

06.5;13.1

Радиально ориентированная латеральная самополяризация в сферолитовых островках тонких пленок цирконата-титаната свинца

© Д.А. Киселев¹, М.В. Старицын^{2,3}, С.В. Сенкевич⁴, Е.Ю. Каптелов⁴, И.П. Пронин⁴, В.П. Пронин³¹ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия² НИЦ „Курчатовский институт“ — ЦНИИ конструкционных материалов „Прометей“ им. И.В. Горынина, Санкт-Петербург, Россия³ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Petrovich@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 3 августа 2023 г.

В окончательной редакции 22 сентября 2023 г.

Принято к публикации 22 сентября 2023 г.

Исследованы латеральный пьезоэлектрический отклик и Кельвин-мода отдельных перовскитовых островков, различающихся радиально-лучистой сферолитовой микроструктурой, в тонких пленках цирконата-титаната свинца. Показано, что сферолитовые островки радиально поляризованы, что связывается с изменением плотности фаз при кристаллизации перовскитовой фазы из низкотемпературной пироклорной фазы.

Ключевые слова: тонкие пленки цирконата-титаната свинца, радиально-лучистая сферолитовая структура, силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.22.56591.19700

Сферолитовые кристаллические структуры широко распространены в природе. Они встречаются в сплавах, минералах, органических соединениях [1,2]. В тонких пленках сферолиты реализуются как в форме, близкой к радиальным дискам, так и в виде более сложных фигур неправильной формы [3–8]. В последнее время интерес к таким структурам обусловлен разработкой миниатюрных осцилляторов, в качестве которых могут выступать тонкопленочные полярные кварцевые (SiO_2) и кварцеподобные (GeO_2) материалы [3,4]. Эксперименты показали, что при высокотемпературной кристаллизации предварительно осажденных на подложку аморфных кварцев формируется сферолитовая микроструктура радиально-лучистого типа. Размер блоков в такой структуре может достигать нескольких десятков микрон. Методом дифракции отраженных электронов было обнаружено вращение (поворот) ростовой оси в процессе радиального разрастания сферолита. Согласно [3,4], радиальная скорость поворота оси достигала $0.5\text{--}0.7\text{ deg}/\mu\text{m}$.

Радиально-лучистая микроструктура характерна также для поликристаллических сегнетоэлектрических пленок, полученных двухстадийным способом (осаждение аморфных пленок на подложку с последующим высокотемпературным отжигом) с использованием как физических, так и химических методов их формирования. В частности, в тонких пленках цирконата-титаната свинца (ЦТС), которые являются базовыми материалами современной микроэлектромеханики [5–7], наблюдалась микроструктура в виде „розеток“ (rosettes), которые в ряде случаев представляли собой практически идеально круглые диски [8–11]. В зависимости от технологических

условий роста тонких пленок размер дисков варьировался от долей микрон до нескольких десятков микрон. Ранее проведенные нами исследования показали, что при использовании двухстадийного метода магнетронного распыления керамической мишени ЦТС средний размер сферолитовых блоков можно изменять в широких пределах (от единиц до десятков микрон) посредством изменения расстояния от мишени до подложки в диапазоне $70\text{--}30\text{ mm}$ [11–13]. При этом было обнаружено аномально большое увеличение сигнала второй оптической гармоники (более чем в 20 раз) [11,13]. Поскольку сигнал второй оптической гармоники пропорционален квадрату проекции поляризации, лежащей нормально к направлению падающего оптического излучения (т.е. латеральной поляризации), величина латеральной поляризации увеличивалась более чем в 4 раза. В [12,13] выявлено, что с увеличением размера сферолита происходит поворот (наклон) ростовой оси в направлении границы сферолитового островка (подобно кристаллизации кварцевых сферолитов). При этом в зависимости от размера сферолитов скорость поворота изменяется в диапазоне от 0.5 до $1\text{ deg}/\mu\text{m}$. В [14] было сделано предположение, что причиной таких изменений является действие в плоскости пленки (подложки) растягивающих механических напряжений, возникающих в процессе кристаллизации фазы перовскита из пироклорной фазы, сопровождающейся изменением плотности пленки. В связи с этим целью настоящей работы является изучение поведения сегнетоэлектрической поляризации методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика в тонкопленочных ЦТС-сферолитах.

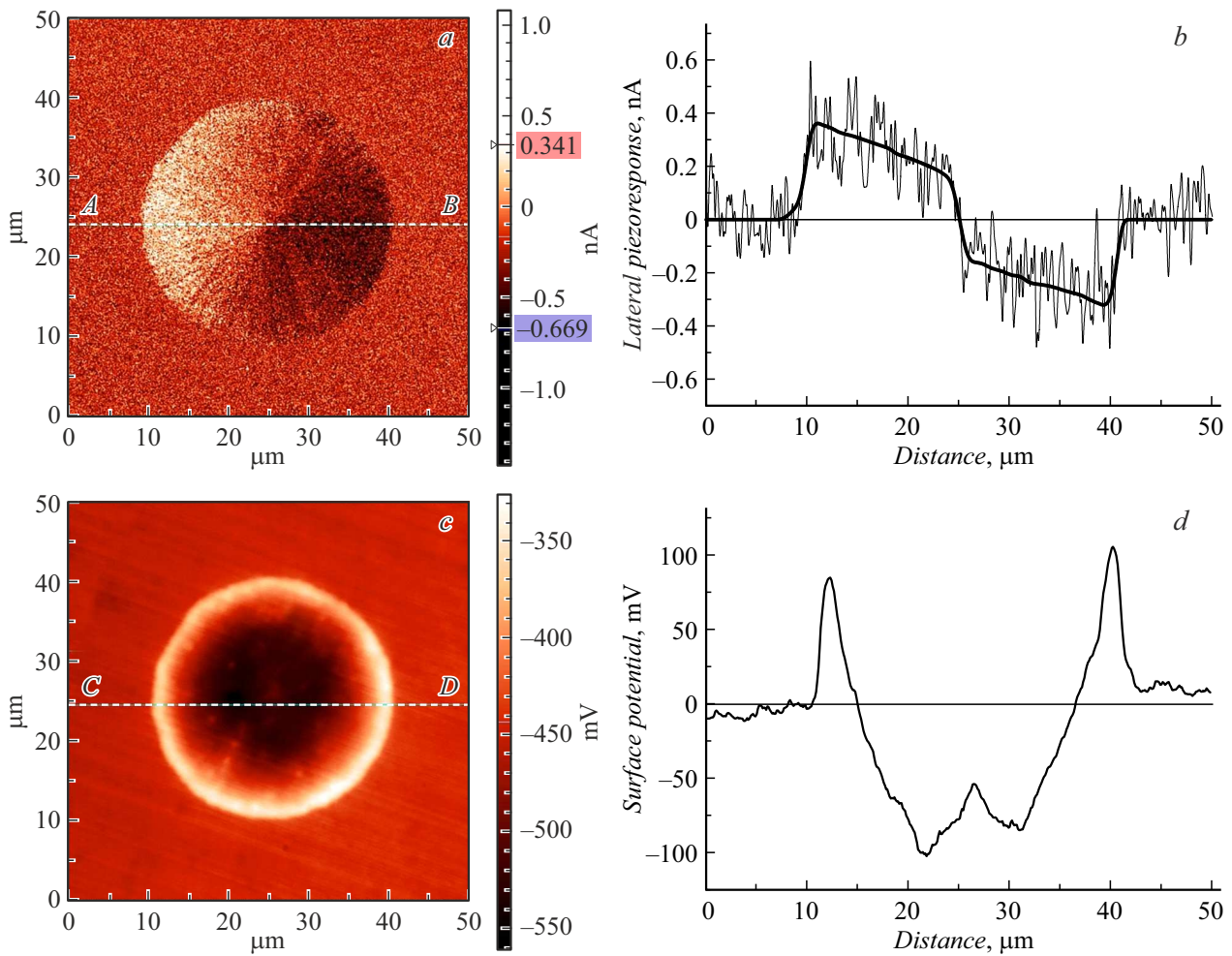


Рис. 1. Латеральное PFM-изображение перовскитового сферолитового островка (a) и распределение латерального сигнала по диаметральному сечению A–B (b), изображение SKPM-сигнала (Кельвин-мода) (c) и его распределение по диаметральному сечению C–D (d).

Тонкая пленка ЦТС состава, соответствующего области морфотропной фазовой границы (с элементным соотношением $Zr/Ti = 54/46$), была выращена на ситалловой подложке СТ-50, покрытой платиновым электродом с адгезионным подслоем титана. Высоочастотное магнетронное распыление керамической мишени происходило при низкой температуре, соответствующей температуре разогрева подложки газовой плазмой. Толщина осажденного образца составляла 900 nm. Для получения отдельных перовскитовых сферолитовых островков, расположенных в низкотемпературной пироклорной матрице, образцы отжигались на воздухе в печи СУОЛ 0.3.2/12 в течение часа при температуре 530°C.

Контроль фазового состояния осуществлялся с помощью растрового электронного микроскопа Luga3 Tescan, работающего в режиме дифракции обратно отраженных электронов. Метод силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (PFM) использовался для определения латеральной составляющей пьезоотклика. Измерения проводились в контактной моде при прило-

жении на кантилевер переменного напряжения с амплитудой 5 V на частоте 150 kHz. Для определения поверхностного потенциала использовался режим сканирования Кельвин-мода (SKPM). Измерения проводились на атомно-силовых микроскопах MFP-3D SA (Asylum Research) и Ntegra Prima (НТ-МДТ СИ, Россия). Площадь сканируемой поверхности составляла $50 \times 50 \mu\text{m}$.

На рис. 1, a представлено PFM-изображение латерального пьезоотклика радиально-лучистого сферолитового островка двухфазной пленки ЦТС, полученной в результате высокотемпературного отжига, а на рис. 1, b — распределение этого сигнала по диаметральному сечению A–B. Видно, что это распределение сугубо неоднородное: в центре сферолита сигнал был практически равен нулю, а при отклонении от центра (вправо и влево) к периферии островка наблюдалось резкое увеличение сигнала пьезоотклика с последующим плавным ростом. При этом знак сигнала при пересечении центра сферолита изменялся на противоположный.

Рис. 1, *c* отражает распределение поверхностного потенциала (SKPM-изображение). Величина сигнала Кельвин-моды радиально неоднородна: наибольшая величина поверхностного отрицательного заряда сосредоточена в областях, прилегающих к центру сферолита, снижаясь к периферии, а вблизи границы перовскит–пирохлор SKPM-сигнал меняет знак на противоположный (рис. 1, *d*).

Рис. 2 представляет результат обработки *Z*-компоненты (вертикальной составляющей) сигнала дифракции обратно отраженных электронов и иллюстрирует практически линейный поворот ростовой оси в сторону от центра островка по мере радиального разрастания сферолита. Скорость поворота оси составляла $\sim 1.5 \text{ deg}/\mu\text{m}$, что несколько выше, чем наблюдалось в случае роста кварцевых сферолитов [3,4].

Причина поворота ростовой оси связывается с увеличением плотности пленок на 7–8% в процессе кристаллизации фазы перовскита [3,4,14]. Поворот оси, как и усадка пленок, является результатом частичной релаксации механических напряжений, происходящих при фазовой трансформации. Радиально действующие остаточные механические напряжения, по всей видимости, приводят к реориентации латеральной составляющей сегнетоэлектрической поляризации в радиальном направлении. Светлое изображение латерального пьезоотклика на рис. 1, *a* слева от центра сферолита и темное справа от него свидетельствуют о том, что латеральная составляющая поляризации ориентирована в направлении от центра островка к его периферии [15]. Иными словами, сферолитовый островок представляет собой радиально самополяризованное образование, схематически представленное на рис. 3.

Отрицательный поверхностный потенциал на свободной поверхности сферолита может быть вызван локализацией электронов на глубоких приповерхностных ловушках [16]. Изменение же знака заряда вблизи границы перовскитового сферолита с пирохлорной фазой связа-

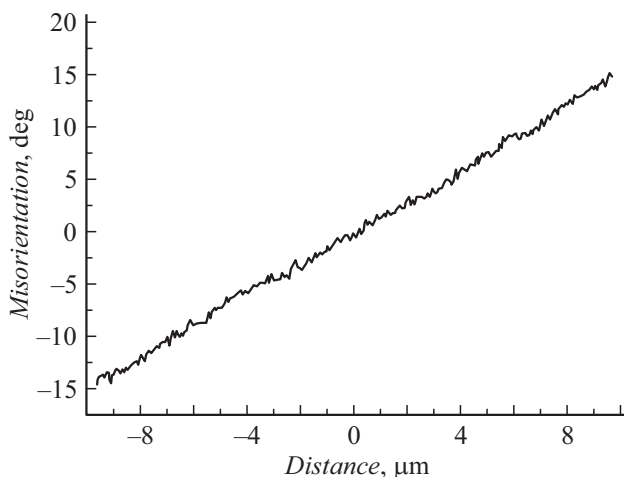


Рис. 2. Диаметральное изменение угла поворота ростовой оси в радиально-лучистом перовскитовом сферолите.

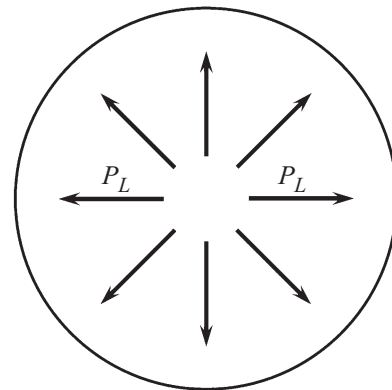


Рис. 3. Схематическое распределение латеральной проекции сегнетоэлектрической поляризации в радиально-лучистом сферолите.

но, по-видимому, с наличием латеральной поляризации, вектор которой радиально ориентирован по направлению к границе островка, что приводит к появлению нескомпенсированного положительного заряда.

Таким образом, в работе показано, что механические напряжения, возникающие в результате твердофазной кристаллизации радиально-лучистых перовскитовых сферолитов, по всей видимости, приводят к повороту ростовой оси в радиальном направлении и появлению несколько необычного явления — радиально-поляризованного сферолита. По аналогии с макроскопической вертикальной составляющей поляризации (самополяризацией) латеральная составляющая поляризации, ориентированная в радиальном направлении, может быть названа радиальной (латеральной) самополяризацией.

Финансирование работы

Работа поддержана РГПУ им. А.И. Герцена (внутренний грант № 25 ВН).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Б.З. Кантор, *Беседы о минералах* (Астрель, М., 1997).
- [2] A.G. Shtukenberg, Y.O. Punin, E. Gunn, B. Kahr, *Chem. Rev.*, **112** (3), 1805 (2012). DOI: 10.1021/cr200297f
- [3] N.R. Lutjes, S. Zhou, J. Antoja-Lleonart, B. Noheda, V. Ocelík, *Sci. Rep.*, **11** (1), 14888 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-94147-y
- [4] E.J. Musterman, V. Dierolf, H. Jain, *J. Appl. Glass Sci.*, **13** (3), 402 (2022). DOI: 10.1111/jjag.16574
- [5] А.А. Бухараев, А.К. Звездин, А.П. Пятаков, Ю.К. Фетисов, *УФН*, **188** (12), 1288 (2018). DOI: 10.3367/UFNr.2018.01.038279 [А.А. Bukharaev,

- A.K. Zvezdin, A.P. Pyatakov, Yu.K. Fetisov, *Phys. Usp.*, **61** (12), 1175 (2018). DOI: 10.3367/UFNe.2018.01.038279].
- [6] Y. Ma, J. Son, X. Wang, Y. Liu, J. Zhou, *Coatings*, **11** (8), 944 (2021). DOI: 10.3390/coatings11080944
- [7] L. Song, S. Glinsek, E. Defay, *Appl. Phys. Rev.*, **8** (4), 041315 (2021). DOI: 10.1063/5.0054004
- [8] G.A.C.M. Spierings, J.B.A. Van Zon, P.K. Larsen, M. Klee, *Integr. Ferroelectrics*, **3** (3), 283 (1993). DOI: 10.1080/10584589308216719
- [9] E.M. Alkoy, S. Alkoy, T. Shiosaki, *Ceram. Int.*, **33** (8), 1455 (2007). DOI: 10.1016/j.ceramint.2006.06.010
- [10] I. Bretos, E. Rodrigez-Castellon, M. Tomczyk, R. Jimenez, P.M. Vilarinho, M.L. Calzada, *Sci. Rep.*, **6**, 20143 (2016). DOI: 10.1038/srep20143
- [11] А.С. Елшин, И.П. Пронин, С.В. Сенкевич, Е.Д. Мишина, *Письма в ЖТФ*, **46** (8), 32 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.08.49306.18142 [A.S. Elshin, I.P. Pronin, S.V. Senkevich, E.D. Mishina, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (4), 385 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020040215].
- [12] A.S. Elshin, M.V. Staritsyn, I.P. Pronin, S.V. Senkevich, E.D. Mishina, *Coatings*, **13** (2), 247 (2023). DOI: 10.3390/coatings13020247
- [13] М.В. Старицын, В.П. Пронин, И.И. Хинич, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин, А.С. Елшин, Е.Д. Мишина, *ФТТ*, **65** (8), 1368 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56155.140
- [14] С.А. Кукушкин, И.Ю. Тентилова, И.П. Пронин, *ФТТ*, **54** (3), 571 (2012). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/559> [S.A. Kukushkin, I.Y. Tentilova, I.P. Pronin, *Phys. Solid State*, **54** (3), 611 (2012). DOI: 10.1134/S1063783412030158].
- [15] V.P. Afanasjev, A.A. Petrov, I.P. Pronin, E.A. Tarakanov, A.V. Pankrashkin, E.Yu. Kaptelov, J. Graul, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13** (39), 8755 (2001). DOI: 10.1088/0953-8984/13/39/304
- [16] Y. Nakagawa, Y. Hashizume, T. Nakajima, A. Gruverman, S. Okamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55** (10S), 10TA12 (2016). DOI: 10.7567/JJAP.55.10TA12