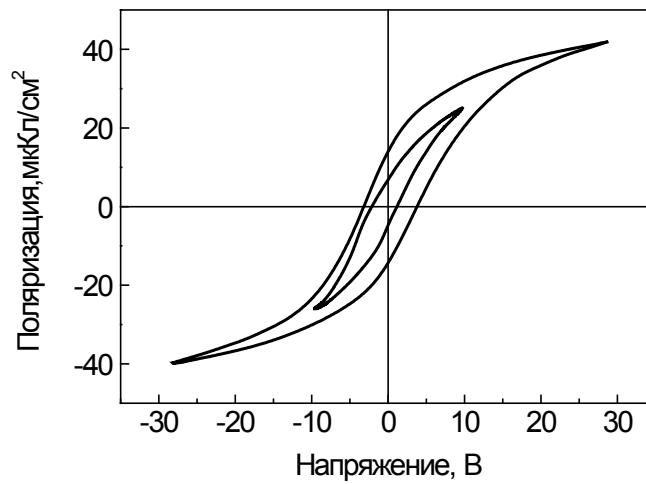
На рисунке 4.3 представлена зависимость диэлектрической проницаемости с ростом расстояния мишень-подложка. Кривая 1 соответствует значению диэлектрической проницаемости (ε_k) в отсутствие приложения внешнего смещающего поля, а кривая 2 – максимальным значениям диэлектрической проницаемости (ε_{max}), полученным из измерений реверсивной диэлектрической проницаемости. Зависимости характеризуются наличием скачка, при этом сами значения диэлектрической проницаемости для тонких пленок остаются достаточно высокими ($\sim 600 - 800$ для ε_k и $\sim 800 - 1200$ для ε_{max}).

Изменение величины внутреннего поля $E_{вн}$ при варьировании D , рассчитанное из ε - V и P - V зависимостей, показано на рисунке 4.4 (кривые 1 и 2, соответственно). Сдвиг зависимостей на рисунках 4.1 и 4.2 в сторону отрицательных напряжений свидетельствует о наличии в пленках внутреннего поля (и самополяризации), ориентированного от свободной поверхности к подложке. Несмотря на то, что рассчитанные величины $E_{вн}$ отличаются друг от друга, видно, что немонотонный характер этих кривых в целом совпадает друг с другом.

а)



б)



в)

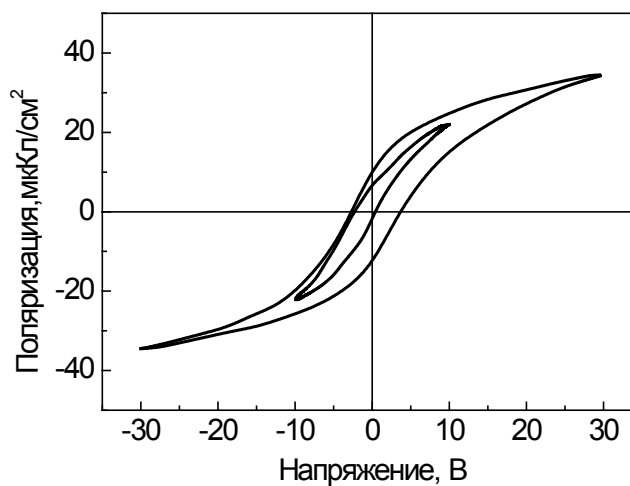


Рисунок 4.2 – Петли диэлектрического гистерезиса (P-V), полученные при амплитудах приложенного напряжения 10 и 30 В, для образцов, сформированных при $D = 30$ мм (а), 40 мм (б) и 70 мм (в). Частота – 1 кГц

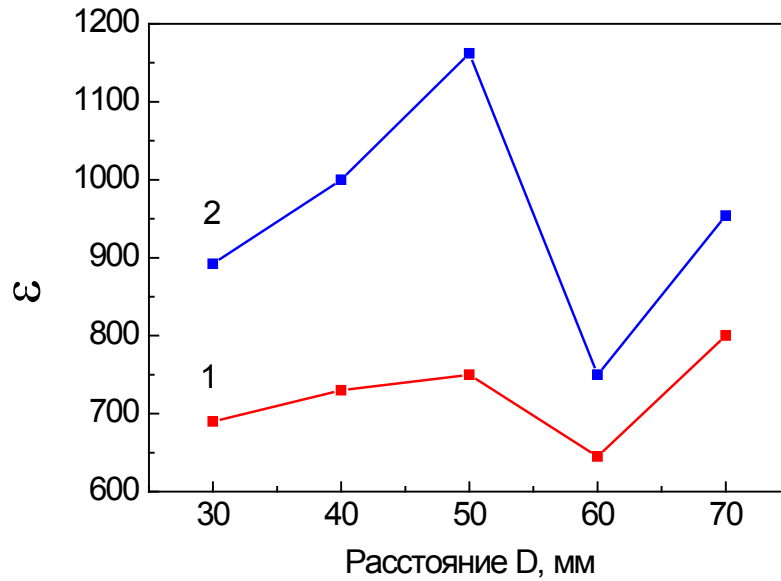


Рисунок 4.3 – Изменение величин диэлектрической проницаемости ε_k и ε_{max} , измеренных при комнатной температуре, в тонких пленках, осажденных при изменении расстояния мишень-подложка

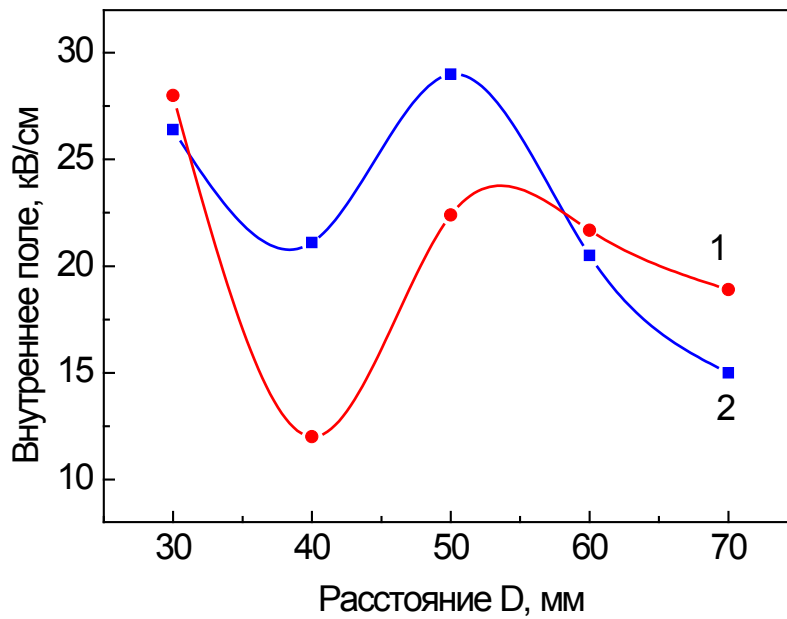


Рисунок 4.4 – Изменение величины внутреннего поля ($E_{вн}$), определенные по $\varepsilon-V$ и $P-V$ зависимостям, в блочных тонких пленках ЦТС, осажденных при изменении расстояния мишень-подложка

Для определения вертикальной компоненты пьезоотклика, отвечающей униполярному (самополяризованному) состоянию, использовался метод силовой

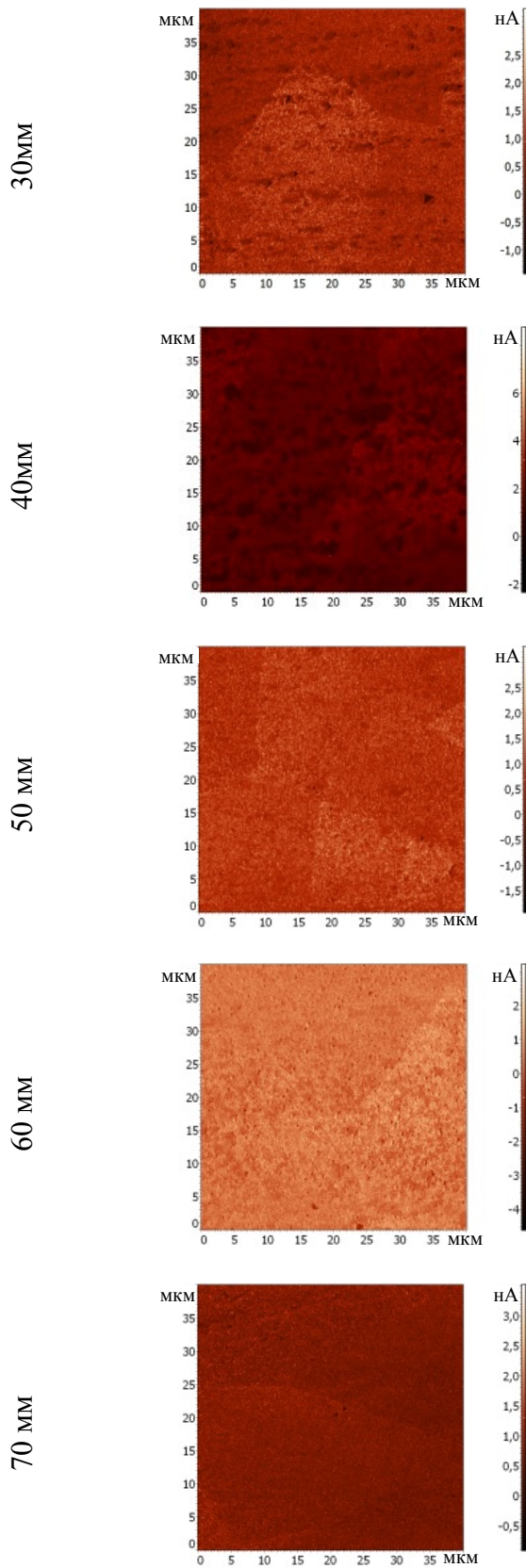
микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП). Измерения вертикальной компоненты $\text{Mag} \times \text{Cos}$ проводились в режиме контактной моды при приложении на кантилевер переменного напряжения величиной 5 В на частоте 50 кГц. На рисунке 4.5 в левой части представлены СМП изображения, свидетельствующие о наличии униполярного (самополяризованного) состояния в пленках, а в правой части – распределение сигнала пьезоотклика самополяризованных пленок по площади сканирования.

Для определения величины, пропорциональной остаточной поляризации образцов (P_r^+ и P_r^- , соответственно), области в центральной части квадратных участков сканирования поляризовались приложением положительного (+ 40 В) и отрицательного (- 40 В) напряжения (СМП изображения в левом столбце рисунка 4.6). Периферийная часть изображения соответствует сигналу неполяризованной части пленки, свидетельствующей о наличии униполярности. Правая часть (столбец) рисунка представляет собой профили распределения пьезоотклика образцов вдоль горизонтального сечения.

Рисунок 4.7 (а) отражает поведение униполярности в тонких пленках, а рисунок 4.7 (б) - распределение усредненного сигнала пьезоотклика, пропорционального остаточной поляризации по горизонтальной линии, рассчитанной как $(P_r^+ + P_r^-)/2$. Эта зависимости, как и зависимости, представленные на рисунках 4.3, 4.4, ведут себя немотонно, проходят через минимум и отражают наличие скачка.

Интерпретация полученных результатов по структуре и физическим свойствам блочных сферолитовых пленок не так проста, как может показаться на первый взгляд. Это связано с несколькими факторами, которые могут оказывать различное влияние как на структуру и микроструктуру, так и на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства тонких пленок.

пьезоэлектрический отклик



распределение пьезоэлектрического отклика

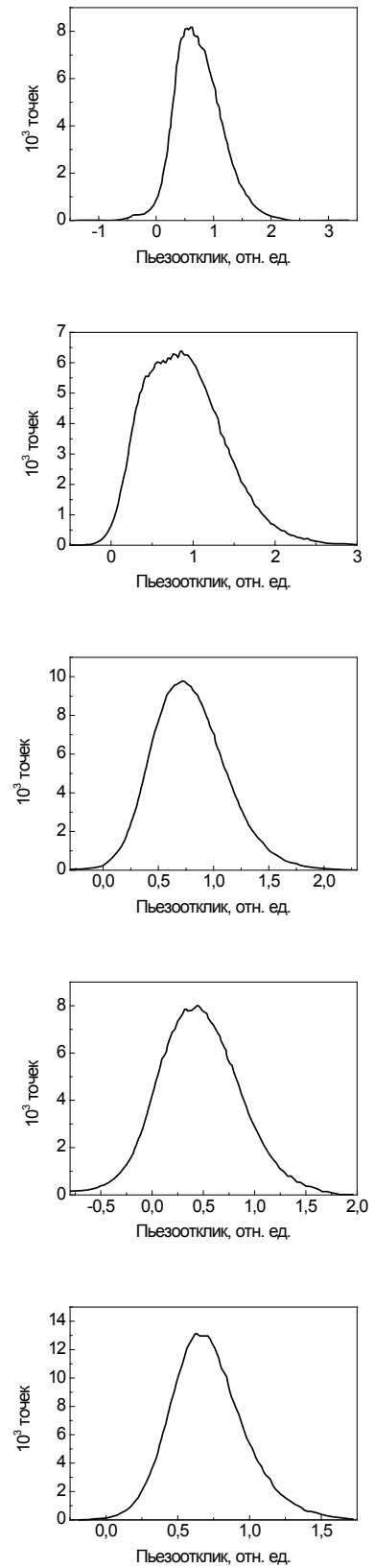


Рисунок 4.5 – СМП изображение вертикального сигнала пьезоотклика $\text{Mag} \times \text{Cos}$ (левый столбец) и его распределение по площади сканирования (правый столбец) неполяризованных (униполярных) областей исследуемых тонких пленок ЦТС

пьезоэлектрический отклик

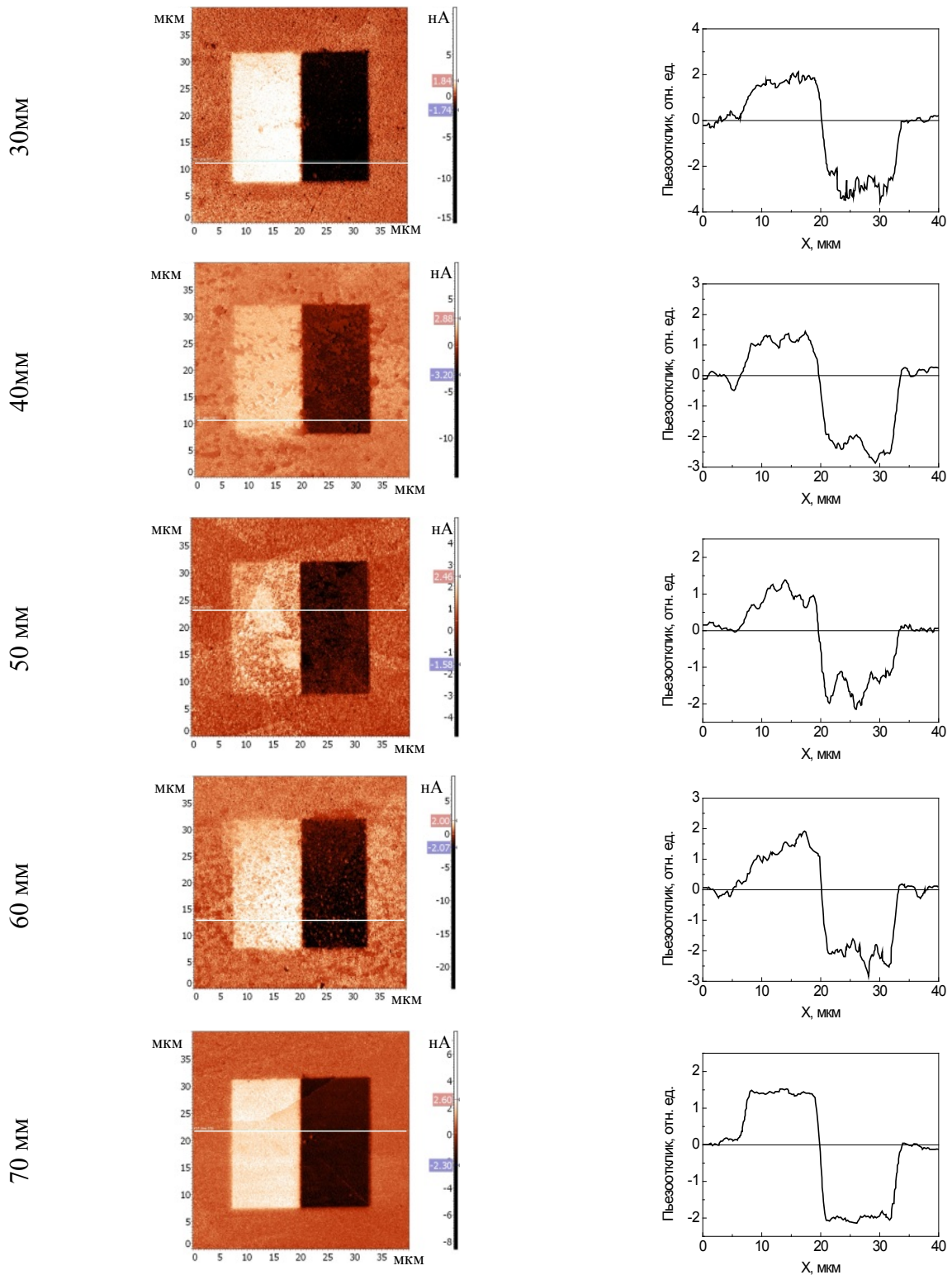
распределение пьезоэлектрического
отклика

Рисунок 4.6 – СМП изображение вертикального сигнала пьезоотклика $\text{Mag} \times \text{Cos}$ предварительно поляризованных пленок напряжением + 40 В (светлые области) и - 40 В (темные области), левый столбец, и распределение сигнала пьезоотклика по сечению А-Б (правый столбец) исследуемых тонких пленок ЦТС

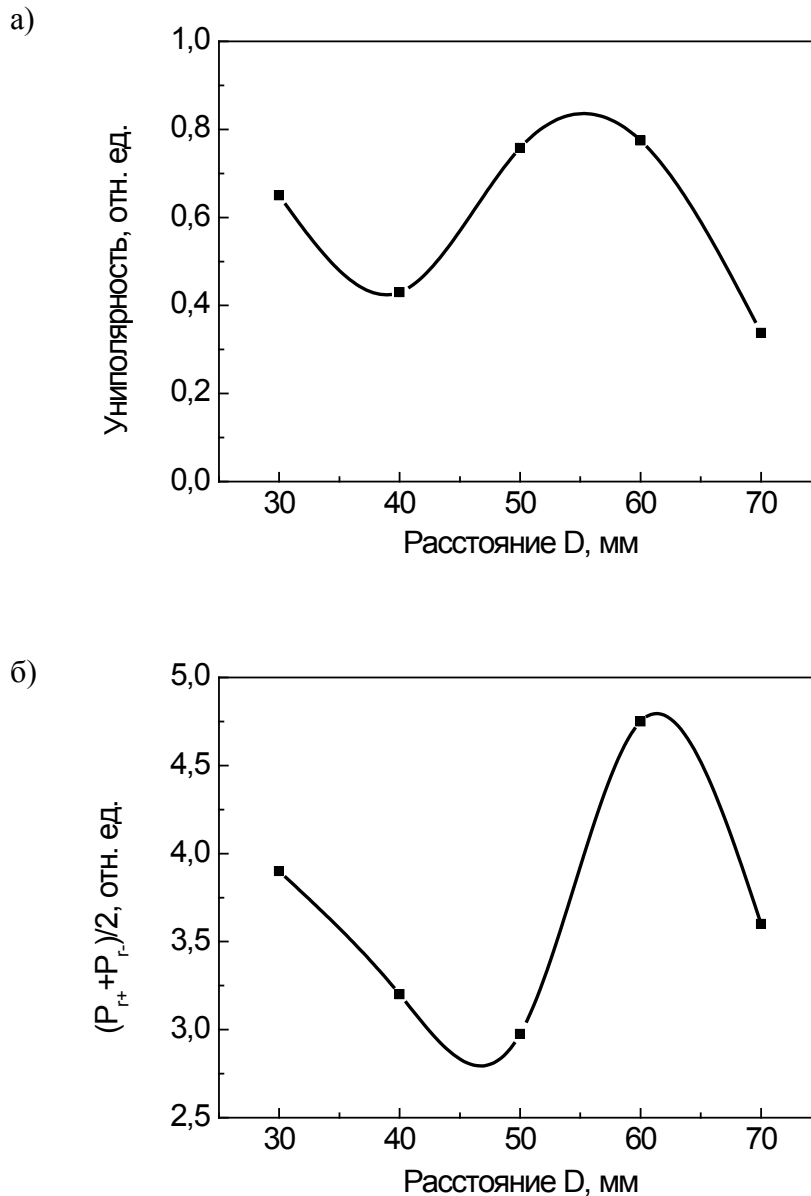


Рисунок 4.7 – Изменение униполярности (а) и остаточной поляризации (б), определенных с помощью СМП-микроскопии, в тонких пленках ЦТС, осажденных при вариации расстояния мишень-подложка

К таким факторам относятся:

- незначительное изменение их состава (элементного соотношения атомов Zr и Ti) при вариации расстояния мишень-подложка (рисунок 2.1), которое может приводить к существенным изменениям структуры и свойств в области МФГ,
- изменение избыточного свинца,
- изменение размера сферолитовых блоков,
- изменение величины растягивающих механических напряжений,

возникающих в процессе кристаллизации тонких пленок,

- неопределенность фазового состояния тонких пленок.

Кроме того, важным дополнением к результатам, полученным в настоящей работе, являются данные по исследованию второй оптической гармоники (ГВГ) от расстояния мишень-подложка, согласно которым на зависимости наблюдалось резкое (в 20 раз) падение сигнала ГВГ, рисунок 4.8 [114]. Поскольку сигнал ГВГ пропорционален квадрату латеральной проекции поляризации [115], это означало изменение величины латеральной поляризации приблизительно в 4 раза.

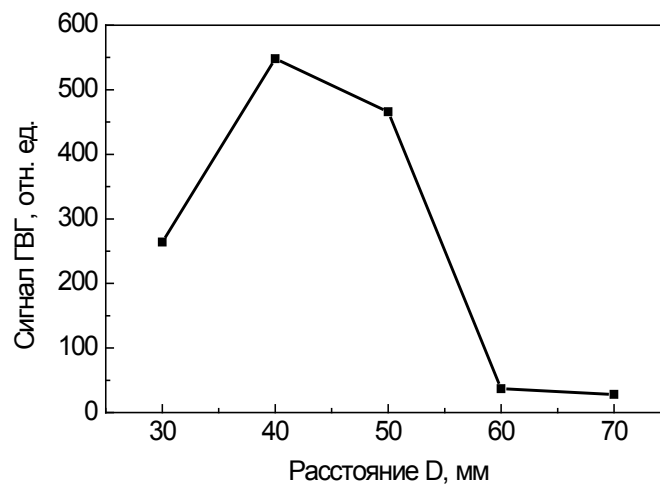


Рисунок 4.8 – Изменение сигнала ГВН в сплошных пленках ЦТС при вариации расстояния мишень-подложка

Совокупность вышеозначенных результатов исследования позволяет предположить, что основной причиной наблюдаемых эффектов является появление сильных растягивающих латеральных механических напряжений, вызванных различием плотностей промежуточной пироклорной фазы и фазы перовскита при ее кристаллизации. Величина этих напряжений возрастает с увеличением размера сферолитовых блоков и приводит к увеличению градиента разворота кристаллической решетки в пленках (рисунок 3.10). Простейшие оценки этих напряжений, сделанные в Главе 3, говорят о величинах механических напряжений, близких к пределу текучести при достижении линейных размеров сферолитовых блоков ~ 30-40 мкм. Достижение предельных напряжений в блоках приводит к появлению незамкнутых большеугловых границ (возможно, даже

микротрещин), и, как следствие, к частичной релаксации напряжений, которая проявляется в уменьшении градиента разворота решетки (рисунок 3.10).

Сильные механические напряжения очевидно приводят к реориентации спонтанной поляризации в направлениях, ориентированных максимально близко к плоскости подложки (тонкой пленки). По всей видимости, именно с этим связано резкое увеличение сигнала ГВГ (рисунок 4.8), провал на зависимости величин униполярности и остаточной поляризации (рисунок 4.7) и величины внутреннего поля (рисунок 4.4), скачка на зависимости диэлектрической проницаемости (рисунок 4.3).

Следствием появления сильных латеральных напряжений является и резкое изменение параметра решетки, определенное в предположении псевдокубической симметрии (рисунок 3.5). Хорошо известно, что механические напряжения оказывают существенное влияние на фазовое состояние сегнетоэлектрических материалов, сдвигая температуру Кюри и промежуточные сегнетоэлектрические и структурные фазовые переходы в сторону повышенных температур [116]. На фазовой диаграмме керамических твердых растворов ЦТС видно, что в области МФГ ниже комнатной температуры (при ~ 200 К) наблюдается структурный фазовый переход ($Rc \rightarrow Cc$), относящий к типу антиферродисторсионных фазовых переходов [61], а в русскоязычной литературе называемые фазовыми переходами типа смятия (рисунок 1.9). Эти фазовые переходы сопровождаются поворотами (параллельными или антипараллельными) кислородных октаэдров вдоль одной или более ортогональных осей и приводят к снижению (уплотнению) объема перовскитовой решетки.

По всей видимости, наблюдаемое уменьшение параметра решетки (рисунок 3.5) при увеличении механических напряжений в тонких пленках приводит к резкому (выше комнатной температуры) повышению температуры структурного фазового перехода. Такой температурный сдвиг, без сомнения, определенным образом скажется на величинах измеряемых физических параметров, однако количественно определить этот вклад (явно не доминирующий) в настоящее время не представляется возможным.

4.2 Пьезоэлектрический отклик островковых сферолитовых пленок ЦТС

Анализ микроструктуры отдельных островковых сферолитов показал, что она отличается разнообразием, которое связано с характером радиального распространения лучистой структуры. Так, в тонких пленках ЦТС, осажденных на платинированную кремниевую подложку, в одних случаях, лучистая структура распространялась до самых границ раздела перовскит-пирохлор (рисунок 3.14).

В других случаях наблюдалось отсутствие лучиков на периферии островка (рисунок 3.2). Исследование ГВГ сигнала, проведенное в таких островках [114], выявило сильную неоднородность сигнала в радиальном направлении, Рисунок 4.9. В соответствии с распределением сигнала по диаметральному срезу в центре островка сигнал был близок к нулю, затем возрастал, достигая максимума, затем опять снижался, а на периферии островка вновь возрастал до величины в ~ 2 раза больше наблюдаемого вблизи центральной области. Иными словами, это означало, что в такого рода перовскитовых островках латеральная поляризация (то есть проекция сегнетоэлектрической поляризации на плоскости подложки) характеризуется сильной радиальной неоднородностью. Было сделано предположение, что одной из возможных причин появления такой неоднородности является двухстадийный процесс формирования перовскитовой радиально-лучистой микроструктуры через промежуточную перовскитовую фазу, отличающуюся меньшей плотностью [37,44].

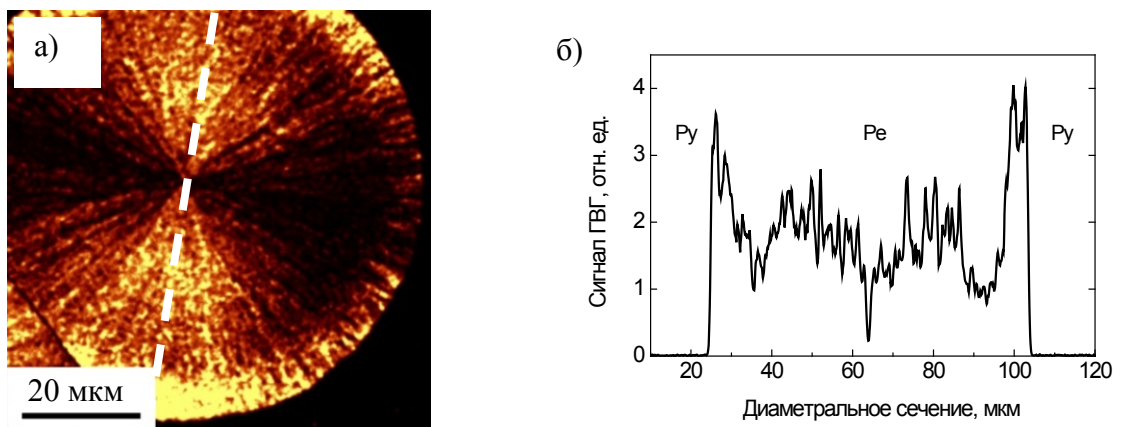


Рисунок 4.9 – ГВГ-изображение сферолитового островка (а) и диаметральное распределение сигнала ГВГ (б)

В настоящей работе проведено исследование физических свойств сферолитовых островков с использованием методов атомно-силовой микроскопии – метода силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика, приспособленного для изучения латеральной поляризации, и метода Кельвин-зонд силовой микроскопии для определения потенциала поверхности тонкой пленки.

На рисунке 4.10 представлены сферолитовые островки, у первого из которых лучистая микроструктура соответствует структуре, наблюдаемой на рисунке 3.2, у последнего – микроструктуре, наблюдаемой на рисунке 3.14, когда лучистая структура достигает края сферолита, а у второго сферолита соответствует промежуточной микроструктуре. Рисунок 4.10 разбит на две колонки, левая из которых представляет СМП-изображения латерального пьезоотклика, а правая – его диаметрально сечения. Видно, что эти распределения сугубо неоднородные: в центре сферолитов сигнал практически равен нулю, а при отклонении от центра (влево и вправо) к периферии островков наблюдается резкое увеличение сигнала пьезоотклика с последующим ростом сигнала у первых двух сферолитов. У третьего сферолита наблюдается достаточно широкая полка, свидетельствующего о радиальной однородности сигнала, с его ростом вблизи интерфейса островка. При прохождении через центр островков знак сигнала пьезоотклика изменяется на противоположный, а на их периферии сигнал либо незначительно, либо значительно возрастает.

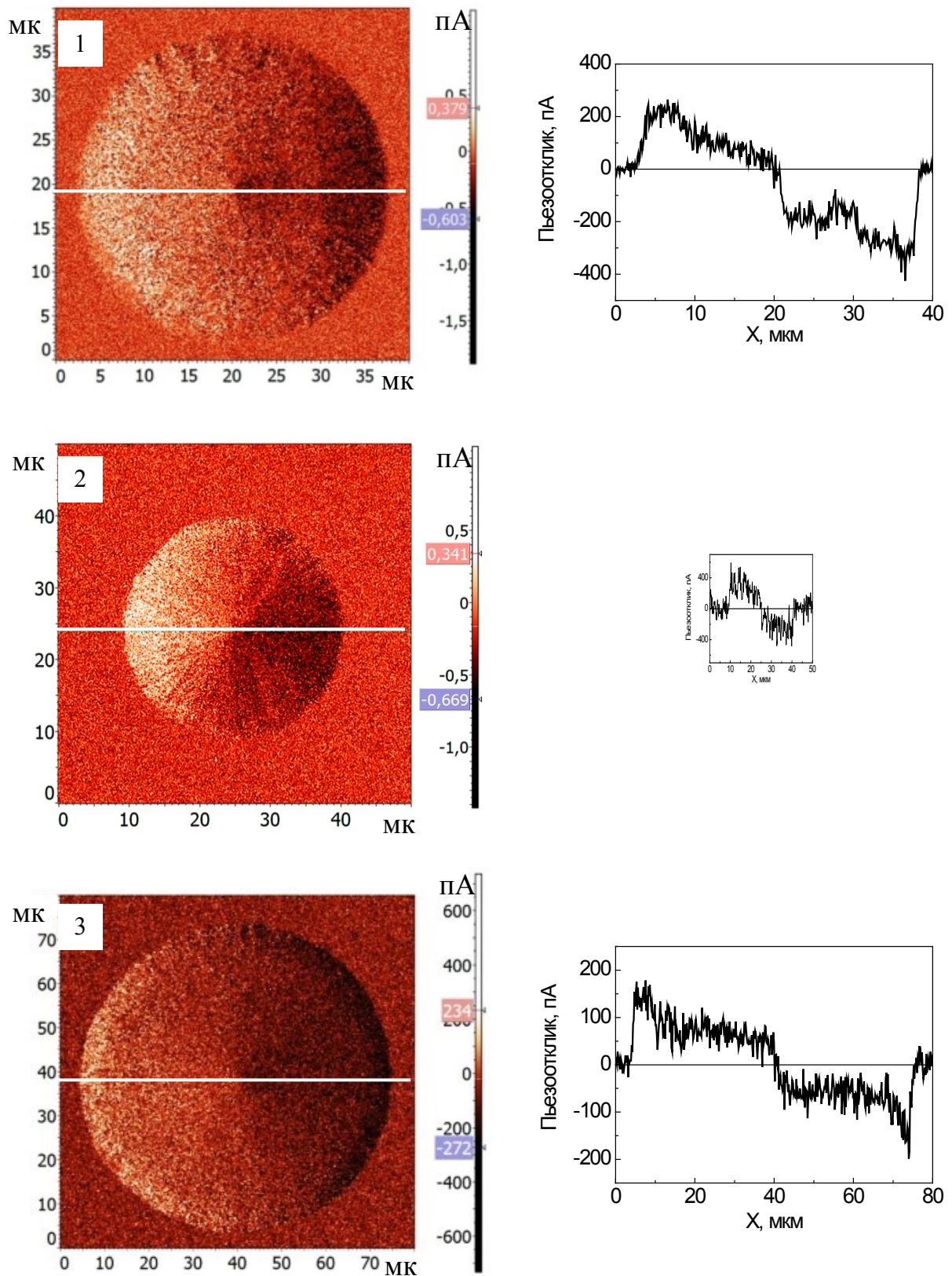


Рисунок 4.10 – СМП-изображения латерального пьезоотклика (слева) и диаметрального распределения сигнала (справа) сферолитовых островков на различных стадиях рекристаллизации фазы перовскита

Рисунок 4.11 демонстрирует КМ-изображения поверхностного потенциала (левая колонка) и диаметральные распределения потенциала вышеупомянутых сферолитовых островков (правая колонка). Как видно на изображениях сигнала и их диаметральных распределениях, сигнал Кельвин-моды отличается сильной неоднородностью. У первого сферолита наибольшая величина поверхностного отрицательного заряда сосредоточена в областях, прилегающих к центру сферолита, снижаясь по величине к центральной части с инверсией знака заряда, а при дальнейшем движении к периферии наблюдается вновь инверсия потенциала. У второго сферолита аналогичная инверсия знака поверхностного потенциала сдвигается к краю сферолита, а у третьего сферолита подобной инверсии уже не происходит.

Таким образом, экспериментальные результаты, представленные на рисунках 4.10 и 4.11, отражают процесс рекристаллизации фазы перовскита и свидетельствуют о том, что наблюдается корреляция в поведении латерального пьезоотклика и поверхностного потенциала с формированием радиально-лучистой микроструктуры.

Анализ экспериментальных результатов, представленных в Главах 3 и 4, позволяет сделать вывод об обнаружении в островковых сферолитах своеобразного макроскопического состояния латеральной поляризации, ориентированной радиально, вектор которой направлен от центра сферолита к его периферии, рисунок 4.12. Подобный тип латеральной поляризации, по аналогии с классической самополяризацией в тонких сегнетоэлектрических пленках, ориентированной нормально к плоскости подложки, можно определить как **латерально-радиальная самополяризация**. Следствием радиальной ориентации латеральной поляризации является ее отсутствие (обнуление) в центре сферолита.

Можно полагать, что наблюдаемые в работе эффекты, такие как: изменение микроструктуры блоков, изменение градиента разворота

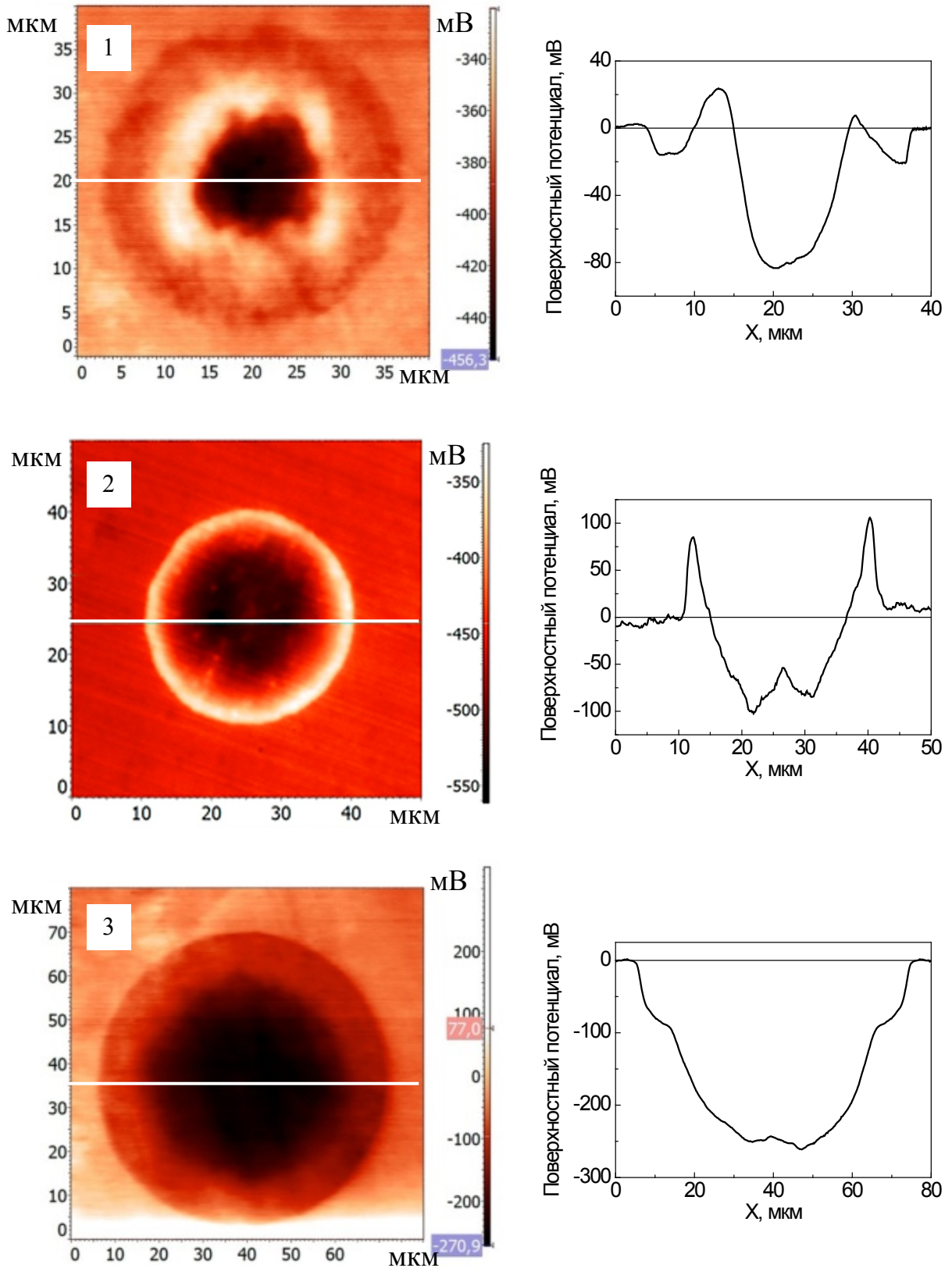


Рисунок 4.11 – КМ-изображения поверхностного потенциала (Кельвин-мода) (слева) и диаметрального распределения потенциала (справа) сферолитовых островков на различных стадиях рекристаллизации фазы перовскита

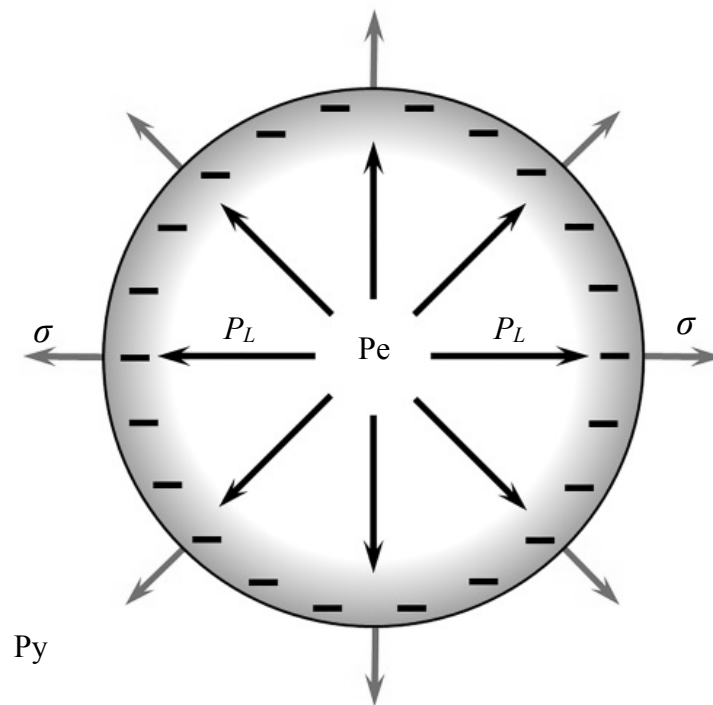


Рисунок 4.12 – Схематическое изображение радиальной ориентации латеральной P_L поляризации в сферолитовом перовскитовом Pe островке в пирохлорной матрице Py с отрицательно заряженной границей под действием растягивающих латеральных механических напряжений σ

кристаллической решетки, радиально ориентированная латеральная поляризация и другие структурные и физические характеристики, исследованные в работе, вызваны механическими напряжениями, действующими в плоскости тонкой пленки. Появление растягивающих механических напряжений обусловлено изменением плотности фаз в процессе кристаллизации тонких пленок ЦТС, величина которых растёт с увеличением размеров сферолитовых блоков.

Причины возникновения макроскопической радиально-ориентированной поляризации, по всей видимости, аналогичны механизму возникновения вертикально ориентированной самополяризации в тонких пленках (см. Главу 1 и рисунок 1.10). Согласно этому подходу образование объемного заряда происходит вблизи нижней границы раздела нижний электрод – тонкая пленка на глубоких ловушках, электрическое поле которого приводит к реориентации сегнетоэлектрических диполей в направлении поля. Аналогично, отрицательный

заряд формируется подвижными электронами, локализованными на глубоких ловушках, которые в большом количестве образуются на пористой границе раздела перовскитового островка, окруженного пироклорной матрицей, поле которого ориентирует сегнетоэлектрические диполи в направлении к границам сферолитового островка. Схематично такая конфигурация объемного заряда отражена на рисунке 4.12. При этом на рисунке не отражены положительные заряды, образованные заряженными кислородными вакансиями. Предполагается, что эти вакансии равномерно распределены по объему тонкой пленки.

Для объяснения зарядки поверхности тонких пленок отрицательным зарядом предложена схема, изображенная на Рисунке 4.13. Наличие небольшого отрицательного потенциала на верхнем интерфейсе (по отношению к объемному заряду, локализованному вблизи нижнего интерфейса) также определяется наличием подвижных электронов, локализованных на приповерхностных ловушках тонкой пленки. Изменение потенциала поверхности в процессе рекристаллизации фазы перовскита (рисунок 4.11 обусловлено, по всей видимости, повышенной проводимостью пористой границы плотная фаза перовскита – рыхлая фаза перовскита, приводящей к перераспределению заряда по толщине тонкой пленки.

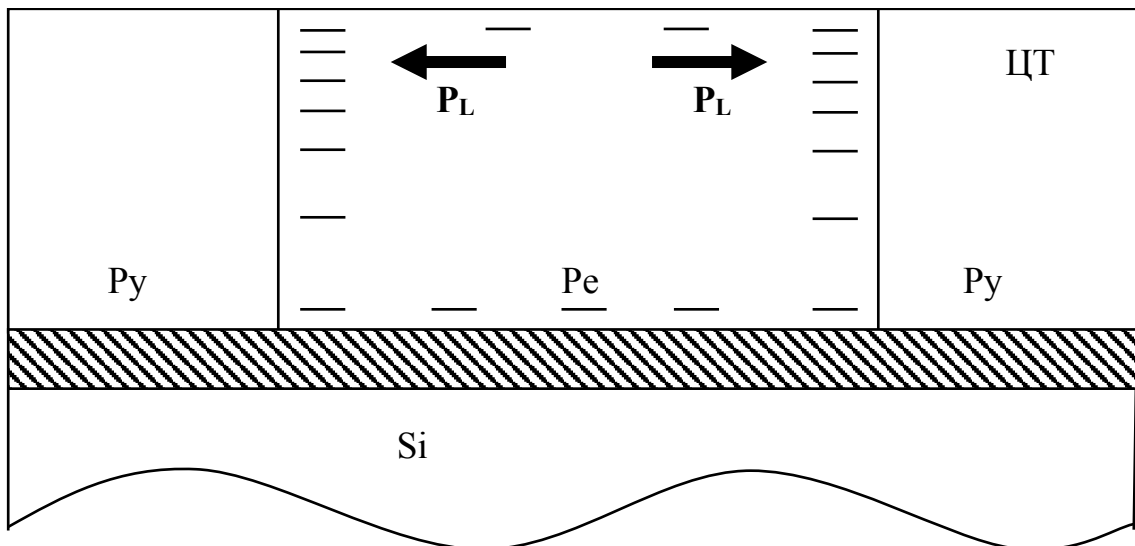


Рисунок 4.13 – Схематическое изображение образования объемного заряда и индуцированной латеральной самополяризации в сферолитовом островке, окруженном пироклорной фазой

Выводы:

Таким образом, в результате исследования диэлектрических и пьезоэлектрических свойств сферолитовых тонких пленок ЦТС показано, что:

- увеличение величины растягивающих механических напряжений в сплошных пленках приводит к фазовой трансформации, связанной с поворотом кислородных октаэдров, а также к переориентации сегнетоэлектрической поляризации в направлениях, ориентированных в плоскости подложки (тонкой пленки), что сопровождается аномалиями диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик при вариации размеров перовскитовых блоков;

- в островковых пленках происходит формирование радиально-ориентированной латеральной самополяризации и предложен механизм ее формирования;

- радиально-лучистая структура формируется в результате рекристаллизации фазы перовскита, при которой происходит уплотнение микроструктуры пленок.

Заключение

В ходе экспериментальной работы проведено комплексное исследование особенностей микроструктуры сплошных и островковых сферолитовых тонких пленок ЦТС, выполнен анализ их взаимосвязи с диэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами сферолитовых тонких пленок ЦТС.

В результате исследования сформированы выводы:

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 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.

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.

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.] // ФТТ. – 2023. – Т. 65. – № 2. – С. 296-301.

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.

5. Старицын М.В. Радиально ориентированная латеральная самополяризация в сферолитовых островках тонких пленок цирконата-титаната свинца / Киселев Д.А., Старицын М.В., Сенкевич С.В. [и др.] // ПЖТФ. – 2023. – Т.49 – №22. – С.8-11.

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.

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.

Список условных обозначений и сокращений

k_{ij} – коэффициентов электромеханической связи

k_{33} – продольный коэффициент электромеханической связи

d_{33} – величина продольного пьезомодуля

k_r – радиальный коэффициента электромеханической связи

ϵ – диэлектрической проницаемости

E_{en} – напряженность электрического поля

P – поляризация

P_r – остаточная поляризация

D – расстояние мишень-подложка в установке магнетронного напыления

α – угол раслодложения подложки относительно нормали к поверхности зоны эрозии в установке магнетронного напыления

θ – угол

λ – длина волны де Бройля

h – постоянная Планка

m_0 – масса покоя электрона

e – элементарный заряд

V – ускоряющее напряжение электронной пушки

c – скорость света в вакууме

n – порядок дифракционного максимума

d – межплоскостное расстояние

d_{hkl} – характерное расстояние между плоскостями с индексами hkl в кристалле

(hkl) – индексы кристаллографической плоскости

$\{hkl\}$ – индексы семейства кристаллографических плоскостей

$[uvw]$ – индексы кристаллографического направления

$\langle uvw \rangle$ – индексы семейства кристаллографических направлений

a , b и c – параметры кристаллической решетки

α , β и γ – углы характеризующие кристаллическую решетку

X , Y , Z –оси внешней макроскопической системы координат

C_x – электрическая емкость опытного образца

C_0 – электрическая емкость эталонного конденсатора

R – компенсирующее сопротивление

ε_k – диэлектрическая проницаемость в отсутствие приложения внешнего смещающего поля

ε_{max} – максимальным значениям диэлектрической проницаемости

P_r^+ и P_r^- – остаточная поляризации образцов

P_u – пироклор

P_e – перовскит

P_e-1 – перовскит «рыхлый»

P_e-2 – перовскит «плотный»

X – расстояние отложенное по поверхности анализируемого сферолита в тонких пленках.

$C-V$ – вольт-фарадные зависимости

$P-V$ – петли поляризация-напряжение (петли диэлектрического гистерезиса)

ЦТС – цирконат-титанат свинца

МФГ – морфотропная фазовая граница

ИК - инфракрасный

ВЧ – высокочастотный

СВЧ – сверхвысокочастотное излучение

МЭМС (MEMS) – микроэлектромеханические системы

FRAM – ferroelectric random access memory или сегнетоэлектрическая память со случайным доступом

RTA - rapid thermal annealing или метод быстрого термического отжига

РЭМ – растровый электронный микроскоп

ДОРЭ – дифракция обратнорассеянных электронов

СМП – силовая микроскопия пьезоотклика

ДОЭ - дифракция отраженных электронов

ППФ – прямая полюсная фигура

ОПФ – обратная полюсная фигура

GROD - grain reference orientation deviation или отклонение от средней ориентации зерна

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

ICSD - кристаллографическая база Inorganic Crystal Structure Database

АСМ – атомно-силовой микроскоп

КМ – Кельвин-мода

Список использованных источников

1. Shirane G. Crystal structure of $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$. / G. Shirane, K. Suzuki // J. Phys. Soc. Japan. – 1952. – V. 7. – P. 333-339.
2. Shirane G. Phase transitions in solid solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (II). X - ray study. / Shirane G., Suzuki K., Takeda A. // J. Phys. Soc. Japan. – 1952. –V.7. – P.12-18.
3. Sawaguchi E. Ferroelectricity versus antiferroelectricity in the solid solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 / Sawaguchi E. //Journal of the Physical Society of Japan. – 1953. – V. 8. – № 5. – P. 615-629.
4. Jaffe B. Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series lead titanate-lead zirconate-lead oxide: Tin oxide and lead titanate-lead hafnate. / Jaffe B., Roth R.S., Marzullo S. // Journal of Research of the National Bureau of Standards. – 1955 – V. 55. – № 5. – P. 239-254.
5. Яффе Б. Пьезоэлектрическая керамика. / Яффе Б., Кук У., Яффе Г // Мир, М. 1974. 288с.
6. Xu Yu. Ferroelectric materials and their applications. - N.Holland-Amsterdam-London-New York-Tokyo. 1991. 391 p.
7. Ferroelectric thin films review of materials, properties, and applications / N. Setter N [et al.] // J. Appl. Phys. – 2006. – V. 100. – 051606
8. Izyumskaya N. Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT Thin Films / Izyumskaya N., Alivov Y.-I., Cho S.-J. [et al.] // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2007. – V. 32. –№ 3-4. – P. 111-202.
9. Scott J.F. Application of modern ferroelectrics. / Scott J.F. // Science. 2007. V. 315. P. 954-961.
10. Воротилов К.А., Сигов А.С. Сегнетоэлектрические запоминающие устройства: перспективные технологии и материалы // Нано- и микросистемная техника. – 2008. – № 10. – С. 30-42.
11. Gevorgian S. Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems: Physics, Modeling, Fabrication and Measurements, Engineering materials and processes. / Gevorgian S. //New-York: Springer, 2009. 365 p.

12. Balke N. Electromechanical imaging and spectroscopy of ferroelectric and piezoelectric materials: state of the art and prospects for the future / Balke N., Bdikin I., Kalinin S. V. [et al.] // *J. Am. Cer. Soc.* – 2009. – V. 92. – № 8. – P. 1629-1647.

13. Klee M. Ferroelectric and piezoelectric thin films and their applications for integrated capacitors, piezoelectric ultrasound transducers and piezoelectric switches / Klee M., Boots H., Kumar B. [et al.] // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* – 2010. – V. 8. – 012008.

14. Polcawich G. Mechanical and ferroelectric behavior of PZT-based thin films. / Polcawich G., Pulskamp J. S., Dubey M. // *Journal of Microelectromechanical Systems.* – 2011. – V. 20. – № 6. – P. 1250-1258.

15. Wang Y. Ultrathin ferroelectric films: growth, characterization, physics and applications / Wang Y., Chen W.-J., Wang B. [et al.] // *Materials.* – 2014. – V. 7. – P. 6377-6485.

16. Bretos I. Active layers of high-performance lead zirconate titanate at temperatures compatible with silico-nano- and microelectronic devices / Bretos I., Rodriguez-Castellon E., Tomczyk M. [et al.] // *Scientific Reports.* – 2016. – V.6. – P. 20143.

17. Бухараев А.А. Стрейнтроника — новое направление микро- и наноэлектроники и науки о материалах / Бухараев А.А., Звездин А.К., Пятаков А.П. [и др.] // *Успехи физических наук.* – 2018. – Т. 188. – С. 1288–1330.

18. Xiaoqian Yu. Thickness-dependent polarization-induced intrinsic magnetoelectric effects in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ heterostructures. / Xiaoqian Yu, Lijun Wu, Bangmin Zhang [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2019. – V. 100. – 104405

19. Yamashita K. Vibrating piezoelectric energy conversion efficiency of sol-gel PZT films with various crystal orientations on MEMS buckled diaphragm structures / Yamashita K., Nakajima S., Shiomi J. [et al.] // *IEEE ISAF* – 2019. – P. 1-4.

20. Mikolajick T. Next generation ferroelectric materials for semiconductor process integration and their applications / Mikolajick T., Slesazek S., Mulaosmanovic H. [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2021. – V.129. – 100901.

21. Ma Y. Synthesis, microstructure and properties of magnetron sputtered lead zirconate titanate (PZT) thin film / Ma Y., Song J., Wang X. [et al.] // *Coatings*. – 2021. – V. 11. – № 8. – P. 944.
22. Song L. Toward low-temperature processing of lead zirconate titanate thin films: Advances, strategies, and applications / Song L., Glinsek S., Defay E. // *Applied Physics Reviews*. – 2021. – V. 8. – 041315
23. Cheng C. Improving PMUT receive Sensitivity via DC bias and piezoelectric composition / Cheng C., Peters T., Dangi A. [et al.] // *Sensors*. – 2022. – V. 22. – 5614.
24. Ogawa T. Controlling the crystal orientations of lead titanate thin films / Ogawa T., Senda A., Kasanami T. // *Jpn. J. Appl. Phys.* –1991. –V.30(1). –№ 9B. –P.2145–2148.
25. Bruchhaus R. Optimized PZT thin films for pyroelectric IR detector arrays / Bruchhaus R., Pitzer D., Schreiter M. [et al.] // *J. Electroceram.* –1999. –V.3. –P.151-162.
26. Aruchamy N. Influence of tensile vs. compressive stress on fatigue of lead zirconate titanate thin films / Aruchamy N., Schenk T., Kovacova V. [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – V. 4. – P. 6991–6999.
27. Пронин И.П. Вклад механических напряжений в самополяризацию тонких сегнетоэлектрических пленок / Пронин И.П., Каптелов Е.Ю., Гольцев А.В. [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2003. – Т.45. – № 9. – С. 1685–1690.
28. Kholkin A.L. Self-polarization effect in $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films / Kholkin A.L., Brooks K.G., Taylor D.V. [et al.] // *Integrated Ferroelectrics*. –1998. –V.22. –P.525–533.
29. Afanasjev V.P. Polarization and self-polarization in PZT thin films / Afanasjev V.P., Petrov A.A., Pronin I.P. [et at.] // *J. Phys.: Condensed Matter*. – 2001. – V. 13. – P. 8755-8763
30. Hiboux S. Origin of voltage offset and built-in polarization in in-situ sputter deposited PZT thin films / Hiboux S., Mural P // *Integrated Ferroelectrics*. – 2001. – V. 36. – P. 83–92.
31. Zhang X.D. Low-temperature preparation of highly (100)-oriented $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin film by oxygen-pressure processing / Zhang X.D., Meng X.J., Sun J.L. [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 86. – 252902.

32. Wang Z.J. Low-temperature growth of high-quality lead zirconate titanate thin films by 28 GHz microwave irradiation / Wang Z.J., Kokawa H., Takizawa H. [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V.86, – 212903.

33. Bretos I. Low-temperature crystallization of solution-derived metal oxide thin films assisted by chemical processes / Bretos I., Jimenez R., Ricote J. [et al.] // *Chemical Society Reviews.* – 2018. – V. 47. – № 2. – P. 291.

34. Nazeer H. Compositional dependence of the young's modulus and piezoelectric coefficient of (110)-oriented pulsed laser deposited PZT thin films / Nazeer H., Nguyen M.D., Sukas O.S. [et al.] // *Journal of Microelectromechanical Systems.* – 2015. – V. 24(1). – P. 166–173.

35. Li M.S. Atomic origins of enhanced ferroelectricity in nanocolumnar PbTiO₃/PbO composite thin films / Li M.S., Chen P.F., Zhang Y.L. [et al.] // *Small.* – 2023. – 2203201.

36. Calamea F. Growth and properties of gradient free sol-gel lead zirconate titanate thin films / Calamea F., Muralt P. // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – 062907.

37. Сенкевич С.В. Особенности кристаллизации и сегнетоэлектрических свойств тонких поликристаллических пленок цирконата-титаната свинца, полученных двухстадийным методом: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния: защищена 09.06.2011 / Сенкевич С.В.; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена»; научный руководитель Броздниченко А.Н. – Санкт-Петербург, 2011. – 166 л.

38. Шур В.Я. Кинетика фазовых превращений при термическом отжиге в тонких золь-гель пленках PZT / Шур В.Я., Бланкова Е.Б., Субботин А.Л. [и др.] // *Физика твердого тела.* – 2001. – Т. 43, – № 5. – С. 870-873.

39. Krupanidhi S.B. Recent advances in the deposition of ferroelectric thin films / Krupanidhi S.B. // *Integrated Ferroelectrics.* – 1992. – V. 1. – P. 161–180.

40. Кукушкин С.А. Механизм фазового превращения пироклорной фазы в перовскитовую в пленках цирконата-титаната свинца на кремниевых подложках /

Кукушкин С.А., Тентилова И.Ю., Пронин И.П. // Физика твердого тела. – 2012. – Т.54. – № 3. – С.571–575.

41. Shi L. Development of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films by metallo-organic decomposition process and rapid thermal annealing / Shi L., Krupanidhi S.B. // Integrated Ferroelectrics. – 1992. – V.1. – № 1. – P. 111–127.

42. Dang E.K.F. Theory of the crystallization of PZT thin films via rapid thermal annealing. / Dang E.K.F., Gooding R.J. // Science and Technology of Rapid Solidification and Processing. NATO Science Series E\$ V.278. Springer Dordrecht. Edit. by Monde A. Otoni. 2012. pp. 363-371.

43. Ma Y. Excellent Uniformity and Properties of Micro-Meter Thick Lead Zirconate Titanate Coatings with Rapid Thermal Annealing / Ma Y., Song J., Zhao Y. [et al.] // Materials. – 2023. – V. 16(8). – 3185.

44. Пронин И.П. Особенности кристаллизации поликристаллических тонких пленок PZT, сформированных на подложке Si/SiO₂/Pt. / Пронин И.П., Каптелов Е.Ю., Сенкевич С.В. [и др.] // Физика твердого тела. –2010. –Т.52. –№1. –С.124–128

45. Пронин И.П. Формирование субмикронных поликристаллических слоев цирконата-титаната свинца, их фазовое состояние и сегнетоэлектрические свойства. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, СПб. 2017 г. 261 с.

46. Редьков А.В. Эволюция ансамбля микропор в структуре SiC/Si в процессе роста методом замещения атомов. / Редьков А.В., Гращенко А.С., Кукушкин С.А. [и др.] // Физика твердого тела. – 2019. – Т.61. – № 3. – С. 433–440.

47. Suu K. Process stability control of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ferroelectric thin film sputtering for FRAM application / Suu K., Masuda T., Nishioka Y. [et al.] // Proceedings of the Eleventh IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF XI'98), Montreux, Switzerland August 24-27, 1998. P. 19-22.

48. Pronin I.P. Electrical properties of heterophase PZT thin films with excess lead oxide / Pronin I.P., Kaptelov E.Yu., Senkevich S.V. [et al.] // Integrated Ferroelectrics. – 2009. – V. 106 – P. 81–93.

49. Афанасьев В.П. Механизмы возникновения и релаксации самопроизвольной поляризации в тонких сегнетоэлектрических пленках / Афанасьев В.П., Пронин И.П., Холкин А.Л. // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – №6. – С. 1143–1146.

50. Исупов В.А. О причинах существования сегнетоэлектрических фаз различной симметрии в сегнетоэлектриках со структурой типа перовскита / Исупов В.А. // Физика твердого тела. – 1984. – Т. 26. – № 1. – С. 243-248.

51. Isupov V.A. Phase coexistence in lead zirconate titanate solid solutions / Isupov V.A. // Physics of the Solid State. – 2001. – V. 43. – P. 2262–2266.

52. Noheda B. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ / Noheda B., Cox D.E., Shirane G. // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 63. – 014103

53. Cox D.E. Low-temperature phases in $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$: A neutron powder diffraction study / Cox D.E., Noheda B., Shirane G. // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 71. – 134110.

54. Vanderbilt D. Monoclinic and triclinic phases in higher-order Devonshire theory. / Vanderbilt D. Cohen M.H. // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 63. – 094108.

55. Sergeenko I.A. Phenomenological theory of phase transitions in highly piezoelectric perovskites / Sergeenko I.A., Gufan Yu. M., Urazhdin S. // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 65. – 144104.

56. Wada S. Domain wall engineering in barium titanate single crystals for enhanced piezoelectric properties / Wada S., Yako K., Yokoo K. [et al.] // Ferroelectrics. – 2006. – V. 334. – №1. – P. 17–27.

57. Wada S. Domain Wall engineering in lead-free piezoelectric crystals / Wada S., Muraishi T., Yokoh K. [et al.] // Ferroelectrics. – 2007. – V. 355(1). – P. 37–49.

58. Cordero F. Effects of coupling between octahedral tilting and polar modes on the phase diagram of the ferroelectric perovskites $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ and $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$. / Cordero F., Craciun F., Trequattrini F. [et al.] // Phase Transitions: A Multinational Journal. – 2014. – V. 87. – № 3. – P. 255–270.

59. Cordero F. Elastic properties and enhanced piezoelectric response at morphotropic phase boundaries / Cordero F. // Materials. – 2015. – V. 8. – P. 8195-8245

60. Смоленский Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. / Смоленский Г.А., Крайник Н.Н. // Наука М. 1968 г. 184 с.
61. Лайнс М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. / Лайнс М., Гласс А. //- М.: Мир. 1981 г. 736 с.
62. Смоленский Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. / Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. [и др.] //- Ленинград: Наука. 1971 г. 476с.
63. Осипов В.В. Внутреннее поле и самополяризация в тонких пленках цирконата-титаната свинца / Осипов В.В., Киселев Д.А., Каптелов Е.Ю. [и др.] // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, – № 9. – С. 1748–1754.
64. Пронин И.П. Влияние отжига на самополяризованное состояние в тонких сегнетоэлектрических пленках / Пронин И.П., Каптелов Е.Ю., Тараканов Е.А. [и др.] // Физика твердого тела. – 2002. – Т.44, – № 9. – С.1659–1664.
65. Okamura S. Conspicuous voltage shift of D-E hysteresis loop and asymmetric depolarization in Pb-based ferroelectric thin films / Okamura S., Miyata S., Mizutani Y. [et al.] // Jpn.J.Appl.Phys. 1999. – V.38(1) – № 9B. – P. 5364–5367.
66. Бурсиан Э.В. Изменение кривизны пленки сегнетоэлектрика при поляризации / Бурсиан Э.В., Зайковский О.И. // Физика твердого тела. – 1968. – Т. 10. – С. 1413–1417.
67. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл титаната бария. - М.: Наука, 1974. 295с
68. Yudin P.V. Fundamentals of flexoelectricity in solids / Yudin P.V., Tagantsev A.K. // Nanotechnology. – 2013. – V. 24. – 432001 (36 pp).
69. Gruverman A. Mechanical stress effect on imprint behavior of integrated ferroelectric / Gruverman A., Rodriguez B.J., Kingon A.I. [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 83. – P. 28–730.
70. Sviridov E. Ferroelectric film self-polarization / Sviridov E., Sem I., Alyoshin V. [et al.] // Mater.Res.Soc.Symp. Proc. – 1995. – V. 361. – P. 141–146.
71. Delimova L.A. Giant self-polarization in FeRAM element based on sol-gel PZT films / Delimova L.A., Guschina E.V., Yuferev V.S. [et al.] // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 2015. – V. 1729. – P. 87–92.

72. Делимова Л.А. Сравнение характеристик тонких пленок PZT на подложках из сапфира и кремния / Делимова Л.А., Зайцева Н.В., Ратников В.В. [и др.] // Физика твердого тела, – 2021. – Т. 63, – № 8. – С. 1076–1083.

73. Дымков Ю.М. Природа урановой смоляной руды. - Москва. Атомиздат. 1973. 240 с.

74. Кантор Б. З. Беседы о минералах. - 1997. М.: «Астрель». 216 с

75. Shtukenberg A.G. Spherulites / Shtukenberg A.G., Punin Yu.O., Gunn E. [et al.] // Chemical Reviews. – 2012. – V. 112 (3). – P. 1805–1838.

76. Shtukenberg A.G. Growth actuated bending and twisting of single crystals / Shtukenberg A.G., Punin Yu.O., Gujral A. [et al.] // Angewandte Reviews. – 2014. – V.53. – P. 672–699.

77. Yen K.C. Six types of spherulite morphologies with polymorphic crystals in poly (heptamethylene terephthalate) / Yen K.C., Woo E.M., Tashiro K. // Polymer. – 2010. – V.51. – P. 5592–5603.

78. Sun W.-H. Growth mechanism and microstructures of Cu₂O/PVP spherulites. / Sun W.-H., W.-Z. // RSC Adv. 2022. V. 12. 20022.

79. Da B. Cylindrically symmetric rotating crystals observed in crystallization process of InSiO film / Da B., Cheng L., Liu X., Shigeto K. [et al.] // Science and Technology of Advanced Materials: Methods. – 2023. – V. 3. – № 1. – 2230870.

80. Lutjes N.R. Spherulitic and rotational crystal growth of Quartz thin films. / Lutjes N.R., Zhou S., Antoja-Lleonart J. [et al.] // Scientific Reports. – 2021. – V. 11. – № 1. – 14888.

81. Musterman E.J. Curved lattices of crystals formed in glass / Musterman E.J., Dierolf V., Jain H. // International Journal of Applied Glass Science. – 2022. – V. 13(3). – P. 402–419.

82. Preston K. D. Microstructural investigation of acetate-derived PLZT films / Preston K. D., Haertling G.H. // Integrated Ferroelectrics. – 1992. – V.1(1). – P. 89–98.

83. Klee M. Structure-property relations in polycrystalline titanate thin films / Klee M., de Veirman A., Taylor D. J. [et al.] // Integrated Ferroelectrics. – 1994. – V. 4(3). – P. 197–206.

84. Alkoy E.M. The effect of crystallographic orientation and solution aging on the electrical properties of sol-gel derived $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$ thin films / Alkoy E.M., Alkoy S., Shiosaki T. // *Ceramic International*. – 2007. – V. 33. – P. 1455-1462.

85. Kolosov Yu. Transmission electron microscopy studies of the specific structure of crystals formed by phase transition in iron oxide amorphous films / Kolosov Yu., Tholen R. // *Acta Materialia*. – 2000. – V.48. – P. 1829–1840.

86. Kolosov V.Y. Crystal lattice orientation analysis of PZT thin film with 10% La content by transmission electron microscopy / Kolosov V.Y., Zhigalina O.M., Khmelenin D.N. [et al.] // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – V. 2015(1). – 020043.

87. Пронин И.П. Самополяризация и миграционная поляризация в тонких пленках цирконата-титаната свинца / Пронин И.П., Каптелов Е.Ю., Тараканов Т.А. [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2002. – Т. 44. – № 4. – С. 739-744.

88. Nishikawa S. The Diffraction of Cathode Rays by Calcite / Nishikawa S., Kikuchi S. // *Proc. Imperial Academy (of Japan)*. – 1928. – V. 4. – P. 475–477.

89. Shinohara K. About bands in electron diffraction / Shinohara K. [et al.] // *Physikalische Zeitschrift*. – 1937. – V.38. – P. 1000–1004.

90. Electron Backscattered Diffraction. Explained. Oxford Instruments Analytical – technical briefing. Oxford Instruments Analytical Limited, 2004

91. Venables J. A. Electron Back-Scattering Patterns – A New Technique for obtaining Crystallographic Information in the Scanning Electron Microscope / Venables J. A., Harland C. J. // *Philosophical Magazine*. – 1973. – V. 2. – P. 1193–1200.

92. Dingley D.J. Diffraction From Sub-Micron Areas Using Electron Backscattering In A Scanning Electron Microscope / Dingley D.J. // *Scanning Electron Microscopy*. – 1984. – V.11. – P. 569-575.

93. Dingley D. J. On-line Analysis of Electron Backscatter Diffraction Patterns, Texture Analysis of Polysilicon / Dingley D. J., Longdon M., Wienbren J. [et al.] // *Scanning Electron Microscopy*. – 1987. – V.11. – P. 451–456.

94. Schmidt N.-H. Computer-Aided Determination Of Crystal-Lattice Orientation From Electron-Channeling Patterns In The SEM / Schmidt N.-H., Olesen N. Ø. // *Canadian Mineralogist*. – 1989. – V. 27. – P. 15-22.

95. Juul-Jensen D. Recrystallization '90, ed. T. C. Chandra, D. Juul-Jensen and N. H. Schmidt // TMS, Warrendale, Pennsylvania. – 1990. – P. 219-224.
96. Wright S.I. Automated Determination of Lattice Orientation from Electron Backscattered Kikuchi Diffraction Patterns/ Wright S. I., Adams B. L., Zhao J.-Z. // Textures and Microstructures. – 1991. – V. 13. – P. 123-131.
97. Wright S.I. Automatic Analysis of Electron Backscatter Diffraction Patterns / Wright S.I., Adams B.L. // Met. Trans. A. – 1992. – V.23. – P. 759-767.
98. Krieger-Lassen N. C. Image Processing Procedures for Analysis of Electron Back Scattering Patterns / Krieger-Lassen N.C., Conradsen K., Juul-Jensen D. // Scanning Microscopy. – 1992. – V. 6. – P. 115-121.
99. Kunze K. Advances in Automatic EBSD Single Orientation Measurements / Kunze K., Wright S.I. [et al.] // Textures Microstructures. – 1993. – V. 20. – P.41-54.
100. EDAX Orientation Imaging Microscopy user manual, Version 7.3.1 2017
101. МВИ № 304-19-10 (ФР.1.31.2010.07292) Методика определения доли, размера (в диапазоне 5-5000 нм) и углов разориентировки нанофрагментов, в материалах, подвергнутых интенсивной пластической деформации, с помощью анализатора картин дифракции обратно отраженных электронов и метода одиночных рефлексов. СПб. ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». 2010. 39 с.
102. МВИ № 304-15-09 (ФР.1.27.2009.06565) Методика идентификации локального фазового состава с помощью анализатора картин дифракции обратно отраженных электронов с локальностью до 20 нм. Санкт-Петербург. ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». 2009. 19 с.
103. МВИ № 07-4/41-2017/3.2.1 Методика изготовления образцов для просвечивающей электронной микроскопии методом прецизионного препарирования сфокусированным ионным пучком. Санкт-Петербург. НИЦ «Курчатовский институт - ЦНИИ КМ «Прометей». 2018. 24 с.
104. Alexe M., Gruverman A. (Eds.). Nanoscale Characterisation of Ferroelectric Materials. Scanning Probe Microscopy Approach. Springer, 2004.
105. Вольпяс В.А. Термализация атомных частиц в газах. / Вольпяс В.А., Козырев А.Б. // ЖЭТФ. 2011. Т.140, вып.1. С. 196-204.

106. Вольпяс В.А. Изменение элементного состава тонких пленок цирконата-титаната свинца в процессе ионно-плазменного осаждения: эксперимент и моделирование / Вольпяс В.А., Козырев А.Б., Тумаркин А.В. [и др.] // Физика твердого тела. – 2019. – Т.61. – №.7. – С. 1282-1286.
107. МВИ № 06-206-09 (ФР.1.27.2009.06308) «Методика рентгеноспектрального микроанализа элементного состава структурных составляющих материалов». СПб. ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». 2009. 25 с
108. Сенкевич С.В. Изменение состава, фазового и униполярного состояния тонких слоев ЦТС при варьировании режимов ВЧ магнетронного распыления / Сенкевич С.В., Каптелов Е.Ю., Пронин И.П. [и др.] // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2017. – Т.17. – № 2 – С. 299-302.
109. Goldstein J. I. 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.
110. Туликов А. Ф. Влияние кристаллической решетки на некоторые атомные и ядерные процессы / Туликов А. Ф. // Успехи физических наук. – 1965. – V. 87. – № 4: – P. 585.
111. Lindhard J. Influence of crystal lattice on motion of energetic charged particles / Lindhard J. // Mat.- Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. – 1965. – V. 34. – № 14. – P. 1–64.
112. Thompson M. W. The channelling of particles in crystals / Thompson M. W. // Contemporary Physics. – 1968. – V. 9. – № 4. – P. 375-398.
113. Staritsyn M. V. Anomalous electron channeling in thin films of PZT/ Staritsyn M. V. // Condensed Matter and Interphases. – 2023. – V. 25. – № 4. – P. 572–580.
114. Елшин А.С., Пронин И.П., Сенкевич С.В., Мишина Е.Д. Нелинейно-оптическая диагностика поликристаллических тонких плёнок цирконата-титаната свинца. // ПЖТФ. – 2020. – Т.46, – №. 8. – С. 32-35.
115. Label-free non-linear multimodal optical microscopy—Basics, development, and applications / N. Mazumder [et al.] // Front. Phys. – 2019. – V. 7. – P. 170.
116. Koukhar V.G. Thermodynamic theory of epitaxial ferroelectric thin films with dense domain structures. / Koukhar V.G., Pertsev N.A., Waser R. // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 64. – 214103.