

## 06 Особенности электронных изображений сферолитовых островков в тонких пленках цирконата-титаната свинца

© В.П. Пронин<sup>1</sup>, М.В. Старицын<sup>2</sup>, Е.Ю. Каптелов<sup>3</sup>, С.В. Сенкевич<sup>3</sup>, И.П. Пронин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> НИЦ „Курчатовский институт“ — ЦНИИ конструкционных материалов „Прометей“ им. И.В. Горынина, Санкт-Петербург, Россия

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

E-mail: Pronin.v.p@yandex.ru

Поступило в Редакцию 29 июля 2024 г.

В окончательной редакции 18 октября 2024 г.

Принято к публикации 27 октября 2024 г.

В тонких пленках цирконата-титаната свинца, сформированных двухстадийным методом высокочастотного магнетронного распыления, обнаружены необычные электронные изображения — линии Кикучи каналирования, полученные в режиме обратноотраженных электронов. Обсуждаются причины появления таких изображений в сферолитовых кристаллах.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, цирконат-титанат свинца, сферолитовая микроструктура, растровая электронная микроскопия, линии Кикучи, каналирование.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.05.59894.20073

Возрастающий интерес к сферолитовым структурам радиально-лучистого типа, наблюдаемый в последнее время, связан с попытками приблизиться к пониманию природы кристаллизации как объемных, так и тонкопленочных поликристаллических соединений, выявить особенности их физических свойств, а также оценить возможности их практического использования [1–12]. Отличительной чертой микроструктуры таких сферолитов в тонких пленках является разворот кристаллической решетки в процессе их роста, в связи с чем они получили название „ротационных“ кристаллов. Как оказалось, такие структуры широко распространены среди разнообразных оксидов: в гематите [3], кварцах [5,6], закиси меди [7], сегнетоэлектриках [4,8,9], оксиде индия [10] и во многих других соединениях. Градиент разворота решетки в них различается более чем на два порядка: от долей  $\text{deg}/\mu\text{m}$  у кварцев до более чем сотни  $\text{deg}/\mu\text{m}$  в гематите [3,5,6]. Исследования показывают, что характер радиально-лучистых структур может сильно различаться [3,5–13]. Изображения одной из таких структур, полученные в режиме обратноотраженных электронов, были зафиксированы в сферолитовых островках при кристаллизации из аморфной фазы нанометровых полупроводниковых слоев оксида индия с добавлением двуокиси кремния (пленки InSiO) и интерпретированы как набор линий Кикучи [10]. Авторы связывают возможность наблюдения линий Кикучи не только с тем, что сферолитовые островки представляли собой ротационные кристаллы, у которых кристаллическая решетка поворачивалась в радиальных направлениях (с величиной градиента  $\sim 20 \text{ deg}/\mu\text{m}$ ), но и с азимутальной однородностью этого разворота. В противном случае (например, при наличии радиально-лучистой

структуры и различии скорости разворота от лучика к лучику) изображения Кикучи не наблюдались. Отметим, что ранее не поддававшиеся расшифровке изображения наблюдались не только в сферолитовых островках в пленках InSiO, но и в однофазных пленках цирконата-титаната свинца (ЦТС) [11,13]. Практический интерес к тонким пленкам ЦТС связан с их быстрорастущим использованием в микроэлектромеханике, а также в ряде других приложений [14,15]. Обнаружение каналирования Кикучи в пленках InSiO позволило начать целенаправленные исследования эффекта в тонких пленках ЦТС [16].

Задачей настоящей работы является изучение особенностей микроструктуры сферолитовых островков в тонких пленках ЦТС, приводящих к возможности наблюдения линий Кикучи.

Островковые сферолитовые пленки ЦТС были сформированы двухстадийным методом высокочастотного магнетронного осаждения на платинированных подложках ситалла СТ-50 [11]. Толщина слоя ЦТС составляла  $\sim 900 \text{ nm}$ . Состав распыляемой керамической мишени соответствовал элементному соотношению  $\text{Zr}/\text{Ti} = 54/46$ . Отжиг осажденных аморфных пленок происходил при температуре  $530^\circ\text{C}$  в течение часа, что позволяло получать двухфазную структуру в виде отдельных перовскитовых островков с диаметральными размерами в пределах  $30\text{--}40 \mu\text{m}$ , окруженных матрицей низкотемпературной фазы пироклора.

Для получения электронных изображений сферолитовых островков использовался растровый электронный микроскоп Tescan Lyra 3, оборудованный приставкой регистрации картин дифракции отраженных электронов. Обработка картин дифракции позволяет поточно фор-

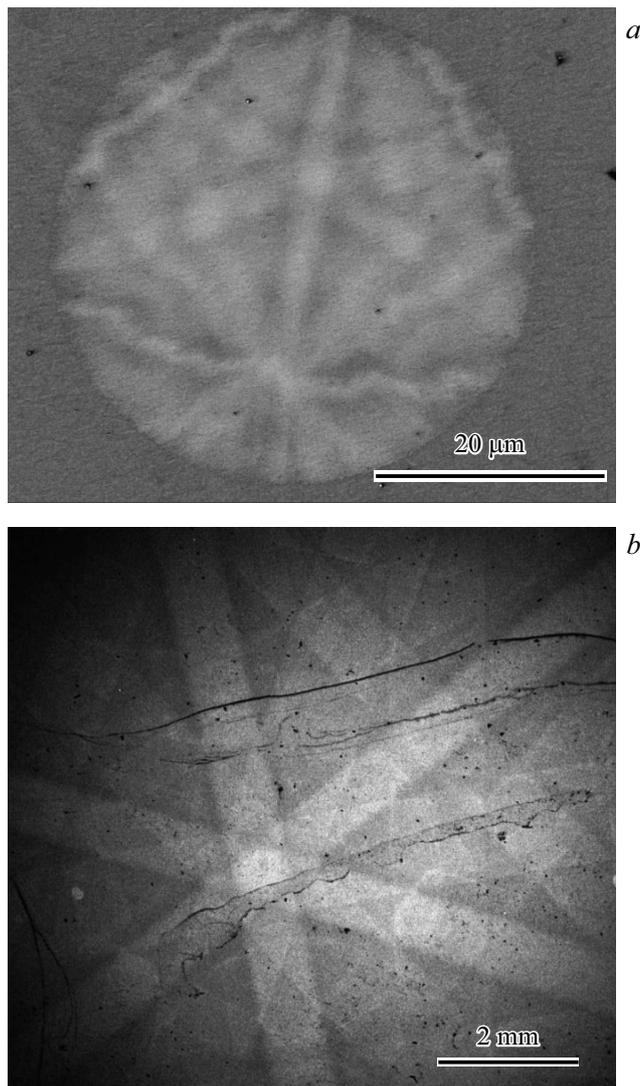
мировать ориентационные карты сферолитовых островков с данными о кристаллографических ориентациях и на их основе строить карты распределения углов разориентации в пределах каждого островка относительно некоего среднего положения (grain reference orientation deviation, GROD), в качестве которого выступали, как правило, центры островков.

На рис. 1, *a* представлено изображение сферолитового островка, полученного в режиме обратноотраженных электронов. Энергия падающего пучка составляла 12 keV, а угол расходимости был не более 0.15 deg. Полученное изображение в виде пересекающихся полос, напоминающих дифракционные картины Кикучи [17], принципиально отличается от ранее исследованных электронных изображений сферолитовых островков в тонких пленках ЦТС, характеризующихся радиально-лучистой структурой [12,13,18], а также заметно отличается от картин Кикучи, обнаруженных в пленках InSiO [10]. Для сравнения на рис. 1, *b* представлена картина электронного каналирования [16] монокристалла кремния при сканировании электронным лучом в телесном угле 30 deg, сходная с наблюдаемой нами на сферолитовом островке ЦТС.

На рис. 2, *a* представлено GROD-изображение островка, свидетельствующее об азимутально-однородном развороте кристаллической решетки в согласии с результатами работы [10]. Зависимость угла разворота от радиуса островка была близка к линейной (рис. 2, *b*). Градиент разворота составлял  $\sim 1.4\text{--}1.5 \text{ deg}/\mu\text{m}$ , что в среднем в 1.5–2 раза выше, чем в сферолитах с радиально-лучистой микроструктурой [13]. По всей видимости, это связано с релаксацией механических напряжений на границах лучиков.

На рис. 2, *c* приведена схематическая модель разворота кристаллической решетки за счет последовательного образования краевых дислокаций, вызванных действием двумерных растягивающих механических напряжений в плоскости тонкой пленки. В ряде исследований причины возникновения механических напряжений в тонких пленках, сформированных на массивных подложках, связываются с образованием кристаллической (более плотной) фазы из аморфной (менее плотной) фазы в результате высокотемпературного отжига [3–13]. В нашем случае механические напряжения могут достигать величин, превышающих предел упругости, из-за различия плотности фаз перовскита и пироклора, достигающего 8%. Поэтому, как правило, кристаллизация фазы перовскита реализуется в два этапа (через „рыхлую“ фазу перовскита) [19].

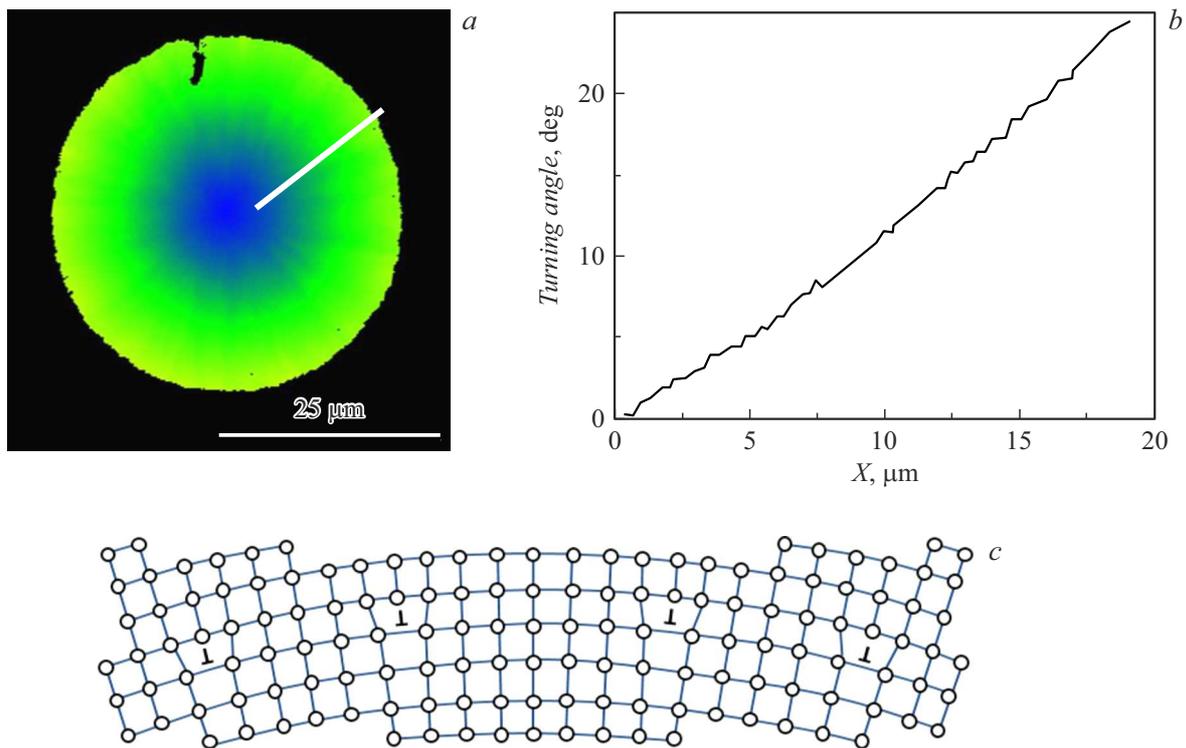
Применив алгоритмы индексации картин Кикучи дифракции, можно проиндексировать и картины каналирования, сопоставив полосам на картинах кристаллографические плоскости в предположении квазикубической симметрии перовскитовой решетки. Индексы Миллера этих плоскостей представлены на рис. 3, где также отражены подобранные по картине каналирования ориентации решеток для некоторых узловых зон картины.



**Рис. 1.** Картины электронного каналирования островка ЦТС, сформированного на ситалловой подложке (*a*), и монокристалла кремния (*b*), наблюдаемые в растровом электронном микроскопе.

В отличие от картин каналирования, полученных на тонкой пленке InSiO [10], в сферолитовых островках ЦТС можно наблюдать набор кристаллографических направлений и узлов их пересечения, по которым можно судить об ориентации тонкой пленки относительно плоскости подложки. Это связано как с относительно большими поперечными размерами островков (диаметром в несколько десятков микрометров), так и с ориентационной корреляцией в плоскости подложки перовскитовых зерен, поперечный размер которых варьируется в диапазоне 50–150 nm [20]. Можно также полагать, что появлению сферолитовых структур, демонстрирующих картины каналирования, способствует и низкая шероховатость тонких пленок.

Таким образом, в двухфазных тонких пленках ЦТС, состоящих из сферолитовых островков фазы перовскита,



**Рис. 2.** *a* — GROD-карта сферолита; *b* — профиль зависимости угла ориентации кристаллической решетки от радиуса сферолитового островка; *c* — модель разворота кристаллической решетки блока вдоль радиальных направлений.

окруженных матрицей низкотемпературной фазы, электронное каналирование Кикучи может наблюдаться при условии ориентационной корреляции перовскитовых зерен в плоскости пленки, что приводит к формированию более упорядоченной кристаллической структуры, в частности зависящей от степени шероховатости нижнего платинового электрода. При этом кристаллическая решетка претерпевает азимутально-однородный разворот по мере радиального разрастания островка и характеризуется более высокой скоростью разворота, чем в аналогичных радиально-лучистых сферолитах. Анализ картин каналирования Кикучи позволяет получать надежную информацию об ориентации и деформации кристаллической решетки сферолитовой структуры тонких пленок ЦТС.

**Финансирование работы**

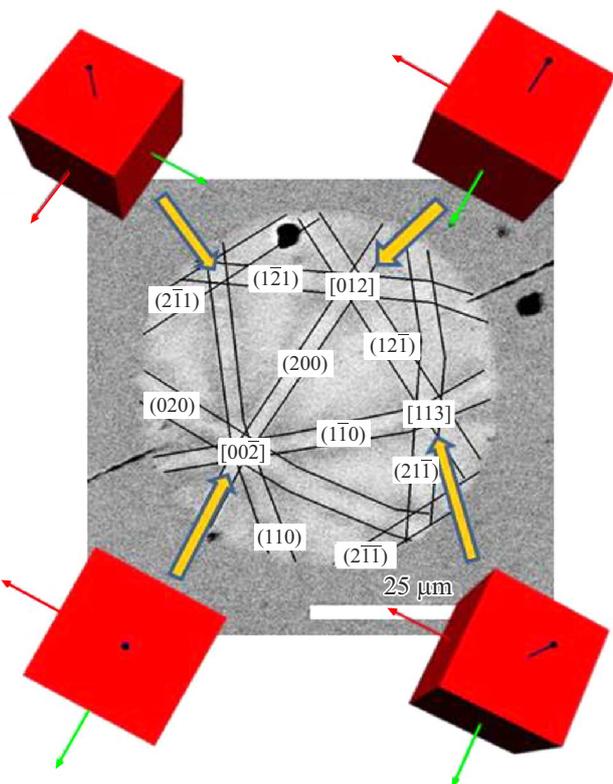
Работа поддержана внутренним грантом РГПУ им. А.И. Герцена № 25 ВН.

**Конфликт интересов**

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

**Список литературы**

[1] A.G. Shtukenberg, Yu.O. Punin, E. Gunn, B. Kahr, Chem. Rev., **112** (3), 1805 (2012). DOI: 10.1021/cr200297f



**Рис. 3.** Изображение картины электронного каналирования с наложенной индексацией положений кристаллографических плоскостей и направлений.

- [2] A.G. Shtukenberg, Yu.O. Punin, A. Gujral, B. Kahr, *Angew. Chem.*, **53** (3), 672 (2014). DOI: 10.1002/anie.201301223
- [3] V.Yu. Kolosov, A.R. Thöln, *Acta Mater.*, **48** (8), 1829 (2000). DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00471-1
- [4] О.М. Жигалина, Д.Н. Хмеленин, Ю.А. Валиева, В.Ю. Колосов, А.О. Бокуняева, Г.Б. Кузнецов, К.А. Воротилов, А.С. Сигов, *Кристаллография*, **63** (4), 620 (2018). DOI: 10.1134/S0023476118040318 [O.M. Zhigalina, D.N. Khmelenin, Yu.A. Valieva, V.Yu. Kolosov, A.O. Bokunyaeva, G.B. Kuznetsov, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, *Cryst. Rep.*, **63** (4), 646 (2018). DOI: 10.1134/S1063774518040314].
- [5] L. Gránásy, T. Pusztai, G. Tegze, J.A. Warren, J.F. Douglas, *Phys. Rev. E*, **72** (1), 011605 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevE.72.011605].
- [6] В.Ю. Колосов, Л.М. Веретенников, Ю.Б. Старцева, К.Л. Швамм, *ФТП*, **39** (8), 990 (2005). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/5873> [V.Yu. Kolosov, L.M. Veretennikov, Yu.B. Startseva, C.L. Schvamm, *Semiconductors*, **39** (8), 955 (2005). DOI: 10.1134/1.2010692].
- [7] N.R. Lutjes, S. Zhou, J. Antoja-Lleonart, B. Noheda, V. Ocelík, *Sci. Rep.*, **11**, 14888 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-94147-y
- [8] E.J. Musterman, V. Dierolf, H. Jain, *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **13** (3), 402 (2022). DOI: 10.1111/ijag.16574
- [9] W. Sun, W. Zhou, *RSC Adv.*, **12**, 20022 (2022). DOI: 10.1039/D2RA03302J
- [10] B. Da, L. Cheng, X. Liu, K. Shigeto, K. Tsukagoshi, T. Nabatame, Z. Ding, Y. Sun, J. Hu, J. Liu, D. Tang, H. Zhang, Z. Gao, H. Guo, H. Yoshikawa, S. Tanuma, *Sci. Technol. Adv. Mater. Meth.*, **3** (1), 2230870 (2023). DOI: 10.1080/27660400.2023.2230870
- [11] E.M. Alkoy, S. Alkoy, T. Shiosaki, *Ceram. Int.*, **33** (8), 1455 (2007). DOI: 10.1016/j.ceramint.2006.06.010
- [12] Д.А. Киселев, М.В. Старицын, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин, В.П. Пронин, *Письма в ЖТФ*, **49** (22), 8 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.22.56591.19700 [D.A. Kiselev, M.V. Staritsyn, S.V. Senkevich, E.Yu. Kaptelov, I.P. Pronin, V.P. Pronin, *Tech. Phys. Lett.*, **49** (11), 45 (2023). DOI: 10.61011/TPL.2023.11.57198.19700].
- [13] М.В. Старицын, Д.А. Киселев, В.П. Пронин, А.Н. Крушельницкий, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин, *Физ.-хим. аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, вып. **15**, 196 (2023). DOI: 10.26456/pcasenn/2023.15.196
- [14] L. Song, S. Glinsek, E. Defay, *Appl. Phys. Rev.*, **8** (4), 041315 (2021). DOI: 10.1063/5.0054004
- [15] Y. Ma, J. Song, X. Wang, Y. Liu, J. Zhou, *Coatings*, **11** (8), 944 (2021). DOI: 10.3390/coatings11080944
- [16] М.В. Старицын, *Конденсированные среды и межфазные границы*, **25** (4), 572 (2023). DOI: 10.17308/kcmf.2023.25/11481
- [17] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis* (Springer, N.Y., 2018). DOI: 10.1007/978-1-4939-6676-9
- [18] 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].
- [19] И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, В.А. Климов, Н.В. Зайцева, Т.А. Шаплыгина, В.П. Пронин, С.А. Кукушкин, *ФТТ*, **52** (1), 124 (2010). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/1693> [I.P. Pronin, E.Yu. Kaptelov, S.A. Senkevich, V.A. Klimov, N.V. Zaitseva, T.A. Shaplygina, V.P. Pronin, S.A. Kukushkin, *Phys. Solid State*, **52** (1), 132 (2010). DOI: 10.1134/S1063783410010233].
- [20] В.П. Афанасьев, Г.Н. Мосина, А.А. Петров, И.П. Пронин, Л.М. Сорокин, Е.А. Тараканов, *Письма в ЖТФ*, **27** (11), 56 (2001). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/39131> [V.P. Afanasjev, G.N. Mosina, A.A. Petrov, I.P. Pronin, L.M. Sorokin, E.A. Tarakanov, *Tech. Phys. Lett.*, **27** (6), 467 (2001). DOI: 10.1134/1.1383827].