

УДК 537.226.4

СФЕРОЛИТОВЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ*

В. П. Пронин, И. П. Пронин, М. В. Старицын

Аннотация. Приводится обзор результатов исследования необычных и практически неисследованных ранее кристаллических структур — радиально-лучистых тонкопленочных сферолитов. Такие структуры изучались в практически значимых тонкопленочных сегнетоэлектрических твердых растворах цирконата-титаната свинца, изготовленных двухстадийным методом ВЧ магнетронного распыления на подложках кремния и ситалла. Для исследования пленок использовались методы растровой электронной микроскопии, силовой микроскопии пьезоотклика, рентгеноструктурного анализа. Открыты эффекты радиально ориентированной латеральной поляризации и электронного каналирования. Даются объяснения наблюдавшимся эффектам. Оценены вклады различных физических механизмов в величину латеральной проекции поляризации.

Ключевые слова: тонкие сегнетоэлектрические пленки цирконата-титаната свинца, сферолитовая микроструктура, латеральная поляризация, электронное каналирование, растровая электронная микроскопия, магнетронное распыление

SPHERULITIC FERROELECTRICS

V. P. Pronin, I. P. Pronin, M. V. Staritsyn

Abstract. This article presents a review study of radially-radiant thin-film spherulites, which are unusual crystalline structures that remain virtually unexplored. These structures were studied in practically significant thin-film ferroelectric solid solutions of lead zirconate titanate, produced by a two-stage method of RF magnetron sputtering on silicon and glass-ceramic substrates. Scanning electron microscopy, piezoresponse force microscopy, X-ray diffraction analysis, and dielectric spectroscopy were used to study the films. The study discovered effects of radially oriented lateral polarization and electron channeling. The article provides explanations for the observed effects and estimates the contributions of various physical mechanisms to the magnitude of the lateral polarization.

Keywords: thin ferroelectric films, lead zirconate titanate, spherulitic microstructure, lateral polarization, electron channeling

* Статья является кратким изложением проекта, победившего в конкурсе лучших инновационных работ Правительства Санкт-Петербурга по направлению «Физика и математика» коллектива авторов под руководством доктора физико-математических наук, профессора РГПУ им. Герцена В. П. Пронина. Результаты проекта по обсуждаемой теме подробно изложены в приведенных в конце статьи 9 основных публикациях авторов, опубликованных за последние три года (2023–2025) и диссертационной работе М. В. Старицына.

Введение

Сферолитовые (поликристаллические) структуры широко распространены в природе, присущи различного рода органическим и неорганическим материалам. Несмотря на то, что эти материалы исследуются начиная с первой половины XIX в. (Brewster 1853), до последнего времени их изучение в основном сводилось к описанию их морфологических форм (число которых составляет несколько тысяч и постоянно растет), выявлению их кристаллической структуры и состава, развитию теоретических представлений об особенностях их кристаллизации (Gránásy et al. 2005). Наиболее полная классификация типов сферолитов изложена в обзоре Штукенбергом и др. (Shtukenberg et al. 2012), где они разбиты на шесть групп. В последнее время бурное развитие физического материаловедения, разработка новых методов синтеза материалов, появление новых методов структурной диагностики позволили на качественно новом уровне начать исследование материалов, отличающихся сферолитовой микроструктурой, оценить возможности их практического использования.

В минералах сферолиты широко представлены в виде шариков радиально-лучистого строения, за что получили название лучистых сферолитов (Кантор 1997). Особенности микроструктуры и свойств такого типа сферолитов остаются наименее исследованными (Shtukenberg et al. 2012). Наибольший интерес прикован к исследованию «двумерных» (близких к форме плоского цилиндра) тонкопленочных сферолитов, что связано с развитием микроэлектроники, движением к миниатюризации, энергосбережению, а также повышению технических параметров приборов и устройств, созданных в микроэлектронном исполнении.

Так, для создания миниатюрных пьезоэлектрических кварцевых осцилляторов используются технологии ионно-плазменного осаждения: тонкие пленки в аморфном виде осаждаются на подложки, а затем подвергаются высокотемпературному отжигу для фор-

мирования кристаллической фазы с образованием радиально-лучистых структур (Lutjes et al. 2021). Исследования показали, что одной из характерных особенностей лучистых сферолитов является поворот ростовой оси (ориентации кристаллической решетки) при их радиальном разрастании. Аналогичные повороты наблюдались во многих тонких пленках — металлических, полупроводниковых и диэлектрических, отличающихся составом и кристаллической структурой (Da et al. 2023; Kolosov, Thölén 2000) и т. д. В этой связи такие сферолитовые структуры называют трансротационными (Kolosov, Thölén 2000), или просто ротационными, кристаллами (Da et al. 2023; Lutjes et al. 2021; и др.). Физической причиной вращения (изгиба) кристаллической решетки являются растягивающие механические напряжения, возникающие в процессе кристаллизации тонкой пленки за счет увеличения ее плотности, что приводит к возникновению островков кристаллической фазы с формой, близкой к круглой (рис. 1).

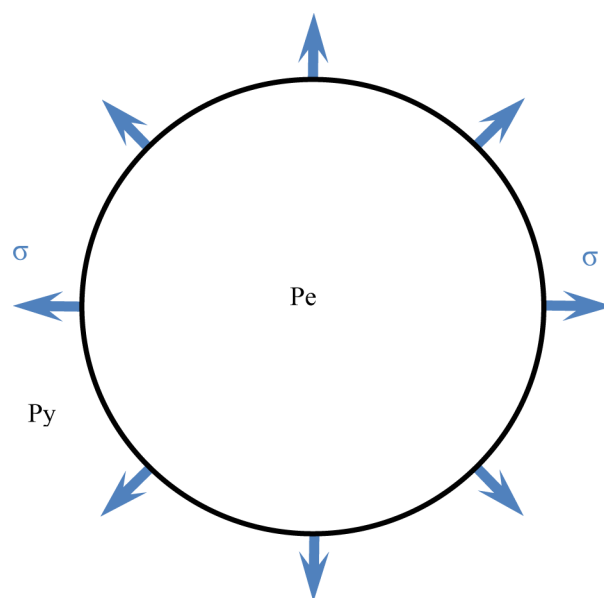


Рис. 1. Схематическое изображение латеральных механических напряжений (σ) в тонких пленках ЦТС при кристаллизации фазы перовскита

Fig. 1. Schematic of lateral mechanical stresses (σ) in thin PZT films during crystallization of the perovskite phase

Радиально-лучистая микроструктура наблюдается и в тонких поликристаллических пленках, относящихся к большой группе сегнетоэлектрических материалов — твердых растворов цирконата-титаната свинца (ЦТС), а также ЦТС с добавлением лантана (ЦТСЛ) (Жигалина и др. 2018; Alkooy et al. 2007; Chen, Chen 1998). Научный интерес к сегнетоэлектрикам связан с уникальным набором их физических свойств — диэлектрических, пьезо- и пироэлектрических, электро- и акустооптических и т. д., которые проявляются в широком интервале температур, ниже температуры фазового перехода (температуры Кюри), где проявляется полярная фаза (Смоленский и др. 1974). Прикладной интерес вызван широчайшими возможностями их практического использования. Так, поляризованная керамика ЦТС, состав которой соответствует области морфотропной фазовой границы (МФГ), где большинство физических параметров дости-

гает экстремально высоких значений, является базовым материалом современной пьезотехники (Лайнс, Гласс 1981; Яффе и др. 1974).

С 1990-х годов начались интенсивные исследования тонкопленочных сегнетоэлектриков, показавшие, что их спектр практического использования несравнимо шире объемных материалов: от элементов памяти, магнетоэлектрических преобразователей, энергетических харвестеров, пироприменников, СВЧ-устройств и до электрооптики и фотоники (Izyumskaya et al. 2007). Однако наибольший прорыв наблюдается в их практическом использовании в микроэлектромеханических преобразователях (МЭМС), разработкой и производством которых занимаются крупнейшие мировые фирмы (рис. 2). Абсолютным лидером среди материалов являются тонкие пленки ЦТС, занимающие 95% всего рынка МЭМС (Song et al. 2021).

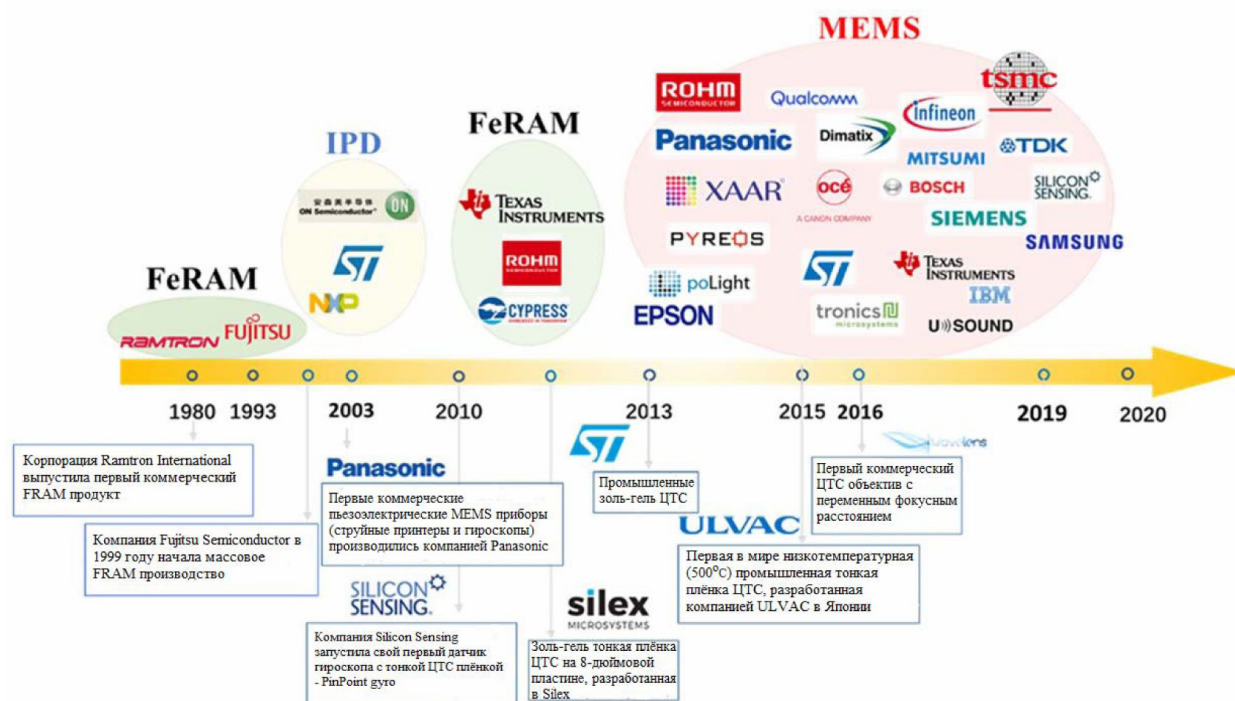


Рис. 2. Хронология разработки и производства электронных устройств на основе пленок ЦТС крупнейшими электронными производителями (Song et al 2021)

Fig. 2. Timeline of development and production of electronic devices based on PZT films by major electronics manufacturers (Song et al. 2021)

Несмотря на быстрый рост практического использования сегнетоэлектрических пленок, отличающиеся сферолитовой микроструктурой тонкие пленки практически не исследовались. По всей видимости, это было связано с масштабной неоднородностью блочной структуры однофазных пленок, в которой линейный размер сферолитовых блоков может изменяться в широких пределах — от единиц до сотен микрометров. Действие сильных латеральных напряжений, приводящих к изгибной деформации, также затрудняет представление о фазовом состоянии кристаллической решетки, механизмах ее деформации, а также возможных ориентациях спонтанной поляризации. В пленках ЦТС усложняет ситуацию сосуществование нескольких модификаций сегнетоэлектрической фазы в области МФГ. Для успешного их исследования ранее отсутствовали адекватные диагностические методы изучения их микроструктуры и физических свойств.

Одним из прорывных исследований физических свойств сферолитовой микроструктуры в тонких пленках ЦТС стало их изучение методом нелинейно-оптической микроскопии, что позволило обнаружить аномально высокий сигнал второй оптической гармоники и перспективы использования таких структур в фотонике (Елшин и др. 2020). Результаты этой работы инициировали авторов на проведение целенаправленных исследований структурных и физических свойств тонких пленок ЦТС, отличающихся радиально-лучистой микроструктурой.

В представленном исследовании авторы исходили из двух предположений, которые были подтверждены экспериментально.

1. Латеральная проекция сегнетоэлектрической поляризации в лучистых сферолитах ориентирована радиально — в направлении от центра к периферии.

2. Причина выстраивания поляризации в радиальном направлении может быть связана с близостью свободных энергий различных модификаций сегнетоэлектрической фазы в области МФГ, что создает большие возможности для переориентации поляризации.

Задачами настоящего исследования были:

- проведение фазового анализа тонких пленок методом рентгеноструктурного фазового анализа;
- изучение особенностей микроструктуры радиально-лучистых сферолитов в тонких пленках ЦТС-составов, соответствующих области МФГ, методами электронной микроскопии как островковых сферолитовых пленок, так и однофазных пленок при вариации линейных размеров сферолитов;
- исследование особенностей ориентации сегнетоэлектрической поляризации в упомянутых пленках методами атомно-силовой микроскопии;
- анализ полученных результатов и проведение оценки величин латеральных механических напряжений, выявление физических механизмов, приводящих к изменению латеральной проекции поляризации;
- оценка применимости полученных результатов к объяснению свойств других сферолитовых материалов, отличающихся кристаллической структурой и составом.

Таким образом, масштаб поставленных задач определялся, с одной стороны, широким использованием тонких сегнетоэлектрических пленок в различных областях знаний и техники, с другой стороны, широчайшим распространением сферолитовых образований в твердотельных материалах.

Приготовление образцов и методы исследования

Для изготовления тонких пленок ЦТС был использован двухстадийный метод, включающий в себя ВЧ магнетронное распыление керамической мишени на холодную платинированную подложку (кремний или ситалл) и последующий высокотемпературный отжиг на воздухе. Были выращены двухфазные (островковые) и однофазные (блочные) тонкие пленки ЦТС толщиной 500 нм, отличающиеся лучистой сферолитовой микроструктурой, состав

которых (элементное соотношение $Zr/Ti = 54/46$) соответствовал области МФГ. Для получения островковой (двухфазной) структуры отжиг пленок проводился при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 час; для получения однофазной блочной структуры температура отжига повышалась до $580\text{ }^{\circ}\text{C}$. Благодаря вариации расстояния мишень-подложка (D) в диапазоне 30–70 мм сформированные пленки отличались различной концентрацией центров зародышеобразования и, соответственно, линейными размерами сферолитовых блоков в диапазоне 15–40 мкм. Схема взаимного расположения керамической мишени и подложки приведена на рисунке 3.

Изменение плотности центров зародышеобразования, приведенное на рисунке 4а, достигается за счет изменения температуры подложки плазмы магнетрона. С уменьшением расстояния мишень — подложка температура подложки монотонно увеличивалась от 90 (при $D = 70$ мм) до $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (при $D = 30$ мм) (рис. 4б). Видно, что увеличение расстояния мишень-подложка приводит к резкому увеличению концентрации перов-

скитовых блоков и, соответственно, к уменьшению линейных размеров перовскитовых блоков.

Микроструктура тонких пленок изучалась с помощью растровых электронных микроскопов (РЭМ) Lyra 3 Tescan и EVO-40 Zeiss (рис. 5). Электронные изображения были получены в режимах обратно рассеянных электронов и дифракции отраженных электронов.

Для исследования топографии поверхности пленок использовался атомно-силовой микроскоп Ntegra Prima (НТ-МДТ СИ), а латеральные пьезоэлектрические свойства были получены в режиме силовой микроскопии пьезоотклика (СМП). Для определения поверхностного потенциала использовался режим сканирования Кельвин-моды (SKPM). Измерения проводились на атомно-силовых микроскопах MFP-3D SA (Asylum Research) и Ntegra Prima (НТ-МДТ СИ, Россия). Кристаллическая структура и фазовое состояние пленок контролировались методом рентгеноструктурного анализа (Rigaku Ultima IV).

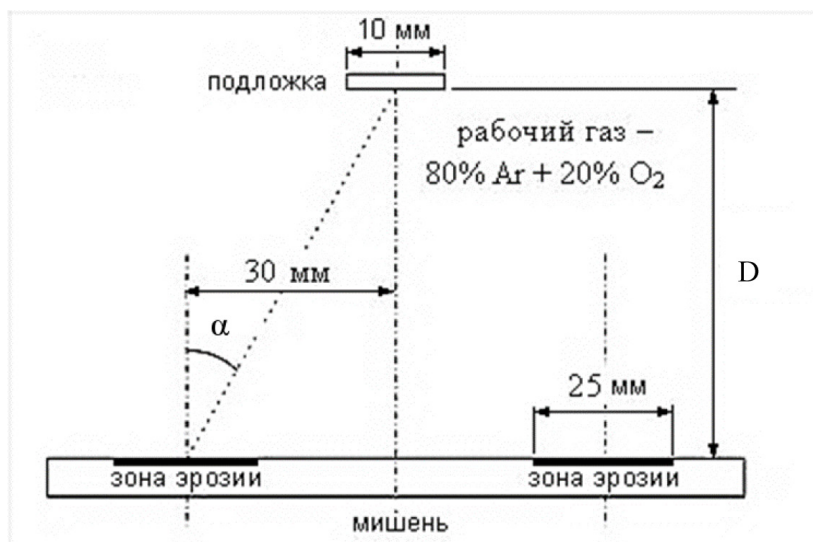


Рис. 3. Схема взаимного расположения подложки и распыляемой мишени в вакуумной камере установки магнетронного напыления

Fig. 3. Schematic of the relative positions of the substrate and the sputtered target in the vacuum chamber of the magnetron sputtering unit

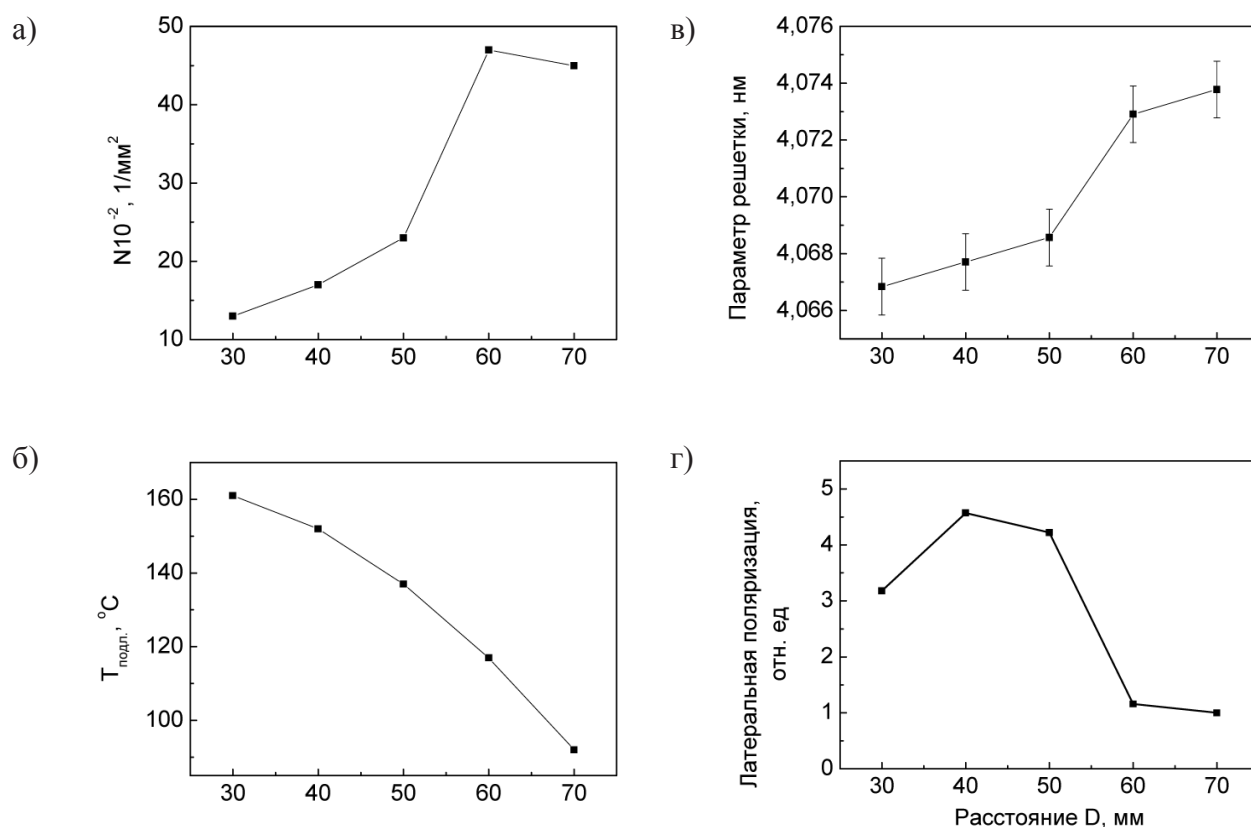


Рис. 4. Зависимости изменения концентрации центров зародышеобразования перовскитовых островков (а), температуры подложки (б), параметра псевдокубической решетки фазы перовскита (в) и величины латеральной проекции поляризации (г) от расстояния мишень — подложка

Fig. 4. Dependences on the target — substrate distance of (а) the change in the concentration of nucleation centers of perovskite islands, (б) substrate temperature, (в) the parameter of the pseudocubic lattice of the perovskite phase, and (г) the value of the lateral projection of polarization

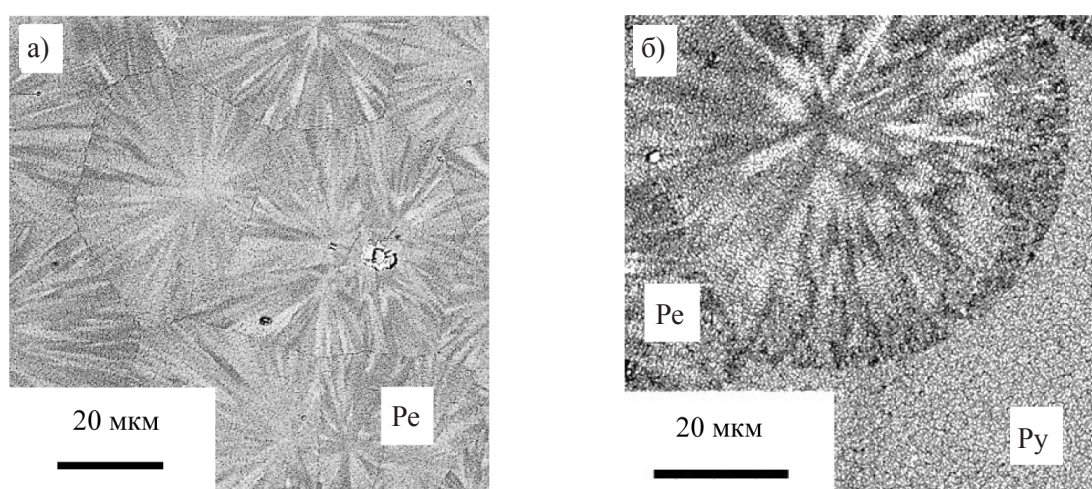


Рис. 5. РЭМ-изображения сплошной (блочной) перовскитовой (Pe) микроструктуры (а) и перовскитовых (Pe) островков, окруженных пирохлорной (Py) матрицей (б)

Fig. 5. SEM images of (а) a solid (block) perovskite (Pe) microstructure and (б) perovskite (Pe) islands surrounded by a pyrochlore (Py) matrix

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Анализ кристаллической структуры и микроструктуры сформированных пленок

Анализ дифрактограмм θ -2 θ исследуемых пленок показал, что высокотемпературный отжиг осажденных пленок при 550 °C приводил к формированию двухфазной структуры пироклор (Py) — перовскит (Pe), а спектр пленок, отожженных при 580 °C, показал однофазную поликристаллическую структуру. На основе фрагментов дифрактограмм рефлекса (200) был вычислен параметр псевдокубической решетки. На рисунке 4в представлена зависимость параметра решетки от расстояния мишень — подложка, на которой наблюдался резкий скачок этого параметра. Видно, что уменьшение параметра решетки коррелирует с уменьшением концентрации центров зародышеобразования фазы перовскита (рис. 4а), то есть с увеличением среднего размера сферолитовых блоков, а также с величиной латеральной проекции поляризации (P_L), вычисленной из зависимости сигнала второй оптической гармоники (рис. 4г).

РЭМ изображения однофазной блочной пленки и островковой двухфазной пленки в режиме обратно рассеянных электронов представлены на рисунке 6. Изображения сплошной пленки представляют собой ярко выраженную радиально-лучистую микроструктуру (рис. 5а). Изображения перовскитовых островков свидетельствуют о том, что микроструктура сферолитового центра отличается от микроструктуры периферии островка (на границе с окружающей фазой пироклора), в области которой лучистая структура еще сформирована.

Это говорит о том, что кристаллизация в фазу перовскита происходит через промежуточную фазу, отличающуюся более рыхлой структурой с наличием многочисленных пор. Об этом свидетельствуют также нелинейно-оптические изображения сферолитовых островков (сигнал генерации второй оптической гармоники — ГВГ) (рис. 6а) и результаты изучения поверхностного потенциала островковых пленок методом Кельвин-зонд микроскопии (рис. 7). Изображения поверхностного потенциала (левая колонка) и диаметральных распределения потенциала вышеупомянутых сферолитовых островков (правая колонка) отличаются сильной неоднородностью и отвечают разным стадиям фазовой трансформации фазы перовскита.

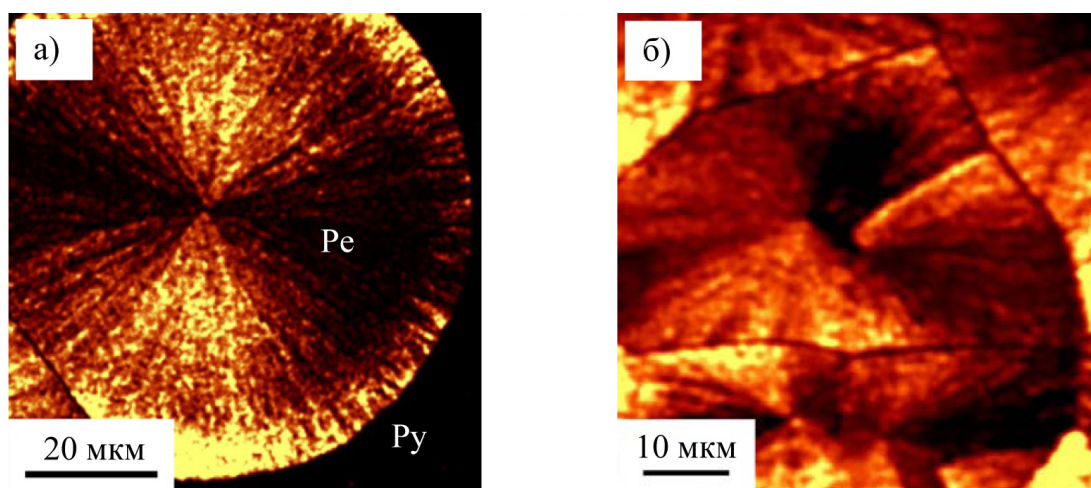


Рис. 6. Нелинейно-оптические изображения перовскитовых (Pe) островков, окруженных пироклорной (Py) матрицей (а), и сплошной (блочной) перовскитовой (Pe) микроструктуры (б)
Fig. 6. Nonlinear optical images perovskite (Pe) islands surrounded by a pyrochlore (Py) matrix (a) and of a solid (block) perovskite (Pe) microstructure (b)

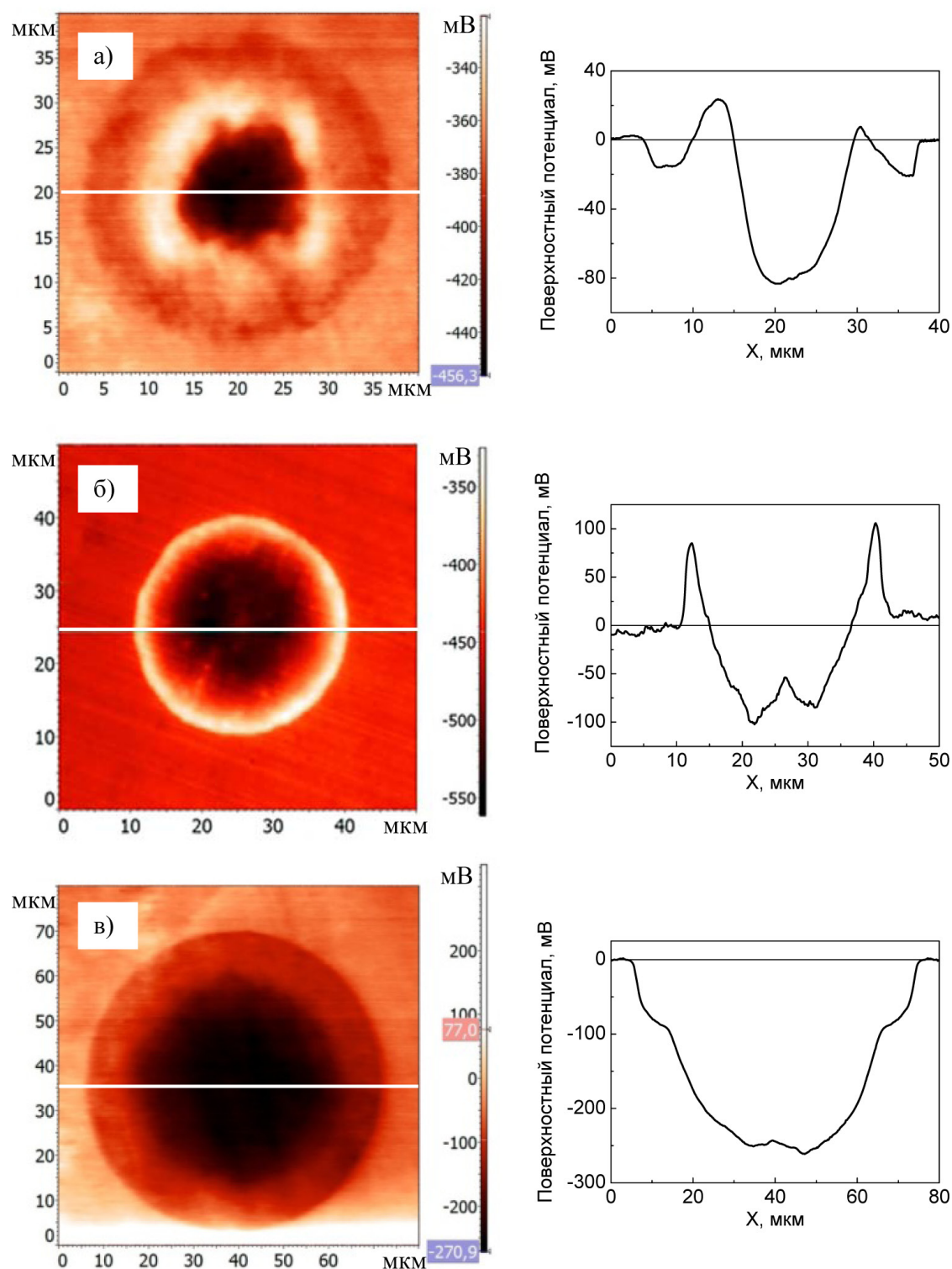


Рис. 7. Распределение поверхностного потенциала (Кельвин-мода) (слева) и диаметрального сечения (справа) сферолитовых островков на различных стадиях рекристаллизации фазы перовскита

Fig. 7. Distribution of surface potential (Kelvin mode) (left) and diametrical cross-section (right) of spherulitic islands at different stages of recrystallization of the perovskite phase

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). Картирование кристаллографических ориентаций фазы перовскита осуществлялось в приближении деформированной псевдокубической решетки.

Карты кристаллографической ориентации сферолитовой структуры блочной перовскито-

вой пленки, осажденной при $D = 30$ и 60 мм, приведены на рисунках 8а, в. На рисунке 8д приведена обратная полюсная фигура цветокодирования для кубической сингонии. Тонкими черными линиями отмечены геометрические границы с углом разориентировки соседних фрагментов, превышающих 10 градусов. Рисунок 8 иллюстрирует, что отдельно взятый блок характеризуется индивидуальным ориентационным контрастом и отличается совокупностью лучистых сегментов с различающейся кристаллографической ориентацией.

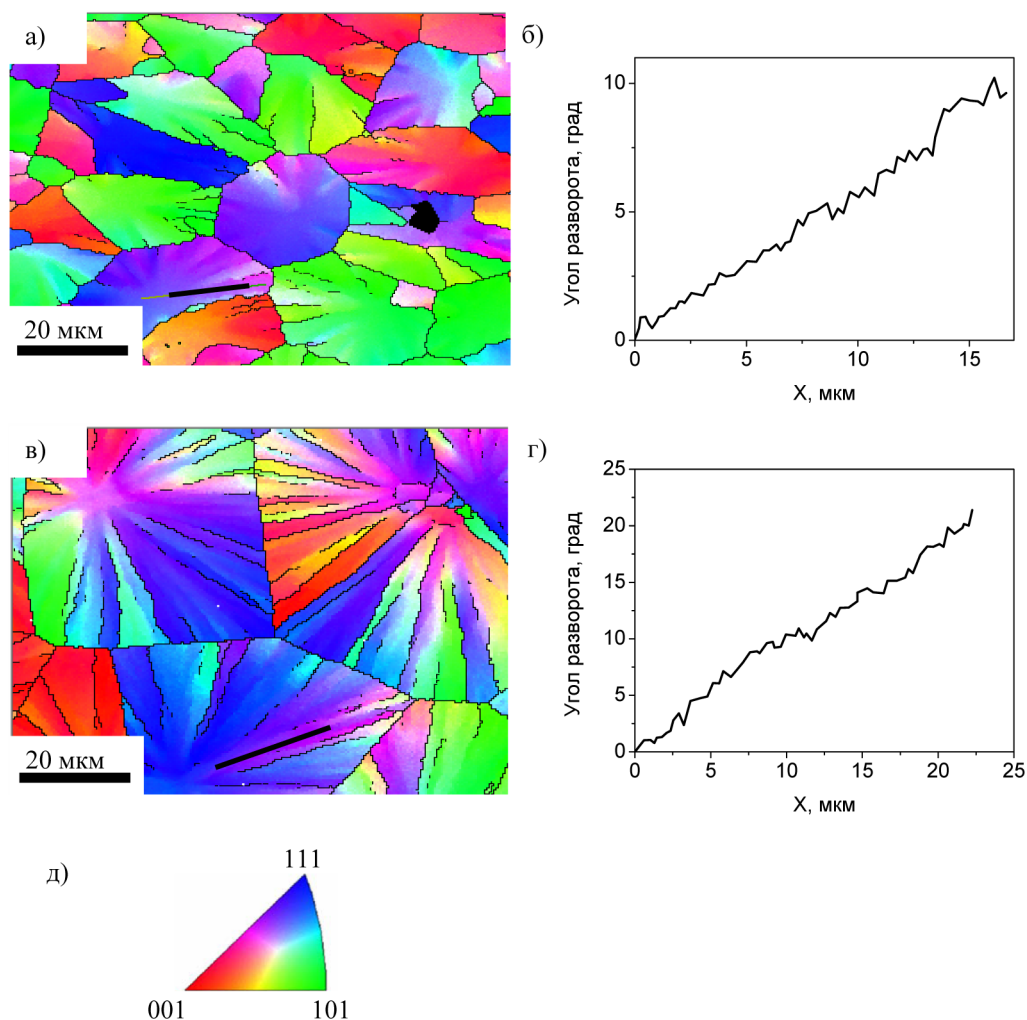


Рис. 8. Карты кристаллографических ориентаций для пленок ЦТС, осажденных при $D = 60$ мм (а) и $D = 30$ мм (в), и углы поворотов кристаллической решетки вдоль линий, обозначенных на картах (б, г), и схема цветокодирования ростовых осей (д)

Fig. 8. Crystallographic orientation maps for PZT films deposited at (a) $D = 60$ mm and (v) $D = 30$ mm (б, г); crystal lattice rotation angles along the lines indicated on the maps; and (д) the color-coding scheme of the growth axes

Анализ данных, полученных методом ДОРЭ в пленках, отличающихся лучистым характером микроструктуры и размерами блоков, свидетельствует о линейном характере разворота кристаллической решетки вдоль радиальных направлений от центра кристаллизации к границе блока (рис 8б, г). Причина разворота решетки, согласно литературным данным, связана с механическими напряжениями, возникающими при изменении фазовой плотности в процессе кристаллизации тонкой пленки из аморфной фазы.

На рисунке 9 (левый столбец) приведены ДОРЭ изображения микроструктуры пленок, осажденных при различных расстояниях мишень — подложка, а центральный столбец отражает карты разворота решетки в каждом из сферолитовых блоков относительно среднего разворота (карты GROD — grain reference orientation deviation), в качестве которого обычно принимается центр сферолита. В правом столбце приведены гистограммы распределения углов отклонения от среднего значения.

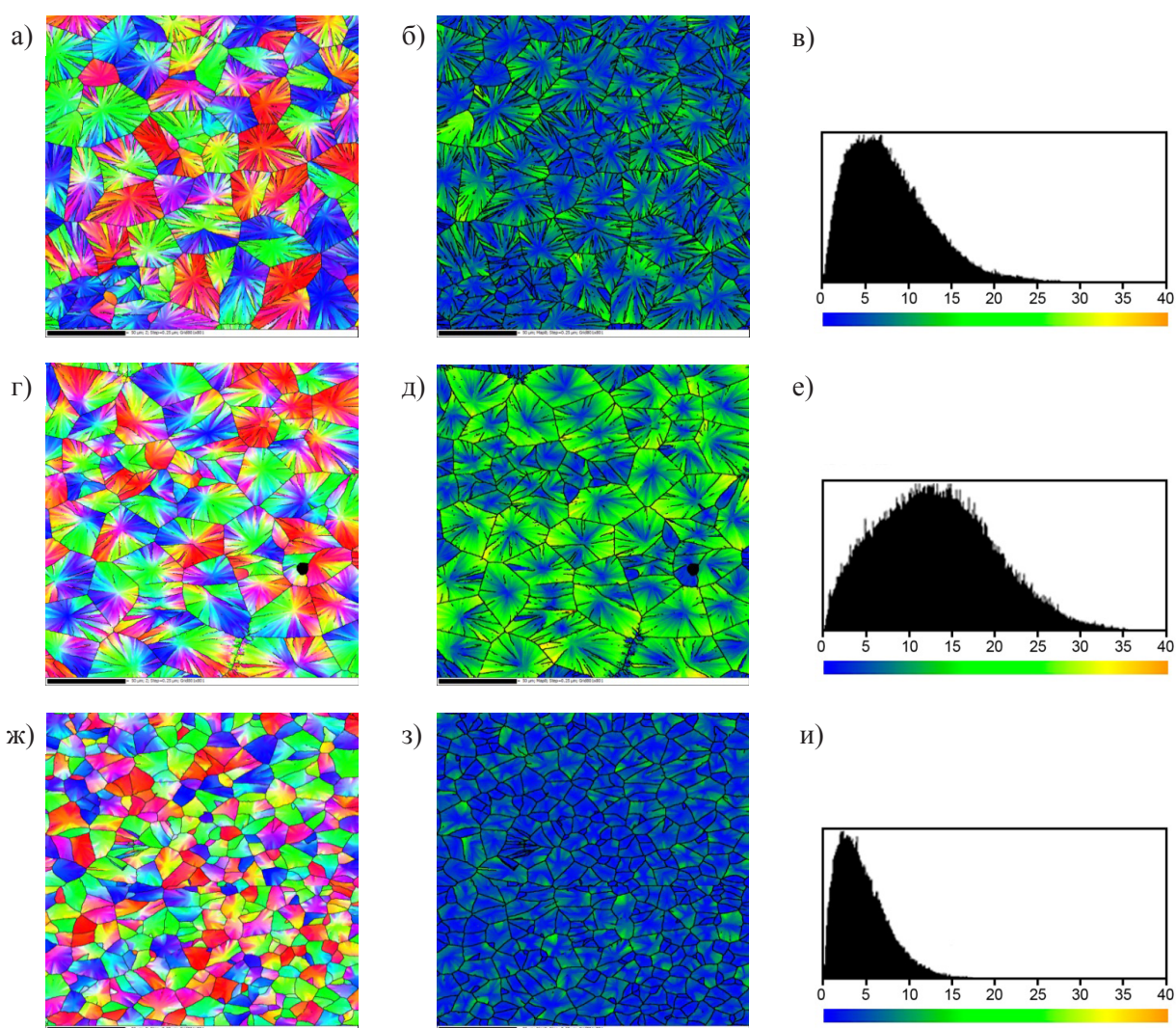


Рис. 9. Карты кристаллографических ориентаций (а, г, ж), GROD карты распределения углов внутриблоковых отклонений (б, д, з) и их гистограммы распределения по величине отклонения от средней ориентации (в, е, и)

Fig. 9. (а, г, ж) crystallographic orientation maps; (б, д, з) GROD maps of the distribution of intra-block deviation angles; and (в, е, и) their distribution histograms by the magnitude of deviation from the average orientation

На рисунке 10 представлены результаты обработки карт ДОРЭ. Приводимые на рисунке 9 данные свидетельствуют о том, что с увеличением размера блоков:

а) увеличивается градиент (угол «ф») разворота кристаллической решетки со скоростью от $\sim 0,5$ град/мкм для пленок, осажденных при $D = 60$ и 70 мм, до максимальных значений $\sim 1,5$ град/мкм при $D = 40$ мм (рис. 10а); таким образом, по смещению максимумов распределений можно судить об уровне результирующей деформации 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 (в пленке, осажденной при $D = 30$ мм), что, видимо, связано с релаксацией механических напряжений в сферолитовых блоках.

На рисунке 10б 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 является совместное действие растягивающих механических напряжений, как в радиальном, так и в тангенциальном направлениях.

Исследование латерального пьезоэлектрического отклика отдельных сферолитовых островков

На образцах с размерами сферолитов $30\text{--}50$ мкм было проведено исследование полярных свойств методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика. На рисунке 11 представлены СМП изображения латерального пьезоотклика (слева) и профили сечения сигнала (справа) сферолитовых островков. Видно, что как СМП-изображения, так и диаметральный профили распределения латерального пьезоэлектрического отклика характеризуются сильной неоднородностью. Оказалось, что в центре сферолитов пьезоотклик практически равен нулю, а при отклонении от центра (влево и вправо) к периферии его знак изменяется на противоположный. Полярность сигнала пьезоотклика свидетельствует о макроскопической латеральной поляризации, радиально ориентированной, вектор которой направлен от центра сферолита к его периферии (рис. 12).

На периферии островков сигнал либо незначительно, либо значительно возрастал относительно сигнала, наблюдаемого на большей части площади сферолита, что связано с рекристаллизацией фазы перовскита (рис. 11а, б). В сферолитах, где рекристаллизация практически завершилась,

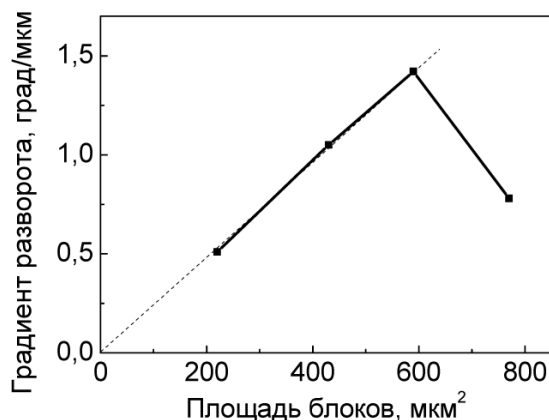


Рис. 10. Зависимости среднего градиента разворота кристаллической решетки от расстояния мишень — подложка (а) и средней площади блоков (б)

Fig. 10. Dependences of the average gradient of the crystal lattice rotation on (a) the target — substrate distance and (б) the average area of the blocks

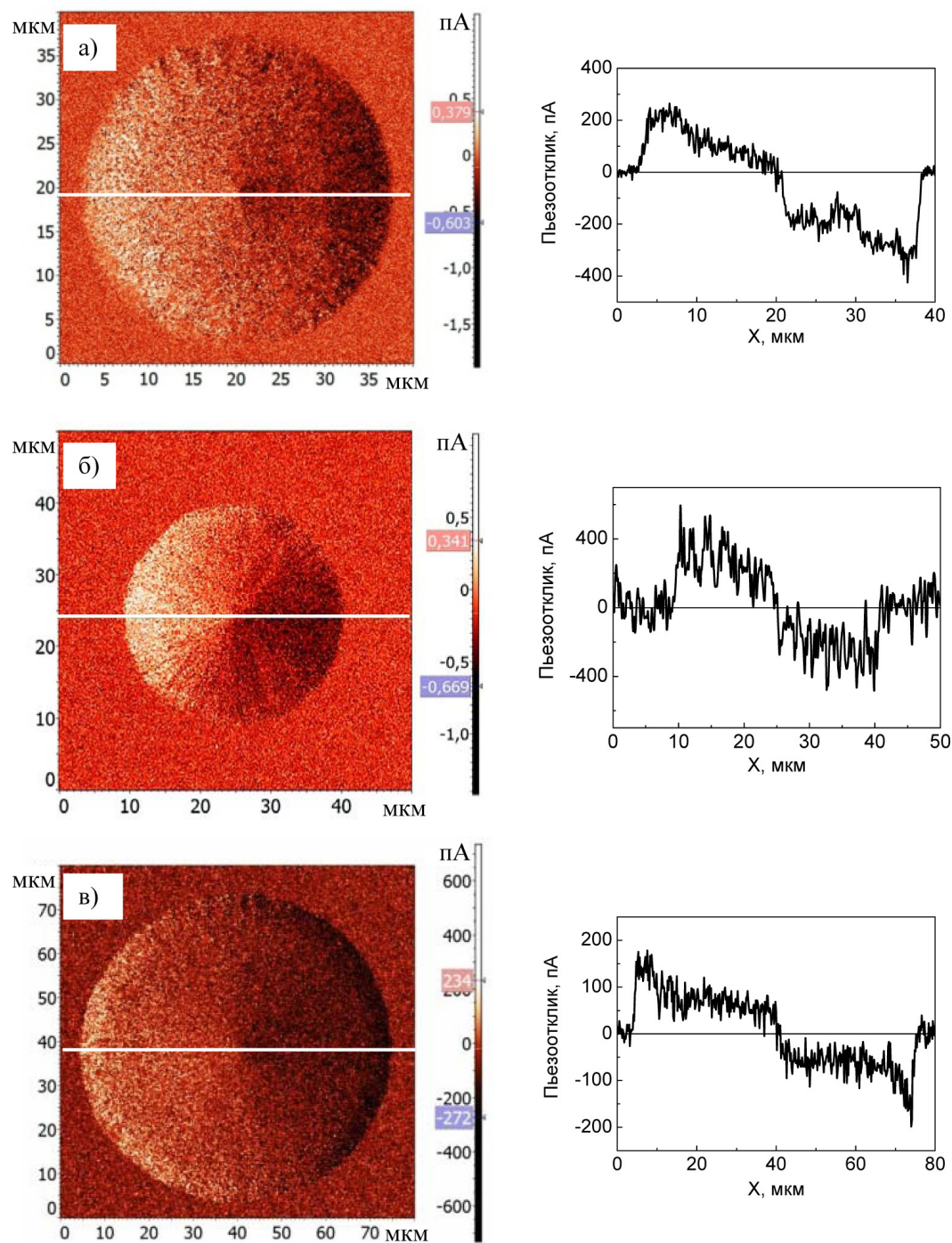


Рис. 11. Изображения латерального пьезоотклика (слева) и диаметрального распределения сигнала (справа) сферолитовых островков на различных стадиях рекристаллизации фазы перовскита
 Fig. 11. Images of the lateral piezoelectric response (left) and diametrical signal distribution (right) of spherulitic islands at different stages of recrystallization of the perovskite phase

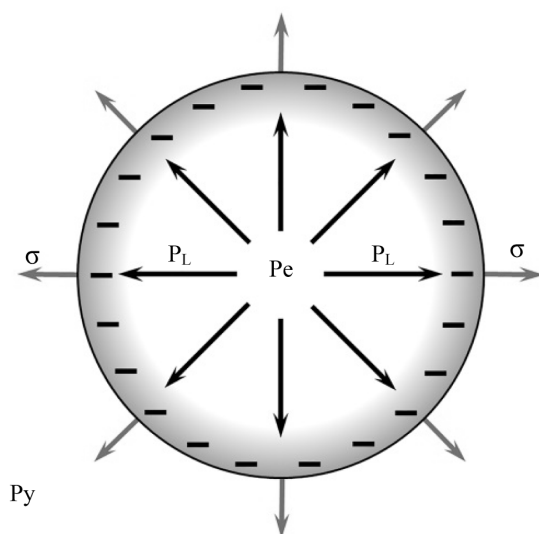


Рис. 12. Схематическое изображение радиальной ориентации латеральной поляризации (P_L) в сферолитовом Pe островке с отрицательно заряженной границей

Fig. 12. Schematic of the radial orientation of lateral polarization (P_L) in a spherulitic Pe island with a negatively charged boundary

наблюдается достаточно широкая полка, свидетельствующая о радиальной однородности сигнала, с узкой областью вблизи границы островка, отличающаяся большим сигналом пьезоотклика (рис. 11в). Наблюдаемый в работе тип латеральной поляризации, по аналогии с классической самополяризацией в тонких сегнетоэлектрических пленках, которая ориентирована нормально к плоскости подложки, был назван латерально-радиальной самополяризацией. Следствием ра-

диальной ориентации латеральной поляризации является ее отсутствие (обнуление) в центре сферолитового островка.

Для объяснения зарядки поверхности тонких пленок отрицательным зарядом (рис. 5) была предложена модель, изображенная на рисунке 13. Наличие небольшого отрицательного потенциала на верхнем интерфейсе (по отношению к объемному заряду, локализованному вблизи нижнего интерфейса) также определяется наличием подвижных

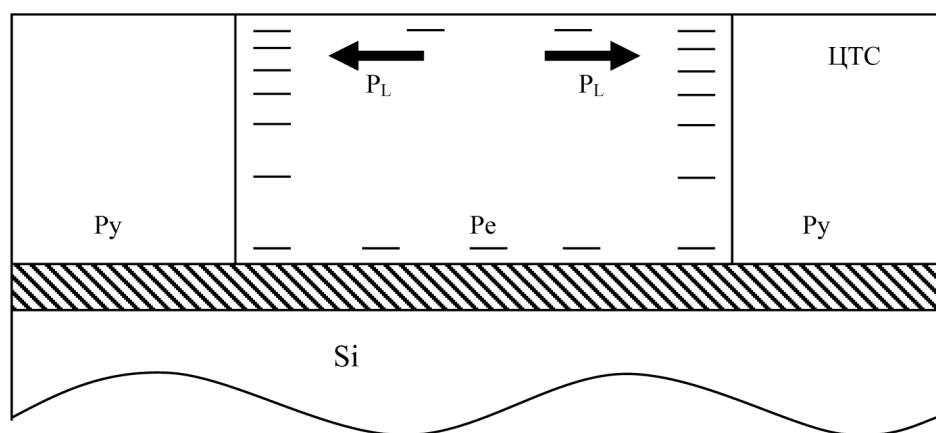


Рис. 13. Схема образования объемного заряда и латеральной самополяризации в сферолитовом островке

Fig. 13. Scheme of formation of space charge and lateral self-polarization in a spherulitic island

электронов, локализованных на приповерхностных ловушках тонкой пленки. Изменение потенциала поверхности в процессе рекристаллизации фазы перовскита было обусловлено повышенной проводимостью пористой границы плотная фаза перовскита — рыхлая фаза перовскита, приводящая к перераспределению заряда по толщине тонкой пленки.

Эффект каналирования электронов в кристаллической решетке лучистых сферолитов

Анализ микроструктуры сферолитовых островков в тонких пленках ЦТС выявил два типа характерной микроструктуры. В первом случае (образец 1, кремниевая подложка, толщина пленки — 0,5 мкм) наблюдалась «обычная» радиально-лучистая структура, отличающаяся отчетливыми радиальными границами (рис. 14а), во втором (образец 2, ситалловая подложка, толщина пленки — 0,7 мкм) — набор пересекающихся линий и узлов, которые были идентифицированы как Кикучи линии (рис. 14б).

Обработка картин дифракции островков, дающая возможность поточечно формировать ориентационные карты сферолитовых островков, позволила на их основе строить карты распределения углов разориентации в пределах каждого островка относительно его цен-

тра, которые представлены на рисунках 15а, б. Видно, что следствием радиально-лучистой микроструктуры является радиально-неоднородный разворот кристаллической решетки, а Кикучи-линии характерны только для радиально-однородных разворотов. Зависимость скорости разворота в радиальных направлениях в обоих случаях была близка к линейной (рис. 15б, г). В первом случае скорость разворота зависела от конкретного радиального направления и варьировалась в пределах 0,4–0,8 град/мкм (рис. 15в), во втором образце при радиально-однородном изменении угла разворота в сферолите скорость разворота составляла ~ 1,2 град/мкм и в среднем была приблизительно в два раза выше, чем в первом образце (рис. 15г).

Расчет механической деформации (ϵ) с использованием формулы для деформации цилиндра:

$$\epsilon = \text{grad } \varphi \times t/2,$$

где φ — угол разворота решетки, t — толщина пленки, связанной со скоростью разворота и толщиной, показал, что деформация достигала достаточно больших значений (~ 0,75%); при этом величина двумерных механических напряжений достигала ~ 900 МПа во втором образце с радиально-однородным разворотом решетки и была более чем в два

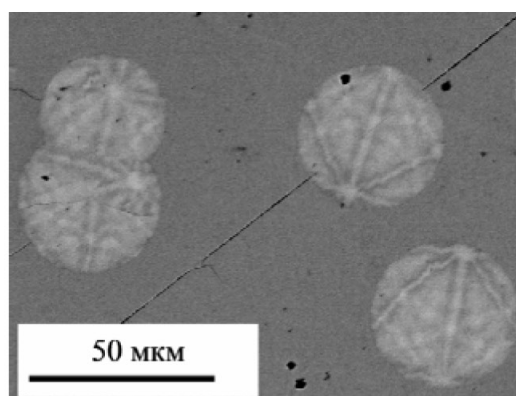
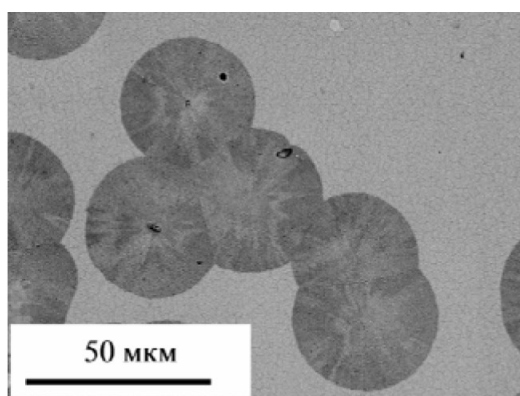


Рис. 14. РЭМ изображения островков перовскитовой структуры в тонких пленках ЦТС на кремниевой (а) и ситалловой (б) подложках

Fig. 14. SEM images of perovskite islands in thin PZT films on silicon (a) and glass-ceramic (б) substrates

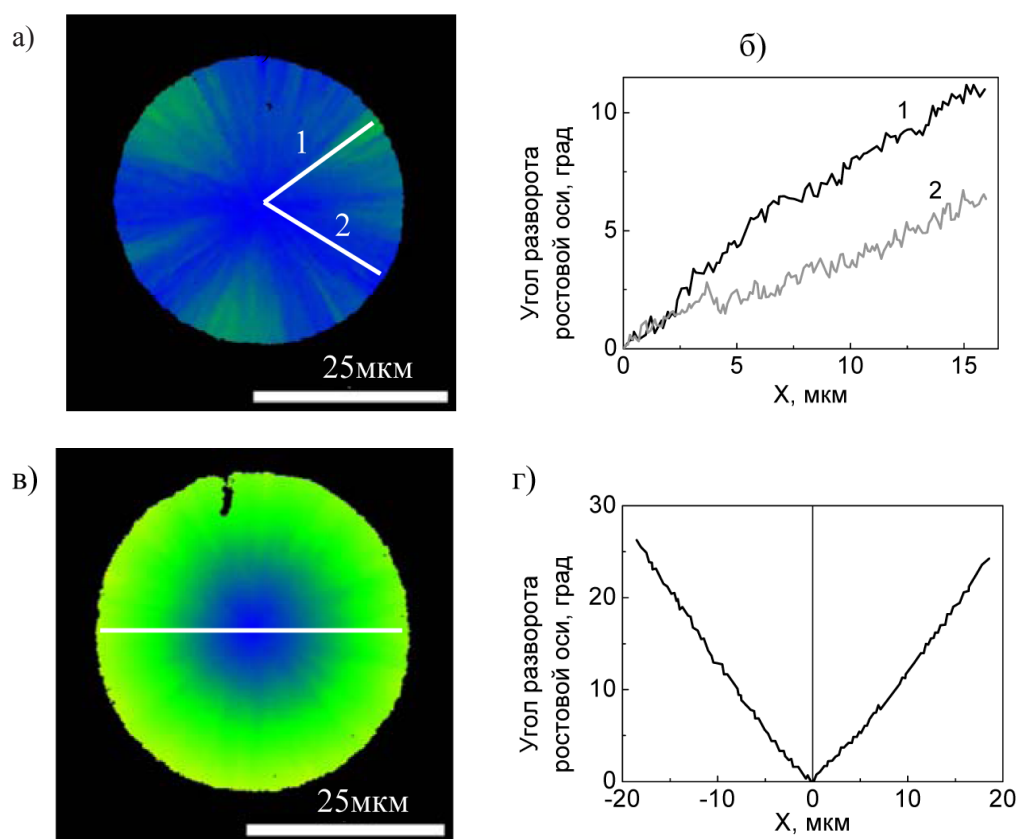


Рис. 15. Карты GROD сферолитов образцов № 1 (а) и № 2 (в) и углы разворота кристаллической решетки вдоль выделенных сечений (б, г)

Fig. 15. GROD maps of spherulites of (a) sample no. 1 and (в) sample no. 2; and (б, г) crystal lattice rotation angles along the selected sections

раза меньше в образце, отличающиеся радиально-лучистой структурой.

Для качественного объяснения разворота кристаллической решетки при радиальном росте сферолитового островка на рисунке 16 приведена качественная модель. Кристаллизация плотной перовскитовой фазы из аморфной (или промежуточной фазы пироклора) сопровождается возникновением растягивающих сил в плоскости пленки. Это приводит к появлению (краевых) дислокаций, приводящих к частичной или полной релаксации механических напряжений, и к поступательному развороту кристаллической решетки по мере радиального роста островка. Характерная длина, на которой накапливаются механические напряжения, достигающие предела упругости (пластичности) пленки, оценивается величиной

0,5–1 мкм. Модель предполагает, что скорость разворота в пределах этого диапазона может быть достаточно высокой, а усредненная скорость разворота на большом масштабе будет значительно меньше. Она определяется глубиной релаксации механических напряжений и зависит от множества факторов, таких как характер самой кристаллической решетки, наличие дефектов и примесей, гладкость поверхности подложки (нижнего электрода) и т. д.

Наличие разворота решетки и малого масштаба объектов (порядка микрона) при малом угле расходимости электронного пучка обеспечивают появление линий Кикучи, которые обычно наблюдаются в кристаллах макроскопического размера при сканировании электронного пучка в большом телесном угле (рис. 17).

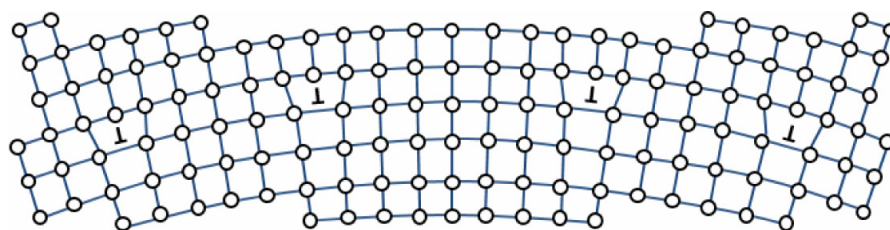


Рис. 16. Модель изгиба кристаллической решетки в диаметральном сечении сферолита
Fig. 16. Model of crystal lattice bending in the diametrical section of a spherulite

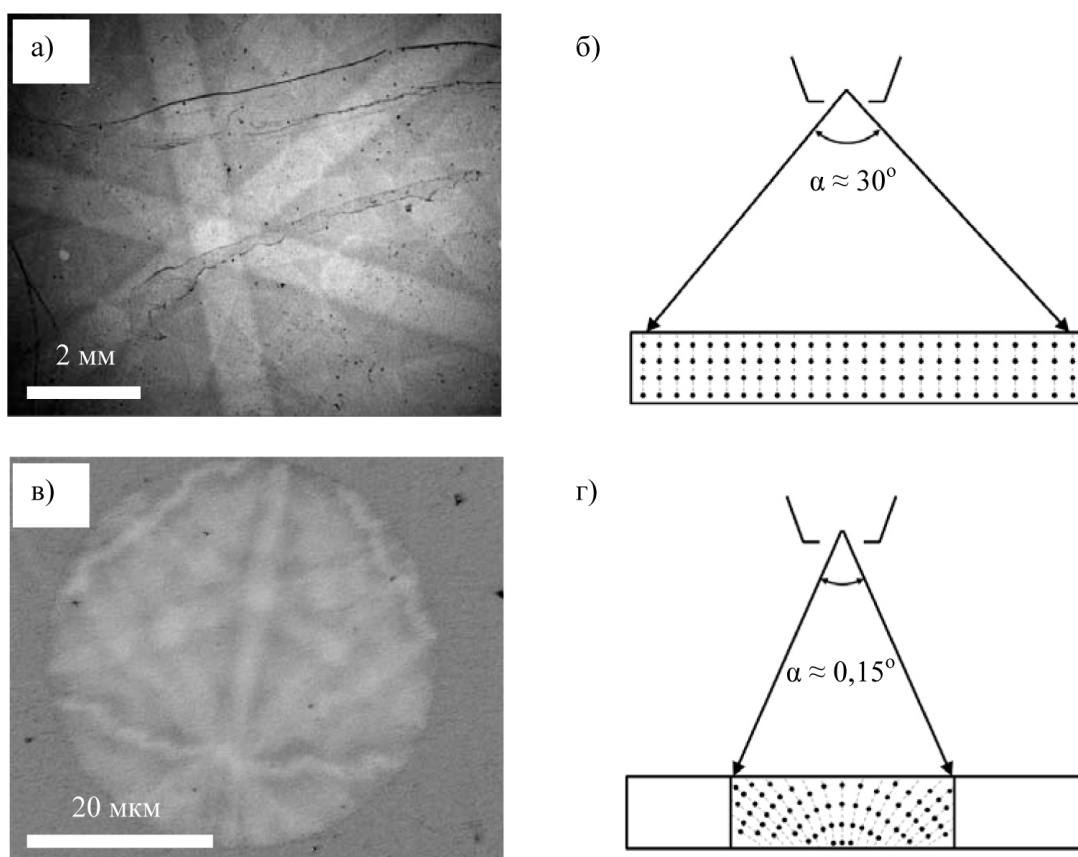


Рис. 17. Картины электронного каналирования в монокристалле кремния (а) и в ЦТС-сферолите (в) и схемы условий его наблюдения (б, г)

Fig. 17. Electron channeling pattern in (a) a silicon single crystal and (в) a PZT spherulite; and (б, г) diagrams of the observation conditions

С использованием метода ДОРЭ были идентифицированы узлы, соответствующие ростовой оси пленки, и его периферия с расходящимися полосами плоскостей: на рисунке 18 представлена расшифровка индексов Миллера узлов и плоскостей крис-

таллической перовскитовой решетки. Таким образом, наблюдение и анализ картин Кикучи каналирования позволяет идентифицировать и определять ориентацию кристаллической решетки в исследуемых сферолитах.

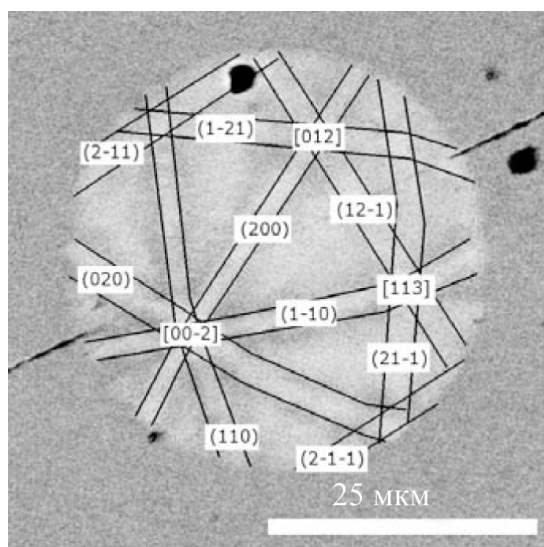


Рис. 18. Картина электронного каналирования с индексацией положения кристаллографических плоскостей и направлений

Fig. 18. Electron channeling pattern with the indexing of the position of crystallographic planes and directions

Заключение

Проведены пионерские исследования кристаллической структуры, микроструктуры и полярных свойств тонких пленок ЦТС, сформированных на практически значимых подложках и отличающихся сферолитовой радиально-лучистой микроструктурой. Показано, что важный вклад в физические характеристики исследуемых тонкопленочных структур несут растягивающие латеральные механические напряжения, действие которых приводит к целому ряду нехарактерных для сегнетоэлектрических пленок физических свойств, благодаря которым открываются новые возможности для их использования в микроэлектромеханике и других важных приложениях. Обнаруженные в ходе работы новые эффекты и явления, а также описывающие их поведение физические модели, требуют дальнейшего развития работ с расширением спектра используемых функциональных материалов.

К числу наиболее значимых результатов комплексной экспериментальной работы по исследованию особенностей микроструктуры и физических свойств сплошных

и островковых сферолитовых тонких пленок ЦТС, следует отнести следующие:

1. Радиально-лучистая микроструктура в сферолитовых тонких пленках ЦТС 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 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, латеральной проекции поляризации, сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических параметров.
3. Градиент разворота кристаллической решетки 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.

4. В сферолитовых островках обнаружено явление радиально ориентированной латеральной поляризации, 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.
5. В сферолитовых островковых пленках обнаружен эффект электронного каналирования при малых углах развертки сканирующего электронного луча, который реализуется благодаря однородному центросимметричному развороту кристаллической решетки перовскита. Продемонстрирована возможность непосредственного наблюдения кристаллографических плоскостей и локального определения их ориентаций методом растровой электронной микроскопии.

Основные результаты работы опубликованы в следующих статьях:

1. Киселев, Д. А., Старицын, М. В., Сенкевич, С. В. и др. (2023) Радиально ориентированная латеральная самополяризация в сферолитовых островках тонких пленок цирконата-титаната свинца. *Письма в Журнал технической физики*, т. 49, № 22, с. 8–11. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2023.22.56591.19700>
2. Старицын, М. В., Пронин, В. П., Хинич, И. И. и др. (2023) Микроструктура сферолитовых тонких пленок цирконата-титаната свинца. *Физика твердого тела*, т. 65, № 8, с. 1368–1374. <https://doi.org/10.21883/FTT.2023.08.56155.140>
3. Elshin, A., Staritsyn, M., Pronin, I. et al. (2023) Nonlinear optics for crystallographic analysis

in lead zirconate titanate. *Coatings*, vol. 13, no. 2, article 247. <https://doi.org/10.3390/coatings13020247>

4. Pronin, V. P., Senkevich, S. V., Elshin, A. S. et al. (2023) Spherulitic microstructure of thin PZT films. *Physics of Complex Systems*, vol. 4, no. 2, pp. 81–87. <https://doi.org/10.33910/2687-153X-2023-4-2-81-87>
5. Валеева, А. Р., Пронин, И. П., Сенкевич, С. В. и др. (2024) Полярные свойства сферолитовых тонких пленок цирконата-титаната свинца, полученных высокотемпературным отжигом из аморфной фазы. *Физика твердого тела*, т. 66, № 11, с. 1957–1963.
6. Старицын, М. А., Пронин, В. П., Хинич, И. И. и др. (2024) Эффект каналирования электронов в кристаллической решетке лучистых сферолитов. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, т. 16, с. 289–300. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2024.16.289>
7. Pronin, V. P., Ryzhov, I. V., Staritsyn, M. V. et al. (2024) An influence of mechanical stresses on the phase state of spherulitic thin films of lead zirconate titanate. *Materials Physics and Mechanics*, vol. 52, no. 6, pp. 17–26. http://dx.doi.org/10.18149/MPM.5262024_3
8. Пронин, В. П., Старицын, М. В., Каптелов, Е. Ю. и др. (2025) Особенности электронных изображений сферолитовых островков в тонких пленках ЦТС. *Письма в Журнал технической физики*, т. 51, № 5, с. 3–6. <https://doi.org/10.61011/PJTF.2025.05.59894.20073>
9. Senkevich, S. V., Kiselev, D. A., Pronin, V. P. et al. (2025) Inhomogeneity of structure and piezoelectric response of perovskite spherulitic islands in thin PZT films. *Ferroelectrics*, vol. 619, no. 4–6, pp. 169–176. <https://doi.org/10.1080/00150193.2024.2328842>

Кандидатская диссертация Старицын, М. В. (2024) Микроструктура и полярные свойства сферолитовых тонких пленок цирконата-титаната свинца: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. СПб., 121 с.

ЛИТЕРАТУРА

- Елшин, А. С., Пронин, И. П., Сенкевич, С. В., Мишина, Е. Д. (2020) Нелинейно-оптическая диагностика поликристаллических тонких плёнок цирконата-титаната свинца. *Письма в Журнал технической физики*, т. 46, № 8, с. 32–35. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.08.49306.18142>
- Жигалина, О. М., Хмеленин, Д. Н., Валиева, Ю. А. и др. (2018) Структурные особенности пленок ЦТСЛ. *Кристаллография*, т. 63, № 4, с. 620–629. <https://doi.org/10.1134/S0023476118040318>
- Кантор, Б. З. (1997) Беседы о минералах. М.: Астрель, 135 с.

- Лайнс, М., Гласс, А. (1981) Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 736 с.
- Смоленский, Г. А., Боков, В. А., Исупов, В. А. и др. (1971) Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Ленинград: Наука, 476 с.
- Яффе, Б., Кук, У., Яффе, Г. (1974) Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 288 с.
- Alkoy, E. M., Alkoy, S., Shiosaki, T. (2007) 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. *Ceramics International*, vol. 33, no. 8, pp. 1455–1462. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.06.010>
- Brewster, D. (1853) On Circular Crystals. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, vol. 20, part. 4, pp. 607–623.
- Chen, S.-Y., Chen, I.-W. (1998) Texture Development, Microstructure Evolution, and Crystallization of Chemically Derived PZT Thin Films. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, no. 1, pp. 97–105. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02300.x>
- Da, B., Cheng, L., Liu, X. et al. (2023) Cylindrically symmetric rotating crystals observed in crystallization process of InSiO film. *Science and Technology of Advanced Materials: Methods*, vol. 3, no. 1, article 2230870. <https://doi.org/10.1080/27660400.2023.2230870>
- Elshin, A. S., Pronin, I. P., Senkevich, S. V., Mishina, E. D. (2020) Nonlinear optical diagnostics of thin polycrystalline lead zirconate titanate films. *Technical Physics Letters*, vol. 46, no. 4, pp. 385–388. <https://doi.org/10.1134/S1063785020040215>
- Gránásy, L., Pusztai, T., Tegze, G. et al. (2005) Growth and forms of spherulites. *Physical Review E*, vol. 72, no. 1, article 011605. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.011605>
- Izyumskaya, N., Alivov, Y.-I., Cho, S.-J. et al. (2007) Processing, structure, properties, and applications of PZT thin films. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 32, no. 3–4, pp. 111–202. <https://doi.org/10.1080/10408430701707347>
- Kolosov, V. Yu., Thölén, A. R. (2000) Transmission electron microscopy studies of the specific structure of crystals formed by phase transition in iron oxide amorphous films. *Acta Materialia*, vol. 48, no. 8, pp. 1829–1840. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00471-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00471-1)
- Lutjes, N. R., Zhou, S., Antoja-Lleonart, J. et al. (2021) Spherulitic and rotational crystal growth of Quartz thin films. *Scientific Reports*, vol. 11, article 14888. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-94147-y>
- Shtukenberg, A. G., Punin, Y. O., Gunn, E., Kahr, B. (2012) Spherulites. *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 3, pp. 1805–1838. <https://doi.org/10.1021/cr200297f>
- Song, L., Glinsek, S., Defay, E. (2021) Toward low-temperature processing of lead zirconate titanate thin films: Advances, strategies, and applications. *Applied Physics Reviews*, vol. 8, no. 4, article 041315. <https://doi.org/10.1063/5.0054004>
- Zhigalina, O. M., Khmelenin, D. N., Valieva, Y. A. et al. (2018) Structural features of PLZT films. *Crystallography Reports*, vol. 63, no. 4, pp. 646–655. <https://doi.org/10.1134/S1063774518040314>

REFERENCES

- Alkoy, E. M., Alkoy, S., Shiosaki, T. (2007) 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. *Ceramics International*, vol. 33, no. 8, pp. 1455–1462. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.06.010> (In English)
- Brewster, D. (1853) On Circular Crystals. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, vol. 20, part. 4, pp. 607–623. (In English)
- Chen, S.-Y., Chen, I.-W. (1998) Texture Development, Microstructure Evolution, and Crystallization of Chemically Derived PZT Thin Films. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, no. 1, pp. 97–105. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02300.x> (In English)
- Da, B., Cheng, L., Liu, X. et al. (2023) Cylindrically symmetric rotating crystals observed in crystallization process of InSiO film. *Science and Technology of Advanced Materials: Methods*, vol. 3, no. 1, article 2230870. <https://doi.org/10.1080/27660400.2023.2230870> (In English)
- Elshin, A. S., Pronin, I. P., Senkevich, S. V., Mishina, E. D. (2020) Nelinejno-opticheskaya diagnostika polikristallicheskich tonkikh plenok tsirkonata-titanata svintsa [Nonlinear optical diagnostics of thin polycrystalline lead zirconate titanate films]. *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, vol. 46, no. 8, pp. 32–35. <https://doi.org/10.1134/S1063785020040215> (In Russian)
- Gránásy, L., Pusztai, T., Tegze, G. et al. (2005) Growth and forms of spherulites. *Physical Review E*, vol. 72, no. 1, article 011605. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.011605> (In English)

- Izyumskaya, N., Alivov, Y.-I., Cho, S.-J. et al. (2007) Processing, structure, properties, and applications of PZT thin films. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 32, no. 3–4, pp. 111–202. <https://doi.org/10.1080/10408430701707347> (In English)
- Kantor, B. Z. (1997) *Besedy o mineralakh* [Conversations about minerals]. Moscow: Astrel Publ., 135 p. (In Russian)
- Kolosov, V. Yu., Thölén, A. R. (2000) Transmission electron microscopy studies of the specific structure of crystals formed by phase transition in iron oxide amorphous films. *Acta Materialia*, vol. 48, no. 8, pp. 1829–1840. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00471-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00471-1) (In English)
- Lajns, M., Glass, A. (1981) *Segnetoelektriki i rodstvennye im materialy* [Principles and application of ferroelectrics and related materials]. Moscow: Mir Publ., 736 p. (In Russian)
- Lutjes, N. R., Zhou, S., Antoja-Lleonart, J. et al. (2021) Spherulitic and rotational crystal growth of Quartz thin films. *Scientific Reports*, vol. 11, article 14888. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-94147-y> (In English)
- Shtukenberg, A. G., Punin, Y. O., Gunn, E., Kahr, B. (2012) Spherulites. *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 3, pp. 1805–1838. <https://doi.org/10.1021/cr200297f> (In English)
- Smolenskij, G. A., Bokov, V. A., Isupov, V. A. et al. (1971) *Segnetoelektriki i antisegetoelektriki* [Ferroelectrics and Antiferroelectrics]. Leningrad: Nauka Publ., 476 p. (In Russian)
- Song, L., Glinsek, S., Defay, E. (2021) Toward low-temperature processing of lead zirconate titanate thin films: Advances, strategies, and applications. *Applied Physics Reviews*, vol. 8, no. 4, article 041315. <https://doi.org/10.1063/5.0054004> (In English)
- Yaffe, B., Kuk, U., Yaffe, G. (1974) *P'ezoelektricheskaya keramika* [Piezoelectric Ceramics]. Moscow: Mir Publ., 288 p. (In Russian)
- Zhigalina, O. M., Khmelenin, D. N., Valieva, Y. A. et al. (2018) Strukturnye osobennosti plenok TsTSL [Structural features of PLZT films]. *Kristallografiya*, vol. 63, no. 4, pp. 620–629. <https://doi.org/10.1134/S0023476118040318> (In Russian)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ПРОНИН Владимир Петрович — Vladimir P. Pronin

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия.

Herzen State Pedagogical University of Russia, Saint Petersburg, Russia.

SPIN-код: 9012-5746, Scopus AuthorID: 25629885800, ResearcherID: N-7713-2019, ORCID: 0000-0003-0997-1113, e-mail: pronin.v.p@yandex.ru

Доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры теоретической физики и астрономии.

ПРОНИН Игорь Петрович — Igor P. Pronin

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия.

Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia.

SPIN-код: 8550-8961, Scopus AuthorID: 7006011746, ResearcherID: C-2680-2014, ORCID: 0000-0003-3749-8706, e-mail: Petrovich@mail.ioffe.ru

Доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник.

СТАРИЦЫН Михаил Владимирович — Michail V. Staritsyn

НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ Конструкционных материалов «Прометей» им. И. В. Гурьина, Санкт-Петербург, Россия.

NRC “Kurchatov Institute” — CRISM “Prometey, Saint Petersburg, Russia.

SPIN-код: 3781-9669, Scopus AuthorID: 57225299823, ResearcherID: N-7679-2019, ORCID: 0000-0002-0088-4577, e-mail: ms_145@mail.ru

Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.