

06,13

## Сегнетоэлектрические свойства тонких пленок цирконата-титаната свинца, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления, в области морфотропной фазовой границы

© М.В. Старицын<sup>1</sup>, М.Л. Федосеев<sup>1</sup>, Д.А. Киселев<sup>2</sup>, Е.Ю. Каптелов<sup>3</sup>, И.П. Пронин<sup>3,¶</sup>,  
С.В. Сенкевич<sup>3</sup>, В.П. Пронин<sup>4</sup>

<sup>1</sup> НИЦ „Курчатовский институт“ — ЦНИИ конструкционных материалов „Прометей“ им. И.В. Горынина, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: Petrovich@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 18 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 18 ноября 2022 г.

Принята к публикации 25 ноября 2022 г.

Экспериментальное исследование кристаллической структуры и сегнетоэлектрических свойств  $\langle 110 \rangle$ -текстурированных пленок цирконата-титаната свинца при тонком варьировании их состава (при изменении элементного соотношения атомов циркония и титана в пределах 1.5%) в области морфотропной фазовой границы выявило скачкообразные изменения параметра псевдокубической решетки, диэлектрической проницаемости и остаточной поляризации. Предполагается, что наблюдаемые аномалии отвечают морфотропному переходу от ромбоэдрической к смеси тетрагональной и моноклинной фаз.

**Ключевые слова:** тонкое варьирование состава, фазовое состояние, пьезоэлектрическая микроскопия, аномалии диэлектрических и пьезоэлектрических свойств.

DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54305.531

### 1. Введение

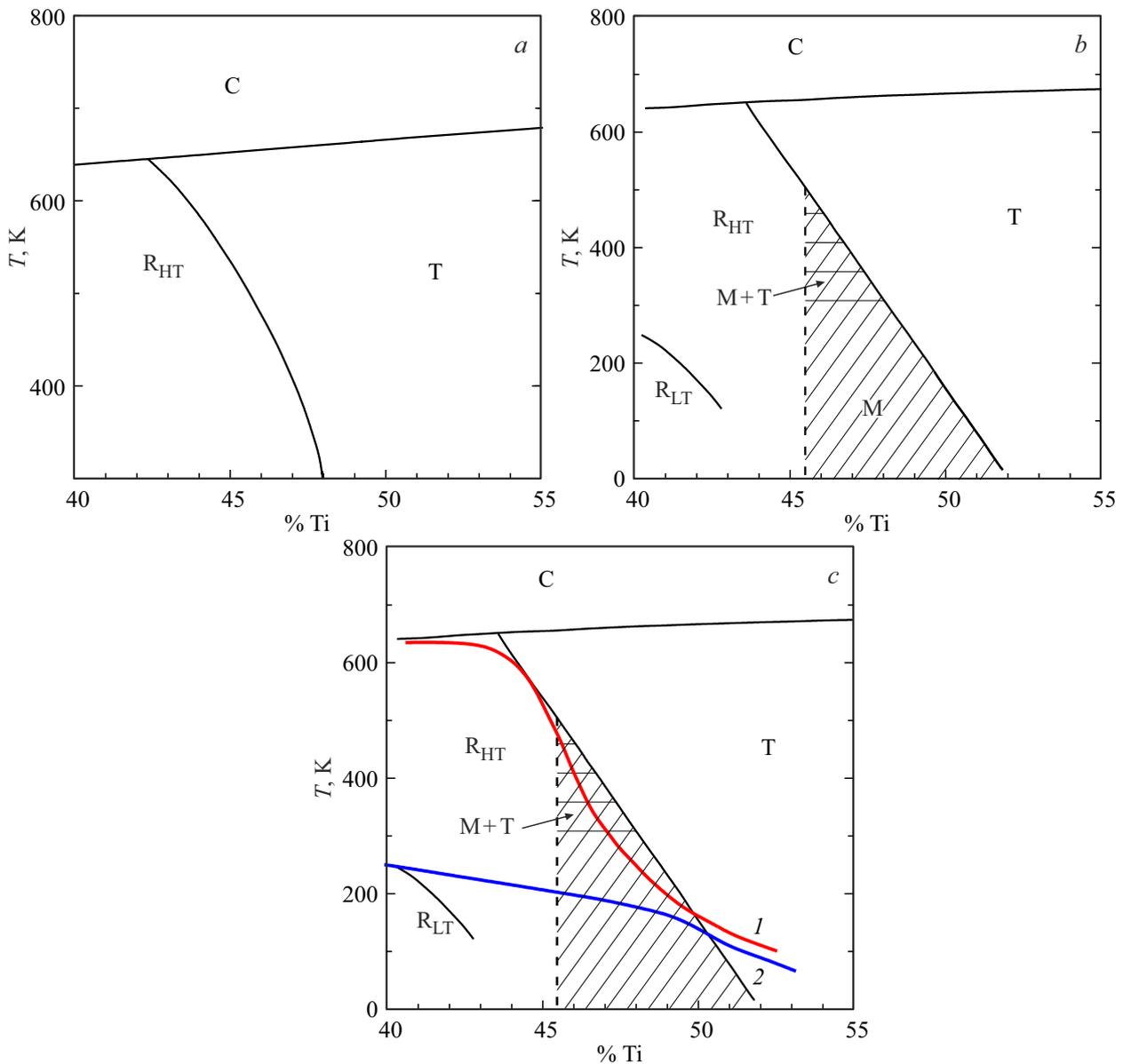
С 1960-х гг. сегнетоэлектрические твердые растворы цирконата-титаната свинца  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (ЦТС) являются базовыми материалами современной пьезотехники [1–3]. К практически важным относятся твердые растворы, состав которых соответствует морфотропной фазовой границе (МФГ). Эта граница разделяет ромбоэдрическую ( $R_{\text{HT}}$ ) и тетрагональную (Т) модификации сегнетоэлектрической фазы, где электромеханические свойства и другие важные физические параметры достигают экстремально высоких значений, рис. 1, а [1].

В последнее время все более широкое распространение получают микроэлектромеханические системы (МЭМС) различного функционального назначения [4–7], создаваемые на базе тонких пленок ЦТС. Эффективность их использования зависит от ряда факторов, таких как состав пленок, степень элементной однородности по толщине, величина и характер механических напряжений, действующих со стороны подложки и подслоев, ориентация ростовой текстуры, размер зерна, наличие включений посторонних фаз, и т. д.

Важно также адекватное понимание причин, приводящих к появлению экстремальных физических свойств на МФГ. Первоначальные представления (Исупов [8,9] и

последователи) связывались с дополнительным вкладом в пьезоэффект от движения межфазных границ  $R_{\text{HT}}$ - и Т-фаз, сосуществование которых вызвано близостью их свободных энергий. Дальнейшие попытки объяснить эффект были связаны с подходом, развитым в [10,11] для титаната бария  $\text{BaTiO}_3$  (как для монокристаллов, так и для керамических образцов), у которого пьезоэлектрические модули (и диэлектрическая проницаемость) возрастают на несколько порядков по мере снижения на несколько порядков размера доменов с переходом в субмикронную область. Согласно развиваемому подходу, основной вклад в величину пьезоэлектрических модулей дают области доменных границ (шириной  $\sim 10$  nm), в пределах которых искажения кубической перовскитовой решетки минимальны.

Другой подход был продемонстрирован в цикле работ [12–15] при фазовом анализе объемных керамических образцов ЦТС в области МФГ с использованием рентгеновской аппаратуры высокого разрешения и синхротронного излучения. Согласно этому подходу, за электромеханические аномалии отвечает промежуточная моноклинная (М) сегнетоэлектрическая фаза, расположенная в узком интервале концентраций между  $R_{\text{HT}}$ - и Т-фазами, рис. 1, б. О возможности существования М-фазы в области МФГ сообщалось в ряде теоретиче-



**Рис. 1.** Фазовая диаграмма твердых растворов ЦТС в области МФГ согласно: *a)* [1], *b)* [12], *c)* [21]. Линия 1 на рис. 1, *c* соответствует МФГ, линия 2 — температуре фазового перехода, связанного с поворотом октаэдров. С — кубическая фаза,  $R_{HT}$  — высокотемпературная ромбоэдрическая фаза,  $R_{LT}$  — низкотемпературная ромбоэдрическая фаза, Т — тетрагональная фаза, М — моноклинная фаза.

ских работ, в которых, согласно расчетам, должны были наблюдаться более высокие электромеханические коэффициенты, чем в  $R_{HT}$ - и Т-фазах [16–19]. В соответствии с экспериментальными исследованиями, область существования М-фазы уменьшается с ростом температуры, а при температуре выше комнатной оказывается устойчивым лишь сосуществование М- и Т-фаз, рис. 1, *b*. Однако, несмотря на использование высокоточного рентгеновского оборудования, однозначной интерпретации формы рентгеновских дифракционных линий сделать не удалось из-за аналогичного характера расщепления рефлексов, характерных и для М-, и для смеси  $R_{HT}$ - и Т-фаз. В тонких пленках ЦТС следы М-фазы были выявлены

в монокристаллических (эпитаксиальных) слоях, выращенных на монокристаллических подложках титаната стронция  $SrTiO_3$  с ориентацией типа  $\langle 110 \rangle$ ; тогда как на подложках с  $\langle 100 \rangle$ - и  $\langle 111 \rangle$ -ориентациями следов расщепления рефлексов обнаружено не было [20]. Что касается практически значимых тонких поликристаллических (или „керамических“) пленок ЦТС, на которые приходится подавляющее число исследований, в них данные о наличии М-фазы отсутствуют.

Дальнейшее усложнение фазовой диаграммы в области МФГ связывается с близостью к ней структурного фазового перехода, обусловленного поворотом кислородных октаэдров, который наблюдался в объемных

керамических образцах, рис. 1, с [21–23]. Поскольку этот структурный переход расположен ниже комнатной температуры, то на электромеханические свойства пьезоэлектрической керамики при комнатной температуре и выше он вряд ли оказывает какое-либо влияние. Однако в случае тонких поликристаллических пленок ЦТС, у которых на положение МФГ и на свойства могут оказывать существенное воздействие механические напряжения со стороны подложки и других подслоев из-за различия температурных коэффициентов линейного расширения, исключить их влияние на температуру этого перехода и его влияния на сегнетоэлектрические свойства нельзя [24,25].

Целью настоящей работы являлось определение положения морфотропного фазового перехода в пленках ЦТС, сформированных на платинированных кремниевых подложках, при тонком варьировании их состава, и изучение особенностей поведения их сегнетоэлектрических свойств.

## 2. Приготовление образцов и методы исследования

Для реализации цели работы тонкие пленки ЦТС осаждались методом высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени состава  $PbZr_{0.54}Ti_{0.46}O_3$  на платинированные кремниевые подложки ( $Pt|TiO_2|SiO_2|Si$ ) при варьировании расстояния мишень–подложка  $d$  в диапазоне 30–70 мм. Температура подложки, обусловленная разогревом подложки в плазме, при этом изменялась от 90 до 160°C. Толщина осажденных слоев составляла 500 нм. Изменением расстояния мишень–подложка удавалось тонко варьировать состав (элементное соотношение атомов Ti и Zr) осажденных пленок в диапазоне  $Ti/Zr \sim 48.5/51.5–47.0/53.0$ , то есть на 1.5%, рис. 2 [26,27]. Подобные вариации состава пленок сложного состава связаны с различием длин термализации в газовой плазме атомов, различающихся весом [28,29]. Осаждение пленок проводилось при одной мощности магнетрона и давлении рабочего газа 8 Па. Для получения пленок одной толщины время осаждения изменялось от 1.6 (при 30 мм) до 3.7 h (при 70 мм). Синтез фазы перовскита осуществлялся последующим отжигом в печи при температуре 580°C в течение 1 h. Для проведения электрофизических измерений на свободную поверхность пленок наносились платиновые контактные площадки размером  $100 \times 100 \mu m$ .

Состав пленок определялся методом электронно-зондового рентгеновского микроанализа с использованием растрового электронного микроскопа Luga 3 (Tescan), оснащенного энергодисперсионным детектором характеристического рентгеновского излучения (X-Max 50). Энергия зондирующего электронного пучка составляла 12 keV. Кристаллическая структура и фазовое состояние пленок контролировались методом рентгено-

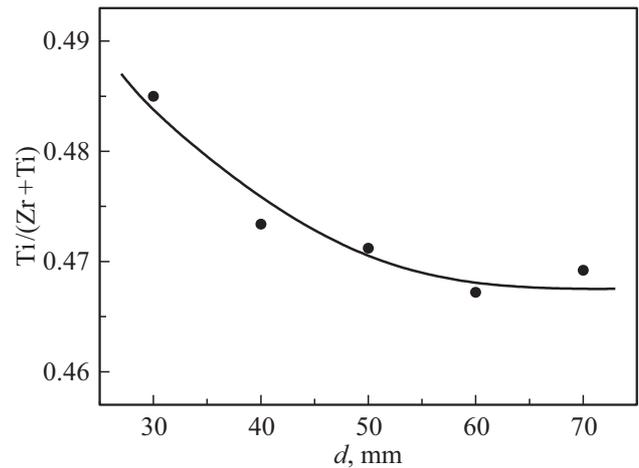
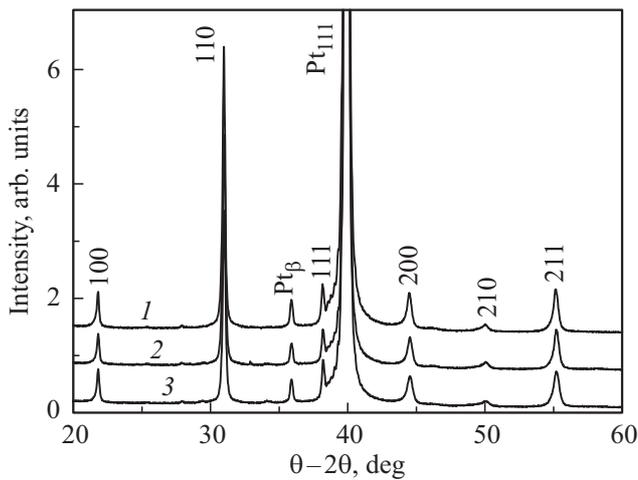


Рис. 2. Изменение элементного соотношения атомов титана и циркония в осажденных тонких пленках ЦТС при изменении расстояния мишень–подложка.

структурного анализа (Rigaku Ultima IV). Изображения микроструктуры поверхности пленок были получены методом атомно-силовой микроскопии. Для определения вертикальной компоненты пьезоотклика использовался метод силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП, атомно-силовой микроскоп Ntegra Prima, НТ-МДТ СИ, Россия). Измерения проводились в контактной моде при приложении на кантилевер переменного напряжения величиной 5 V на частоте 50 kHz. Площадь сканируемой поверхности составляла  $40 \times 40 \mu m$ . Для изучения диэлектрических свойств использовался автоматизированный комплекс на базе измерителя импеданса E7-20.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

По данным рентгенодифракционного анализа ( $\theta - 2\theta$ ), сформированные пленки характеризовались однофазной псевдокубической перовскитовой структурой и наличием преимущественной ростовой  $\langle 110 \rangle$ -текстуры (рис. 3). С ростом содержания атомов Ti (при уменьшении расстояния мишень–подложка) наблюдалось резкое изменение псевдокубического параметра решетки (рис. 4, a), рассчитанного по положению на дифрактограмме рефлекса (200). Такое поведение, по всей видимости, связано с трансформацией от  $R_{HT}$ -фазы к смеси, состоящей из M- и T-фаз [12–15]. Расщепления рефлексов, соответствующих этим фазам, не наблюдалось, однако с ростом содержания атомов Ti их полуширина (FWHM) возрастала (рис. 4, b). Отсутствие расщепления может быть связано с тем, что сами по себе рефлексы сильно уширены. Наиболее вероятной причиной такого уширения является неоднородность в распределении атомов Ti и Zr по толщине, оценочно достигающая  $\sim 3\%$  [26,27].



**Рис. 3.** Рентгенодифракционные спектры ( $\theta - 2\theta$ ) перовскитовых тонких пленок ЦТС, полученных при изменении расстояния мишень-подложка: 1 — 30, 2 — 50, 3 — 70 мм.

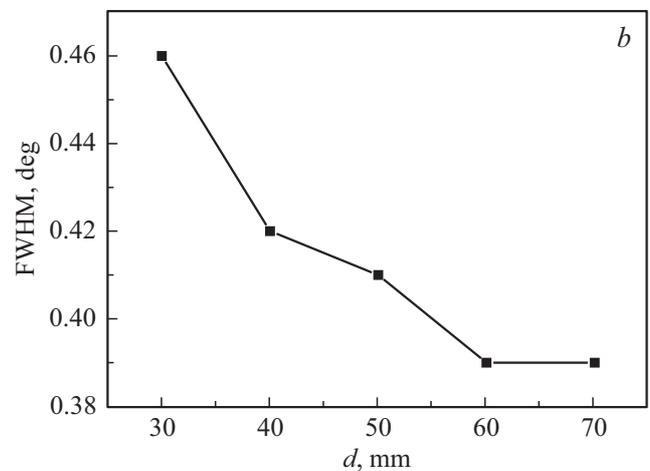
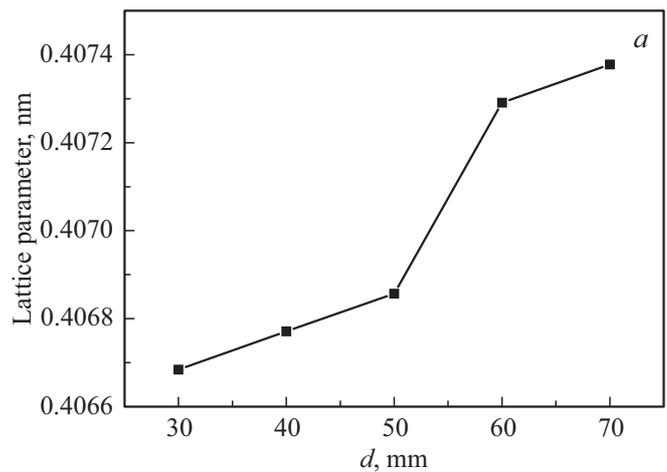
На рис. 5 представлены результаты измерения диэлектрических свойств образцов, проведенных при комнатной температуре. Кривая 1 соответствует значению диэлектрической проницаемости при комнатной температуре  $\epsilon$  в отсутствие приложения внешнего смещающего поля, а кривая 2 — максимальным значениям диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\max}$ , полученных из измерений вольт-емкостных зависимостей ( $C-V$ ).

Зависимости характеризуются наличием скачка в области МФГ, при этом сами значения диэлектрической проницаемости остаются достаточно высокими для тонких пленок ( $\sim 600-800$  для  $\epsilon$  и  $\sim 800-1200$  для  $\epsilon_{\max}$ ).

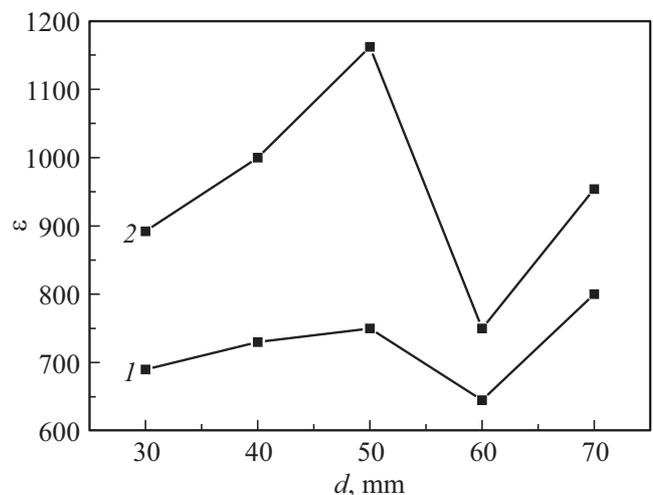
Изображение нормальной составляющей пьезоэлектрического отклика пленки (сигнал  $\text{Mag} \times \text{Cos}$ ), осажденной при расстоянии мишень-подложка, равном 50 мм, представлена на рис. 6, а. Левая часть центральной области скана представляет собой сигнал, пропорциональный остаточной поляризации ( $P_r^+$ ), полученный в результате приложения к свободной поверхности пленки положительного потенциала +40 В, а правая часть — сигнал ( $P_r^-$ ), полученный после приложения отрицательного потенциала -40 В. Периферийная часть изображения соответствует сигналу неполяризованной части пленки, свидетельствующей о наличии самопроизвольной поляризации.

Величина самополяризации приблизительно составляла порядка 1/3 от величины остаточной поляризации. Аналогичные сканы были получены на всех исследуемых образцах. Рис. 6, б отражает распределение остаточной поляризации по линии АВ.

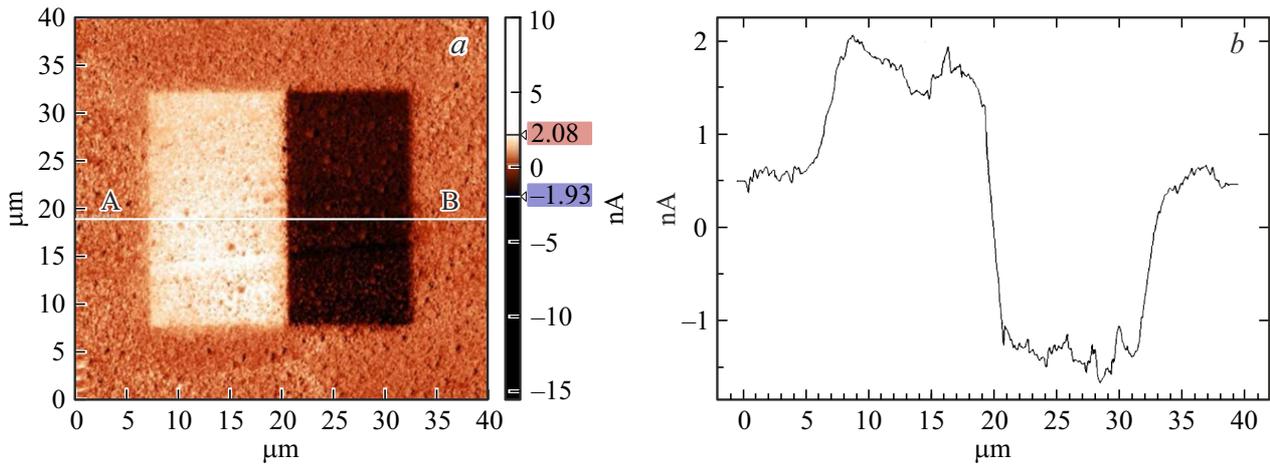
На основе полученных результатов была построена усредненная зависимость остаточной поляризации, рассчитанная как  $(P_r^+ + P_r^-)/2$  (рис. 7). Эта зависимость, как и предыдущие рисунки (рис. 4 и 5), отражает наличие скачка, что также говорит в пользу наличия достаточно резкой (морфотропной) фазовой границы.



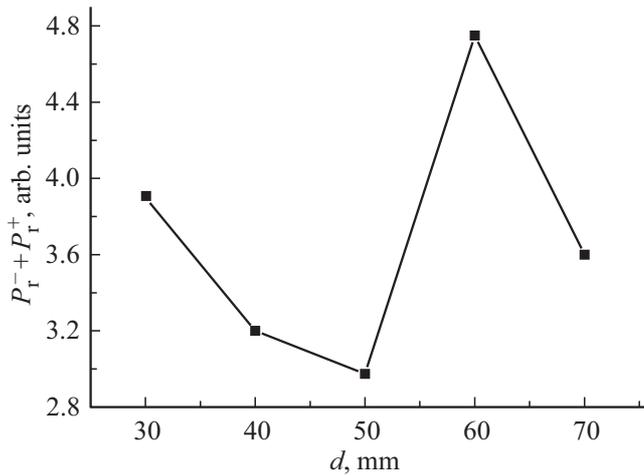
**Рис. 4.** Изменение псевдокубического параметра (а) и полуширины (200)-рефлекса (б), рассчитанных по рентгенограммам пленок ЦТС.



**Рис. 5.** Изменение величин диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (кривая 1) и  $\epsilon_{\max}$  (кривая 2), измеренных при комнатной температуре, при изменении расстояния от мишени до подложки. Частота измерения — 10 kHz.



**Рис. 6.** Пьезоэлектрический отклик тонкой пленки ЦТС: *a* — левая ( $P_r^+$ ) и правая ( $P_r^-$ ) части изображения поляризованы положительным  $+40\text{ V}$  и отрицательным  $-40\text{ V}$  напряжением соответственно, *b* — диаграмма распределения пьезоотклика по линии АВ.



**Рис. 7.** Изменение остаточной поляризации, измеренное по петлям гистерезиса пленок ЦТС в зависимости от расстояния мишень–подложка.

Таким образом, при тонком варьировании элементного состава пленок ЦТС (соотношения атомов Ti/Zr) удалось наблюдать:

а) резкое увеличение параметра псевдокубической решетки с ростом содержания атомов Zr, что согласуется с результатами фазового анализа эпитаксиальных тонких пленок ЦТС в области МФГ [30];

б) резкие изменения диэлектрической проницаемости и остаточной поляризации, которые могут быть связаны с особенностями поведения этих параметров в тонких пленках, отличающихся ростовой  $\langle 110 \rangle$ -текстурой. Аналогичные изменения величины остаточной поляризации (падение величины в области Т-фазы и скачкообразное увеличение при переходе в  $R_{\text{HT}}$ -фазу) в области МФГ ранее наблюдались в  $\langle 110 \rangle$ -эпитаксиальных пленках ЦТС [31]. Аномальные изменения значений диэлектри-

ческой проницаемости, в целом, также коррелируют с результатами, полученными в настоящей работе.

#### 4. Выводы

1. Анализ имеющейся литературы и полученные в нашей работе результаты свидетельствуют о том, что с ростом содержания атомов титана в области МФГ особенности изменения структуры и физических свойств тонких пленок могут быть связаны с фазовой трансформацией из ромбоэдрической фазы ( $R_{\text{HT}}$ ) в фазовое состояние, характеризующееся сосуществованием моноклинной и тетрагональной фаз (М+Т). Этот фазовый переход, точное положение которого ранее не было определено, обозначен вертикальной пунктирной линией на рис. 1, *b*.

2. Устойчивость М-фазы в  $\langle 110 \rangle$ -текстурированных тонких пленках может быть связана с анизотропией двумерных растягивающих механических напряжений, действующих на тонкую пленку со стороны кремниевой подложки [23,24], по аналогии с ситуацией в  $\langle 110 \rangle$ -эпитаксиальных тонких пленках ЦТС, выращенных на монокристаллах титаната стронция [20]. Данное предположение в отношении анизотропии механических напряжений в поликристаллических тонких пленках ЦТС требует проведения отдельного исследования по их расчетам.

#### Финансирование работы

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием „Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов“ НИЦ „Курчатовский институт“ — ЦНИИ КМ „Прометей“, при финансовой поддержке Министерства науки и высшего

образования — соглашение № 13.ЦКП.21.0014 (075-11-2021-068). Уникальный идентификационный номер — RF-2296.61321X0014.

Исследования методами сканирующей зондовой микроскопии выполнены на оборудовании ЦКП „Материаловедение и металлургия“ НИТУ „МИСиС“ при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-696).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. Мир, М. (1974). 288 с.
- [2] Y. Xu. Ferroelectric materials and their applications. North-Holland, Amsterdam, London, N.Y., Tokyo (1991). 391 p.
- [3] А.В. Гориш, В.П. Дудкевич, М.Ф. Куприянов, А.Е. Панич, А.В. Турик. Пьезоэлектрическое приборостроение. Т. 1. Физика сегнетоэлектрической керамики. ИПРЖР, М. (1999). 368 с.
- [4] D.L. Polla. Microelectron. Eng. **29**, 1–4, 51 (1995).
- [5] S. Trolier-McKinstry, P. Muralt. J. Electroceram. **12**, 1–2, 7 (2004).
- [6] N. Balke, I. Bdikin, S.V. Kalinin, A.L. Kholkin. J. Am. Ceram. Soc. **92**, 8, 1629 (2009).
- [7] L. Song, S. Glinsek, E. Defay. Appl. Phys. Rev. **8**, 4, 041315 (2021).
- [8] В.А. Исупов. ФТТ **26**, 1, 243 (1984).
- [9] В.А. Исупов. ФТТ **43**, 12, 2166 (2001). [V.A. Isupov. Phys. Solid State **43**, 12, 2262 (2001)].
- [10] S. Wada, K. Yako, K. Yokoo, H. Kakemoto, T. Tsurumi. Ferroelectrics **334**, 1, 17 (2006).
- [11] S. Wada, T. Muraishi, K. Yokoh, K. Yako, H. Kamemoto, T. Tsurumi. Ferroelectrics **355**, 1, 37 (2007).
- [12] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, S.-E. Park. Appl. Phys. Lett. **74**, 14, 2059 (1999).
- [13] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L.E. Cross. Phys. Rev. B **63**, 1, 014103 (2000).
- [14] D.E. Cox, B. Noheda, G. Shirane. Phys. Rev. B **71**, 13, 134110 (2005).
- [15] B. Noheda, D.E. Cox. Phase Transitions **79**, 1–2, 5 (2006).
- [16] Ю.М. Гуфан, В.П. Сахненко. ЖЭТФ **69**, 4, 1423 (1975). [Yu.M. Gufan, V.P. Sakhnenko. JETP **42**, 4, 728 (1975)].
- [17] D. Vanderbilt, M.H. Cohen. Phys. Rev. B **63**, 9, 094108 (2001).
- [18] I.A. Sergeenko, Yu.M. Gufan, S. Urazhdin. Phys. Rev. B **65**, 14, 144104 (2002).
- [19] X.Q. Ke, D. Wang, X. Ren, Y. Wang. Phys. Rev. B **88**, 21, 214105 (2013).
- [20] L. Yan, J. Li, H. Cao, D. Viehland. Appl. Phys. Lett. **89**, 26, 262905 (2006).
- [21] D.I. Woodward, J. Knudsen, I.M. Reaney. Phys. Rev. B **72**, 10, 104110 (2005).
- [22] F. Cordero. Materials **8**, 12, 8195 (2015).
- [23] K. Yan, S. Ren, M.X. Fang, X.-B. Ren. Acta Materialia **134**, 195 (2017).
- [24] R. Bruchhaus, D. Pitzer, M. Schreiter, W. Wersing. J. Electroceram. **3**, 2, 151 (1999).
- [25] И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, А.В. Гольцев, В.П. Афанасьев. ФТТ **45**, 9, 1685 (2003). [I.P. Pronin, E.Yu. Kaptelov, A.V. Gol'tsev, V.P. Afanas'ev. Phys. Solid State **45**, 9, 1768 (2003)].
- [26] М.В. Старицын, М.Л. Федосеев, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, И.П. Пронин. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Твер. гос. ун-т, Тверь **13**, 400 (2021).
- [27] D.M. Dolgintsev, E.Yu. Kaptelov, S.V. Senkevich, I.P. Pronin, V.P. Pronin. Phys. Complex Systems **2**, 3, 101 (2021).
- [28] В.А. Вольпяс, А.Б. Козырев. ЖЭТФ **140**, 1, 196 (2011). [V.A. Volpyas, A.B. Kozurev. JETP **113**, 1, 172 (2011)].
- [29] В.А. Вольпяс, А.Б. Козырев, А.В. Тумаркин, Д.М. Долгинцев, В.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, И.П. Пронин. ФТТ **61**, 7, 1282 (2019). [V.A. Volpyas, A.B. Kozurev, A.V. Tumarkin, D.M. Dolgintsev, V.P. Pronin, E.Yu. Kaptelov, S.V. Senkevich, V.P. Pronin. Phys. Solid State **61**, 7, 1223 (2019)].
- [30] C.M. Foster, G.-R. Bai, R. Csencsits, J. Vetrone, R. Jammy, L.A. Wills, E. Carr, J. Amano. J. Appl. Phys. **81**, 5, 2349 (1997).
- [31] T. Oikawa, M. Aratani, H. Funakubo, K. Saito, M. Mizuhira. J. Appl. Phys. **95**, 6, 3111 (2004).

Редактор Е.В. Толстякова