

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

*На правах рукописи*

**Канарейкин Алексей Геннадьевич**

«Сегнетоэлектрические свойства наноструктурированных систем на основе  
цирконата-титаната свинца»

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физ.-мат. наук,  
профессор  
В.П. Пронин

Санкт-Петербург  
2018

## Оглавление

Введение.....	4
<b>Глава 1. Обзор литературы .....</b>	<b>10</b>
1.1. Сегнетоэлектричество и пьезоэлектричество.....	10
1.1.1 Сегнетоэлектричество и пьезоэлектричество в кристаллах.....	10
1.1.2 Структура перовскита.....	10
1.1.3 Переход от объёмных материалов к тонкопленочным.....	12
1.2 Методы получения тонких сегнетоэлектрических пленок.....	12
1.2.1 Молекулярно-лучевая эпитаксия .....	12
1.2.2 Осаждение распылением .....	13
1.2.3 Химическое осаждение из газовой фазы .....	16
1.2.4 Атомно-слоевое осаждение .....	17
1.2.5 Импульсное лазерное осаждение .....	18
1.2.6 Рост из жидкой фазы .....	18
1.3 Диаграмма фазовых состояний твердых растворов цирконата-титаната свинца.....	19
1.4 Самополяризация в пленках сегнетоэлектриков .....	24
1.5 Явление флексоэлектричества в тонкопленочных структурах.....	30
1.6 Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь.....	33
1.7 Использование метода ДОЭ для анализа сегнетоэлектрических пленок	39
<b>Глава 2. Объекты исследования и экспериментальные техники.....</b>	<b>46</b>
2.1 Получение тонкопленочных конденсаторных структур Pt/ЦТС/Pt.....	46
2.1.1 ВЧ-магнетронное распыление.....	46
2.1.2 Высокотемпературный отжиг.....	49
2.1.3 Нанесение контактных площадок.....	49
2.2 Методы исследования электрофизических характеристик тонких пленок.....	51
2.2.1 Измерение петель диэлектрического гистерезиса.....	51
2.2.2 Измерение вольт-фарадных, частотных и температурных	

зависимостей диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь	54
<b>2.3 Структурные исследования тонких пленок цирконата-титаната свинца</b>	<b>56</b>
2.3.1 Рентгенодифракционный анализ.....	56
2.3.2 Исследования поверхности с помощью растрового электронного микроскопа.....	57
2.3.3 Метод дифракции отраженных электронов (ДОЭ).....	58
2.3.4 Электронно-зондовый микроанализ.....	60
2.3.5 Оптическая микроскопия поверхности пленок.....	62
2.3.6 Сканирующая зондовая микроскопия.....	62
<b>Глава 3. Результаты исследований фазового состояния, структуры и состава тонких пленок ЦТС.....</b>	<b>65</b>
3.1 Влияние температуры отжига на фазовое состояние, микроструктуру и состав тонких пленок ЦТС.....	65
3.2 Изменение свойств тонких пленок ЦТС при вариации давления рабочего газа.....	70
3.3 Фазовый анализ тонких пленок ЦТС.....	78
3.4 Температурные измерения диэлектрических характеристик тонких пленок ЦТС.....	86
<b>Глава 4. Исследования диэлектрических, пироэлектрических и пьезоэлектрических свойств тонких пленок ЦТС.....</b>	<b>88</b>
4.1 Диэлектрические и пироэлектрические свойства.....	88
4.2 Исследование самополяризованного состояния и локальной поляризации тонких пленок ЦТС методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика.....	97
<b>Заключение .....</b>	<b>107</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>108</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Бурно развивающаяся отрасль микроэлектронных устройств предъявляет высокие требования к функциональным материалам, применяемым в ней. Значительную долю этой области занимают тонкопленочные оксидные сегнетоэлектрики, поскольку они обладают высокими электрофизическими характеристиками, которые и определяют области их применения в таких устройствах как датчики давления [1,2,3,4,5], акселерометры [6], микрофоны, манипуляторы [7,8,9], медицинские ультразвуковые преобразователи, микроволновые тюнеры, энергонезависимая память [10,11,12,13], электрооптические модуляторы, дефектоскопы [14], профилометры [15,16] и др. Несмотря на принятую в 2003 году в Европе конвенцию о выведении материалов, содержащих токсичные вещества, из использования в качестве функциональных элементов приборов и устройств, среди сегнетоэлектриков предпочтение по-прежнему отдают семейству твердых растворов цирконата-титаната свинца  $Pb(Zr,Ti)O_3$  (ЦТС). Обширное использование этих составов в технических приложениях связано с тем, что твердые растворы  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  в области концентраций  $x \approx 0,5$ , соответствующих так называемой морфотропной фазовой границе (МФГ), характеризуются наилучшими диэлектрическими и пьезоэлектрическими параметрами. В последнее время причина появления аномально высоких электрофизических параметров на МФГ связывается не только с сосуществованием тетрагональной и ромбоэдрической модификаций сегнетоэлектрической фазы, но и с наличием низкосимметричной моноклинной фазы [17,18].

Конкурентоспособность тонких пленок ЦТС в сравнении с их объемными аналогами определяется применением относительно дешевых методов их формирования при относительно низких температурах, совместимостью с микроэлектронной технологией, миниатюрностью, использованием существенно более низких напряжений для переключения спонтанной поляризации, сохранением высоких значений диэлектрических и пьезоэлектрических параметров.

Вместе с тем, структура и физические свойства тонких слоев ЦТС в значительной степени определяются технологическими условиями синтеза пленок и материала подложки (и нижнего электрода), в качестве которого, в силу привязки к современной кремниевой микроэлектронике, используются платинированные пластины монокристаллического кремния. Это приводит к тому, что реальные тонкие слои ЦТС (выращенные *in-situ* либо *ex-situ*) характеризуются поликристаллической перовскитовой структурой, развитой морфологией поверхности, возможными нановключениями несегнетоэлектрической фазы, в первую очередь, оксида свинца, локализованного как на интерфейсах тонкого слоя, так и в межкристаллитном пространстве. Практика показала, что микроструктура и фазовый состав тонких слоев ЦТС, их элементная однородность, и, как следствие, физико-химические свойства непосредственно зависят как от технологических условий их формирования, так и от качества кремниевой подложки со сформированными на ней функциональными подслоями.

В этой связи анализ механизмов формирования (роста) фазы перовскита в подобных поликристаллических тонких пленках ЦТС, изучение взаимосвязи сегнетоэлектрических характеристик с их микрокристаллической структурой и составом, а также определение соотношения различных модификаций сегнетоэлектрических фаз в области морфотропной фазовой границы, в том числе моноклинной фазы, представляется актуальной темой исследований.

**Целью работы** настоящей диссертационной работы являлось изучение особенностей фазового и элементного состава тонких пленок цирконата титаната свинца состава, соответствующего области морфотропной фазовой границы, их микроструктуры и сегнетоэлектрических характеристик в зависимости от технологических параметров изготовления и параметров кристаллизации фазы перовскита.

**Объекты исследования:**

Объектами исследования являлись пленки цирконата-титаната свинца состава  $54/46+10\% \text{PbO}$ , полученные методом ВЧ магнетронного осаждения на

платинированные подложки монокристаллического кремния Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si и последующего отжига при температурах 530-650 °С. Изменяемым параметром при осаждении пленок являлось давление рабочего газа, а толщина полученных пленок составляла 300-1000 нм.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **основные задачи**:

1. Изучить особенности формирования фазы перовскита в тонких поликристаллических пленках ЦТС вблизи МФГ на основе анализа элементного состава пленок и их микроструктуры на различных технологических этапах их получения на платинированных подложках монокристаллического кремния Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/(111)Si.
2. Провести фазовый анализ тонких пленок ЦТС в районе МФГ, сформированных при изменении давления рабочего газа и режимов высокотемпературного отжига.
3. Проанализировать диэлектрические и пьезоэлектрические параметры тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторов на основе ЦТС и изучить взаимосвязь этих параметров с их кристаллической структурой и составом пленок.

### **Научная новизна**

1. Впервые отработана технология малого изменения состава в области МФГ (в пределах 2-3%) пленок ЦТС, осажденных из керамической мишени методом ВЧ магнетронного осаждения.
2. Впервые методом дифракции отраженных электронов обнаружена моноклинная фаза в тонких пленках ЦТС, проведен планомерный анализ кристаллической структуры с субмикронным разрешением, определено влияние давления рабочего газа в процессе осаждения и температуры отжига пленок на соотношение моноклинной и тетрагональной фаз.
3. Показано, что нагрев тонкопленочного Pt/ЦТС/Pt конденсатора на кремниевой подложке выше температуры Кюри приводит к реориентации

вектора поляризации, обусловленного униполярностью сегнетоэлектрического слоя.

### **Теоретическая и практическая значимость**

В работе предложен и обоснован механизм формирования перовскитовой структуры в пленках ЦТС. Показана взаимосвязь микрокристаллической структуры пленок ЦТС с их электрофизическими характеристиками, что является важным с точки зрения выявления причин высоких значений электрофизических параметров пленок

В работе установлена взаимосвязь микроструктуры и сегнетоэлектрических характеристик тонких пленок с технологическими условиями их получения, что может иметь большое значение для оптимизации технологических процессов получения сегнетоэлектрических пленок ЦТС с заданными параметрами.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Изменение условий термализации атомов в газовой плазме путем варьирования давления газовой смеси в рабочей камере установки ВЧ магнетронного распыления позволяет, используя одну керамическую мишень ЦТС, изменять в широких пределах содержание свинца в осажденных пленках, и осуществлять малое варьирование соотношения  $Zr/Ti$  в пределах морфотропной фазовой границы.
2. При комнатной температуре перовскитовые тонкие пленки ЦТС составов, соответствующих области МФГ, характеризуются сосуществованием моноклинной и тетрагональной модификаций сегнетоэлектрической фазы, соотношение между которыми меняется в пользу тетрагональной фазы как с ростом температуры отжига, так и при нагреве образцов в диапазоне 20–200 °С.
3. Изменение ориентации вектора поляризации, связанного с униполярностью, в тонких пленках ЦТС при нагревании образцов выше температуры Кюри наиболее вероятно определяется перераспределением подвижных носителей заряда между нижним и верхним интерфейсами.

**Достоверность результатов** результатов и выводов диссертации обеспечивается:

1. Использованием современного высокотехнологичного научного оборудования и методик формирования и анализа тонких сегнетоэлектрических пленок, включая метод ВЧ-магнетронного распыления, методы растровой электронной микроскопии, в том числе метод дифракции отраженных электронов, методы атомно-силовой микроскопии, в том числе метод микроскопии пьезоотклика.

2. Воспроизводимостью экспериментальных результатов с применением комплекса апробированных экспериментальных методик, согласованностью и непротиворечивостью полученных новых результатов с известными из литературы.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на симпозиумах по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел РЭМ-2013, РЭМ-2015 (Черноголовка, 2013, 2015), 21-ой Всероссийской научно-технической конференции «Вакуумная техника и технологии – 2014» (Санкт-Петербург, 2014), Международной конференции «Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials» PFM-2014 (Екатеринбург, 2014), 12-й международной конференции «Пленки и покрытия – 2015» (Санкт-Петербург, 2015), Международном семинаре «Phase transitions and in homogeneous states in oxides» (Казань, 2015), Международной научно-технической конференции Intermatic – 2015.

**Основное содержание работы** опубликовано в 12 статьях во всероссийских и зарубежных рецензируемых печатных изданиях, включая 7 статей в журналах перечня ВАК.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, включающего 156 наименований. Общий объем диссертации – 125 страниц, включая 65 рисунков и 4 таблицы. В первой главе приведён обзор литературы, во второй главе описываются



исследуемые объекты и используемый инструментарий, в третьей главе изложены экспериментальные результаты, полученные в работе.

**Личный вклад автора.** Автор самостоятельно проводил измерения диэлектрических характеристик, занимался проведением температурных измерений, их обработкой и обобщением. Также диссертант проводил комплексные исследования тонкопленочных структур методами сканирующей электронной микроскопии: изучение топографии, композиционного контраста, химического состава, дифракции отраженных электронов, изготавливал сколы для данного рода исследований, проводил обработку СЭМ-изображений. Автор осуществлял обработку и анализ данных, полученных различными методами, участвовал в обсуждении и обобщении научных результатов, написании статей и подготовке материалов докладов для выступления на конференциях.

**Автор выражает благодарность:**

Научному руководителю д.ф.-м.н. В.П. Пронину, старшему научному сотруднику лаборатории физики сегнетоэлектричества и магнетизма ФТИ им. Иоффе, к.ф.-м.н. И.П. Пронину, а так же сотрудникам этой лаборатории - к.ф.-м.н. Е.Ю. Каптелову и к.ф.-м.н. С.В. Сенкевичу. Отдельно хотелось бы отметить Д.А. Киселёва (с.н.с. кафедры Материаловедения полупроводников и диэлектриков НИТУ «МИСиС», г. Москва) за проведение исследований методами АСМ микроскопии. Не оставлю без внимания других сотрудников факультета физики РГПУ им. А.И. Герцена, которые всячески способствовали и помогали продвижению исследователя к намеченной цели, в частности, сотрудников лаборатории электронной микроскопии РГПУ им. Герцена за участие в обсуждении полученных результатов.

## **Глава 1. Обзор литературы**

### **1.1. Сегнетоэлектричество и пьезоэлектричество**

#### **1.1.1 Сегнетоэлектричество и пьезоэлектричество в кристаллах**

Сегнетоэлектрики относятся к кристаллическим диэлектрикам, обладающим в определённом интервале температур спонтанной поляризацией. Сегнетоэлектричество и пьезоэлектричество может быть объяснено на основе симметричных представлений. Установлено, что операции симметрии могут быть комбинированы 32 различными способами, и в результате объединены в 32 кристаллических класса. Из них только 11 имеют центр симметрии, а 21 - нецентросимметричны. Кроме того, из 21 класса у 20 обнаружен пьезоэлектрический эффект. Один не центросимметричный класс не показывает пьезоэффекта из-за комбинированных элементов симметрии. Пьезоэлектрический эффект это явление возникновения электрической поляризации под действием давления, и наоборот, деформация объекта при приложении внешнего напряжения. Из 20 пьезоэлектрических классов кристаллов только 10 обладают спонтанной поляризацией. Последние проявляют себя также как пьезоэлектрики. Пьезоэффектом называется появление заряда на поверхности при изменении окружающей температуры. Сегнетоэлектричество определяется как электрически переключаемая поляризация в кристаллах. Монодоменные кристаллы имеют высокие значения диэлектрической проницаемости и коэффициентов электромеханической связи. Отметим также, что поликристаллическая сегнетоэлектрическая керамика проявляет пьезоэлектрические свойства только после воздействия на нее сильного электрического поля.

#### **1.1.2 Структура перовскита**

Большая группа сегнетоэлектрических материалов имеет структуру, тесно связанную со структурой перовскита, которая была названа в честь минерала титаната кальция ( $\text{CaTiO}_3$ ). Химическая формула семейства перовскита соответствует  $\text{ABO}_3$ , где цепочки кислородных октаэдров расположены в направлении 3-х ортов куба, катионы А располагаются в кубооктаэдрических положениях, а анионы В – в центрах октаэдров. Такой структурой обладает ряд

сегнетоэлектриков, таких как  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ . Цирконат-титанат свинца (ЦТС) является твердым раствором цирконата свинца ( $\text{PbZrO}_3$ ) и титаната свинца ( $\text{PbTiO}_3$ ). При комнатной температуре цирконат свинца является антисегнетоэлектриком с орторомбической ячейкой, а титанат свинца обладает сегнетоэлектрическими свойствами, и ячейка его тетрагонально искажена. Наглядное представление трансформации элементарной ячейки титаната свинца представлено на рисунке 1.1 при переходе из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу происходит трансформация кубической решетки в более низкосимметричную тетрагональную решетку. В твердых растворах ЦТС позицию В занимают ионы Zr и Ti, в вершинах куба располагаются ионы Pb. Выше температуры Кюри кристаллическая решетка кубическая, а при переходе в сегнетоэлектрическую фазу элементарная ячейка может быть ромбоэдрической (при доминировании атомов Zr в составе) или тетрагональной (при доминировании атомов Ti).

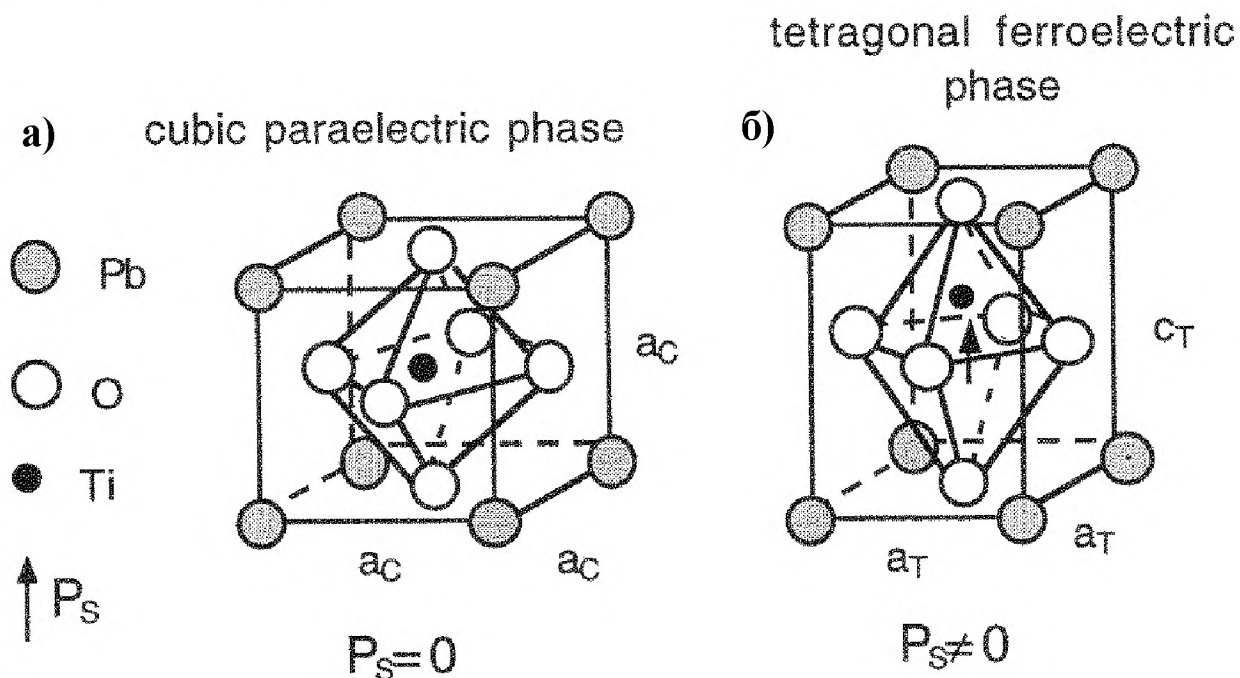


Рисунок 1.1 Перовскитовая структура  $\text{ABO}_3$ . Для  $\text{PbTiO}_3$  характерна кубическая решетка в параэлектрической фазе а), и тетрагональная решетка в сегнетоэлектрической фазе б) [19].

### **1.1.3 Переход от объёмных материалов к тонкопленочным**

Большое число применений сегнетоэлектриков связано с использованием объёмных керамических образцов, толщина которых составляла от 0,1 мм до 1 сантиметра. Эти образцы являются поликристаллическими, с характерным размером зерен 1 – 10 мкм. На протяжении многих десятилетий они находили применение в качестве излучателей, приемников и датчиков. С бурным развитием микроэлектроники к функциональным элементам предъявлялись новые и более жесткие требования с точки зрения линейных размеров, меньшего потребления энергии, интеграции элементов с кремниевой микроэлектроникой. Тонкопленочные сегнетоэлектрики преодолевают эти ограничения и становятся платформой для современных приложений. Примером могут быть эпитаксиальные монокристаллические тонкие пленки, параметры решетки которых согласуются с параметрами подложки и могут выпускаться серийно при производстве микросхем. Кроме того, морфология доменов тонких пленок и, соответственно, сегнетоэлектрические свойства могут быть заранее рассчитаны и впоследствии реализованы посредством создания эпитаксиальных напряжений, варьирования толщины пленок, рода электродов, искусственных сверхрешеток и состава пленки [20,21].

При переходе к тонкопленочным структурам возникает ряд проблем, связанных с появлением размерных эффектов. Их природа сильно зависит от электрических граничных условий, таких как экранирование заряда на электродах и деполяризующее поле, что может сказываться на стабильности сегнетоэлектрической фазы. Источники размерных эффектов рассмотрены в работе [22]. Критическая толщина тонких пленок составляет 6 атомных слоев, как заявляют авторы [23], опираясь на свои расчеты.

## **1.2 Методы получения тонких сегнетоэлектрических пленок ЦТС**

### **1.2.1 Молекулярно-лучевая эпитаксия.**

Молекулярно-лучевую эпитаксию (МЛЭ) можно считать частным случаем испарительного осаждения, применяемым для выращивания монокристаллических пленок при управляемом испарении нескольких

источников в сверхвысоком вакууме порядка  $\sim 10^{-10}$  Торр [24]. Помимо аппаратуры, обеспечивающей сверхвысокий вакуум, установка для МЛЭ состоит из систем контроля структурных и химических параметров в режиме реального времени.

При таком низком давлении в процессе МЛЭ испаряемые атомы или молекулы из одного или более источников не взаимодействуют друг с другом в газовой фазе. Хотя в МЛЭ иногда применяются газообразные источники, молекулярные пучки обычно формируются нагревом твердых материалов, помещенных в испарительные ячейки, которые называются эффузионными ячейками, или ячейками Кнудсена. Материал источников обычно нагревают до требуемых температур с помощью электрического тока. Столкновение атомов или молекул с монокристаллической подложкой приводит к формированию необходимой эпитаксиальной пленки. Исключительно чистая среда, низкая скорость роста и независимое управление испарением отдельных источников способствуют прецизионному формированию наноструктур и наноматериалов на уровне отдельных монослоев. Сверхвысокий вакуум обеспечивает отсутствие примесей и загрязнений, позволяя получать особо чистые пленки. Индивидуально регулируемое испарение источников позволяет особо точно управлять химическим составом наращиваемого вещества в любой момент времени. Низкая скорость роста обеспечивает такую поверхностную диффузию и релаксацию, при которых возникает минимальное количество кристаллических дефектов. Этим методом были сформированы пленки ЦТС в работах [25,26,27].

### **1.2.2 Осаждение распылением.**

Суть метода распылительного осаждения состоит в использовании ионов высокой энергии для выбивания атомов или молекул из мишени, которая является одним из электродов, и последующем осаждении их на подложку, которая является другим электродом. Несмотря на существование различных методов распыления, принципы, лежащие в их основе, схожи. На рисунке 1.2 схематично показаны принципиальные схемы распылительного осаждения с использованием магнитного поля высокой частоты (ВЧ распыление) [28]. Рассмотрим в качестве

примера процесс распыления на постоянном токе. В типовой камере для распылительного осаждения мишень и подложка выступают в качестве электродов и расположены друг напротив друга. Инертный газ (обычно аргон) при давлении в диапазоне от единиц до сотен мТорр подаётся в систему в качестве среды, в которой возбуждается и поддерживается разряд. Когда в камере создается электрическое поле напряженностью в несколько кВ/см, или к электродам прикладывается постоянное напряжение, между электродами возникает и поддерживается тлеющий разряд. Электрическое поле ускоряет свободные электроны, сообщая им достаточную энергию для ионизации атомов аргона. Плотность или давление газа не должны быть слишком низкими, иначе электроны будут сталкиваться с анодом, не претерпевая столкновений с атомами аргона в газовой фазе. Однако если плотность или давление газа будет слишком велико, электроны не приобретут достаточной энергии для ионизации атомов газа при столкновениях. Возникающие в разряде положительные ионы  $Ar^+$  бомбардируют катод (мишень-источник), выбивая из него требуемые нейтральные атомы за счет обмена импульсом. Эти атомы проходят через разряд и осаждаются на противоположном электроде (подложке с растущей пленкой). Помимо основных компонентов наращиваемого вещества, то есть нейтральных атомов, другие отрицательно заряженные частицы под действием электрического поля также будут бомбардировать подложку или растущую пленку и взаимодействовать с ее поверхностью.

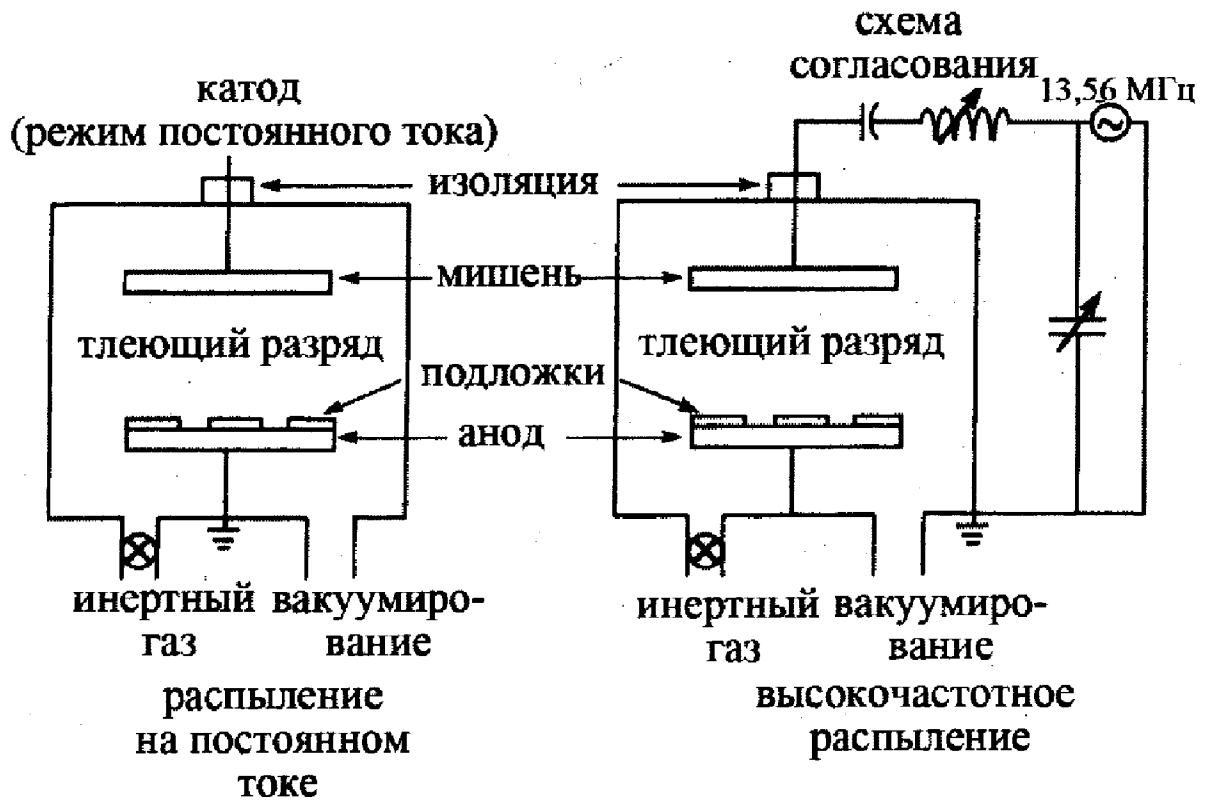


Рисунок 1.2 Принципиальные схемы установок для распыления осаждением применяя постоянный ток и высокочастотное распыление [28]

При нанесении диэлектрических пленок для создания плазмы между двумя электродами используется переменное поле. Традиционно применяемые частоты лежат в радиодиапазоне от 5 до 30 МГц. Однако для работы с плазмой в США была запатентована и используется частота 13,56 МГц. Ключевым элементом высокочастотного распыления является появление отрицательного потенциала на мишени, которая в результате ведет себя как мишень постоянного тока. Возникновение отрицательного потенциала мишени является следствием того факта, что электроны обладают большей подвижностью, нежели ионы, и легко следуют за периодическими изменениями электрического поля. Для предотвращения одновременного распыления наращиваемой пленки и подложки распыляемая мишень должна быть диэлектриком и должна иметь емкостную связь с генератором высокочастотного поля. Эта емкость должна иметь низкий импеданс на высоких частотах и способствовать формированию постоянного напряжения между электродами. Надо также отметить, что разновидности плазмы, используемой в технологиях и установках для формирования тонких

пленок, обычно формируются посредством частичной ионизации газа при давлении заметно ниже атмосферного. Такая плазма большей частью очень слабо ионизована, доля ионизированных атомов составляет от  $10^{-5}$  до  $10^{-1}$ . Методы формирования пленок, основанные на применении плазмы, отличаются от других способов осаждения пленок, а именно – испарительных, так как плазменные процессы не являются тепловыми и не описываются равновесной термодинамикой.

Распыление смеси простых веществ или соединений не приведет к изменению состава мишени и, следовательно, состав газовой фазы будет таким же, как и мишени, и будет оставаться неизменным в течение осаждения. Для улучшения и усовершенствования процесса осаждения были изобретены его различные модификации, которые привели к разработке гибридных и модифицированных процессов физического осаждения из газовой фазы. Например, если для увеличения времени пребывания компонентов наращиваемого вещества в газовой фазе в процессе распыления применяется магнитное поле, то такое распыление называют магнетронным распылением. Метод, в котором для формирования пленок сложного состава в напылительную камеру вводятся реакционно-активные газы, известен как реактивное распыление. Указанный метод был использован при формировании ЦТС пленок в работах [29,30,31,32,33].

### **1.2.3 Химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ)**

Химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ) является процессом, в котором осуществляется химическая реакция летучего компонента осаждаемого материала с другими газами для создания нелетучего твердого вещества, которое осаждается на специально расположенную подложку.

#### **Методы химического осаждения из газовой фазы.**

К настоящему времени разработано много разновидностей метода химического осаждения из газовой фазы и реакционных камер для химического осаждения из газовой фазы, которые отличаются типом используемых прекурсоров, условиями осаждения и формами энергии, которая подводится в



систему для протекания химических реакций, необходимых для осаждения твердотельных пленок на подложки. Например, когда в качестве прекурсоров используются металлоорганические соединения, процесс обычно называют химическим осаждением из паров металлоорганических соединений (органометаллической эпитаксией из газовой фазы, МО ХОГФ) [34,35,36], а когда для активации химических реакций используется плазма, метод называют химическим осаждением из газовой фазы, стимулированным плазмой (плазмоактивируемое осаждением из газовой фазы ПА ХОГФ). Существуют и другие модификации метода химического осаждения из газовой фазы, такие как химическое осаждение из газовой фазы низкого давления (ХОГФ НД), лазерно-стимулированное химическое осаждение из газовой фазы и аэрозольное испарение из газовой фазы.

#### **1.2.4 Атомно-слоевое осаждение**

Ещё одним методом, который используется для получения ЦТС пленок – метод атомно-слоевого осаждения (АСО). АСО является уникальным методом выращивания тонких пленок и существенно отличается от других способов осаждения. Отличительная черта осаждения атомных слоев – самоограничивающаяся природа роста, благодаря которой каждый раз возможно нарастание только одного атомного или молекулярного слоя. Следовательно, осаждение атомных слоев обеспечивает оптимальный способ управления толщиной пленки и гладкостью поверхности на действительно нанометровом или субнанометровом уровне. В типичном процессе осаждения атомных слоев поверхность вначале активируют с помощью химической реакции. Когда молекулы прекурсора вводят в камеру, где происходит осаждение, они реагируют с активными центрами поверхности, образуя химические связи с подложкой. Так как молекулы прекурсора не взаимодействуют друг с другом, на этой стадии может быть осажден только один молекулярный слой. Затем монослой молекул прекурсора, которые химически связаны с подложкой, снова активируют с помощью поверхностной реакции. Либо одинаковые, либо различные молекулы прекурсора последовательно вводятся в камеру, где происходит осаждение, и там

они реагируют с активированным ранее осажденным слоем. Таким образом последовательно осаждаются следующие молекулярные или атомные слои, причем на каждом этапе происходит формирование одного слоя [37,38].

По сравнению с другими методами осаждения из газовой фазы осаждение атомных слоев обладает следующими преимуществами: прецизионное регулирование толщины пленки и равномерность покрытия.

### **1.2.5 Импульсное лазерное осаждение**

Импульсное лазерное осаждение – это способ получения пленок, при котором мощным лазерным пучком происходит испарение твердотельной мишени и дальнейшая конденсация на подложке. Отличительной чертой является возможность использования нескольких мишеней, которые возможно использовать как одновременно, так и отдельно, тем самым меня состав получаемых пленок. Пленки, полученные методом ИЛО, исследовались в работах [39,40].

### **1.2.6 Рост из жидкой фазы**

Одним из наиболее распространенных методов является химическое осаждение из раствора. Применительно к пленкам ЦТС чаще всего используется золь-гель метод. Суть метода состоит в том, что до наступления золь-гель перехода, или гелеобразования, золь представляет собой сильно разбавленную суспензию нанокластеров в растворителе, и золь-гель пленки обычно формируют, покрывая подложку этой субстанцией. Чаще всего используемые методы золь-гель формирования пленок – это нанесение центрифугированием или погружением. В процессе формирования золь-гель покрытия удаление растворителя или высушивание покрытия происходит одновременно с непрерывной конденсацией и отвердеванием гелевой матрицы. Скорость высушивания играет чрезвычайно важную роль в развитии напряжений и формировании трещин, особенно на последних стадиях, и зависит от скорости, с которой растворитель или летучие компоненты диффундируют к свободной поверхности покрытия, и скорости, с которой их пары уносятся газом.

Надо отметить, что золь-гель покрытия обычно пористы и аморфны. Для большинства применений требуется дальнейшая тепловая обработка с целью уплотнения и преобразования пленки из аморфного в кристаллическое состояние. Наиболее подробно методы получения описаны в книге [41]. Примеры использования золь-гель метода для формирования ЦТС пленок описаны в работах [42,43,44,45,46,47,48,49,50].

Как показано выше, наиболее часто используемыми методами для синтеза тонких ЦТС пленок являются метод МО ХОГФ и золь-гель метод.

В настоящей работе для формирования пленок ЦТС использовался метод магнетронного распыления, подробно описанный в п. 1.1, преимущества которого состоят в равномерности состава и толщины пленок, а также малая доля примесей.

### **1.3 Диаграмма фазовых состояний твердых растворов цирконата-титаната свинца**

Некоторые твердые растворы сегнетоэлектриков-перовскитов обладают превосходными свойствами: колоссальной диэлектрической постоянной и высоким коэффициентом электромеханической связи вблизи морфотропной фазовой границы. Первоначально термин морфотропный использовался для обозначения фазового перехода с изменением состава. В настоящее время МФГ используется для обозначения ФП между ромбоэдрической и тетрагональной кристаллическими модификациями, связанного с изменением состава или механического давления [51]. В области МФГ происходят резкие изменения кристаллической структуры, а также диэлектрическая проницаемость и пьезомодуль достигают максимальных значений. Наиболее часто применяемые сегнетоэлектрические материалы: - это сегнетоэлектрики – перовскиты, в частности, семейство твердых растворов на основе цирконата-титаната свинца. Для ЦТС фазовая диаграмма строится в координатах состав-температура. Большинство исследований МФГ осуществлялось на сложных структурированных сегнетоэлектрических или пьезоэлектрических материалах, таких как  $\text{PbZrO}_3$  -  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr,Nb})\text{O}_3$  -  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Mg,Nb})\text{O}_3$ -  $\text{PbTiO}_3$  и ряде

других твердых растворах. Первоначально исследовались пьезоэлектрические свойства. Именно эта характеристика связывалась с изменениями элементарной ячейки, зафиксированными с помощью рентгенодифракционного анализа (РДА). Так, Ширане, Сузуки и Такеда в 1952 году [52], а Савагучи в 1953 [53] обнаружили очень большой пьезоэффект у твердых растворов цирконата-титаната свинца вблизи морфотропной области. Вид диаграммы представлен на рисунке 1.3. Из рисунка видно, что МФГ является границей между ромбоэдрической и тетрагональной модификациями и наблюдается при молярном соотношении близком к  $x = 0,47$ . Кроме того, фазовая граница почти вертикальна, т.е. параллельна оси температур. Выше температуры перехода элементарная ячейка ЦТС кубическая. При более низкой температуре твердые растворы переходят в сегнетоэлектрическую фазу, а сингония может быть как тетрагональной, для богатых Ti образцов, так и ромбоэдрической, при доминировании Zr в их составе. Их пространственные группы соответствуют точечным группам  $R4mm$  и  $R3m$ , а полярные направления – псевдокубическим осям типа (111) и (001) [54]. Максимальные значения пьезоэлектрического коэффициента и коэффициента электромеханической связи соответствуют области МФГ согласно монографии [55]. Однако максимальное значение остаточной поляризации соответствует составу с меньшей долей атомов Zr. Поскольку симметрично тетрагональная и ромбоэдрическая фазы никак не связаны, разумно предположить наличие фазового перехода I рода. Фазовая граница проходит довольно круто, незначительные отклонения состава приводят к сосуществованию фаз [56,57,58,59]. Как установили Cao и Cross в работе [60] ширина области сосуществования связана с размерами частиц и зависит от условий получения пленок.

Серия исследований [61,62,63,64] выявляет другие особенности вблизи МФГ. Благодаря рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения обнаружено существование моноклинной фазы рисунок 1.4 в узком интервале концентраций между хорошо известными ромбоэдрической и тетрагональной модификациями [62]. Открытие моноклинной фазы позволило предположить наличие экстремума

пьезоэлектрических и электромеханических коэффициентов, а также привело к необходимости введения уточнения в разложении Ландау.

РДА высокого разрешения, проведенный для поляризованных образцов керамики ЦТС, составов, соответствующих тетрагональной и ромбоэдрической композиции, показал, что для обеих структур искажения элементарной ячейки не наблюдаются вдоль полярного направления, что свидетельствует также в пользу существования промежуточной низкосимметричной фазы [18].

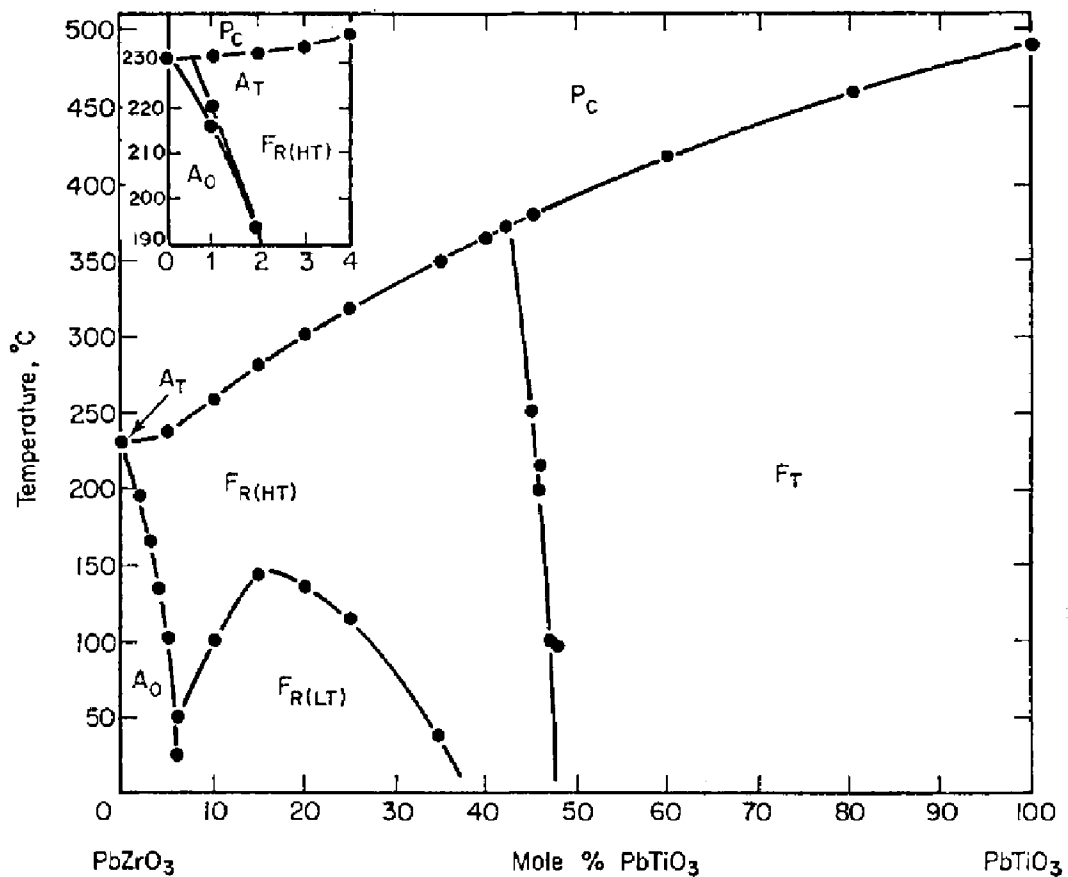


Рисунок 1.3 – Фазовая диаграмма твердых растворов цирконат свинца – титанат свинца от температуры согласно [55]

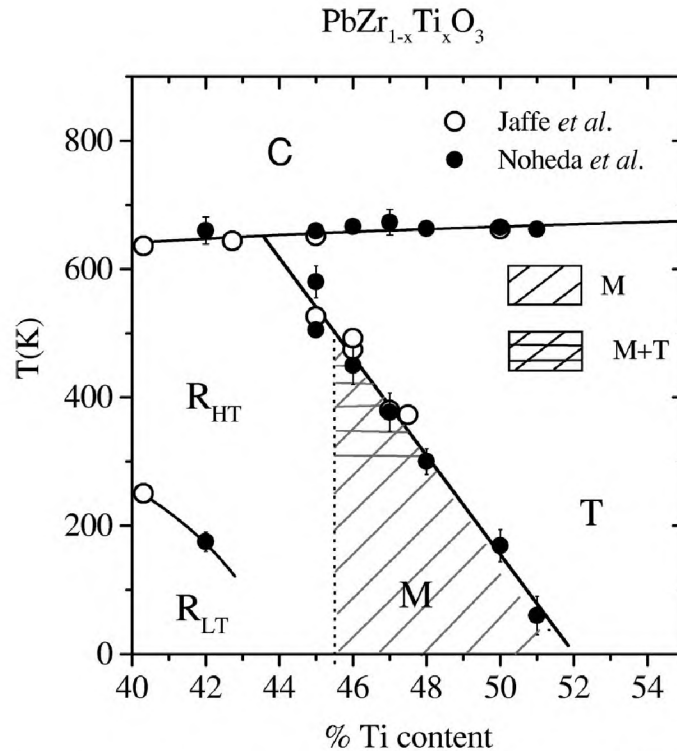


Рисунок 1.4 – Фазовая диаграмма, полученная авторами [62]

Полная термодинамическая феноменологическая теория фазовых переходов была разработана в 1989 году [65] для моделирования ФП в единичных доменах ЦТС системы. Были рассчитаны тепловые, упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства для монокристаллических сегнетоэлектриков. Для анализа ширины МФГ авторы [60] провели анализ свободной энергии. Первые принципиальные расчеты, которые воспроизводили многие физические свойства ЦТС, были проведены в 1999 году [66,67]. Однако, эти расчеты не описывали увеличения пьезоэлектрического отклика, наблюдаемого вблизи МФГ. Усложняет расчет ширины МФГ и то, что гомогенность и условия получения образцов могут отличаться [56].

Ивата с группой авторов [68,69] неоднократно обсуждали фазовую диаграмму, упругую постоянную, пьезоэлектричество и переключаемую поляризацию в непосредственной близости от МФГ для сегнетоэлектриков со структурой перовскита на основе распределения свободной энергии Ландау. Они уточнили, что нестабильность параметра порядка перпендикулярна радиальному направлению в пространстве параметра порядка вблизи МФГ. Такая нестабильность вызвана изотропностью или малой анизотропностью функции

свободной энергии. Кроме того, поперечная неустойчивость является обычным явлением, наблюдаемым не только в сегнетоэлектрических оксидах типа перовскита, но и магнестикционных сплавах на основе редкоземельных соединений двухвалентного железа  $Fe_2$  [70], в низкотемпературной фазе гексагонального  $BaTiO_3$  [71] и сплавах с памятью формы [72]. Они также отметили, что причины наблюдаемых явлений вблизи МФГ в сегнетоэлектриках типа перовскита и соединений на основе редкоземельных  $Fe_2$  одни и те же. В дополнении к этому, в [69] отмечалось, что появление моноклинной фазы и аномального пьезоэлектрического отклика может быть объяснено как следствие поперечной неустойчивости поляризации, называемой поперечной нестабильностью («transversal instability»).

Первое исследование этих принципов проведено в 2000 году [73] на сегнетоэлектрике-перовските  $BaTiO_3$ . Они предположили, что большой пьезоэффект может быть обусловлен выражением поляризации, индуцированным внешним электрическим полем [73,74,75,76]. Это предположение было подтверждено также на  $PbTiO_3$  [77], подверженному механической нагрузке. Эти результаты по  $BaTiO_3$  и  $PbTiO_3$  могут являться отправной точкой при создании более простых эффективных пьезоэлектрических материалов вместо сложных комплексов. Помимо этого, авторы [77] показывают более информативную фазовую диаграмму (рисунок 1.5), нежели та, которая предсказывалась теоретически.

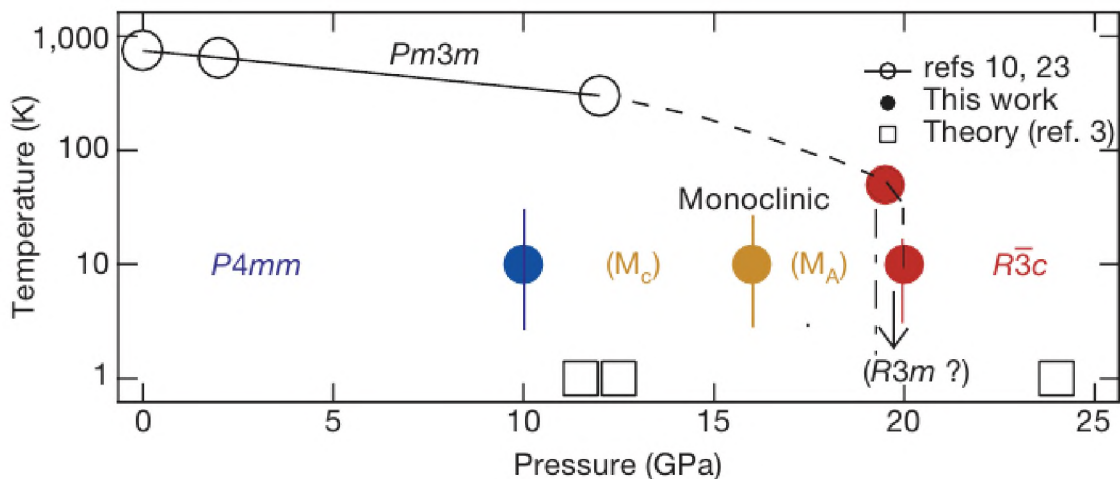


Рисунок 1.5 – Фазовая диаграмма для  $PbTiO_3$  полученная авторами [77]

#### 1.4 Самополяризация в пленках сегнетоэлектриков

Хорошо известно, что кристаллы при переходе в сегнетоэлектрическое состояние разбиваются на домены, что обусловлено уменьшением свободной энергии структуры в таком состоянии [78]. В ряде случаев возникновение макроскопической поляризации возможно без приложения к кристаллу внешних поляризующих полей. Такие кристаллы получили название униполярных, а явление естественной униполярностью.

Одним из первых, кто наблюдал естественную униполярность в тонких СЭ пленках, был Фостер, занимаясь исследованием пирозлектрических свойств ниобата лития [79]. С развитием эпохи микроэлектромеханических устройств [80,81,82] внимание стали обращать на СЭ пленки, обладающие самопроизвольной поляризацией или самополяризацией [83,84,85,86,87]. Упомянутые выше термины относятся к одному и тому же явлению - наличию определенного полярного направления без приложения каких либо внешних воздействий (электрических, механических, радиационных).

Данные явления можно встретить в пленках, полученных как физическими, так и химическими методами. Отличительной особенностью является наличие сильного внутреннего электрического поля, что, в свою очередь, проявляется в виде сдвига по оси абсцисс петель диэлектрического гистерезиса и вольт-емкостных характеристик, рисунок 1.6 а), б) [88]. Возникновение самополяризованного состояния зависит от ряда условий. Это состав пленки, ее толщина, условия осаждения, реальная кристаллическая структура, условия термического отжига, тип подложки, материала электродов и т.д



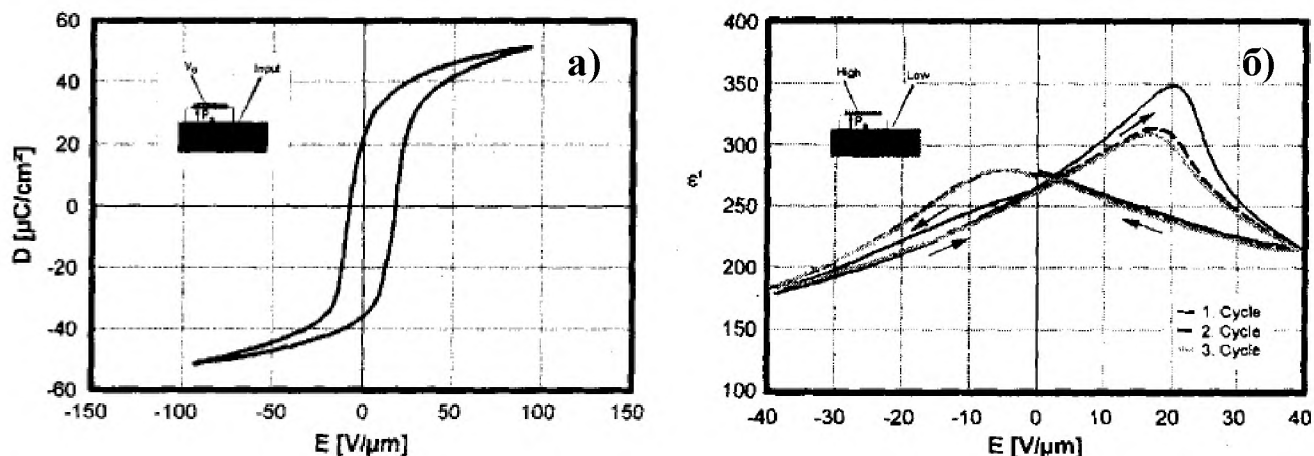


Рисунок 1.6 Характерный вид P-E а) и  $\epsilon$ -E (C-V) б) зависимостей самополяризованных пленок ЦТС [88]

Во время термообработки наиболее подвижным является высоколетучий оксид свинца, который покидает пленку со свободной поверхности. Для минимизации потерь этого составного элемента в распыляемый состав привносят (вводят) избыточный оксид свинца [88,89,90].

Как подчеркивалось в работе [91], значение самополяризации зависит от толщины пленки, что является отличительной особенностью в сравнении с объемными кристаллами. В пленках ЦТС толщиной 300 нм униполярность имеет максимальные значения, а при увеличении толщины сегнетоэлектрического слоя до 1000 нм практически исчезает, рисунок 1.7 [91]. Основной причиной, приводящей к возникновению самополяризационного состояния, большинство исследователей считают явления, носящие электрическую природу.

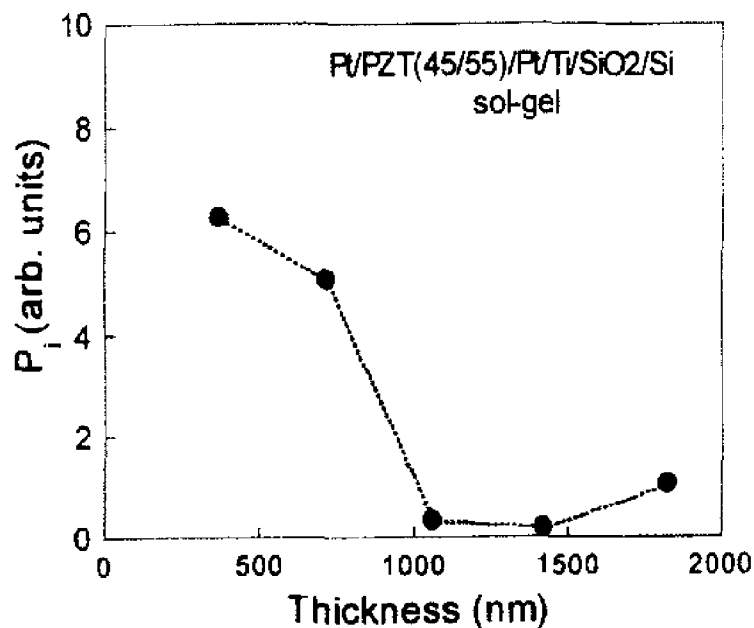


Рисунок 1.7 Зависимость величины самополяризации от толщины сегнетоэлектрической пленки ЦТС [91]

Наличие внутреннего поля может быть объяснено захватом электронов на ловушках интерфейсов, либо наличием дипольных дефектов; также возможно асимметричное распределение связанных заряженных дефектов [92,93].

Многие авторы видят причину появления униполярного состояния в механических напряжениях, возникающих в пленках [94,95,91,96, 97]. Так, в ряде работ показано, что величина механических напряжений в тонких пленках может достигать величин порядка  $10^8$  Па и выше.

В поликристаллических пленках ЦТС, сформированных на кремниевых пластинах, могут возникать растягивающие и сжимающие механические напряжения, вид которых будет зависеть от состава распыляемой мишени, рисунок 1.8. Сжимающие напряжения приводят к ориентации вектора спонтанной поляризации максимально близкой к нормали к плоскости подложки, а растягивающие напряжения, в свою очередь, ориентируют вектор самополяризации в направлениях, максимально близких к плоскости подложки.

Авторы [91] предполагают, что причина возникновения самополяризации может быть двойственна, объединяющая в себе действия механических и

электрических сил. Дальнейшее развитие подход получил в [98], в которой авторы учитывают сжимающий или растягивающий характер механических напряжений, возникающих в пленке из-за различия линейных коэффициентов теплового расширения (КТР) пленки и подложки.

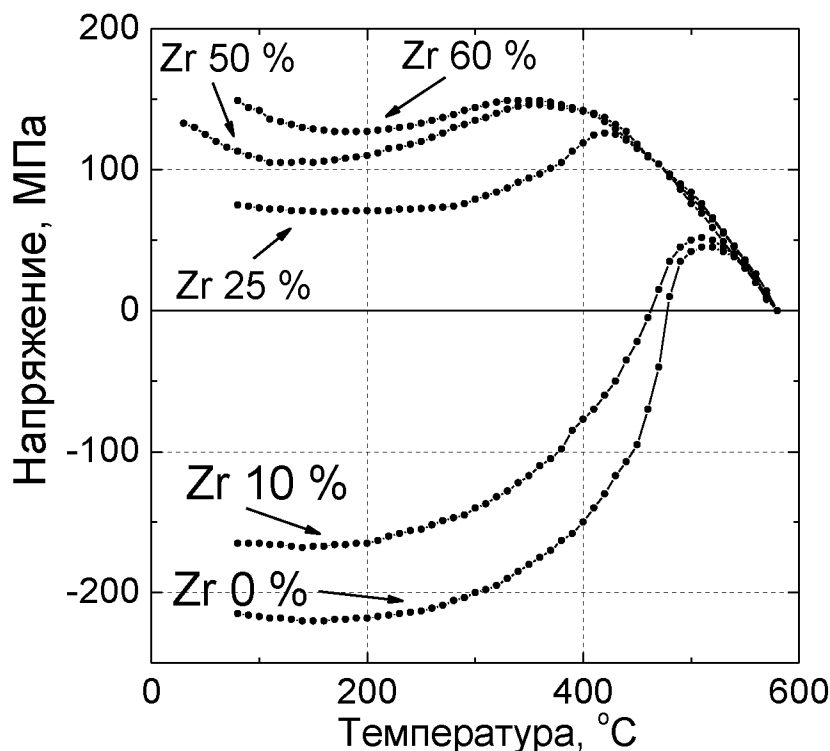


Рисунок 1.8. Температурные зависимости механических напряжений, возникающих в тонких пленках ЦТС, сформированных на кремниевой подложке [86]

Авторы [99,98] выдвинули модель, суть которой иллюстрируется на рисунке 1.9. Суть модели заключается в следующем: кристаллизованная пленка представляет столбчатую структуру с ориентацией зерен  $\langle 111 \rangle$ , а локализованные состояния оказываются распределены по толщине неравномерно, причем на интерфейсах их концентрация максимальна. В исходных пленках носители заряда сосредоточены вблизи нижнего интерфейса структуры, и самополяризация возникает у нижнего интерфейса, что связано с действием объемного заряда, локализованного на интерфейсных ловушках. Появление объемного заряда в ЦТС пленке объясняется донорно-акцепторной проводимостью, а именно, вакансиями свинца и кислорода, соответственно. Акцепторная проводимость присуща пленкам, обедненным

свинцом, а при избыточном его содержании механизм проводимости меняется на донорный. Появление объемного заряда вблизи нижнего электрода связано с отсутствием верхнего слоя металлизации, который наносится на пленку после термообработки. Следствием проводимости донорного типа является сдвиг петель диэлектрического гистерезиса ( $P$ - $E$ ) и вольт-емкостных характеристик ( $\epsilon$ - $E$ ) вправо, как показано на рисунке 1.6.

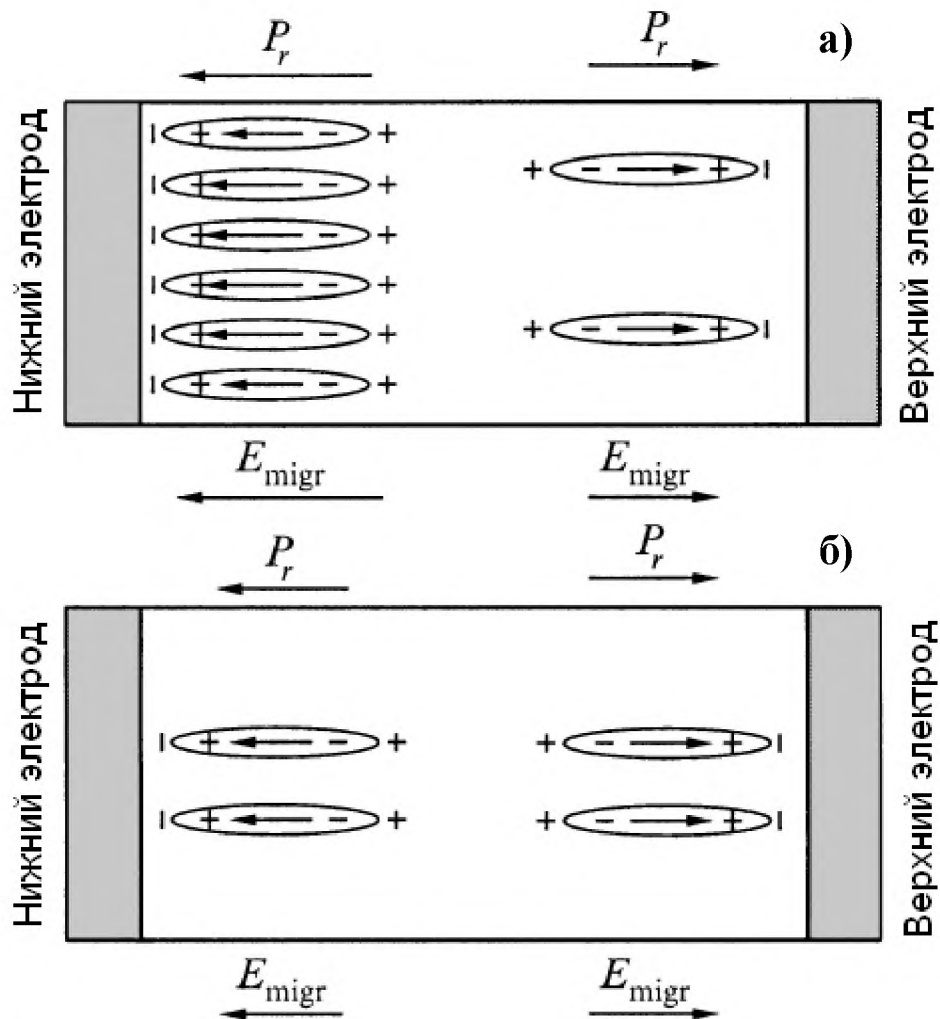


Рисунок 1.9 Схематическое распределение поляризованного состояния ( $P_r$  – остаточная поляризация) и объемного заряда ( $E_{migr}$  – поле миграционной поляризации) на интерфейсах тонкопленочного сегнетоэлектрического конденсатора на основе самополяризованной пленки ЦТС: а) после формирования пленки, б) после отжига и длительной выдержки при комнатной температуре [99]

В процессе отжига, при наличии верхнего электрода, происходит равномерное распределение зарядов, высвобожденных из локализованных состояний на интерфейсах пленки. При дальнейшем охлаждении заряды

распределяются равномерно на приграничных к интерфейсам участках, поляризуя приэлектродные слои пленки, рисунок 1.9 б).

В соответствии с этой моделью величина самополяризации может как увеличиваться, так и уменьшаться, в зависимости от характера механических напряжений со стороны подложки. Расчет механических напряжений, возникающих в структуре пленка ЦТС – кремниевая подложка, свидетельствует о том, что растягивающие напряжения возникают в ЦТС пленках с доминированием атомов циркония, а высокая концентрация атомов титана приводит к сжимающим напряжениям. Таким образом, в первом случае вектор самополяризации ориентируется максимально близко к плоскости подложки, а во втором, при сжимающих напряжениях, ориентируется максимально близко к нормали к плоскости подложки. Стоит отметить, что величина и знак механических напряжений будет различаться в зависимости от материала подложки, кристаллической ориентации пленок, условий их синтеза и исходной композиции.

Завершая рассмотрение аспектов, приводящих к возникновению самополяризации в пленках ЦТС, полученных на кремниевой подложке, были определены основные требования к процессу их получения. А именно: использование мишени, содержащей избыточный оксид свинца, необходимый не только для компенсации потерь свинца в процессе кристаллизации фазы перовскита, но и для существования донорных примесей (кислородных вакансий) и электронной проводимости ЦТС слоев, а также использование двухстадийного метода получения пленок - ВЧ магнетронного распыления при низкой температуре подложки и последующего высокотемпературного отжига, позволяющего контролировать (варьировать) содержание свинца в тонкой пленке.

### 1.5 Явление флексоэлектричества в тонкопленочных структурах

Впервые электрический отклик кристалла на градиент деформации был предсказан Коганом в 1963 году [100], а первые исследования были проведены группой под руководством Бурсиана на тонких монокристаллических пластинках  $\text{BaTiO}_3$  [101,102]. В это же время упоминания о появлении заряда при сложной деформации встречаем в работах московских физиков [103,104]. Как было отмечено Желудевым в [103] выделенное полярное направление может появиться в результате приложения к кристаллу скручивающих напряжений. Помимо этого, автором [103] совместно с Ю.С. Лихачевой были выполнены эксперименты на пластинках Z-среза кварца гексагональной формы, которые подтвердили гипотезу о возникновении поляризации при изгибе. Эксперимент показал, что при деформации изгиба сложной формы возникает разность потенциалов рисунок 1.10 а). Суть эксперимента заключалась в двухстороннем нагружении гексагональной пластинки кварца пуансонами, расположенными в вершинах правильного треугольника и повернутыми на  $60^\circ$  относительно друг друга, для создания деформации сложной формы рисунок 1.10 б).

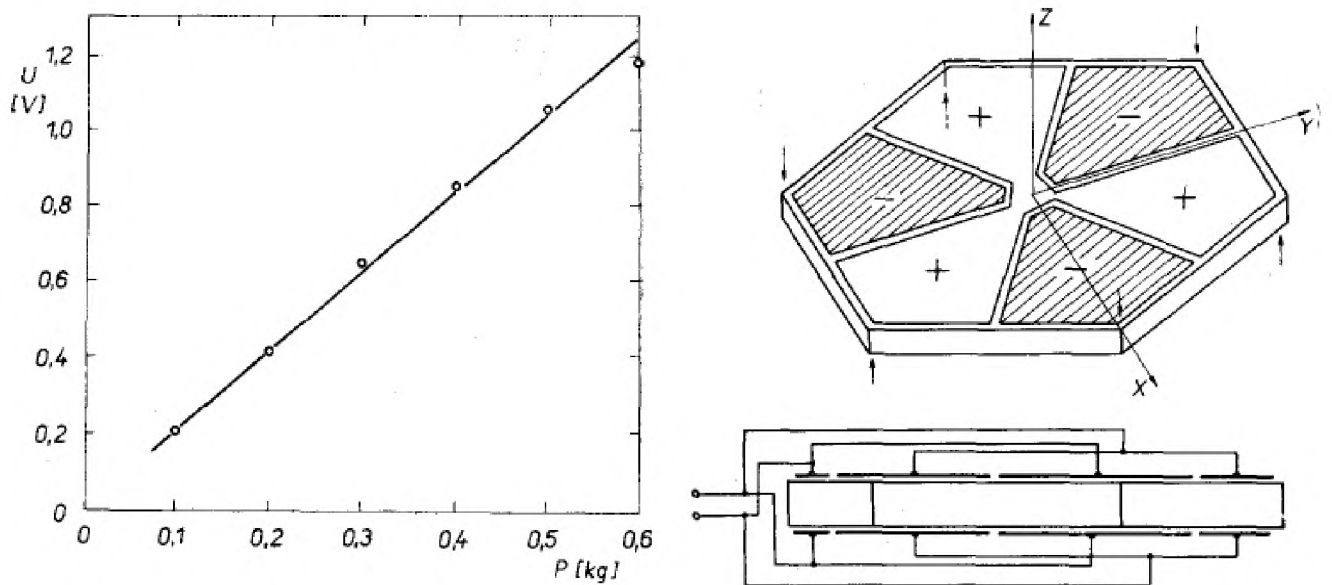


Рисунок 1.10 Зависимость разности потенциалов на гексагональной пластинке кварца от нагрузки а) и схема расположения электродов б) [103]

Помимо твердых тел, флексоэлектрический эффект встречается в жидких кристаллах, полимерах и биомембранах. Более детальное исследование флексоэлектрического эффекта в монокристаллах и керамике титаната бария было выполнено в [105,106]. По аналогии с обратным пьезоэлектрическим эффектом существует обратный флексоэлектрический эффект, который и был обнаружен первоначально в [107], а уже в последующих экспериментах был зафиксирован прямой флексоэлектрический эффект [101,102]. Было замечено следующее: во время поляризации тонкой пластинки титаната бария, вырезанной из монокристалла, процесс поляризации сопровождался деформацией изгиба. В настоящее время термины прямой и обратный флексоэлектрический эффект являются устоявшимися понятиями, а интерес к изучению данного эффекта лежит в плоскости практического приложения в устройствах микроэлектромеханики [108]. Подтверждением этого может служить гистограмма числа исследований по данной проблематике, рисунок 1.11. На массивных объектах этот эффект мал, поэтому им пренебрегали, но на пленочных образцах он выражен более ярко, т.е. так называемый размерный эффект.

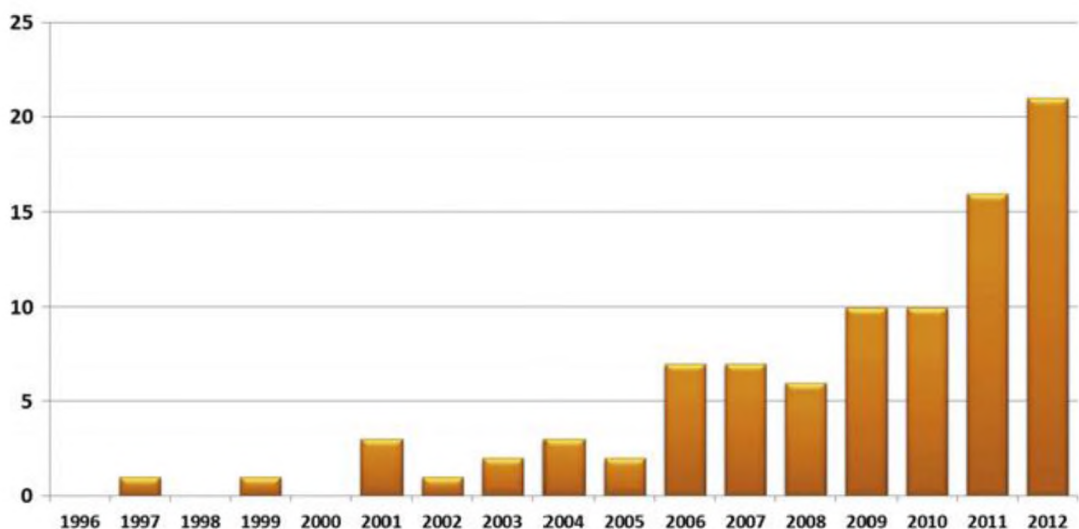


Рисунок 1.11 Гистограмма числа исследований по применению флексоэлектрического эффекта в устройствах микро-электро механики [108]

Так, авторы [108] исследовали флексоэлектрический актюатор, выполненный на основе пленки  $\text{SrTiO}_3$ . Исследованное устройство обладает сравнимыми с ЦТС пленками характеристиками, и предполагает возможность альтернативного применения в качестве кантилевера пьезосилового микроскопа. Озоры последних лет довольно подробно описывают данную проблематику [109, 110]

Стоит отметить одну из последних работ на русском языке [111]. В данной работе рассмотрено применение приближенной теории флексоэлектрических деформаций конечных тел, развитой в [112], к трем частным случаям: однородно поляризованным шару, круглому стержню и круглой пластинке.

Случай шара интересен в основном тем, что для него имеется точное (в рамках теории сплошной среды) решение [113]. Поэтому можно сравнить приближенное решение по предложенному методу с точным решением. Такое сравнение показало адекватность приближенного метода, причем даже для весьма больших параметров пространственной дисперсии упругих модулей. При меньшей пространственной дисперсии, что, по-видимому, более адекватно реальной ситуации, точность приближения становится еще выше, так что в реальных условиях предложенная теория вполне применима в практических целях.

Случаи стержня и пластинки интересны с практической точки зрения. Здесь получены простые алгебраические формулы, описывающие их флексоэлектрический изгиб. Интересно при этом отметить, что в случае однородной поляризации, как оказалось, этот изгиб полностью определяется краевыми эффектами на концах стержня или на краю пластинки. Теория требует гладкой поверхности, так что при расчете острые кромки на краях пришлось сгладить. Во всяком случае, для рассмотренных вариантов такого сглаживания оказалось, что результат не зависит от того, как именно делается это сглаживание [111].



## 1.6 Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь

В работах [114,115] исследовалась зависимость диэлектрических характеристик от толщины пленок, полученных золь-гель методом. Исследовался состав с элементным соотношением  $Zr/Ti = 52/48$ . Экспериментально было установлено, что максимальные значения диэлектрической проницаемости присущи пленкам толщиной от 320 нм и выше, рисунок 1.12. При комнатной температуре значение  $\epsilon$  составляло  $\sim 1300$ . Значение остаточной поляризации составляли  $36 \text{ мкКл/см}^2$ , а коэрцитивное поле порядка  $30 \text{ кВ/см}$

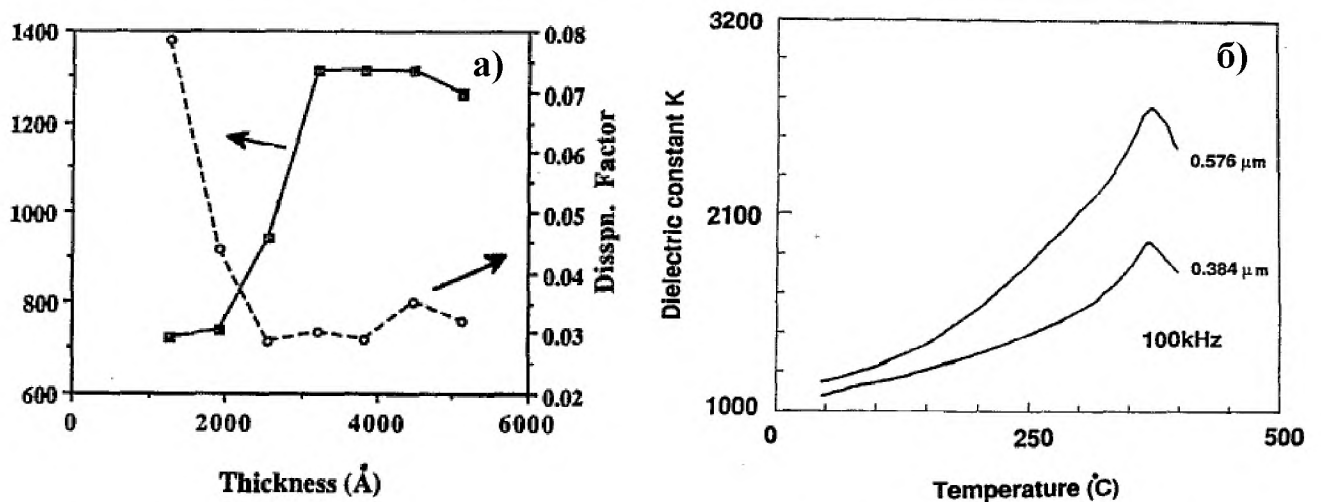


Рисунок. 1.12 – Зависимости величины  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$  от толщины пленки а) и от температуры б) согласно [114, 115]

Также показано влияние температуры отжига на температуру Кюри: с увеличением  $T_{\text{отж}}$  температура Кюри сдвигается в область высоких температур рисунок 1.13. Поведение зависимости диэлектрической постоянной носило более ярко выраженный экстремальный характер для пленок, отжигавшихся при максимальных значениях, - для данного эксперимента это температура составляла  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

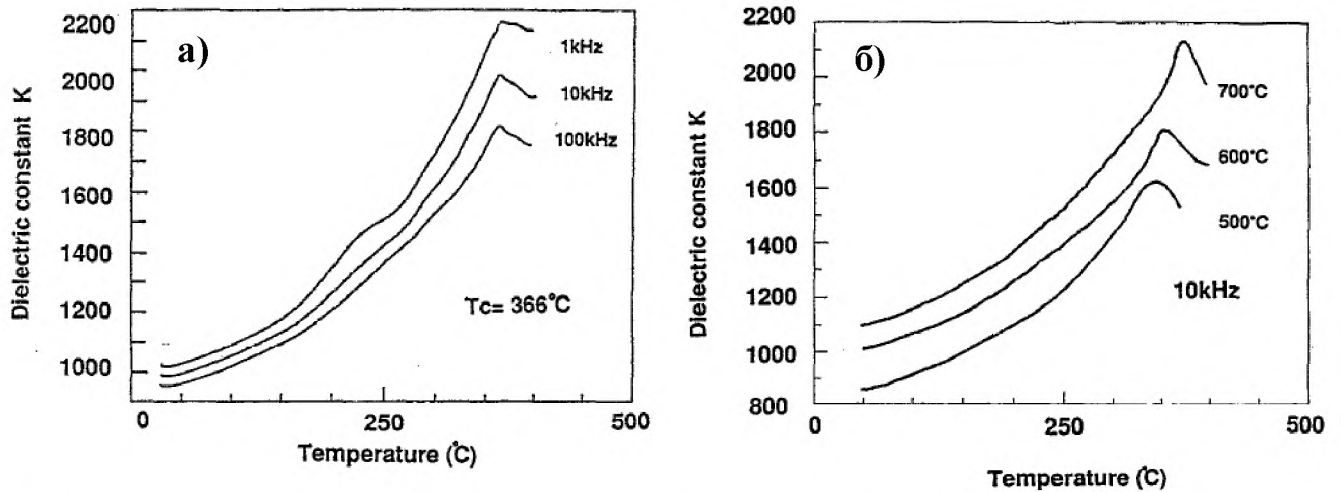


Рисунок 1.13 – Зависимости диэлектрической постоянной от частоты измерительного поля а), от температуры отжига б) [115]

Температура фазового перехода для пленок, отожженных при температуре  $700^\circ\text{C}$ , составляла  $366^\circ\text{C}$ . Влияние частоты измерительного поля на температуру перехода отсутствовало.

В работе [38] исследовались пленки с элементным соотношением  $\text{Zr/Ti} = 65/35$ , полученные методом импульсного лазерного осаждения. Пленки отжигались первоначально при  $450^\circ\text{C}$  в течении 5 часов, а затем ещё 2 часа при  $650^\circ\text{C}$ . Основные диэлектрические характеристики отображены на рисунке 1.14. Значения остаточной поляризации и коэрцитивного поля составляли  $P_r = 25$  мКл/см<sup>2</sup> и  $E_c = 43$  кВ/см. Замечено незначительное внутреннее поле порядка 2 кВ/см, что связывают с различием электродов. Температурные измерения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь проводились на частоте 100 кГц. Температура Кюри, определенная как  $300^\circ\text{C}$  оказалась меньше на  $25^\circ\text{C}$ , чем у пленок аналогичного состава, исследованных ранее [116]. Такое различие авторы связывают с эффектом барьера Шоттки. Довольно высокие значения диэлектрической проницаемости авторы связывают с большим размером зерен, который составлял  $0,5$  мкм, в то время как в подобных объектах, имеющих размер зерен около  $0,1$  мкм диэлектрическая постоянная была меньше вдвое.

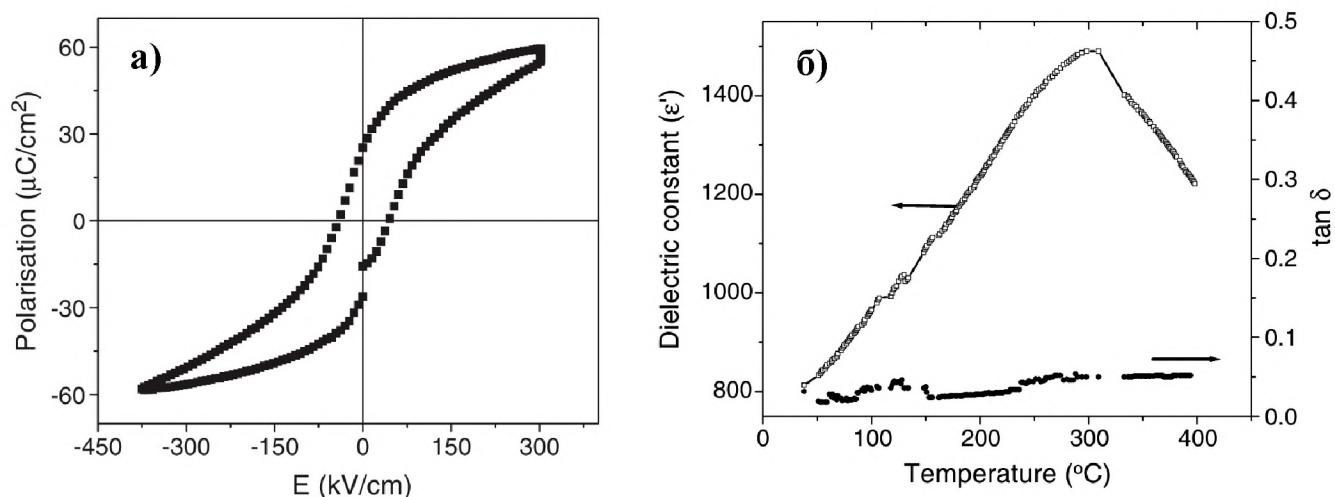


Рисунок 1.14 Петля диэлектрического гистерезиса а) и зависимость диэлектрической постоянной и диэлектрических потерь от температуры б) для пленки состава  $\text{Zr}/\text{Ti} = 65/35$ [38]

Группа под руководством Ямазаки исследовала тепловые свойства пленок ЦТС, состава близкого к МФГ, синтезированных золь-гель методом при помощи ас калориметрии [117]. Для пленок с соотношением  $\text{Zr}/\text{Ti} = 50/50$  имел место гистерезис теплоемкости между циклами нагрева и охлаждения. При увеличении доли  $\text{Zr}$  до 52 % гистерезис видоизменялся, сокращалось изменение удельной теплоемкости при прямом и обратном ходе измерений. Для состава ЦТС соотношением  $\text{Zr}/\text{Ti} = 54/46$  гистерезис теплоемкости походил на диэлектрический, причем квазистационарные значения теплоемкости наблюдались при нагреве и охлаждении, вместе с этим растягивая гистерезис по оси абсцисс, рисунок 1.15. Для состава с соотношением 50/50 температура перехода составляла  $384^\circ\text{C}$  при нагреве и охлаждении. Для композиции  $\text{Zr}/\text{Ti} = 52/48$  фазовый переход наблюдался при  $390^\circ\text{C}$  на этапе нагрева и  $384^\circ\text{C}$  при охлаждении. Особым образом выделяется фазовый переход в пленках состава  $\text{Zr}/\text{Ti} = 54/46$ , там переход наступает при  $428^\circ\text{C}$  градусах при нагревании и  $398^\circ\text{C}$  при охлаждении.

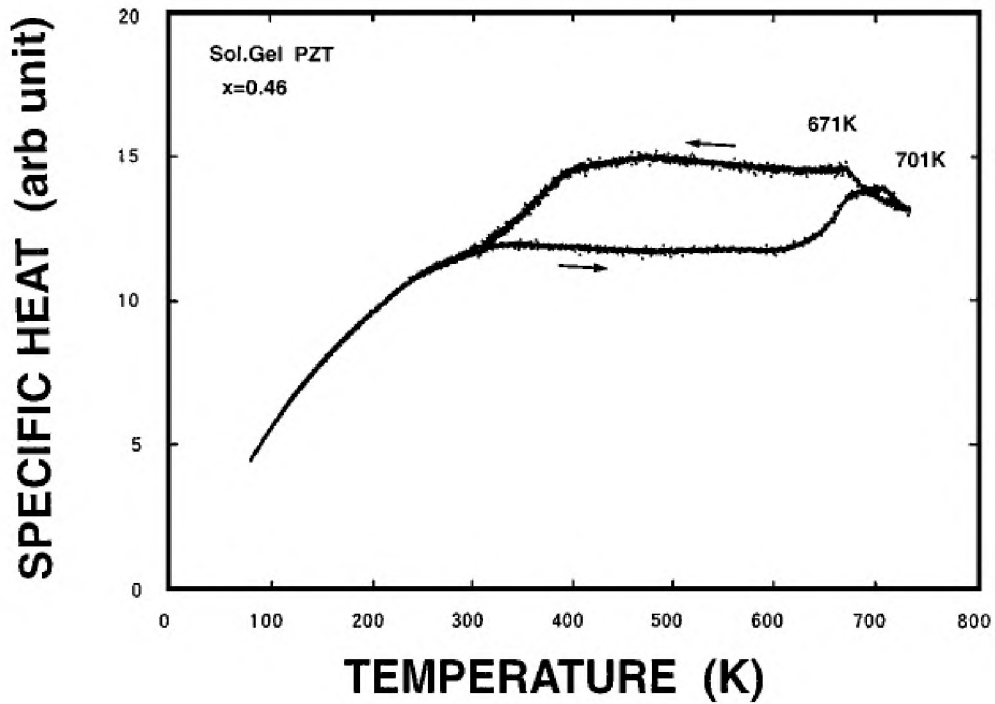


Рисунок 1.15 – Зависимость удельной теплоёмкости от температуры, для тонких пленок ЦТС соотношением  $Zr/Ti = 54/46$  [117].

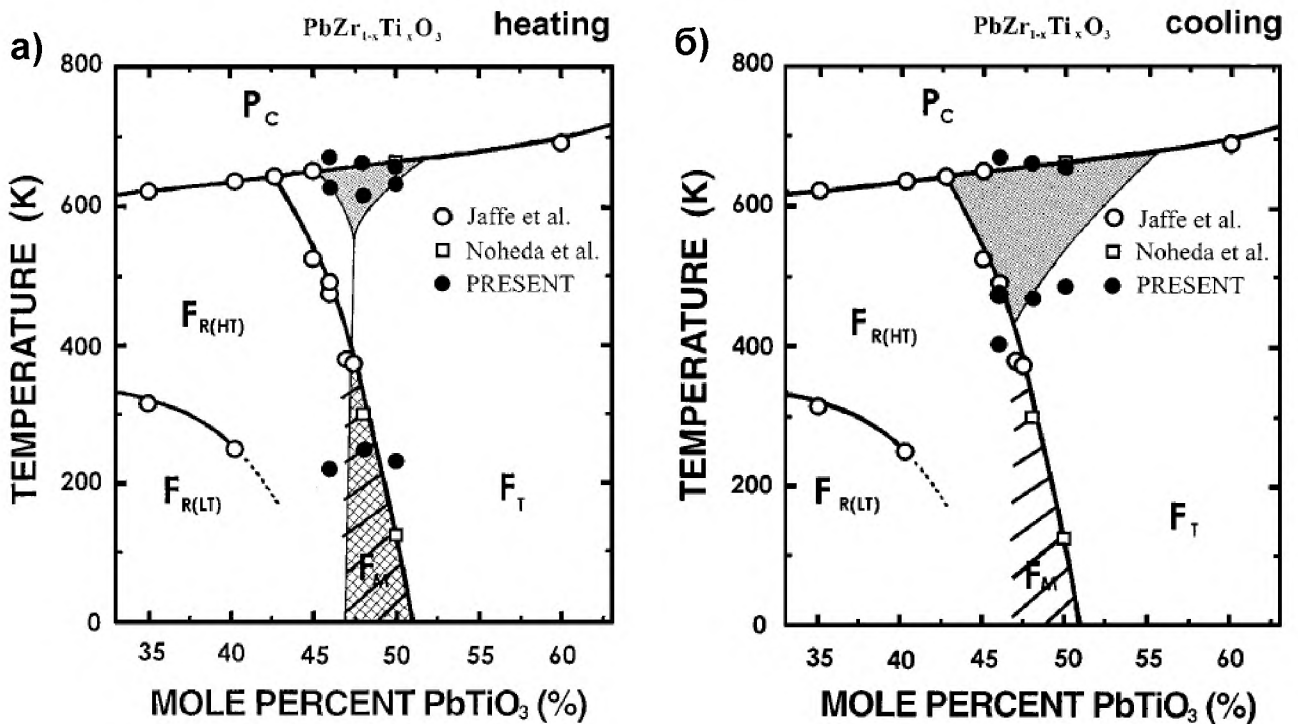


Рисунок 1.16 – Объединенная фазовая диаграмма твердых растворов ЦТС в соответствии с измерениями температуры перехода, посредством аскалориметрии, при нагреве а) и охлаждении б) [117]

Согласно результатам калориметрии, авторами были сопоставлены полученные результаты с уже имеющимися данными фазовых диаграмм, рисунок 1.16.

В работе [118] получены результаты исследования модулей упругости (модуля Юнга и модуля сдвига) и внутреннего трения  $Q^{-1}$ , измеренных как функция от температуры от  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  в нелегированной сегнетоэлектрической керамике ЦТС в килогерцовом диапазоне и на низких частотах (от 0,1 до 1 Гц). Новый фазовый переход на морфотропной границе при низких температурах определялся из минимума модуля упругости. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  и диэлектрические потери  $\text{tg } \delta$  измерялись в диапазоне частот от 20 Гц до 10 кГц. Как механические, так и электрические измерения позволяли наблюдать релаксационные пики в сегнетоэлектрической фазе. Кривые Аррениуса показывают, что можно исследовать эти релаксационные процессы с использованием данных экспериментальных методов.

В работе [119] исследовалась диэлектрическая проницаемость, а также зависимости тока переключения в пленках ЦТС толщиной 250 нм для трех значений «х» в районе МФГ – 0.46, 0.48, 0.49 в интервале температур от  $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Выявлена характерная частотная дисперсия для фазового перехода при низких температурах. Переход через МФГ на температурных зависимостях для образцов с долей титана 0.46, 0.48, 0.49 определен при  $183\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$  соответственно, при условии проведения диэлектрических измерений на частоте 50 кГц. Также авторы обнаружили частотную дисперсию пикового значения  $\epsilon''$ , связанную с переходом через МФГ, которая может быть описана законом Фогеля-Фулчера с конечным значением «температуры замерзания». Температуры замерзания для пленок с «х» = 0.46, 0.48, 0.49 определены как  $36.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-78.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-90,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  соответственно. По мнению авторов, частотную дисперсию между температурой перехода через МФГ и температурой замерзания можно объяснить сосуществованием между тетрагональной и ромбоэдрической 2-х фаз, включая моноклинную (рисунок 1.17). Ток переключения, измеренный в разных управляющих полях, хорошо согласуется с моделью, предложенной Ишибаши [120] и характеризуется низкоразмерной природой динамики доменных границ в

пленках ЦТС. Также авторы выяснили, что плотность максимального переключаемого тока в бесконечном поле имеет плато, в области перехода через МФГ, что отражает поляризацию насыщения. Снижение поля активации, наблюдаемое при переходе через МФГ, может быть вызвано увеличением вероятности сосуществования фаз, что приводит к локальным колебаниям полярных направлений вблизи морфотропной границы. Эти результаты соответствуют низкотемпературным фазовым переходам в тонких пленках ЦТС для концентраций, близких к МФГ.

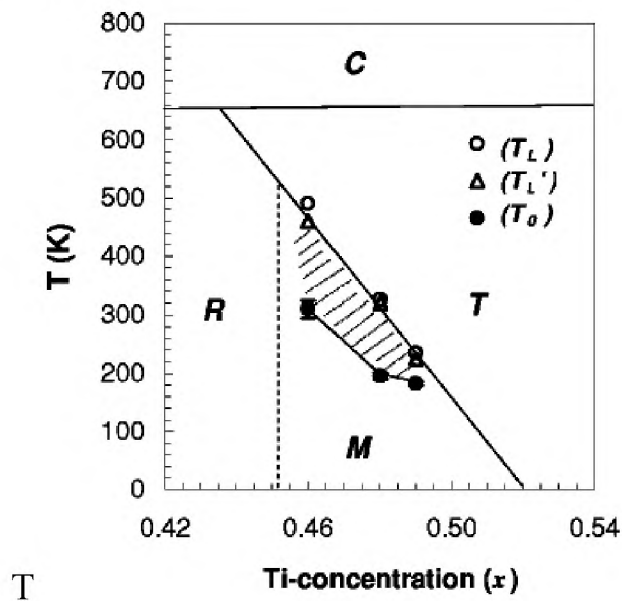


Рисунок 1.17  $x$ - $T$  фазовая диаграмма в окрестности МФГ для  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  тонких пленок. Точками отмечены:  $T_0$  – температуры, рассчитанные на основании закона Фогеля-Фулчера, а  $T_L$  и  $T_L'$  – температуры фазового перехода, соответствующие наклонной МФГ, полученные на основании диэлектрических измерений и измерений тока переключения, соответственно [119 Sheen, 2003]

## 1.7 Использование метода ДОЭ для анализа сегнетоэлектрических пленок

Сегнетоэлектрические свойства ЦТС систем (пленок и объемных материалов) напрямую зависят от кристаллической структуры. Изучение кристаллической структуры ЦТС пленок являлось предметом многочисленных исследований. В работе [121] исследовались золь-гель пленки стехиометрического состава  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75})\text{O}_3$ , осажденные на платинированную подложку аморфного  $\text{SiO}_2$  с адгезионным подслоем  $\text{Ti}$ , прошедшие быстрый термический отжиг. Использовались подложки как с предварительно отожженным нижним электродом, так и без предварительного отжига. В процессе отжига окисленный титан диффундировал в поверхностный слой, которым являлся платиновый электрод.  $\text{Ti}$  располагался по границам зерен  $\text{Pt}$ , что было подтверждено исследованием состава методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС). В отожженных пленках без прогрева подложки была выявлена преимущественная ориентация (100), в то время как пленки, сформированные на подложках, прошедших предварительный отжиг, обладали ориентацией (111). Стоит отметить, что пленки, сформированные на неотожженных подложках, характеризовались столбчатым ростом с (100)- ориентацией кристаллитов, в то время как пленки, полученные на предварительно отожженных подложках, характеризовались сферическим ростом, с преимущественной ориентацией (111). Основным выводом является утверждение о том, что текстура пленки сильно зависит от микроструктуры поверхности нижнего электрода. Контроль структуры нижнего электрода в сочетании с золь-гель технологией, является ключевыми для получения сильно текстурированных, самополяризованных пленок.

В работах [122,123] исследовалась микротекстура керамических образцов и тонких пленок ЦТС состава  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ , сформированных на подложках  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  (LSMO) и монокристалле  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) методом ДОЭ. При этом в керамические образцы обладали тетрагональной структурой с параметрами элементарной ячейки:  $a = 0,404$  нм,  $b = 0,415$  нм, а тонкие пленки имели кубическую структуру с постоянной решетки  $a = 0,405$  нм. Кристаллографическая информация была получена на основе прямых и обратных полюсных фигур. Как

оказалось, у керамики нет явно выделенной текстуры, в то время как у пленок выявлена отчетливая текстура типа (100). При этом было показано, что для исследованных образцов не выявлено корреляции между электрическими свойствами и кристаллической текстурой.

В работах [124,125,126] исследовалась локальная кристаллография пленок ЦТС методом ДОЭ, а также ТЭМ-Кикучи дифракции. Изучались доменные границы керамических образцов состава  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,425}\text{Ti}_{0,575})\text{O}_3$  и аналогичные составы, легированные 1% мол. La и Sr. Определены углы разориентации и отношение параметров элементарной ячейки. Данные, полученные методами ДОЭ и ТЭМ-Кикучи дифракции, а также РДА находятся в хорошем согласии между собой.

В работах [127,128] исследовалась керамика и тонкие пленки ЦТС состава  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7})\text{O}_3$ , полученные золь гель методом на ИТО. Исследования проводились при помощи метода ДОЭ и силовой микроскопии пьезоотклика (СМП). Исследовались отдельные зерна, их ориентация и доменные границы. Характерный размер зерен составлял несколько сотен нанометров. Анализ прямых полюсных фигур не показал определенной текстуры в исследуемых образцах, рисунок 1.18.

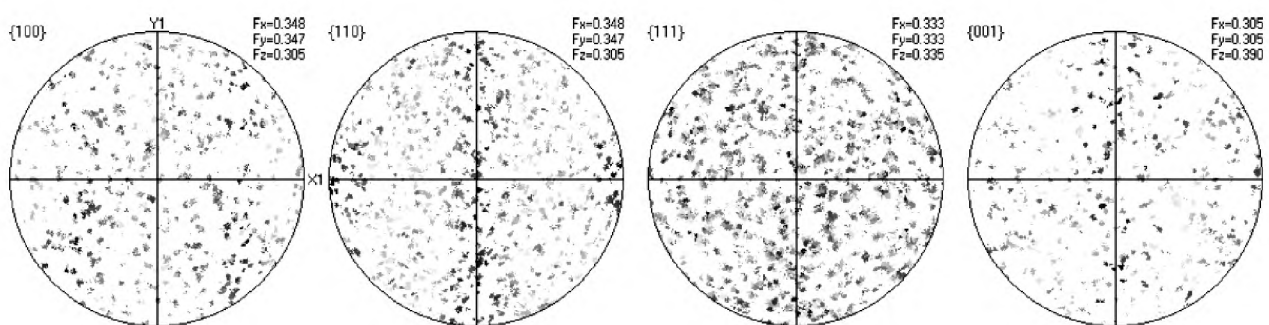


Рисунок 1.18 Прямые полюсные фигуры для пленок ЦТС 30/70, исследованных в работе [127]

В работе [129] с помощью ДОЭ и СМП исследовались керамические образцы  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6})\text{O}_3$ . Изучены домены, их границы, средний угол разориентации которых составлял  $89,4^\circ$ .



В работе [130] методом ДОЭ исследовалось влияние отжига на кристаллическую структуру подложек ЦТС пленок с соотношением  $Zr/Ti = 52/48$ , приготовленных золь-гель методом с 10 мол. % избытка  $PbO$ . Рентгенодифракционный анализ (РДА) использовался для исследования структуры нижнего Pt. На основании полученных результатов следует, что пленки, сформированные на подложке Pt(111)/Ti, обладают преимущественной ориентацией (111) и показывают значительно большую остаточную поляризацию в сравнении с пленками, сформированными на подложке Pt(111)/TiO<sub>2</sub>, для которых была характерна текстура (100) и (110).

Авторы [131] исследовали методом ДОЭ текстуру пленок платины толщиной 100 нм, сформированной на подложке TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, и пленок ЦТС состава  $Pb(Zr_{0,4}Ti_{0,6})O_3$  осажденных магнетронным распылением на эти подложки. Используя шаг сканирования 5 нм, была выявлена гранецентрированная кубическая структура с размером зерен  $46 \pm 30$  нм для платины и  $65 \pm 30$  нм для ЦТС пленок с ярко выраженной (111)-текстурой. При этом было показано, что более высокий уровень разориентации зерен наблюдался в пленках ЦТС, чем в платиновом электроде.

В работе [132] исследовались пленки толщиной от 70 до 400 нм, полученные методом МО ХОГФ на иридиевые подложки с ориентацией (111). Было показано, что сформированные пленки имеют столбчатую структуру, с размером зерен порядка 150 нм для толстых пленок, и размером 70-100 для тонких пленок, рисунок 1.19, а. Для анализа кристаллической структуры использовались методы РДА и ДОЭ. При толщинах менее 200 нм структура пленок была ромбоэдрической, а при толщинах 400 нм наблюдалась только тетрагональная структура, рисунок 1.19, б.

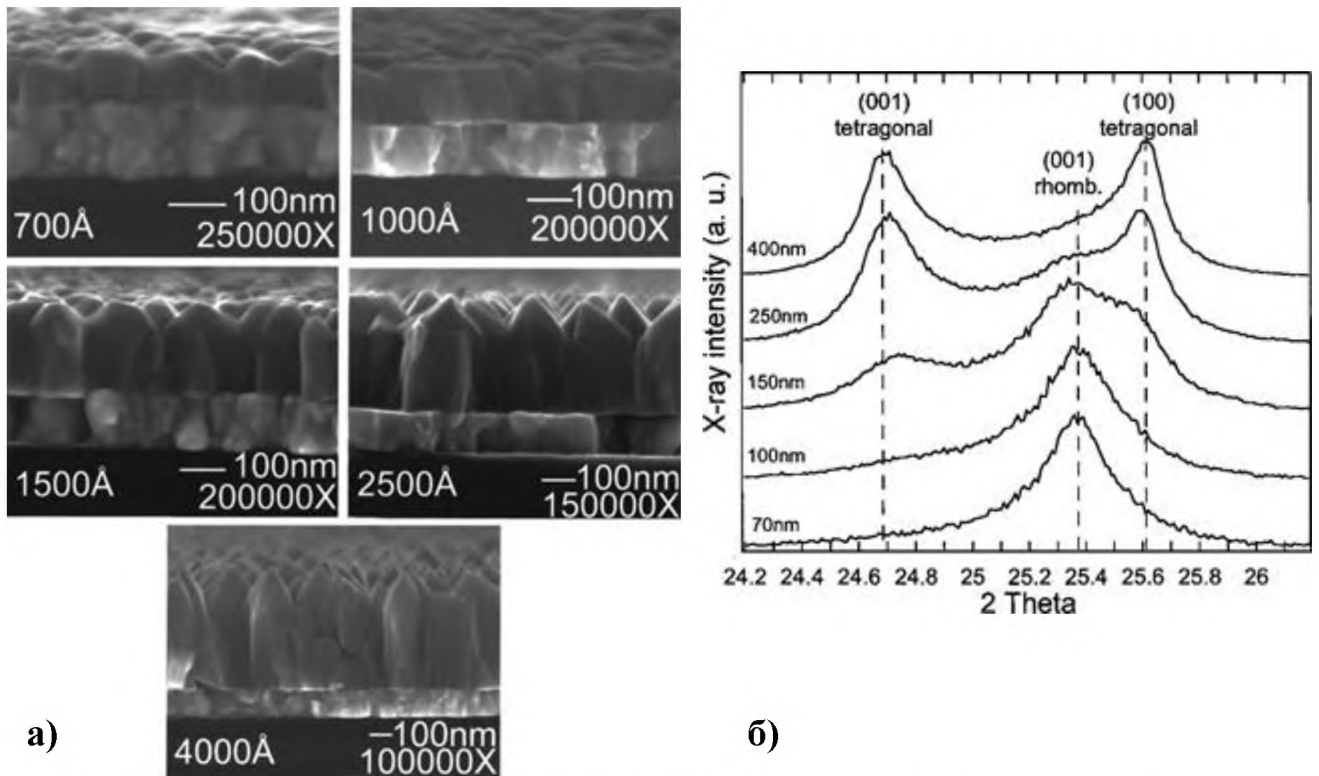


Рисунок 1.19 Микрографии сколов, полученные в РЭМ а) и рентгеновские дифрактограммы б) пленок ЦТС разной толщины, полученные в [132]

Для идентификации структуры при помощи метода ДОЭ использовались варианты кубической, тетрагональной и тригональной систем. При этом лучшее соответствие с наблюдаемыми дифракционными картинками давала тригональная структура, с параметрами решетки, согласующимися с полученными методом рентгенодифракционного анализа. На основании результатов авторы делают вывод о том что тонкие пленки имеют ромбоэдрическую, а толстые тригональную структуру. При этом отжиг при температуре выше 550 °С приводит к трансформации ромбоэдрической фазы в тетрагональную, которая полностью исчезает при условии отжига 650 °С согласно [133].

В работе [134] анализировалась текстура ЦТС пленок, состава 52/48 нанесенных на (111) подложку платины золь-гель методом толщиной 800 нм, с использованием различных буферных слоев –  $\text{LaNiNi}_3$  и  $\text{NiNiO}_3$ . При нанесении пленки пленок с буферным слоем обнаруживалась единственная текстура ромбоэдрической фазы, в то время как для пленок, сформированных без буферных слоев при преобладающей (100) текстуре обнаруживалось небольшое количество (111) и (110) ориентированных кристаллитов рисунок 1.18.

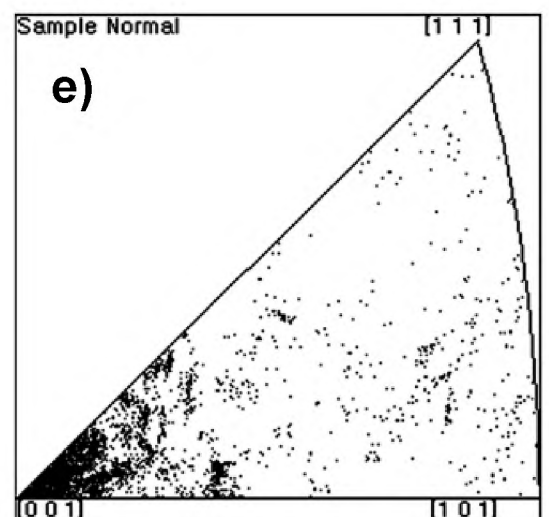
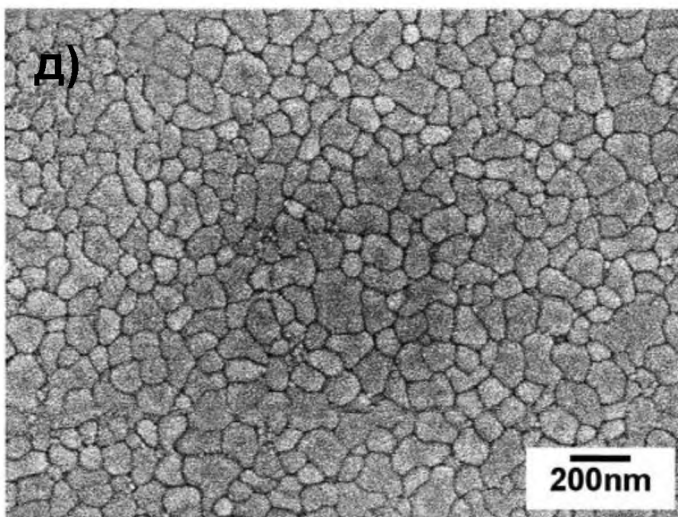
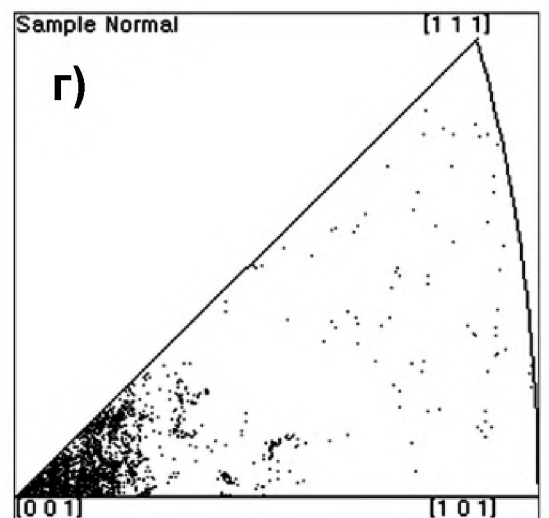
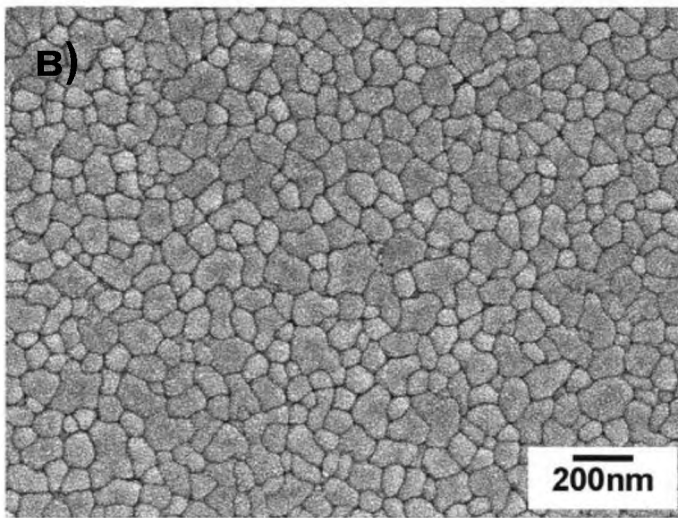
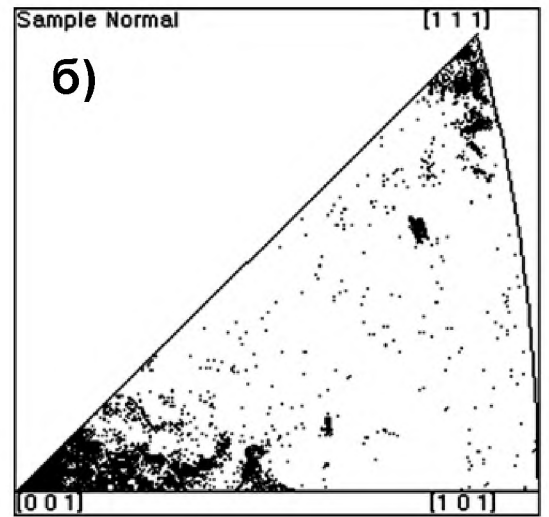
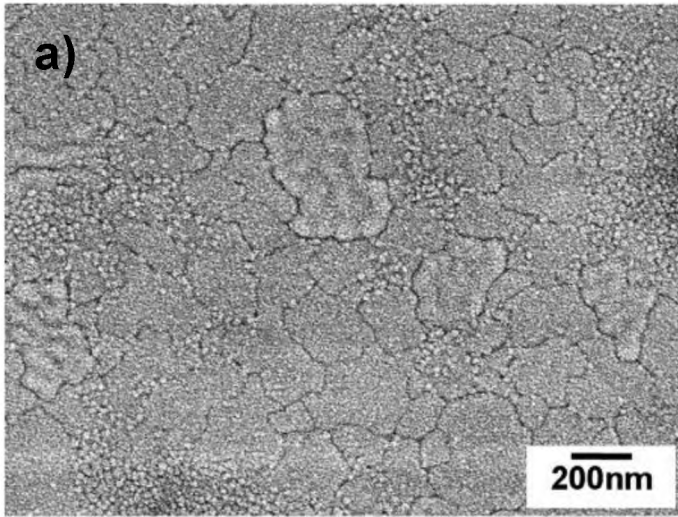


Рисунок 1.18 – Левый столбец - изображения топографии поверхности, полученное в РЭМ, правый столбец – обратные полюсные фигуры в направлении нормали к поверхности соответствующих пленок а) б) без буферного слоя, в) г) –  $\text{LaNO}_3$  буферный слой, д) е) буферный слой из  $\text{LaNiNO}_3$  [134Choi'JMS'05]

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Из приведенного литературного обзора видно, что структура и физические свойства тонких слоев ЦТС в значительной степени определяются технологическими условиями синтеза пленок и материала подложки (и нижнего электрода), в качестве которого, в силу привязки к современной кремниевой микроэлектронике, используются платинированные пластины монокристаллического кремния. Это приводит к тому, что реальные тонкие слои ЦТС (выращенные *in-situ* либо *ex-situ*) характеризуются поликристаллической перовскитовой структурой, развитой морфологией поверхности, возможными нановключениями несегнетоэлектрической фазы, в первую очередь, оксида свинца, локализованного как на интерфейсах тонкого слоя, так и в межкристаллитном пространстве. Практика показала, что микроструктура и фазовый состав тонких слоев ЦТС, их элементная однородность, и, как следствие, физико-химические свойства непосредственно зависят как от технологических условий их формирования, так и от качества кремниевой подложки со сформированными на ней функциональными подслоями.

В этой связи анализ механизмов формирования (роста) фазы перовскита в подобных поликристаллических тонких пленках ЦТС, изучение взаимосвязи сегнетоэлектрических характеристик с их микрокристаллической структурой и составом, а также определение соотношения различных модификаций сегнетоэлектрических фаз в области морфотропной фазовой границы, в том числе моноклинной фазы, представляется актуальной темой экспериментальных исследований.

Таким образом, исследование «Сегнетоэлектрических свойств наноструктурированных систем на основе цирконата-титаната свинца» является актуальной научной задачей. Для ее решения необходимо:

1. Изучить механизмы формирования фазы перовскита в тонких поликристаллических пленках ЦТС вблизи МФГ на основе анализа элементного состава пленок и их микроструктуры на различных технологических этапах их

получения на платинированных подложках монокристаллического кремния Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/(111)Si.

2. Провести фазовый анализ тонких пленок ЦТС в районе МФГ в зависимости от давления рабочего газа и режимов высокотемпературного отжига.
3. Проанализировать диэлектрические и пьезоэлектрические параметры тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторов на основе ЦТС и изучить связь этих параметров с кристаллической структурой и составом.

## **Глава 2 Объекты исследования и экспериментальные техники**

### **2.1 Получение тонкопленочных конденсаторных структур**

Для реализации поставленной цели были сформированы тонкопленочные конденсаторные структуры на основе цирконата-титаната свинца. В качестве подложки использовалась монокристаллическая пластина кремния, покрытая 500 нм слоем  $\text{SiO}_2$ , адгезионным подслоем  $\text{TiO}_2$  (20 нм) и платиновой пленкой толщиной  $\approx 100$  нм, являющейся нижним электродом. Толщина функциональных слоев ЦТС составляла 300 - 1000 нм. Исследование структуры и состава пленок проводилось до нанесения верхнего электрода. Для обеспечения электрического контакта на поверхность пленки наносилась регулярная сетка платиновых электродов.

Синтез пленок проходил по двухстадийной технологии: первоначально шел процесс распыления, а затем полученные пленки проходили высокотемпературную обработку. Преимущество данного метода получения заключается в предсказуемости результата и воспроизводимости электрических свойств.

#### **2.1.1 ВЧ магнетронное катодное распыление.**

Осаждение пленок ЦТС на платинированную кремниевую подложку с подслоем  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  осуществлялось методом высокочастотного магнетронного распыления. Использовалась установка типа «Оникс», произведенная в Ижевском научно-исследовательском институте вакуумного машиностроения. Общий вид установки представлен на рисунке 2.1. На двух стойках смонтированы вакуумная система и технологический блок.

В вакуумную систему входит вакуумная камера с распылительными устройствами распыления, устройства откачки – турбомолекулярный и форвакуумный насосы, и технологический блок управления с контрольно-измерительными приборами. Нужно подчеркнуть, что использование в системе откачки турбомолекулярного насоса уменьшает возможность загрязнения получаемых пленок масляными парами.

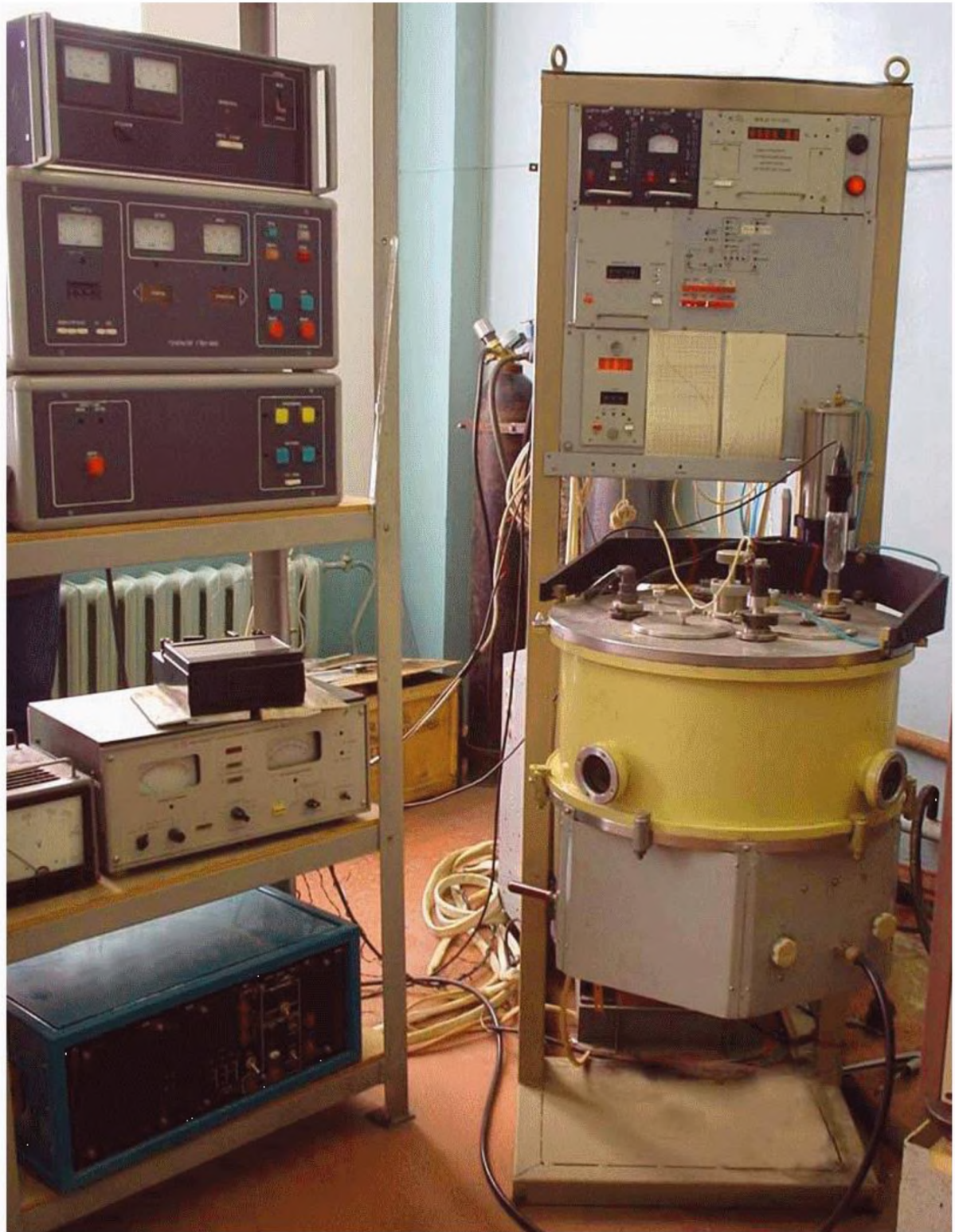


Рисунок 2.1 Изображение установки для ВЧ катодного магнетронного распыления.

Магнетронная установка относится к системам ионного распыления, в которых распыление материала происходит за счет бомбардировки мишени ионами рабочего газа, образующимися в плазме аномального тлеющего разряда.

При подаче постоянного напряжения между мишенью (керамический диск) и анодом (подложка) возникает неоднородное электрическое поле и возбуждается аномальный тлеющий разряд. Наличие замкнутого магнитного поля у поверхности мишени позволяет локализовать плазму разряда непосредственно у мишени.

Эмитированные с катода электроны совершают движение по замкнутым траекториям у поверхности мишени. Электроны оказываются как бы в ловушке, создаваемой с одной стороны магнитным полем, возвращающим электроны на катод, а с другой стороны – отрицательно заряженной поверхностью мишени, отталкивающей их. Электроны совершают циклические движения в этой ловушке до тех пор, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа, в результате которых электрон потеряет полученную от электрического поля энергию и диффундирует на границу плазмы, по направлению к аноду. Таким образом, большая часть энергии электрона, прежде чем попадет на анод, используется на ионизацию и возбуждение атомов рабочего газа, что значительно увеличивает эффективность процесса ионизации и приводит к возрастанию концентрации положительных ионов у поверхности мишени, что обуславливает увеличение интенсивности ионной бомбардировки мишени и значительный рост скорости распыления, а, следовательно, и скорости осаждения пленки [135].

В данной установке использовалась круглая керамическая мишень диаметром 100 мм. Для предотвращения растрескивания мишень выполнена сегментированной. В настоящей работе использовалась мишень состава  $Pb(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O_3 + 10 \text{ мол. \% } PbO$ . Твердые растворы данного состава, близкого к морфотропной фазовой границе, обладают экстремально высокими электрофизическими характеристиками, что и послужило причиной выбора данной композиции. А использование мишени, содержащей присадку в виде 10 мол.% оксида свинца объясняется особенностью последующей высокотемпературной обработки, в результате которой наблюдаются потери оксида свинца. Поэтому введение 10 молярных процентов этого оксида должны



компенсировать его потери. В процессе осаждения температура подложки поддерживалась на уровне 150 °С. В качестве рабочего газа использовался аргон высокой чистоты. Толщина сформированных пленок составляла 300, 500 и 1000 нм.

### **2.1.2 Высокотемпературный отжиг**

Высокотемпературный отжиг пленок проводился «на воздухе» в двух различных печах. В муфельной печи, предназначенной для отжига свинецсодержащих материалов, пленки выкладывались на платиновой подставке, прикрытой алундовым тиглем. Скорость изменения температуры составляла 5°С/мин, время отжига – 1 час. Охлаждение осуществлялось в печи, после выключения, и составляло около 12 часов. Распыленные пленки отжигались также на «на воздухе» в трубчатой печи СУОЛ-0.3.2/12. Печь оснащена ПИД-регулятором, с помощью которого поддерживалась постоянная скорость нагрева. Пленки выкладывались на пластину и размещались в печи. Скорость нагрева составляла 5°С/мин, а время отжига – 1 час. Время охлаждения составляло около 6 часов от момента выключения нагрева.

Температура отжига ( $T_{отж}$ ) варьировалась от 530 °С до 650 °С. Контроль температуры осуществлялся при помощи платино-платино-родиевой термопары без холодного спая, а отклонение температуры от заданной  $T_{отж}$  не превышало 1°С.

### **2.1.3 Нанесение контактных площадок**

Для проведения электрических измерений на отожженные пленки наносились электроды. Для нанесения верхних платиновых электродов применялся метод ВЧ магнетронного распыления. На мини-установке Quorum Technologies SC7620 (рисунок 2.2) проводилось напыление контактных площадок через заранее подготовленные трафареты, которые закрывали площадь пленки, оставляя лишь квадратные области для осаждения распыляемого металла.



Рисунок.2.2 Изображение мини-установки по напылению Quorum SC7620.

Толщина нанесенных электродов составляла 60-80 нм, а размер контактных площадок составлял  $120 \times 120$  мкм,  $210 \times 210$  мкм и  $520 \times 520$  мкм. Стоит упомянуть, что откачка вакуумной системы осуществлялась форвакуумным насосом до давления  $2 \times 10^{-2}$  Торр, рабочим газом выступал аргон высокой чистоты. Схематическое изображение тонкопленочной структуры с нанесённым верхним электродом представлено на рисунке 2.3.

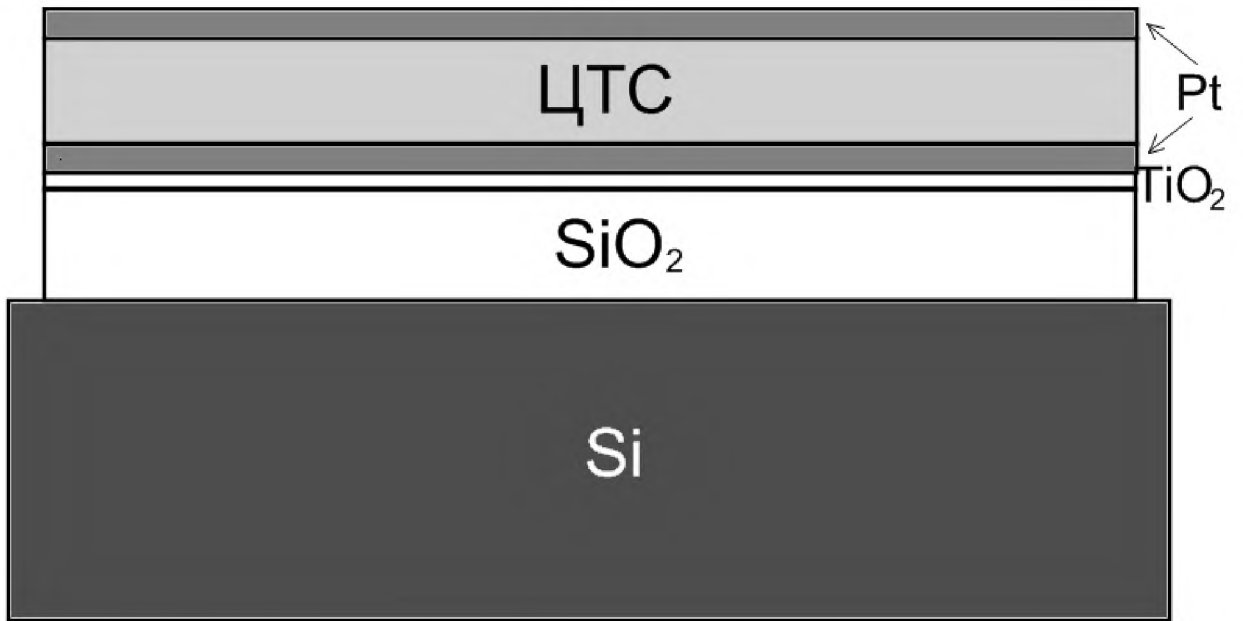


Рисунок 2.3 Схематическое изображение тонкопленочной структуры с нанесённым верхним платиновым электродом. Толщина SiO<sub>2</sub> = 500 нм, Ti = 20 нм, Pt = 100 нм и Pt = 60 ÷ 80 нм для нижнего и верхнего электродов соответственно, ЦТС = 300 ÷ 1000 нм.

## 2.2 Методы исследования электрофизических характеристик тонких пленок

### 2.2.1 Измерение петель диэлектрического гистерезиса

Основные характеристики сегнетоэлектриков: спонтанную  $P_s$  и остаточную  $P_r$  поляризацию, величину коэрцитивного поля  $E_c$  можно определить, исследуя петли диэлектрического гистерезиса. Для измерения использовалась схема Сойера и Тауэра [136], схема которой представлена на рисунке 2.4.

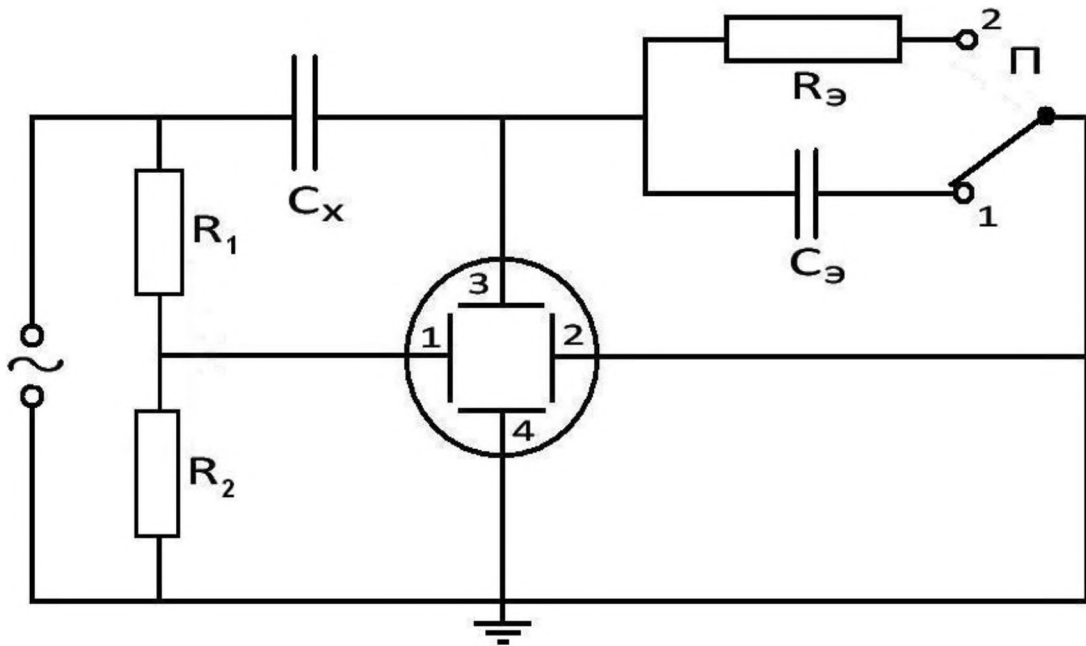


Рисунок 2.4 Схема установки Соьера-Тауэра для исследования петель диэлектрического гистерезиса.

Образец устанавливался на измерительный столик (рисунок 2.5), при помощи игольчатых электродов обеспечивался электрический контакт. Переменное напряжение с генератора подавалось на последовательно соединенные исследуемый конденсатор  $C_x$  и эталонный конденсатор  $C_э$  (переключатель  $\Pi$  в положении 1). При таком соединении наблюдалась петля заряда. Если перевести переключатель  $\Pi$  в положение 2, то последовательно с образцом включается сопротивление  $R_э$ . При этом наблюдалась петля тока, являющаяся производной петли заряда. Напряжение  $U_э$  с эталонного конденсатора  $C_э$  подавалось на вход 3 осциллографа. Это напряжение пропорционально заряду  $q$  на эталонном конденсаторе.

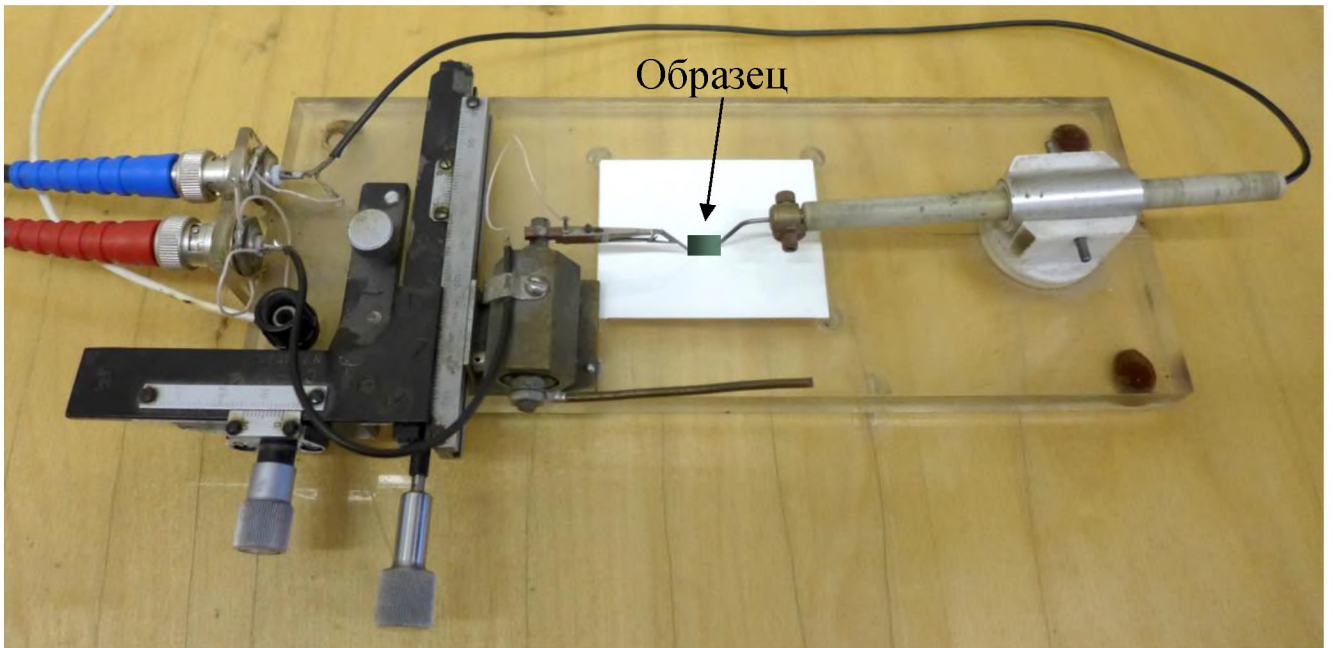


Рисунок 2.5 Измерительный столик с двухкоординатной системой позиционирования верхней контактной иглы по плоскости пленки.

Заряд  $q$  можно определить из соотношения

$$q = C_{\text{э}} U_{\text{э}} \quad (1)$$

Как известно, заряд связан с поверхностной плотностью заряда  $\sigma$  соотношением

$$q = \sigma S, \quad (2)$$

где  $S$  - площадь поверхности образца. В случае, когда вектор поляризации  $\vec{P}$  перпендикулярен поверхности образца, имеем

$$\sigma = P. \quad (3)$$

Поскольку величина заряда для двух последовательно соединенных конденсаторов одинакова  $C_{\text{э}} U_{\text{э}} = C_{\text{х}} U_{\text{х}}$ , то справедливо выражение

$$P = \frac{C_{\text{э}}}{S} \cdot U_{\text{э}}. \quad (4)$$

Отсюда следует, что напряжение на эталонном конденсаторе  $U_{\text{э}}$  прямо пропорционально поляризации  $P$ .

На вход 1 осциллографа подавалось напряжение с делителя, состоящего из двух последовательно соединенных сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$ , пропорциональное приложенному к образцу напряжению. Таким образом, на экране осциллографа (при выключенном генераторе развертки горизонтального отклонения) наблюдалось изображение петли гистерезиса

$$q=q(U). \quad (5)$$

Что, в соответствии с (4), можно переписать как

$$P=P(E), \quad (6)$$

где  $E$  - напряженность электрического поля, определяемая соотношением  $E = - U/d$ , где  $d$  – толщина сегнетоэлектрического конденсатора.

Если переключатель  $\Pi$  поставлен в положение 2, то на вертикальные пластины (вход 3) подается напряжение, пропорциональное силе тока, протекающего через сегнетоэлектрик. Полученная осциллограмма является петлей тока[137]

$$I=I(U). \quad (7)$$

Коэрцитивное поле определялось по насыщенной петле гистерезиса при максимальном значении переменного напряжения.

### **2.2.2 Измерение вольт-фарадных, частотных и температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь**

Автоматизированный измерительный стенд применялся для измерения вольт-фарадных и частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. Нужно отметить, что предметный столик имел встроенную систему нагрева и контроля температуры, что позволяло проводить температурные измерения в интервале температур 20 – 500 °С. В состав измерительного комплекса входил измеритель иммитанса МНИПИ Е7-20, измерительный столик (рисунок 2.6), коммутатор сигнала, персональный компьютер с последовательным интерфейсом стандарта RS-232 и соединительные провода.

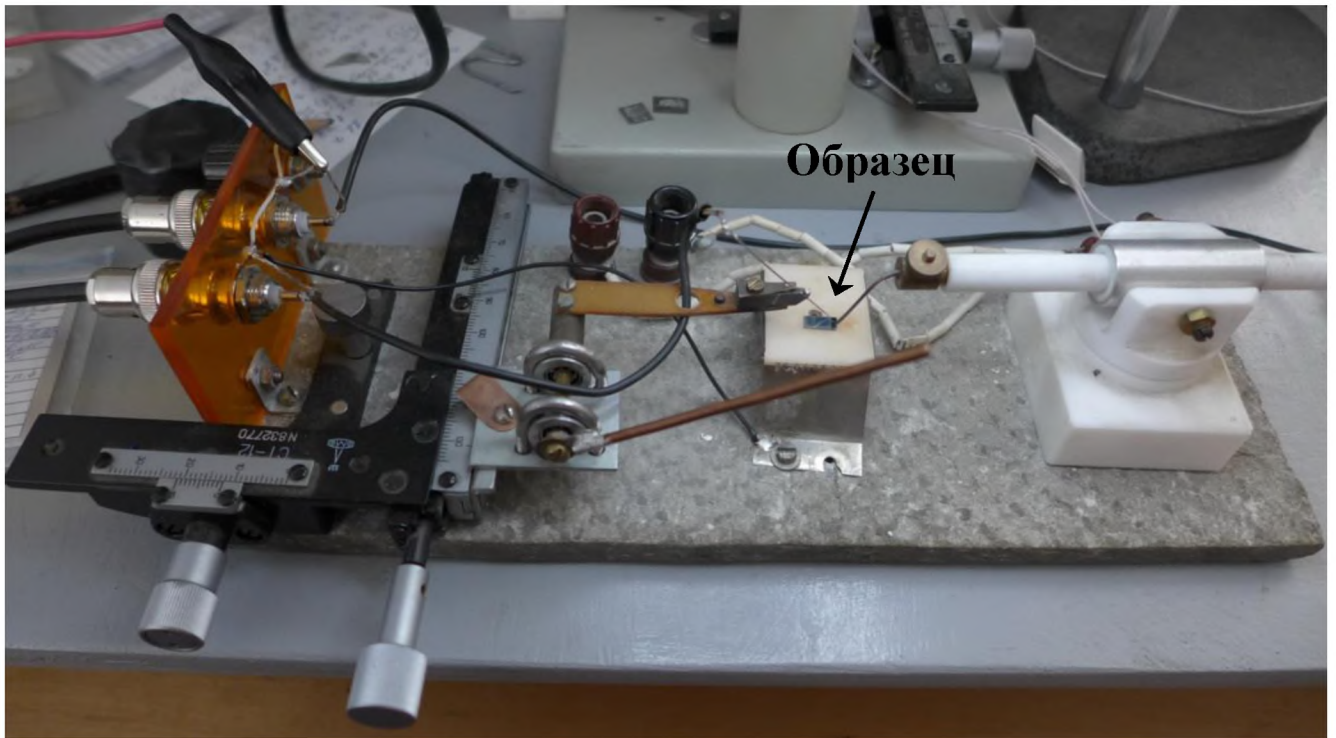


Рисунок 2.6 – Измерительный столик с возможностью нагрева, предназначенный для проведения диэлектрических измерений

У измерителя иммитанса связь с компьютером реализована через порт RS - 232C. Использование интерфейсного устройства RS-232C обеспечивал согласование уровней сигналов и гальваническую развязку измерительных цепей прибора и подключаемой аппаратуры [138].

Измерение вольт-фарадных и частотных зависимостей происходило в автоматическом режиме, экспериментатору необходимо было лишь задавать интервал измерения и шаг. При измерении реверсивных характеристик диэлектрической проницаемости смена полярности также осуществлялась вручную. Измерение частотных зависимости проводились на частотах от 10 до  $10^6$  Гц.

С помощью E7-20 проводились измерения емкости и тангенса диэлектрических потерь на частоте измерения – 10 кГц, с уровнем измерительного сигнала 40 мВ. Для измерения вольт-фарадных характеристик прикладывалось постоянное напряжение на исследуемый конденсатор, шаг измерений составлял 0,2 В, а интервал напряжений -15 В ÷ 15 В. Измерение

температурных зависимостей проводилось на частоте 100 кГц, с уровнем сигнала 40 мВ. Показания заносились в память компьютера вручную, сопоставляя значения термоЭДС термопары с градуировочной таблицей.

Значение диэлектрической проницаемости рассчитывалось по формуле плоского конденсатора:

$$\varepsilon = \frac{Cd}{S\varepsilon_0}, \quad (8)$$

где  $\varepsilon$  - эффективная величина диэлектрической проницаемости,  $C$  - емкость плоского конденсатора,  $d$  - толщина пленки ЦТС,  $S$  - площадь верхнего электрода,  $\varepsilon_0$  - диэлектрическая постоянная ( $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$  Ф/м).

При приложении смещающих напряжений от 0 В до  $\pm 15$  В погрешность измерений составляла 0,5%.

## **2.3 Структурные исследования тонких пленок цирконата-титаната свинца**

### **2.3.1 Рентгенодифракционный анализ**

Рентгенодифракционный анализ (РДА) является одним из дифракционных методов исследования структуры вещества. Принцип действия РДА основан на дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке. Используя данный метод можно получать информацию о параметрах элементарной ячейки, её ориентации, пространственной группе.

Для исследования кристаллической структуры применялся рентгеновский дифрактометр общего назначения ДРОН-7. Источником излучения являлась рентгеновская трубка с медным анодом. Длина волны излучения  $K_\alpha$  серии составляет  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ . Измерения проводились по схеме Брэгга-Брентано ( $\theta - 2\theta$ ) (рисунок 2.7) в режимах с вращением образца и без вращения. ДРОН-7 является полностью автоматизированным дифрактометром, подключенным к персональному компьютеру, с которого и выполняется управление процессом съемки. Последующая обработка дифрактограмм осуществлялась программными продуктами поставщика оборудования.



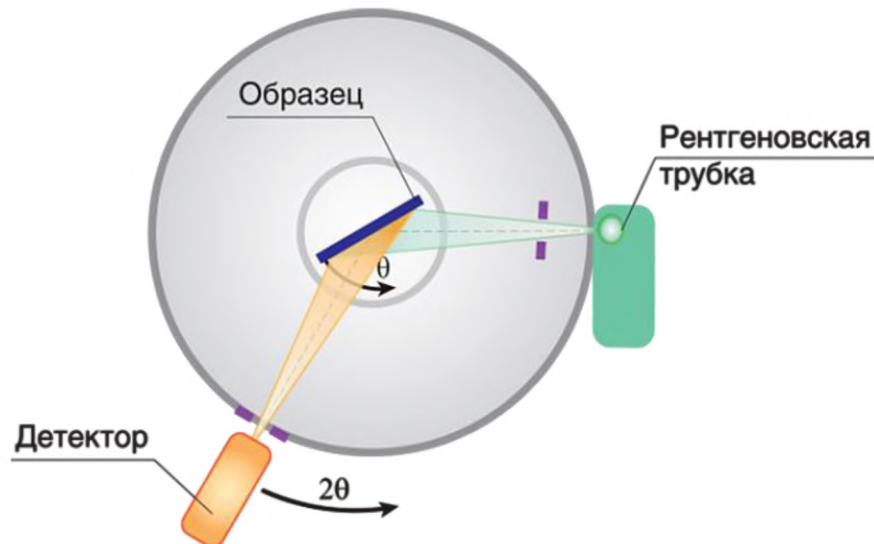


Рисунок 2.7 Принципиальная схема измерения рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 [139].

### 2.3.2 Исследования поверхности с помощью растрового электронного микроскопа

Для исследования структуры поверхности применялся метод растровой электронной микроскопии. Результаты, представленные в данной работе, получены на сканирующем электронном микроскопе фирмы Zeiss EVO-40 с вольфрамовым катодом. Исследования проводились в условиях прямого падения зондирующего луча при ускоряющем напряжении 25 кВ с вариацией тока зонда. Изображения, полученные с помощью детектора вторичных электронов, дают представление о топографии поверхности, а контраст по атомному номеру мы можем наблюдать посредством детектора обратно отраженных электронов. Комбинированное использование двух детекторов позволяет выявить реальный рельеф пленки, отфильтровывая инородные образования на поверхности по композиционному контрасту. Применительно к исследованию структуры поверхности пленок ЦТС выигрышным является режим отбора вторичных электронов, которые генерируются с большей глубины, давая более детальную и информативную информацию о приповерхностном слое исследуемой структуры. На использованном в работе электронном микроскопе установлены детектор

вторичных электронов конструкции Эверхарта-Торнли и четырехсегментный кремниевый детектор вторичных электронов.

### **2.3.3 Метод дифракции отраженных электронов (ДОЭ)**

Метод дифракции отраженных (обратно отраженных) электронов (ДОЭ/ДОРЕ) используется при исследовании широкого круга кристаллических материалов для измерения микроструктур и микротекстур, ориентации кристаллитов, свойств границ зерен. ДОЭ можно использовать также для идентификации фаз по симметрии, с привлечением данных о химическом составе. Поскольку этот метод применяется крайне редко в материаловедении полупроводников и диэлектриков, то имеет смысл описать его несколько подробнее.

Получение картин дифракции отраженных электронов с помощью растрового электронного микроскопа не составляет особого труда. Для этой цели плоско полированный образец наклоняют под углом около 70 градусов по отношению к горизонтали. Электронный зонд направляют в интересующую точку на поверхности образца (рисунок 2.8): упругое рассеяние падающего пучка вынуждает электроны отклоняться от этой точки непосредственно ниже поверхности образца и налетать на кристаллические плоскости со всех сторон.

В тех случаях, когда выполняется условие дифракции Брэгга для плоскостей атомов решетки кристалла, образуются по 2 конусообразных пучка дифрагированных электронов для каждого семейства кристаллических плоскостей. Эти конусы электронов можно сделать видимыми, поместив на их пути фосфоресцирующий экран, а вслед за ним высокочувствительную камеру для наблюдения (цифровую ПЗС камеру).

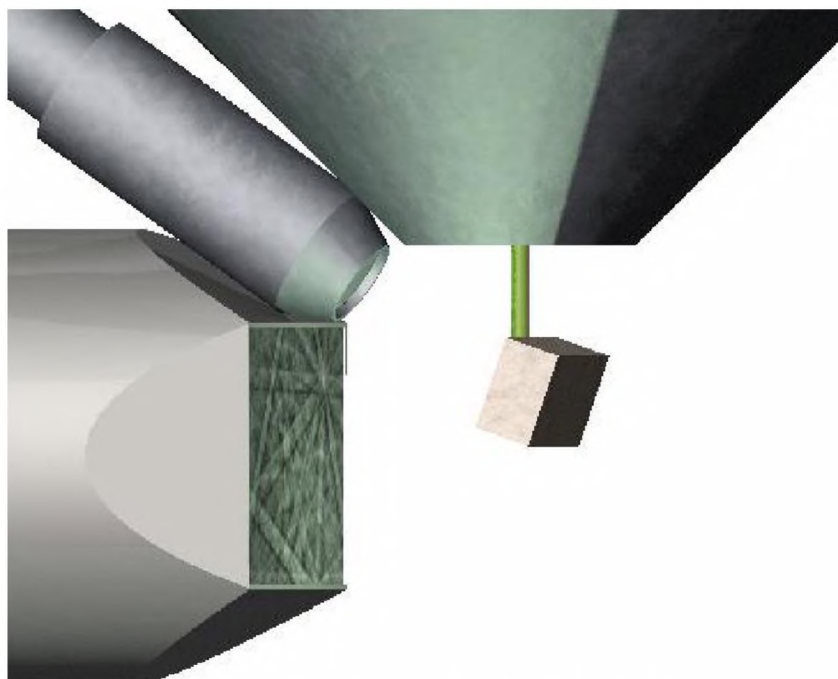


Рисунок 2.8 Схематическое изображение наблюдаемой дифракционной картины от наклоненного под углом 70 градусов образца, бомбардируемого пучком электронов.

Обычно камера располагается горизонтально, с тем, чтобы фосфоресцентный экран находился ближе к образцу, с широким углом захвата дифракционной картины. Там, где конусообразные пучки электронов пересекаются с фосфоресцентным экраном, они проявляются в виде тонких полос, называемых полосами Кикучи. Каждая из этих полос соответствует определенной группе кристаллических плоскостей. Результирующие картины ДОЭ состоят из множества полос Кикучи. С помощью специальных компьютерных программ автоматически определяется положение каждой из полос Кикучи, производится сравнение с теоретическими данными о соответствующей кристаллической фазе и быстро вычисляется трехмерная кристаллографическая ориентация. Весь процесс от начала до конца занимает доли секунды для каждой точки анализа. Для получения карт ориентации кристаллитов электронный зонд последовательно перемещается по регулярной сетке точек, для каждой точки формируется картина ДОЭ, компьютерная программа индексирует ее и сохраняет информацию об ориентации и фазовом составе. Полученная информация затем используется для реконструкции микроструктуры в виде ориентационных или фазовых карт,

построения полюсных фигур и др., представляющих полную характеристику микроструктуры образца. Эта информация используется для дискриминации фаз, анализа текстур, размера и формы зерен, свойств границ, локальной дезориентации, анализа напряжений и деформации внутри зерен.

В данной работе применялся детектор HKL Nordlys Nano компании Oxford Instruments, смонтированный на электронном микроскопе Zeiss EVO-40. В качестве программного обеспечения для картирования использовалась программа Aztec, для обработки карт использовался комплекс программных продуктов CHANNEL5: Mambo, Tango. Условия проведения эксперимента были следующими: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда составлял 5нА, угол наклона образца по отношению к горизонтальной плоскости равнялся 70°, скорость накопления данных 12,2 Гц, шаг сканирования варьировался от 50 до 100 нм, разрешение картин дифракции 1344×1024 точек (биннинг 1×1). Среднее угловое отклонение при индексировании карт не превышало 0,6°. Размер областей картирования выбирался исходя из размеров области кристаллизации (для пленок не 100% перовскита), особенностей текстуры и состояния поверхности.

### **2.3.4 Электронно-зондовый микроанализ**

В данной работе для исследования состава ЦТС пленок применялся метод электронно-зондового рентгеновского микроанализа (ЭЗМА)(ЭЗРМА). Этот метод является разновидностью рентгено-спектрального микроанализа (РСМА), при котором источником возбуждения рентгеновского излучения в образце является сфокусированный электронный пучок, а приемником выступает энерго-дисперсионный анализатор. На сканирующем электронном микроскопе Zeiss EVO-40 использовался энергодисперсионный спектрометр Oxford Instruments INCA X-Act. В данном анализаторе применяется кремниевый дрейфовый детектор с разрешением 126 эВ на  $K_{\alpha}$  линии Mn. Согласно процедуре количественного анализа, перед измерением состава проводилась количественная оптимизация по эталонному элементу Ti, который является компонентом пленки ЦТС. Ускоряющее напряжение было выбрано 13,6 кВ исходя из условий

максимальной ионизации атома, при которой энергия возбуждения должна в три раза превышать энергию исследуемого элемента. Ток зонда подбирался исходя из загрузки детектора.

Измерение состава проводилось по прямоугольным областям размером  $10 \times 10$  мкм и в точке. Ошибка измерения состава не превышала 0,5 ат. %.

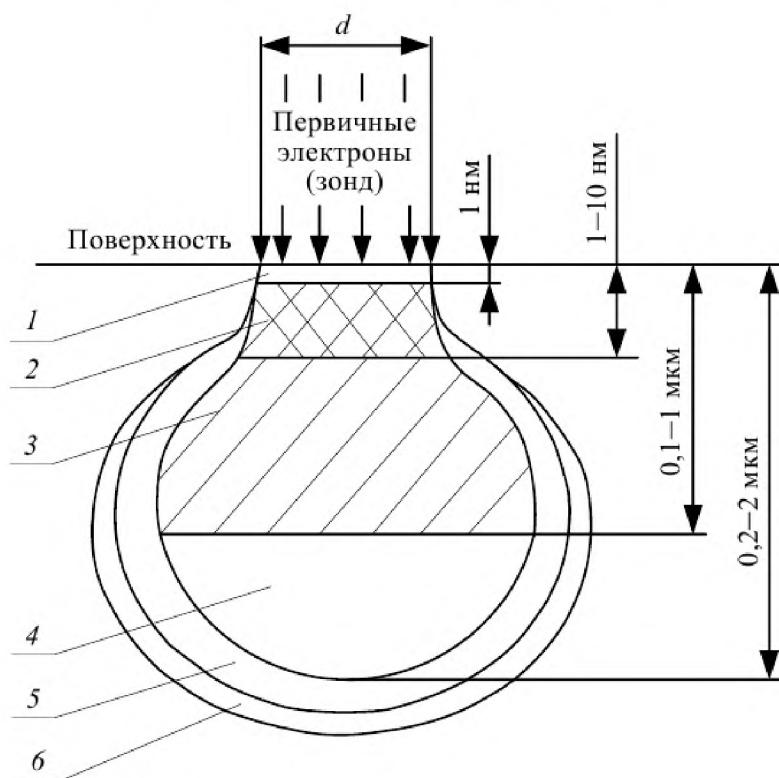


Рисунок 2.9 Область генерации при взаимодействии пучка электронов с веществом 1 – оже-электронов; 2 – вторичных электронов; 3 – отраженных электронов; 4 – характеристического рентгеновского излучения; 5 – тормозного рентгеновского излучения; 6 – флюоресценции [140].

Для исследования распределения элементов по толщине образца использовался метод изменения глубины генерации характеристического излучения. Метод состоял в следующем: изменяя угол падения первичного электронного пучка, мы изменяли глубину генерации сигнала, тем самым могли зафиксировать соотношение химических элементов, входящих в состав пленки на разной глубине пленки, рисунок 2.10.

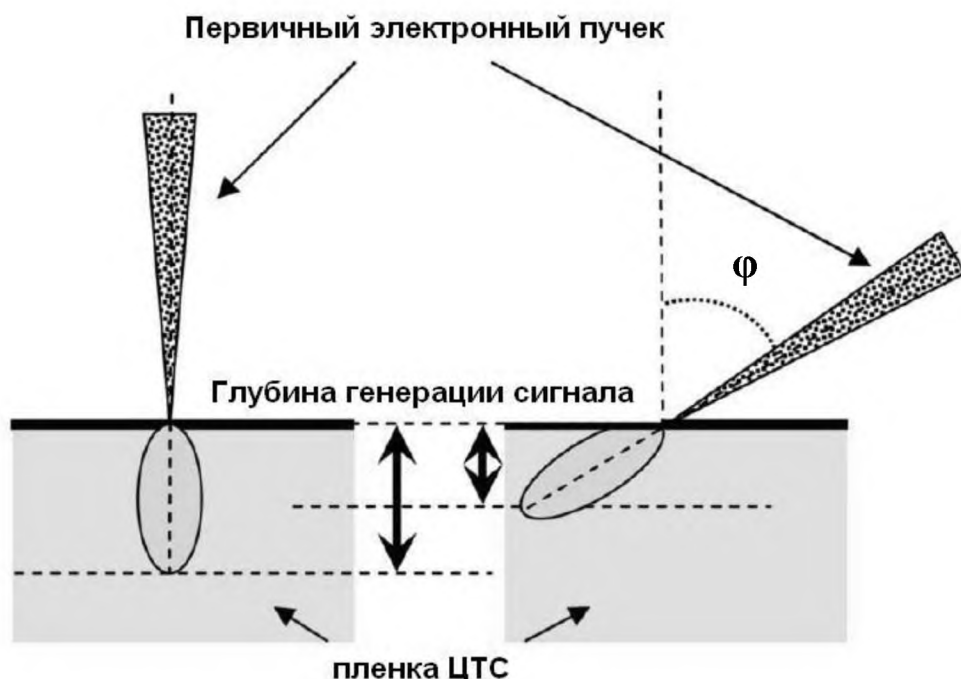


Рисунок 2.10 Изменение глубины генерации характеристического рентгеновского излучения путем изменения угла падения первичного электронного пучка.

### 2.3.5 Оптическая микроскопия поверхности пленок

Оптическая микроскопия поверхности тонких пленок осуществлялась с помощью индустриального оптического микроскопа Nikon Eclipse LV150. Отличительная особенность данного прибора является то, что он имеет широкий диапазон регулировок высоты предметного стола, возможность его перемещения по двум направлениям. В ходе исследования применялись два метода оптической микроскопии: темного и светлого поля, также использовались светофильтры для наилучшего контрастирования текстуры тонких пленок.

### 2.3.6 Сканирующая зондовая микроскопия

Исследование морфологии поверхности и доменной структуры в образцах ЦТС проводились методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) на сканирующей зондовой Нанолаборатории Ntegra Prima в ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС». Основная идея данного метода заключается в локальном воздействии на пьезоэлектрический образец переменного электрического поля и последующем анализе

результатирующих колебаний его под зондом. Блок-схема работы атомно-силового микроскопа в режиме СМПО представлена на рисунке 2.11.

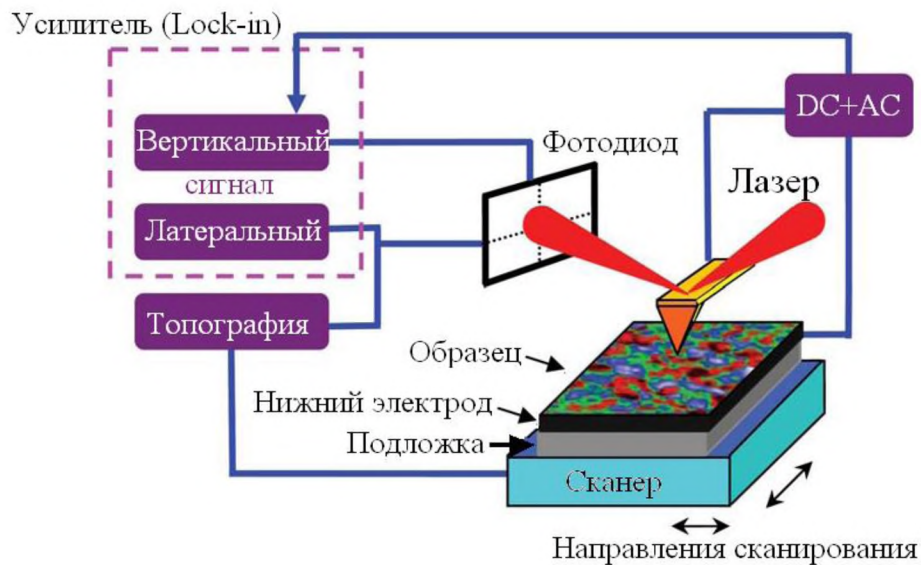


Рисунок 2.11 – Блок-схема работы АСМ в режиме СМПО

К преимуществам метода СМПО можно отнести высокую чувствительность к локальной поляризации, что позволяет успешно использовать данный метод для изучения пьезоэлектрических характеристик и доменной структуры тонкопленочных образцов ЦТС на наномасштабном уровне.

Для закрепления образцов на металлической пластине была использована серебряная проводящая паста. Пластина устанавливалась на подложку SU015 с пружинным контактом для электрического соединения образца с прибором. Электрическое поле было приложено между верхним подвижным электродом, представляющим собой проводящий зонд, находящийся в контакте с поверхностью образца и нижним электродом.

Визуализация доменной структуры пленок ЦТС осуществлялась при приложении к кантилеверу марки CSG10/Pt переменного напряжения амплитудой 5 В и частотой 190 кГц.

Так как кантилевер СЗМ играет роль верхнего электрода, то путем приложения на зонд постоянного напряжения становится возможным локально

поляризовать поверхность образца и тем самым визуализировать сигнал остаточного пьезоотклика.

Обработка полученных топографических изображений и сигнала СМПО проводилась в программах WxSM и Gwyddion.



### **Глава 3. Результаты исследований фазового состояния, структуры и состава тонких пленок ЦТС**

Для исследований структуры и физических свойств тонких пленок ЦТС были приготовлены три серии образцов, различающиеся температурой отжига (или синтеза) фазы перовскита ( $T_{отж}$ ), атмосферой отжига, толщинами слоев ЦТС. Выявление фазы перовскита проводилось с использованием оптического микроскопа, растрового электронного микроскопа и рентгеноструктурного анализа. Фазовое состояние сегнетоэлектрической фазы анализировалось методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ), см. главу 2. Для определения состава использовалась энергодисперсионная приставка INCA к растровому электронному микроскопу EVO-40.

#### **3.1 Влияние температуры отжига на фазовое состояние, микроструктуру и состав тонких пленок ЦТС**

Для исследования были подготовлены две серии образцов, полученных распылением мишени состава  $Zr/Ti = 54/46$ , содержащего 10 мол.% PbO. В первом случае аморфные пленки отжигались в печи на воздухе при  $T_{отж} = 580-650$  °С, во втором случае – в печи в атмосфере паров оксида свинца. В последнем случае для кристаллизации фазы перовскита требовалась меньшая температура синтеза -  $T_{отж} = 545-560$  °С.

Полученные при помощи растрового электронного микроскопа изображения поверхности пленок, синтезированных на воздухе, представлены на рисунке 3.1. Пленки представляли собой блочную структуру, поперечный размер который составлял  $\approx 10-20$  мкм и несколько изменялся с температурой отжига. Изображения свидетельствуют о том, что с ростом  $T_{отж}$  изменяется механизм роста фазы перовскита – ступенчатый характер роста фазы, наблюдаемый в диапазоне 580-600 °С (рисунок 3.1, а, б), заменяется на радиально-лучевой (рисунок 3.1, в, г). Сравнение изображений показало, что с точки зрения микроструктуры оптимальной являлась температура отжига, равная 620 °С, при которой, с одной стороны, достигалась фазовая однородность (фазы перовскита)

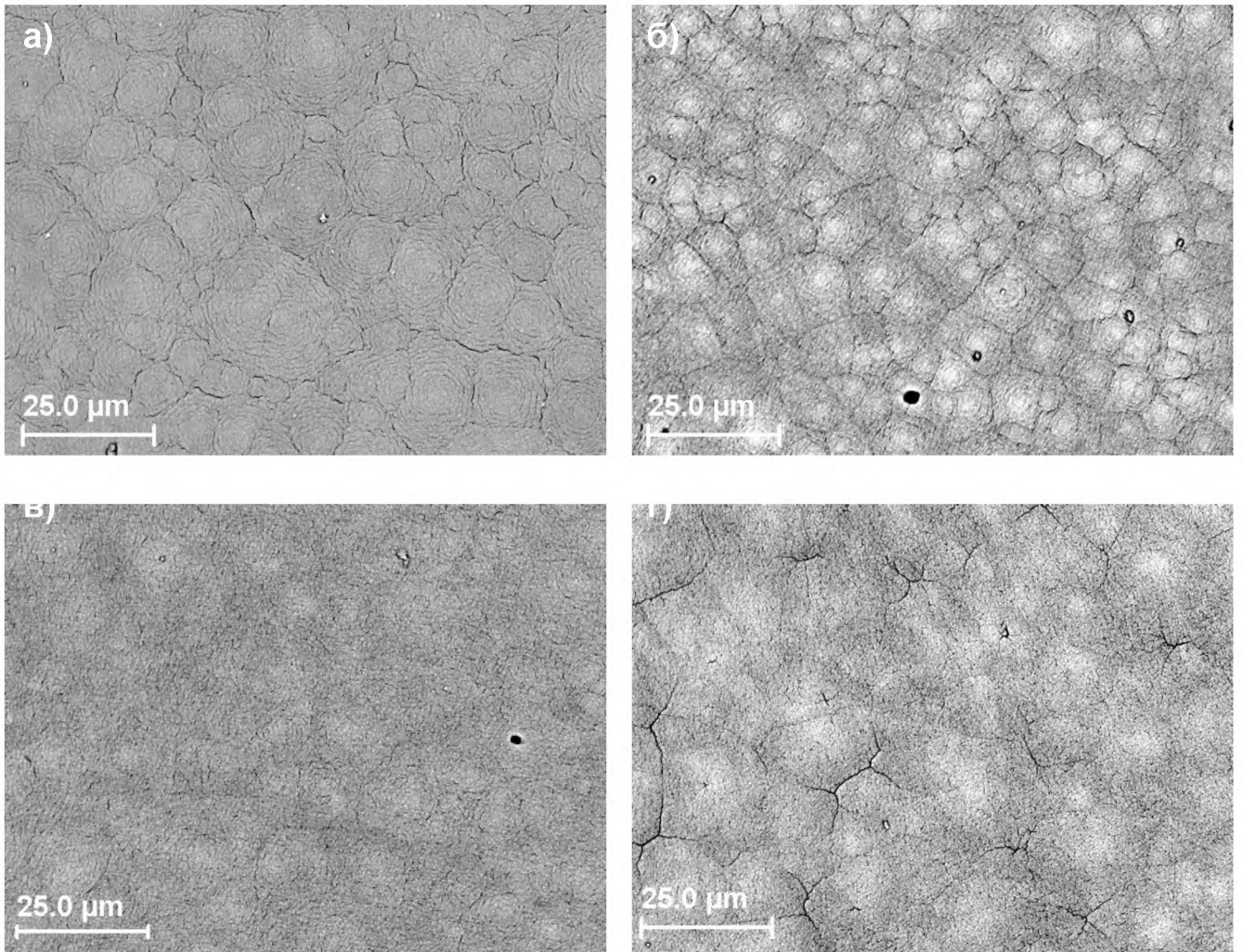


Рисунок 3.1 РЭМ-изображения поверхности пленок ЦТС, отожженных при температурах 580 °С (а), 600 °С (б), 620 °С (в), 650 °С (г) в режиме регистрации неупругоотраженных электронов.

пленки по площади, с другой – практически отсутствовало микрорастрескивание (рисунок 3.1, в). Дальнейший рост температуры приводил к появлению глубоких трещин (рисунок 3.1, г) и, как следствие, к увеличению вероятности микропробоев сформированных конденсаторных ЦТС структур.

Дифрактограммы пленок, отожженных при  $T_{отж} = 580-650$  °С, представлены на рисунке 3.2. Все исследованные поликристаллические пленки со структурой перовскита характеризовались ростовой текстурой типа (110), при этом наиболее ярко эта текстура проявлялась при  $T_{отж} = 580$  °С. Причины последнего, по-видимому, связаны с увеличением концентрации центров зародышеобразования фазы перовскита по мере роста  $T_{отж}$  и, как следствие, с уменьшением среднего

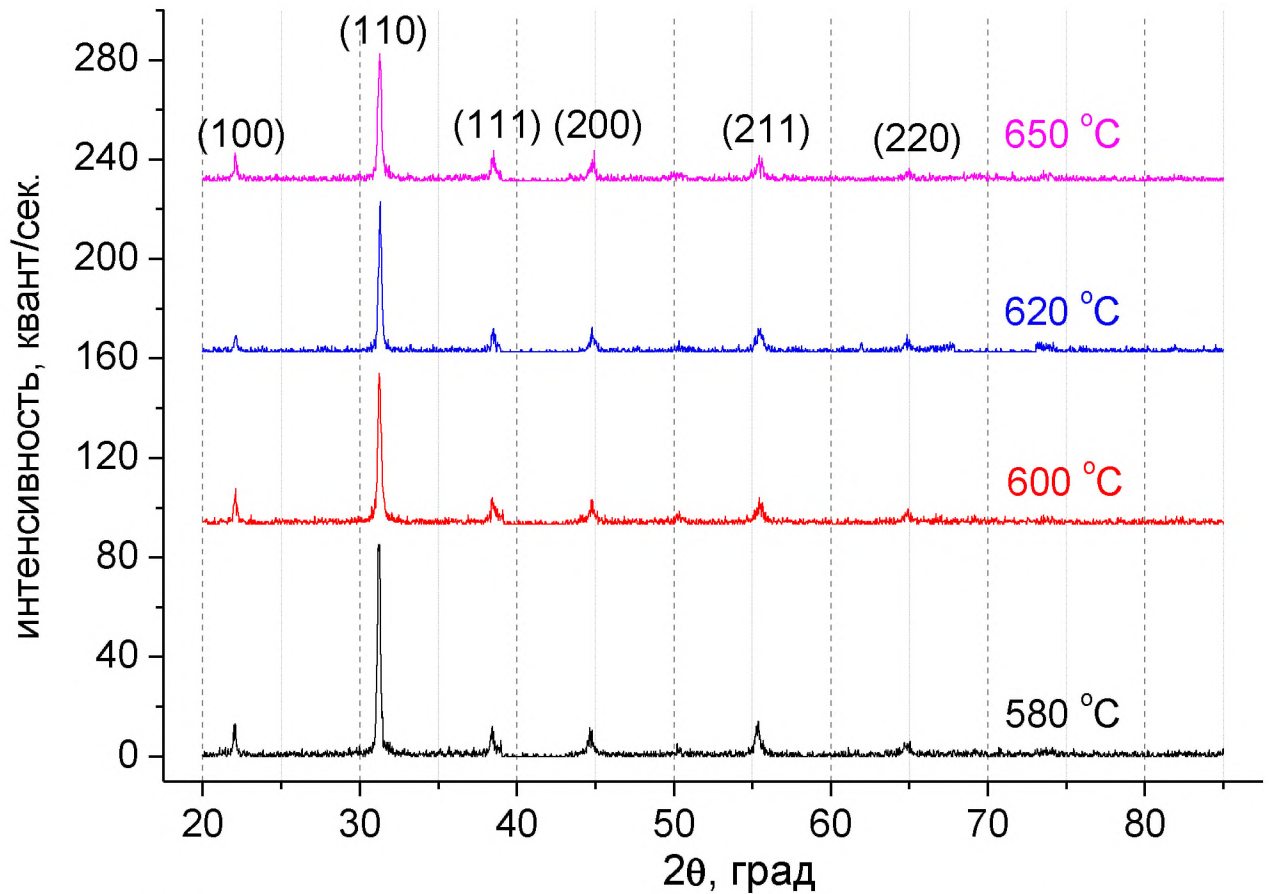


Рисунок. 3.2 Рентгеновские дифрактограммы  $\theta$ - $2\theta$  для пленок ЦТС, отожженных при температурах 580-650 °С.

размера кристаллитов. Форма рентгеновских пиков не позволила оценить, к какой симметрии (модификации) сегнетоэлектрической фазы относятся исследуемые пленки. В предположении псевдокубической кристаллической решетки фазы перовскита ее параметр (« $a$ ») практически не зависел от температуры отжига и составлял  $a = 0,4075 \pm 0,0002$  нм.

При помощи метода ЭЗРМА был проведен элементный анализ пленок, результаты которого приведены в таблице 3.1. Как видно из таблицы, с увеличением  $T_{\text{отж}}$  в пленках уменьшалось избыточное содержание атомов свинца, выраженного в виде элементного соотношения  $\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr}) - c \approx 1,10$  при  $T_{\text{отж}} = 580^\circ\text{C}$  до  $\approx 1,03$  при  $T_{\text{отж}} = 650^\circ\text{C}$ . Состав твердого раствора тонких пленок (элементное соотношение атомов Zr и Ti) с достаточно хорошей точностью соответствовал составу распыленной мишени.

В пленках, сформированных в атмосфере паров оксида свинца, также

Таблица 3.1 Результаты измерений состава ЦТС пленок толщиной 1000 нм, отожженных при различных температурах (усреднение по 10 измерениям).

$T_{\text{отж}}$ , °C	C	O	Ti	Zr	Pb	O/Ti	O/Pb	Pb/Ti	Ti	Zr	Pb/ (Ti+Zr)
580	8,00	55,7	7,98	9,26	19,0	6,98	2,93	2,38	46,3	53,7	1,10
600	6,46	56,6	8,26	9,61	19,1	6,86	2,97	2,31	46,2	53,8	1,07
620	7,39	56,0	8,19	9,47	18,9	6,84	2,96	2,31	46,4	53,6	1,07
650	8,00	55,9	8,31	9,52	18,3	6,73	3,06	2,20	46,6	53,4	1,03

наблюдалась сферолитовая микроструктура перовскитовой фазы, представляющая собой скопление сферолитовых блоков с радиально-лучистой структурой, рисунок 3.3. Более низкая температура отжига, при которой происходило формирование фазы перовскита, способствовало увеличению содержания избыточного оксида свинца, достигавшего 20%. Вместе с тем, кристаллизация фазы перовскита протекала по-разному, в зависимости от температуры отжига, о чем свидетельствуют дифрактограммы пленок, представленные на рисунке 3.4. В то время, как при температурах  $T_{\text{отж}} = 545$  и  $560$  °C формировались однородные перовскитовые пленки (рисунок 3.4, а и в), при промежуточной температуре  $T_{\text{отж}} = 555$  °C кристаллизация фазы перовскита проходила не во всем объеме (то есть, не по всей площади пленки),

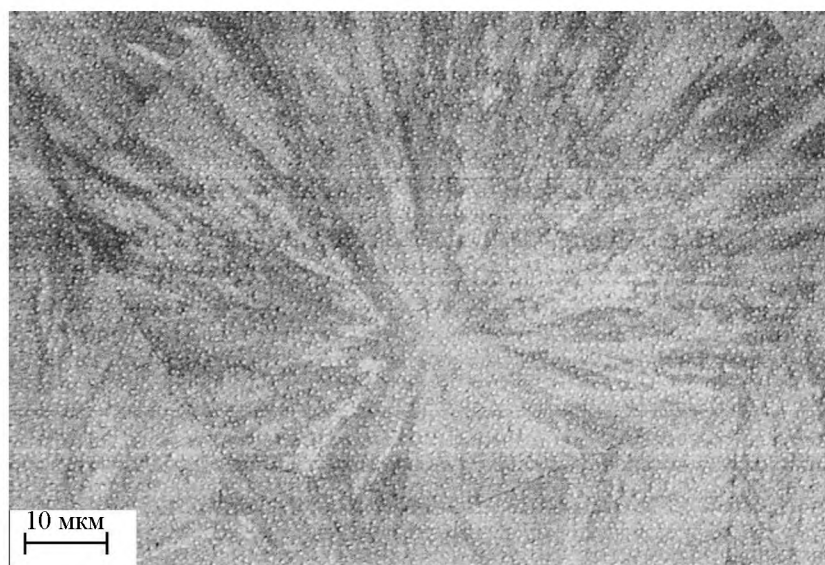


Рисунок 3.3 РЭМ изображение сферолитовой структуры тонкой пленки толщиной 300 нм, сформированной при температуре отжига 560 °C.

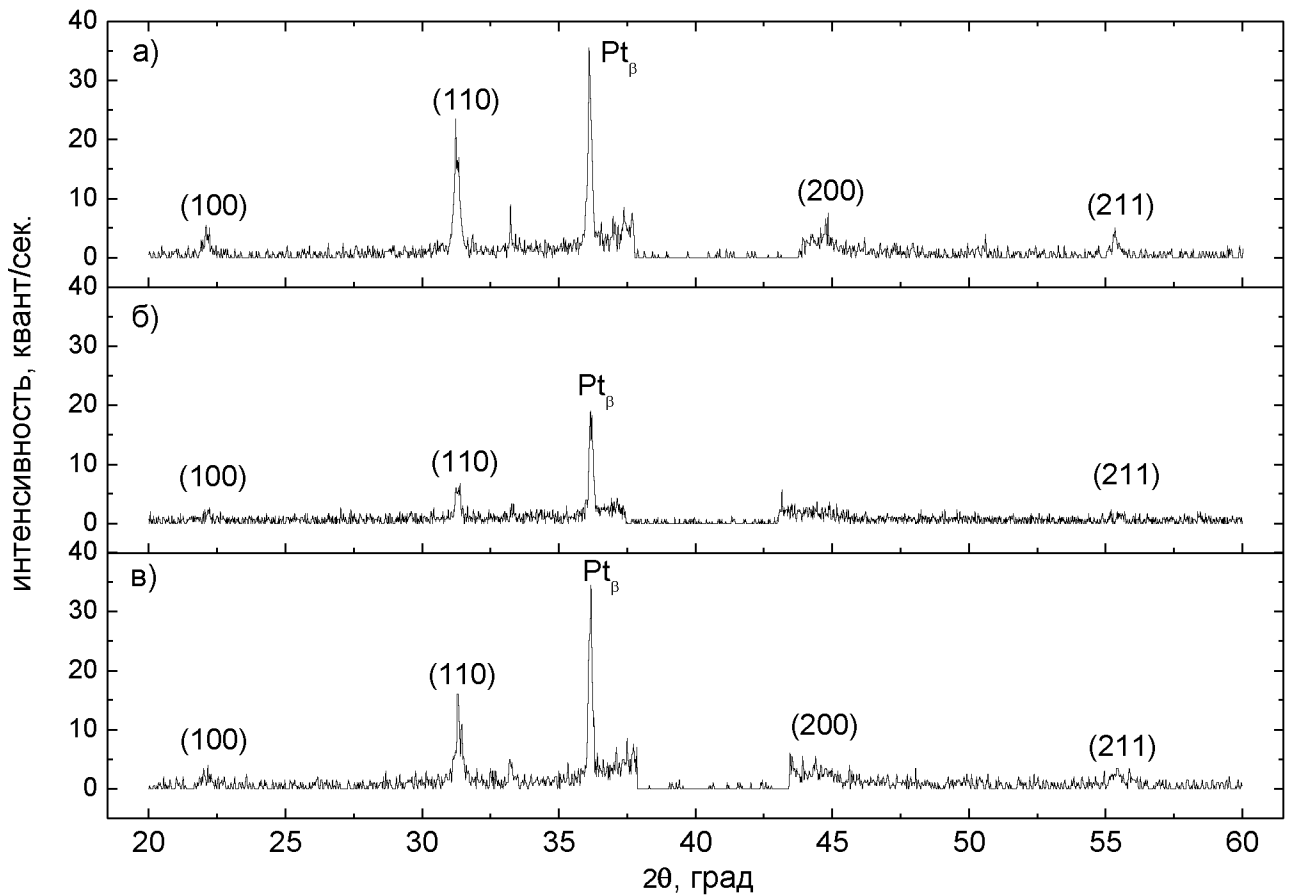


Рисунок 3.4 Рентгеновские дифрактограммы  $\theta$ - $2\theta$  для пленок ЦТС, толщиной 300 нм отожженных при температурах 545 °C (а), 555 °C (б), 560 °C (в).

рисунок. 3.4, а. Об этом же свидетельствовали оптические и РЭМ-изображения образцов, сформированных при  $T_{отж} = 555$  °C, на которых наблюдались отдельные перовскитовые островки, окруженные пирохлорной матрицей. Причины подобных изменений в процессе формирования фазы перовскита с увеличением  $T_{отж}$  связаны с конкуренцией механизмов зарождения и роста перовскитовой фазы на свободной поверхности ЦТС слоя, на границе раздела пленки с нижним (платиновым) электродом и в объеме пленки [141]. Более подробно эти механизмы обсуждаются в главе 4.1.

### 3.2 Изменение свойств тонких пленок ЦТС при вариации давления рабочего газа

Основные исследования проводились на образцах, осажденных при давлении рабочего газа 8 Па. В таких образцах атомное соотношение  $Zr/Ti$  соответствовало  $\approx 54/46$ . Рисунок 3.5 отражает характерные изменения микроструктуры тонких пленок PZT, отожженных на воздухе. Процесс образования фазы перовскита (Pе) в низкотемпературной матрице фазы пирохлора (Py) в виде круглых (сферолитовых) островков начинался при  $T_{отж} \approx 550$  °С (рисунок 3.5, а), отличался ступенчатым ростом (рисунок 3.5, б), и завершался при  $T_{отж} > 600$  °С (рисунок 3.5, в). Отжиг образцов в атмосфере паров оксида свинца приводил к снижению температуры формирования Pе-фазы до значений 540-550 °С.

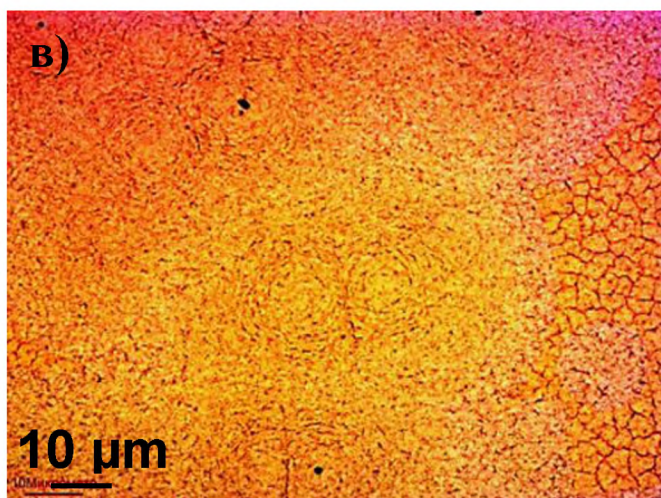
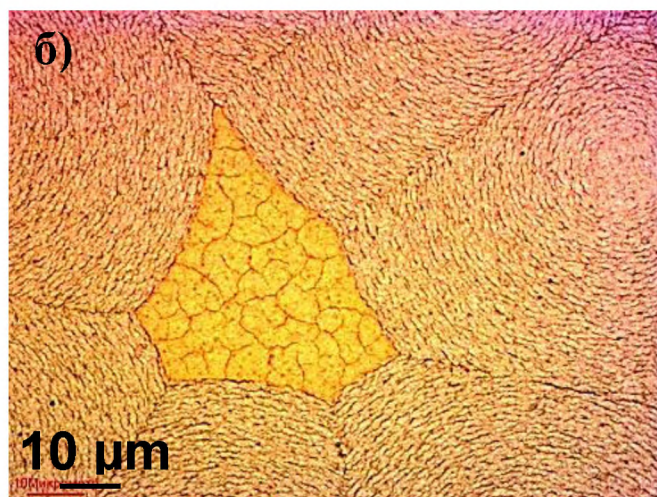
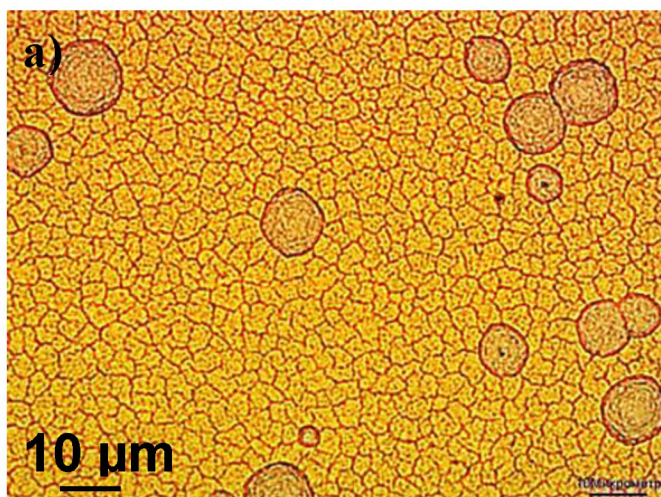


Рисунок 3.5 Изменение микроструктуры в зависимости от температуры отжига пленок ЦТС: 550 °С (а), 580 °С (б), 620 °С (в).

С целью вариации состава в области МФГ осаждение пленок осуществлялось при различных давлениях аргонокислородной смеси в диапазоне 2 – 8 Па. Для кристаллизации в фазу перовскита пленки отжигались при 600 °С в течение 1 часа.

При снижении давления от 8 до 2 Па состав твердого раствора пленок сдвигался в сторону цирконата свинца приблизительно на 2 % в пределах области МФГ, - на фазовой диаграмме этот сдвиг представлен в виде горизонтальной пунктирной линии (рисунок 3.6).

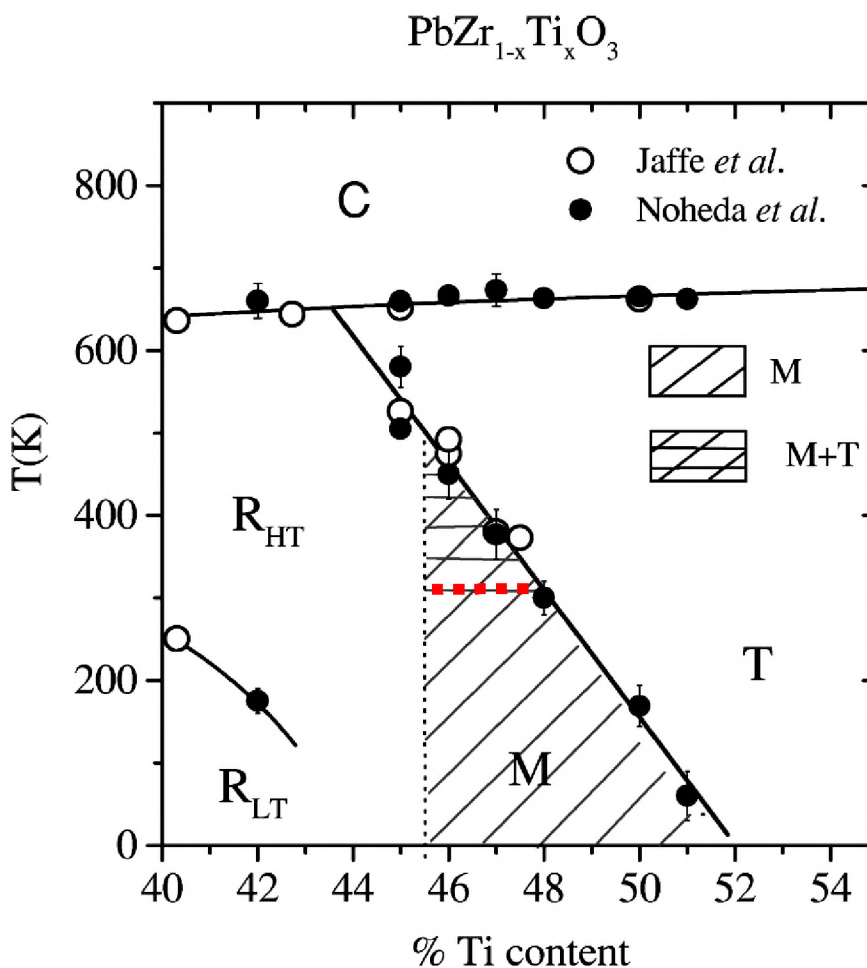


Рисунок 3.6 Фазовая диаграмма для тонких пленок  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  в окрестности МФГ: Т – тетрагональная фаза, Rh – ромбоэдрическая фаза, М – моноклинная фаза [62]. Квадратами обозначена область вариации состава тонких пленок при изменении давления рабочего газа в диапазоне 2-8 Па.

На рисунке 3.7 представлены зависимости элементного соотношения атомов  $Ti/(Zr+Ti)$  (рисунок 3.7, а) и  $Pb/(Zr+Ti)$  (рисунок 3.7, б) в пленках PZT толщиной  $\sim 1000$  нм с ростом давления газа от 2 до 8 Па (все измерения состава ЦТС слоев проводились в областях, претерпевших кристаллизацию в фазу перовскита). В первом случае кривая представляла собой зависимость с монотонным уменьшением содержания атомов титана (рисунок 3.7, а). При этом наиболее ощутимо падение наблюдалось в пленках, осажденных в диапазоне 2-4 Па, где кристаллизация фазы перовскита проходила неактивно, а при 6-8 Па соотношение  $Ti/Zr$  в пленках стабилизировалось. В целом, график свидетельствует о том, что вариацией давления рабочего газа состав твердого раствора PZT в области МФГ можно варьировать в пределах 2%.

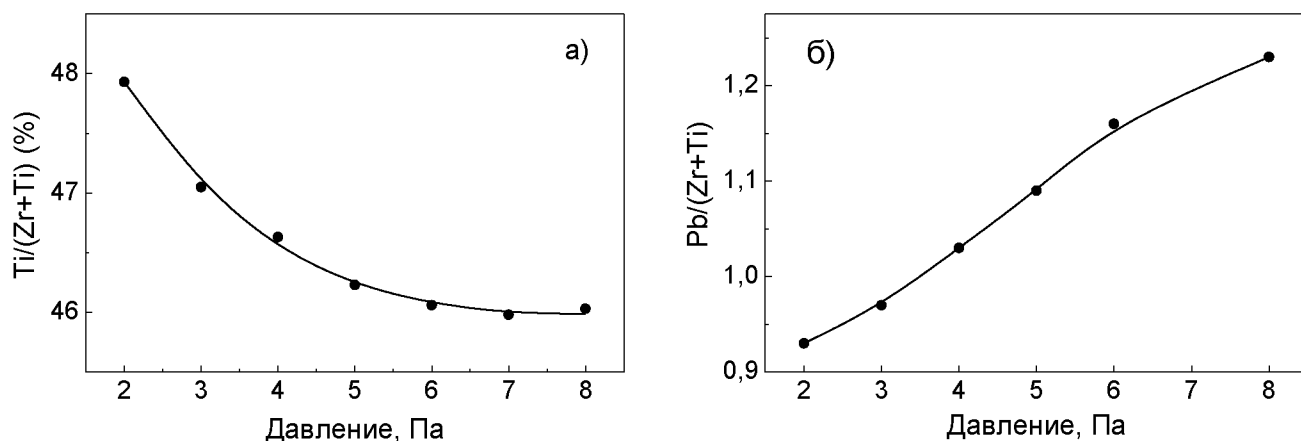


Рисунок 3.7 Изменение соотношения атомов  $Ti/(Zr+Ti)$  (а) и  $Pb/(Zr+Ti)$  (б) при вариации давления рабочего газа.

Зависимость  $Pb/(Zr+Ti)$  с ростом давления представляла собой монотонно возрастающую кривую, начальное значение которой (при 2 Па) было существенно ниже стехиометрического состава твердого раствора PZT ( $Pb/(Ti+Zr) = 0,93$ ), а конечное превышало стехиометрический состав почти на 25% (рисунок 3.7, б). Из графика видно, что вариацией давления рабочего газа можно изменять относительное содержание атомов свинца в очень широком интервале концентраций.

Изменение соотношения атомов  $Ti/Zr$  и  $Pb/(Zr+Ti)$  в осажденной пленке, по всей видимости, связано с изменением условий термализации атомов  $Ti$ ,  $Zr$  и  $Pb$  в аргонокислородной плазме с ростом давления рабочего газа. Расчеты,



проведенные для рассеяния атомов металлов в плазме инертных газов, параметры которой близки к параметрам, реализуемым в ВЧ ионноплазменном разряде установки, показали, что характер движения (прямой или диффузионный) атомов металлов (в нашем случае - Ti, Zr и Pb) зависит от их атомного веса, атомного веса используемого инертного газа, а также геометрического расположения зоны эрозии мишени и подложки (рисунок 3.8), на которую осаждаются продукты распыления [142]. Атомный вес аргона (39,9 а.е.м.) наиболее близок к атомному весу титана (47,9 а.е.м.), - поэтому можно полагать, что уже при давлении 2 Па рассеяние атомов титана в плазме происходит интенсивно, и режим рассеяния близок к диффузионному (диаграмма рассеяния представлена на рисунке 3.9 справа). Диаграмма рассеяния для тяжелых атомов свинца (207,2 а.е.м.) носит иной, «вытянутый» характер, поэтому в стандартной геометрии, используемой в установке (при среднем эффективном угле осаждения  $\alpha \approx 30$  градусов), относительная степень попадания атомов Pb на подложку существенно ниже, чем для титана. Рассеяние атомов циркония (91,2 а.е.м.) носит промежуточный характер (между титаном и свинцом), и с ростом давления рабочего газа характер рассеяния будет приближаться к диффузионному типу. Это означает увеличение доли атомов Zr в осажденной пленке (и, соответственно, уменьшение доли атомов титана, (см. рисунок 3.7, а). Аналогично, при дальнейшем увеличении давления должно происходить также увеличение доли атомов свинца (рисунок 3.7, б).

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что изменением технологических параметров ионно-плазменного осаждения можно в относительно широких пределах изменять как соотношение атомов Zr/Ti (т.е. изменять состав твердого раствора), так и изменять избыточное содержание свинца (в виде его оксида) в тонкой пленке.

Отжиг тонких пленок на воздухе при  $T_{отж} \approx 600$  °С показал, что при низком давлении рабочего газа процесс кристаллизации фазы перовскита идет затруднительно (рисунок 3.10, а, б), что связано с низким содержанием свинца в осажденных пленках. С ростом давления газовой смеси наблюдался рост

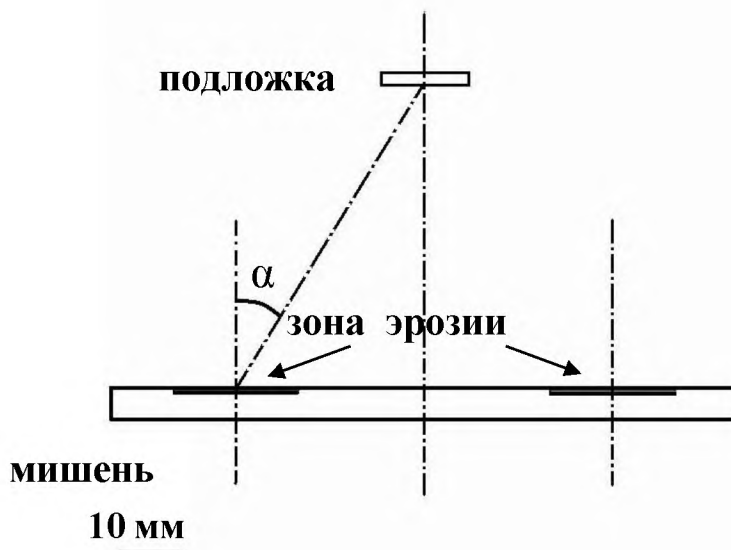


Рисунок 3.8 Схема взаимного расположения подложки и зоны эрозии мишени в установке ВЧ магнетронного распыления.

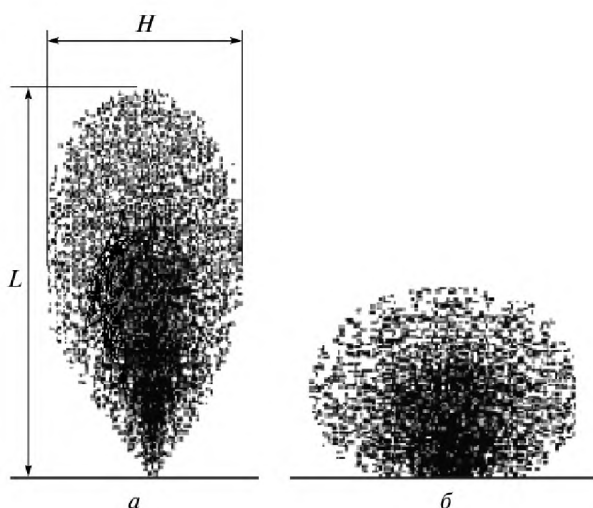


Рисунок 3.9. Диаграмма рассеяния атомов металлов в плазме инертных газов, согласно [142].

числа островков фазы перовскита и занимаемого ими объема (рисунок 3.10, в, г). Полная кристаллизация фазы перовскита во всем объеме пленке происходила при давлении, превышающем 6 Па (рисунок 3.10, д, е). Зависимость увеличения доли фазы перовскита с ростом давления рабочего газа представлена на рисунке 3.11.

Рентгеноструктурный анализ тонких пленок ( $\theta$ - $2\theta$ ), проведенный на образцах, осажденных при вариации давления газовой смеси, сформированных при различных температурах отжига, показал, что при комнатной температуре

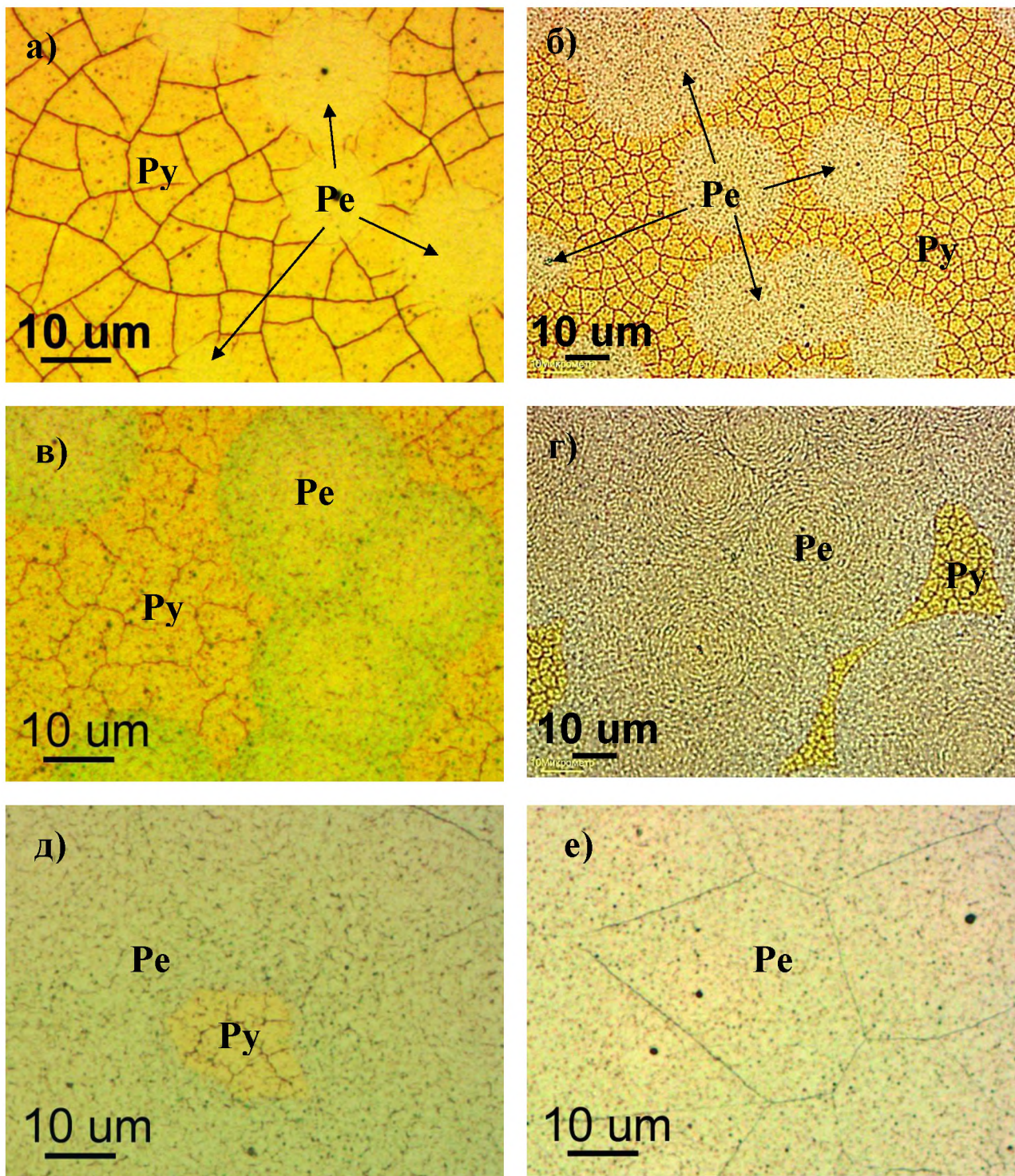


Рисунок 3.10 Оптическое изображение фазового контраста (Py/Pe) поверхности пленок ЦТС, осажденных при вариации давления рабочего газа (2 – 8 Па) и отожженных на воздухе при 600 °С: а) 2 Па, б) 3 Па, в) 4 Па, г) 5 Па, д) 6 Па, е) 8 Па.

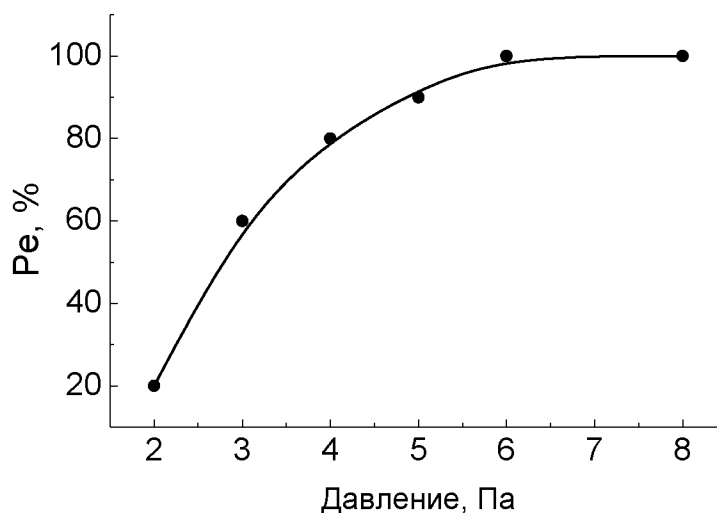


Рисунок 3.11 Изменение содержания доли перовскита в тонких пленках ЦТС, осажденных при вариации давления рабочего газа и отожженных на воздухе при 600 °С.

обнаружить следы предполагаемой моноклинной модификации (см. рисунок 3.6) не представлялось возможным. На рисунке 3.12 приведены фрагменты дифрактограмм распыляемой керамической мишени PZT (рисунок 3.12, а) и пленки толщиной 1000 нм, сформированной при  $T_{\text{отж}} = 600$  °С при давлении рабочего газа 8 Па (рисунок 3.12, б). На рефлексе (200), отвечающему керамическому образцу, можно наблюдать расщепление рентгеновского пика и

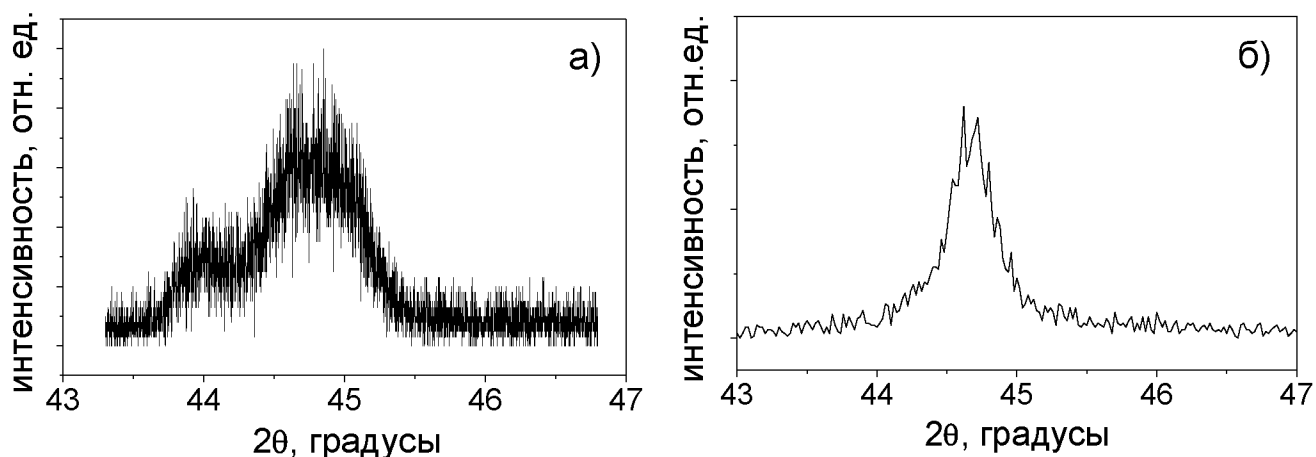


Рисунок 3.12 Фрагмент рентгеновской дифрактограммы (рефлекс (200)) керамической мишени (а) и пленки ЦТС (б).

интерпретировать его как суперпозицию двух модификаций сегнетоэлектрических фаз – тетрагональной и моноклинной, то форма такого же

рефлекса от тонкой пленки не позволяет однозначно сказать – к какой модификации сегнетоэлектрической фазы он относится.

Сходные формы рефлекса можно было наблюдать и на пленках, сформированных при других температурах отжига и вариациях давления рабочего газа. По всей видимости, для выявления моноклинной фазы в тонких PZT пленках требуется аппаратура с большей разрешающей способностью, чем та, которая достигается на дифрактометре ДРОН-7.

### 3.3 Фазовый анализ тонких пленок ЦТС

Применяя метод дифракции отраженных электронов удалось зафиксировать две кристаллические модификации в сформированных тонких пленках. Использование автоматизированного метода ДОЭ позволило провести сравнение полученных дифракционных картин (рисунок 3.13) с данными, заложенными в компьютерную базу данных, и выбрать максимально близкие картины, относящиеся к несколько отличающимся друг от друга моноклинным и тетрагональным структурам, параметры которых приведены в таблицах 3.2 и 3.3. На рисунке 3.14 показано изменение соотношения М/Т в тонких пленках при вариации давления рабочего газа. Кривая отражает соотношение суммы площадей, занимаемых моноклинной (М) и тетрагональной (Т) фазами. Видно, что рост устойчивости моноклинной фазы сопровождался уменьшением давления рабочего газа и доля М-фазы возросла почти в два раза - с 3,4 до 5,9, однако при этом уменьшалось содержание фазы перовскита.

На рисунках 3.15 и 3.16 приведены изображения микроструктуры поверхности в виде контраста дифракционных полос и наложенными на неё картой двух кристаллических фаз для пленок, полученных при давлении рабочего газа 8 Па и температуры отжига пленок 600 °С пленок.

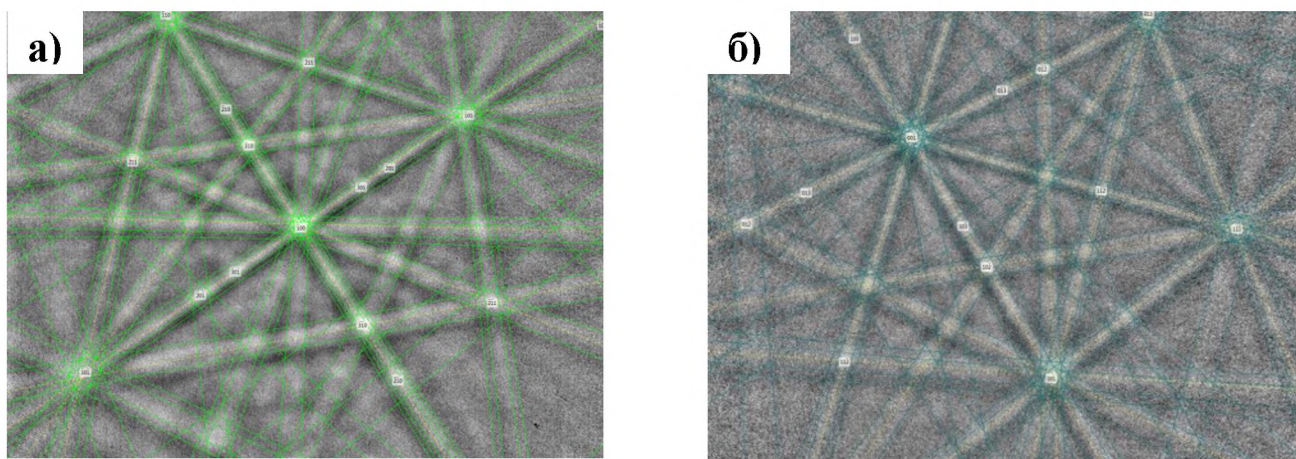


Рисунок 3.13 Характерная дифракционная картина для моноклинной (а) и тетрагональной (б) фаз тонкой пленки ЦТС.

Таблица 3.2. Параметры решетки моноклинной фазы ЦТС, выбранные из базы данных ICSD для обработки результатов ДОЭ

Состав/ параметры моноклинной фазы	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , градусы	Номер в ICSD	ссылки
Zr/Ti = 52/48	5.7103	5.6961	4.1378	90.50	90476	[143]
Zr/Ti = 54/46	5.7691	5.7427	4.0890	90.50	90479	[143]
Zr/Ti = 52/48	5.7129	5.7073	4.1436	90.20	90477	[143]
Zr/Ti = 52/48	5.722	5.7096	4.1365	90.50	92061	[144]

Таблица 3.3. Параметры решетки тетрагональной фазы ЦТС, выбранные из базы данных ICSD для обработки результатов ДОЭ

Состав/ параметры тетрагональной фазы	a, Å	c, Å	Номер в ICSD	ссылки
Zr/Ti = 52/48	4.0550	4.1098	90478	[143]
Zr/Ti = 52/48	4.0460	4.1394	92059	[144]
Zr/Ti = 52/48	4.0353	4.1312	90699	[145]

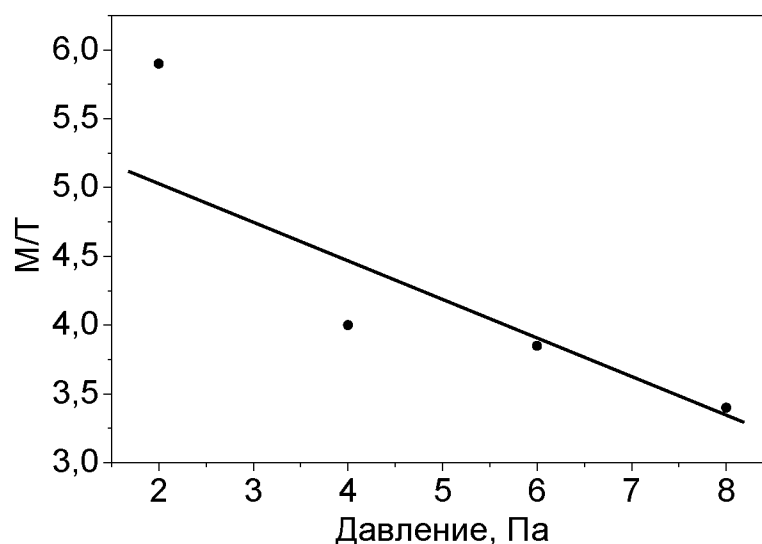
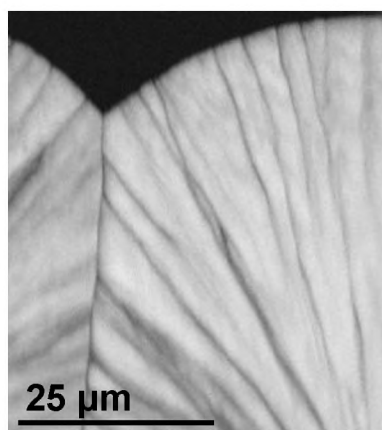
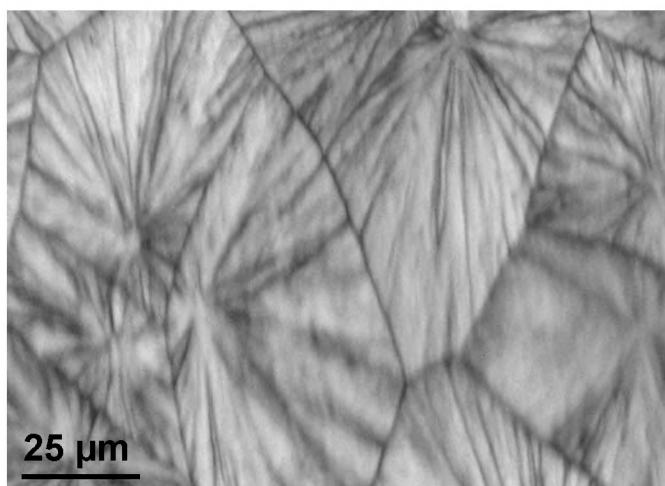


Рисунок 3.14 Изменение соотношения моноклинной и тетрагональной фаз в тонких пленках ЦТС, осажденных при различном давлении рабочего газа и отожженных на воздухе при температуре 600 °С.

а)



б)



в)

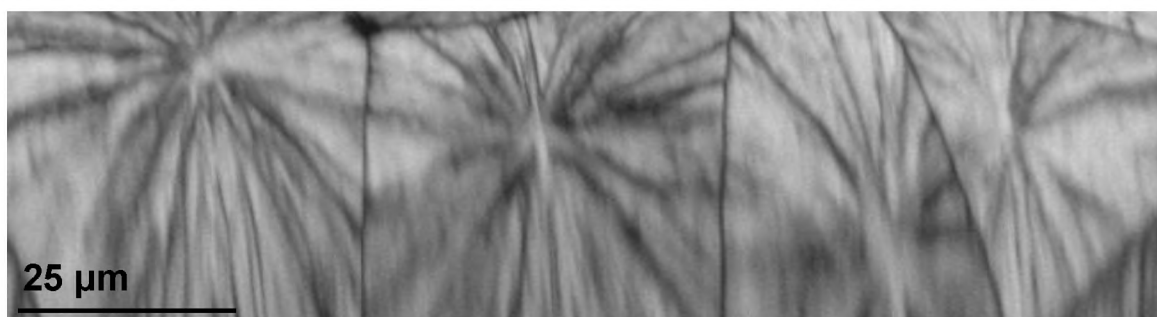
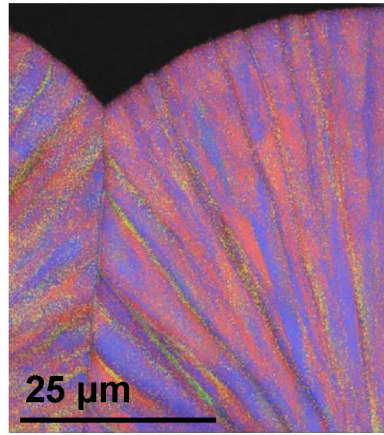


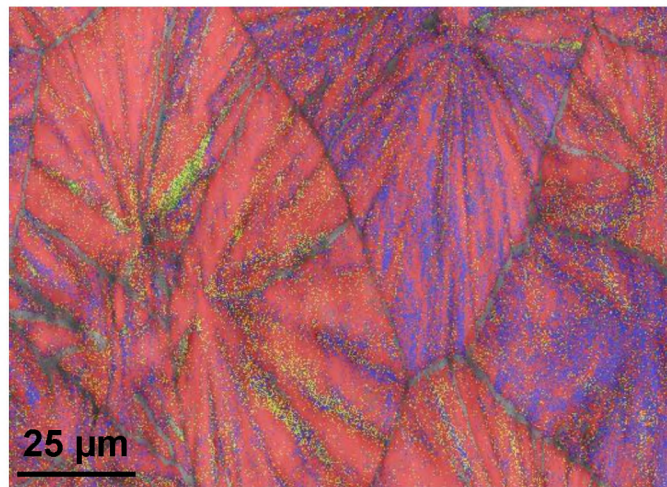
Рисунок 3.15 Контраст дифракционных полос, полученный для пленок, отожженных при 555 °С (а), 560 °С (б), 570 °С (в)



а)



б)



в)



Рисунок 3.16 Контраст дифракционных полос с наложенной картой фаз, полученный для пленок, отожженных при 555 °С (а), 560 °С (б), 570 °С (в)

Основные исследования по определению фазового состояния тонких пленок ЦТС проводились на образцах, осажденных при давлении рабочего газа 8 Па. Зависимости на рисунке 3.16 показывают изменения соотношения М/Т фаз в пленках в зависимости от  $T_{отж}$ . В первом случае отжиг проводился в атмосфере паров оксида свинца при  $T_{отж} = 555 \div 570$  °С (рисунок 3.17, а), во втором случае - на воздухе при  $T_{отж} = 580 \div 650$  °С (рисунок 3.17, б). Данные свидетельствуют о том, что с увеличением  $T_{отж}$  доля М-фазы в обоих случаях уменьшалась, что говорит о важности этого параметра, изменение которого радикально сказывается на соотношении М- и Т-фаз в исследуемых пленках.

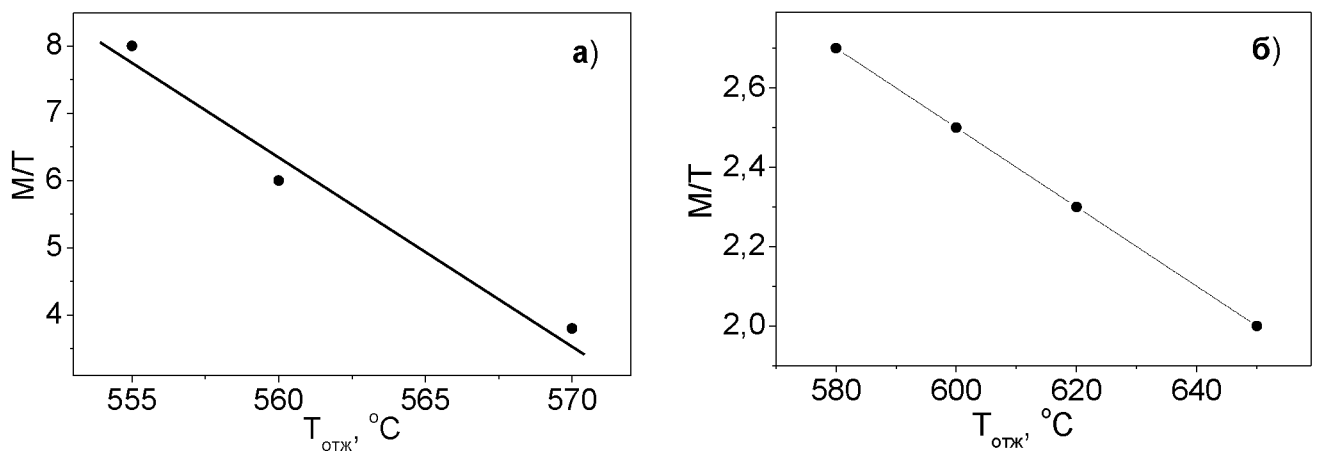


Рисунок 3.17 Изменение соотношения моноклинной и тетрагональной фаз с ростом температуры отжига в пленках ЦТС толщиной а) 300 нм, б) 1000 нм.

Для пленок толщиной  $\approx 1000$  нм, выращенных при давлении рабочего газа 8 Па и отожженных при 600 °С, были проведены измерения соотношения объемов, занимаемыми моноклинной и тетрагональной модификациями сегнетоэлектрической фазы с ростом температуры. Увеличение температуры образцов приводило к существенному уменьшению моноклинной фазы, которая полностью исчезает при  $T > 180$  °С (рисунок 3.18). Полученный результат хорошо согласуется с фазовой диаграммой, представленной в [62] и на рисунке 1.4 и свидетельствует об адекватности используемого метода ДОЭ для определения локальной симметрии сегнетоэлектрической фазы.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что причинами изменения соотношения моноклинной и тетрагональной фаз может

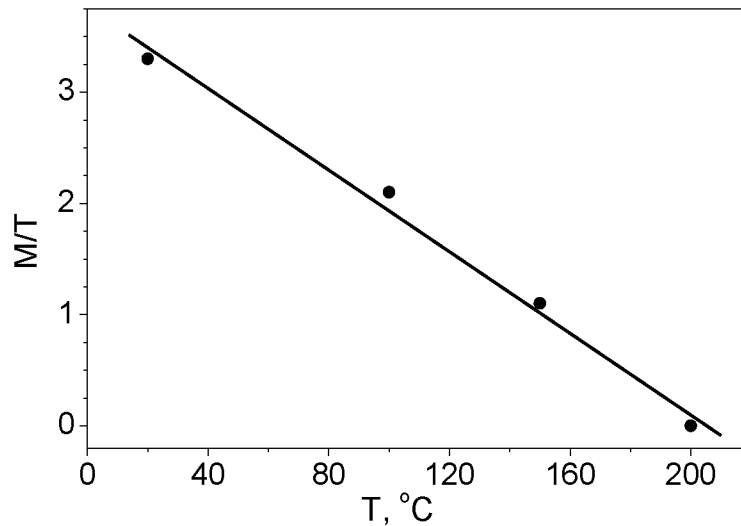


Рисунок 3.18 Изменение соотношения моноклинной и тетрагональной фаз при нагревании образцов толщиной 1000 нм

быть изменение степени элементной неоднородности (атомов Zr и Ti) в тонкой пленке, а также изменение величины механических напряжений, действующих на пленку со стороны подложки.

Элементная неоднородность в распределении атомов титана и циркония связана с различием энергии (температуры), необходимой для формирования фазы перовскита в  $\text{PbZrO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$ , из которых образуются твердые растворы. В первом случае, для цирконата свинца, температура кристаллизации Ре-фазы составляет  $\approx 600$  °C; во втором случае, для титаната свинца, она существенно меньше и составляет  $\approx 450$  °C. Если неоднородность распределения наблюдается по толщине, то такие тонкие пленки в литературе стали относить к категории «graded ferroelectrics» [48, 146].

Причина образования неоднородности в пленках PZT вызвана тем, что устойчивые зародыши Ре-фазы будут появляться в тех местах тонкой пленки, где локальная концентрация атомов Ti превышает среднюю по объему пленки. Увеличение  $T_{\text{отж}}$  будет приводить к увеличению как скорости диффузии атомов Zr и Ti, так и к увеличению скорости движения Ре-Ру фазовой границы. Поскольку увеличение скорости движения межфазной границы выше скорости диффузии атомов Zr и Ti, можно полагать, что с ростом  $T_{\text{отж}}$  степень неоднородности

состава будет уменьшаться. Если полагать, что устойчивость моноклинной фазы определяется большей однородностью состава, то с увеличением  $T_{отж}$  можно ожидать увеличения ее доли. Однако результаты, представленные на рисунке 3.17, свидетельствуют об обратном.

Учитывая результаты, показанные на рисунке 3.17, а также тот факт, что при уменьшении давления рабочего газа доля М-фазы возрастает (рисунок 3.7), можно сделать предположение, что на устойчивость моноклинной фазы существенное влияние могут оказывать:

- (1) механические напряжения, действующие на тонкую пленку со стороны подложки,
- (2) уменьшение сверхстехиометрического содержания свинца (рисунок 3.7, б),
- (3) увеличение относительного содержания атомов титана в твердом растворе (рисунок 3.7, а).

Согласно [xx], величина двумерных растягивающих механических напряжений, действующих на тонкую пленку ЦТС со стороны кремниевой подложки, зависит от температуры, при которой происходит кристаллизация фазы перовскита. Рисунок 3.19 отражает результаты расчета механических напряжений в системе «тонкая пленка ЦТС – кремниевая подложка» (с элементным соотношением твердого раствора ЦТС -  $Zr/Ti = 50/50$ ) при двух температурах отжига – 580 и 650 °С. Видно, что с ростом  $T_{отж}$  величина растягивающих напряжений возрастает приблизительно в 2 раза.

Механические напряжения изменяются в пленках, осажденных при различных давлениях рабочего газа (рисунок 3.10). Это проявляется в растрескивании тонких пленок в результате действия растягивающих напряжений. По всей видимости, растрескивание пленок, осажденных при 600 °С (рисунок 3.10, е) вызвано не только действием растягивающих сил со стороны подложки, но и наличием избыточного оксида свинца, располагающегося в межкристаллитных прослойках пленки и на ее интерфейсах. С уменьшением

давления (и количества избыточного свинца в виде оксида) растрескивание наблюдается только в пироклорной фазе, окружающей островки фазы перовскита.

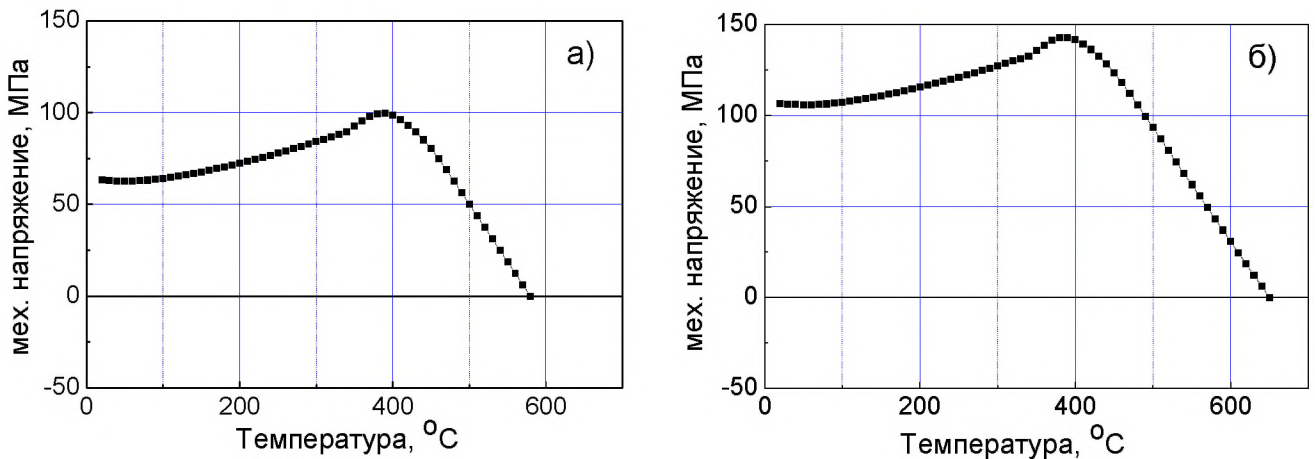


Рисунок 3.19 Расчет механических напряжений в системе «тонкая пленка ЦТС - Si подложка» при двух температурах отжига – 580 (а) и 650 °C (б).

Можно полагать, что с уменьшением доли фазы перовскита в пленке релаксация механических напряжений происходит за счет растрескивания областей фазы пироклора (рисунок 3.10), при этом островки Ре-фазы становятся менее зажатými. Это растрескивание, по-видимому, вызвано более сильной разницей в температурных коэффициентах линейного расширения фазы пироклора и кремния по сравнению с фазой перовскита, а также меньшей прочностью пироклорной структуры.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что большая устойчивость моноклинной фазы связана с меньшей величиной растягивающих пленку напряжений.

Кроме того, нельзя исключать и влияния элементного соотношения атомов Zr и Ti на устойчивость М-фазы. Большая доля М-фазы в экспериментах по варьированию состава наблюдается в пленках, осажденных при 2 Па, где содержание атомов титана максимальное (рисунок 3.7, а) и равное  $\approx 48\%$ . В экспериментах, в которых изменялась температура отжига, большая доля М-фазы наблюдалась в образцах, сформированных при относительно низких температурах. В последних образцах предполагается, что кристаллизация фазы перовскита происходила в микрообластях, обогащенных титаном, следствием

чего может быть также объяснено повышенное содержание М-фазы. Эти эксперименты свидетельствуют в пользу того, что стабильность М-фазы может быть выше в образцах с большим содержанием титана, и примыкающим к фазовой границе между моноклинной и тетрагональной фазами (рисунок 3.6).

### **3.4 Температурные измерения диэлектрических характеристик тонких пленок ЦТС**

В работе [119] область фазовой границы между моноклинной и тетрагональной фазами в твердых растворах ЦТС определялась на основании температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$ , точнее - по изменению наклона обратной диэлектрической проницаемости  $1/\varepsilon(T)$ . Этот способ выявления межфазной М/Т (или Rh/Т) границы использовался как дополнительный метод, подтверждающий наличие моноклинной модификации сегнетоэлектрической фазы в тонких пленках ЦТС.

Измерения температурных зависимостей  $\varepsilon(T)$ , а также диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta(T)$ , проводились в интервале температур 20 – 500 °С на частоте измерительного поля 100 кГц. Зависимости  $\varepsilon(T)$ , полученные для пленок, сформированных при  $T_{\text{отж}} = 580 - 650$  °С, имели схожее поведение. Температурные зависимости  $\varepsilon(T)$  характеризовались максимумом диэлектрической проницаемости при  $T \approx 580$  °С, что достаточно точно коррелирует со значениями температуры Кюри, отмеченными на фазовой диаграмме (рисунок 3.6).

Наиболее отчетливо аномалии диэлектрических свойств в низкотемпературной области наблюдались в пленках, отожженных при  $T_{\text{отж}} = 600$  и 620 °С, где перегибы на зависимостях  $\varepsilon(T)$  и изменения наклона на зависимостях  $1/\varepsilon(T)$  проявлялись в районе 120-180 °С (рисунок 3.20). По температурным зависимостям диэлектрических потерь (в области температур ~ 150 °С), где зависимости  $\text{tg } \delta$  достигали максимума, также можно было судить о фазовой трансформации сегнетоэлектрической фазы (рисунок 3.21). Таким образом, область температур в интервале 150-180°С соответствует области

температур, где, согласно данным ДОЭ, происходило изменение в соотношении объемов М- и Т- фазы в пользу последней (рисунок 3.18).

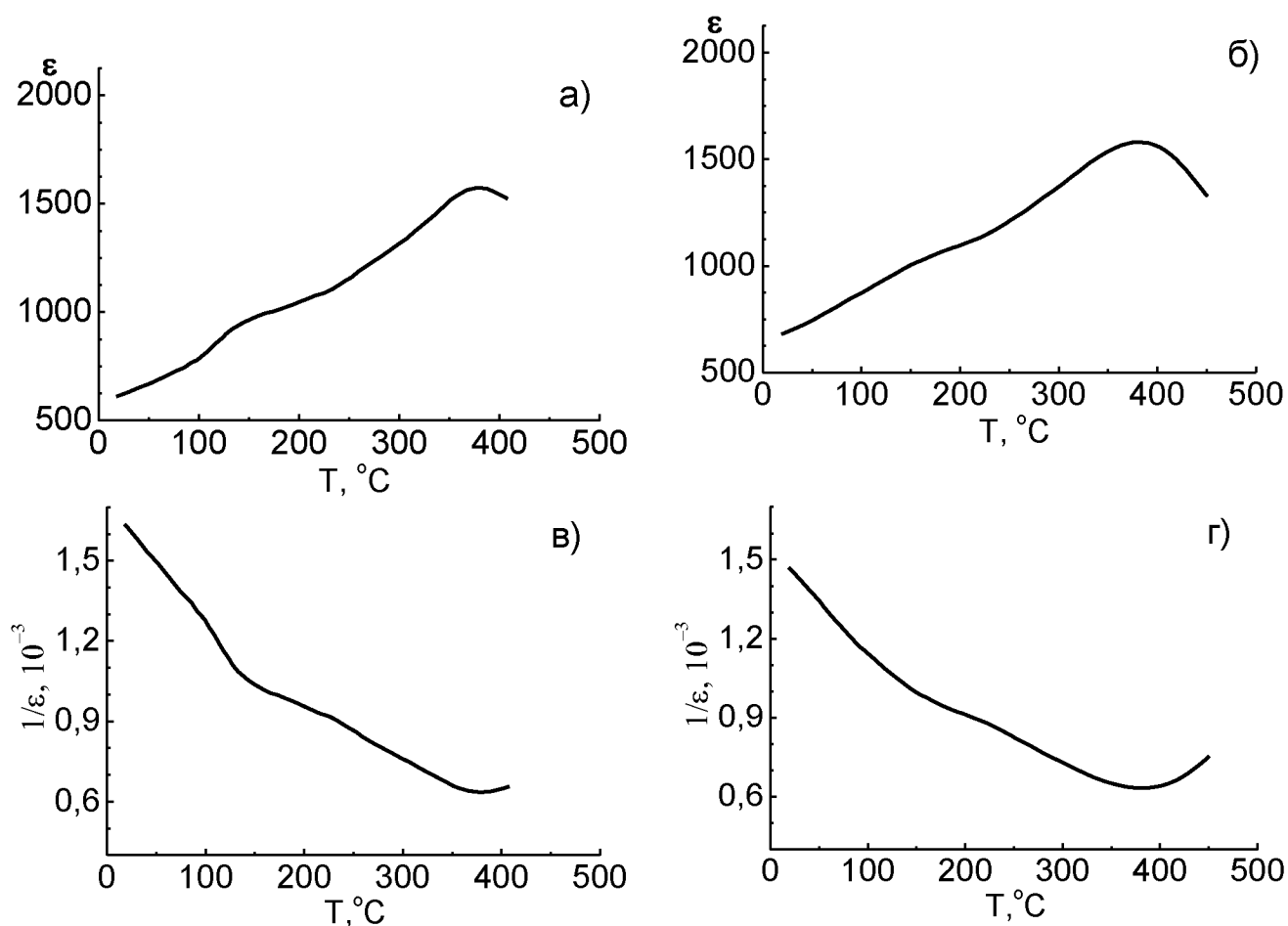


Рисунок 3.20 Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и величины обратной диэлектрической проницаемости, характерные для пленок ЦТС толщиной 1000нм, отожженных при температурах 600 °С а), в), 620 °С б), г).

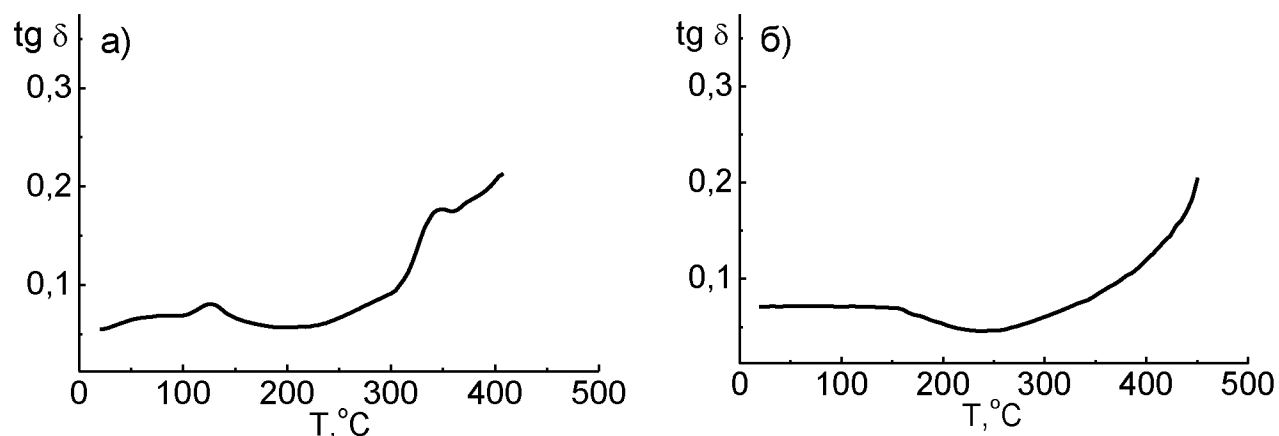


Рисунок 3.21 Температурные зависимости величины диэлектрических потерь, характерные для пленок ЦТС толщиной 1000нм, отожженных при температурах 600 °С а), 620 °С б).

## Глава 4. Исследования диэлектрических, пьезоэлектрических и пьезоэлектрических свойств тонких пленок ЦТС

### 4.1 Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства

Сегнетоэлектрические свойства исследовались на пленках, отожженных в различных условиях: а) в свинцовой печи б) на воздухе. Отжиг на воздухе приводил к увеличению температуры ( $T_{отж}$ ), при которой происходило формирование фазы перовскита всем объёме пленки, что связано с существенным уменьшением концентрации избыточного оксида свинца при отжиге на воздухе, избыток которого, как хорошо известно, способствует зародышеобразованию фазы перовскита [147] (см. глава 3.1). Температура кристаллизации для пленок, отожженных в свинцовой атмосфере составляла 530-560 °С, а для пленок, отожженных на воздухе - 580-650 °С.

С ростом  $T_{отж}$  в диапазоне 580-650 °С небольшое избыточное содержание свинца в пленках (выраженное в виде элементного соотношения  $Pb/(Ti + Zr)$ ), отожженных на воздухе, уменьшалось от величины  $\approx 1,09$  до 1,03 (см. глава 3.1) и, вместе с этим, уменьшалась асимметрия петель диэлектрического гистерезиса (P-V) и вольт-фарадных (C-V) (или реверсивных зависимостей диэлектрической проницаемости –  $\epsilon$ -V) характеристик. Так, величина внутреннего поля (вектор которого был ориентирован к нижнему электроду конденсаторной структуры) в пленках, отожженных при 580 °С (рисунок 4.1, а), не превышала 10 кВ/см, а при  $T_{отж} = 620$  °С эти зависимость выглядела практически симметричной (рисунок 4.1, в).

Было обнаружено, что после проведения измерений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости (до температур, соответствующих или превышающих температуру Кюри  $\sim 380$  °С), характер P-V и C-V кривых заметно менялся. Так, в пленках, сформированных при 580 °С, внутреннее поле сохранялось (рисунок 4.2, а), но в сильных полях происходила симметризация P-V и C-V кривых (рисунок 4.2, а и 4.3 ,б). В пленках, сформированных при 620 °С, ранее симметричные, P-V и C-V зависимости становились заметно



асимметричными (рисунок 4.2, (в) и 4.3, (д, е), таблица 4.1). Величина внутреннего поля в них достигала верхнего электрода.

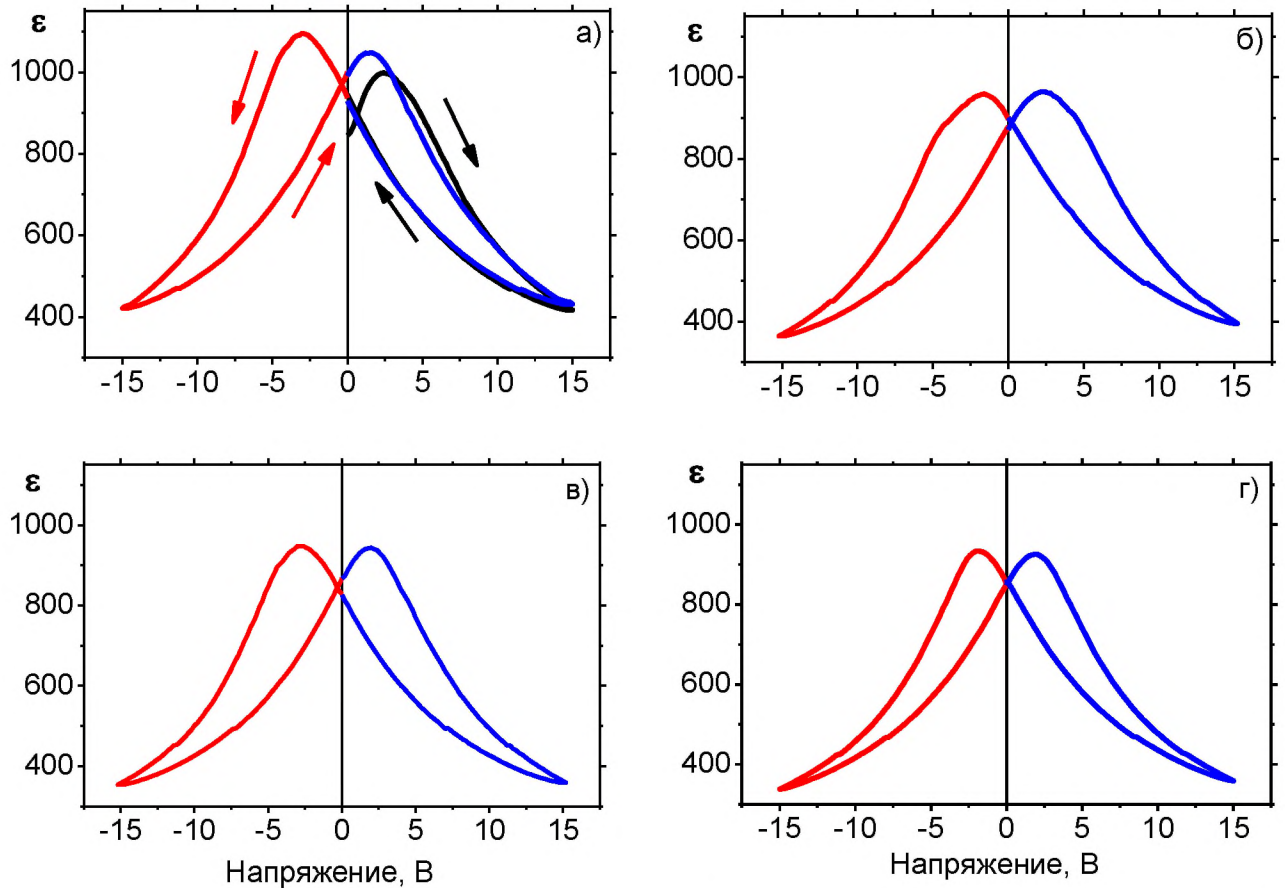


Рисунок 4.1 C-V ( $\epsilon$ -V) зависимости, характерные для пленок ЦТС, кристаллизация фазы перовскита которых осуществлялась на воздухе при 580 °С (а), 600 °С (б), 620 °С (в) и 650 °С (г) (толщина пленок – 1000 нм). Стрелками показана последовательность приложения к образцу напряжения.

Чтобы объяснить наблюдаемые изменения направления внутреннего поля был использован подход, разработанный в [148, 99], в соответствии с которым 1) формирование внутреннего поля и униполярного состояния в отсутствие верхнего электрода происходит в сегнетоэлектрическом слое вблизи границы раздела пленка ЦТС - нижний электрод, а полярность определяется основными носителями заряда, и 2) последующий отжиг выше температуры Кюри сформированного Pt/ЦТС/Pt конденсатора приводит к перераспределению зарядов между верхним и нижним интерфейсами сегнетоэлектрического ЦТС конденсатора.

В соответствии с этим подходом, с ростом  $T_{\text{отж}}$  изменяется механизм образования и роста фазы перовскита. Предполагается, что при меньших

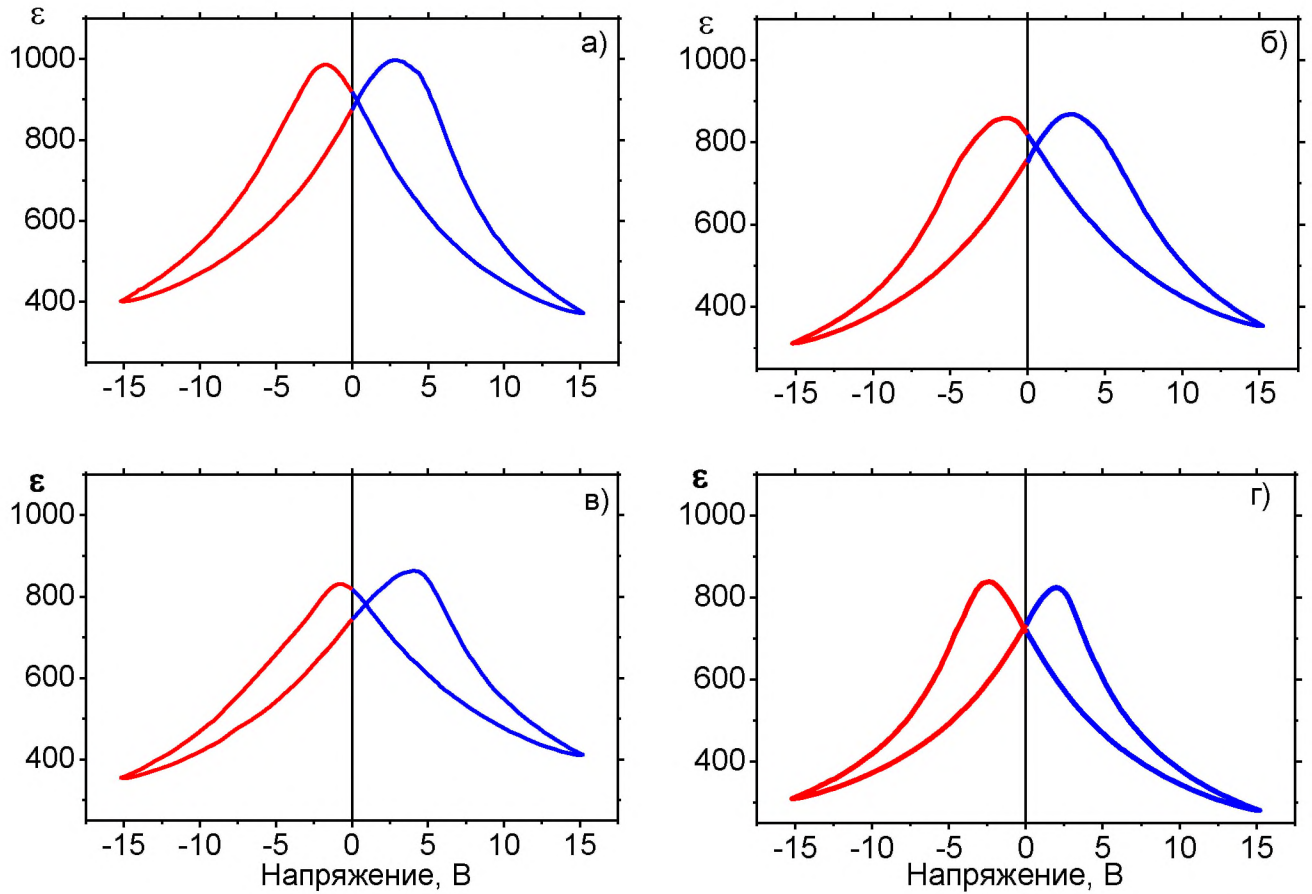


Рисунок 4.2 С-V ( $\epsilon$ -V) зависимости, характерные для пленок ЦТС, кристаллизация фазы перовскита которых осуществлялась на воздухе при 580 °C (а), 600 °C (б), 620 °C (в) и 650 °C (г) после дополнительного нагрева до температуры Кюри (толщина пленок – 1000 нм).

Таблица 4.1 Характеристики петель диэлектрического гистерезиса для пленок ЦТС, отожженных при температурах 580 – 650 °C (в соответствии с данными рисунка 4.3). где  $P_{\text{ind}}$  – индуцированная поляризация,  $P_{\text{r}}$  – остаточная поляризация,  $E_{\text{c}}$  – коэрцитивное поле,  $E_{\text{int}}$  – внутреннее поле.

Температура отжига, °C	$P_{\text{ind}}$ , мкКл/см <sup>2</sup>	$P_{\text{r}}$ , мкКл/см <sup>2</sup>	$E_{\text{c}}$ , кВ/см	$E_{\text{int}}$ , кВ/см
580	38	17	53	2
600	29	11	60	8
620	29	10	49	23
650	35	14	69	16

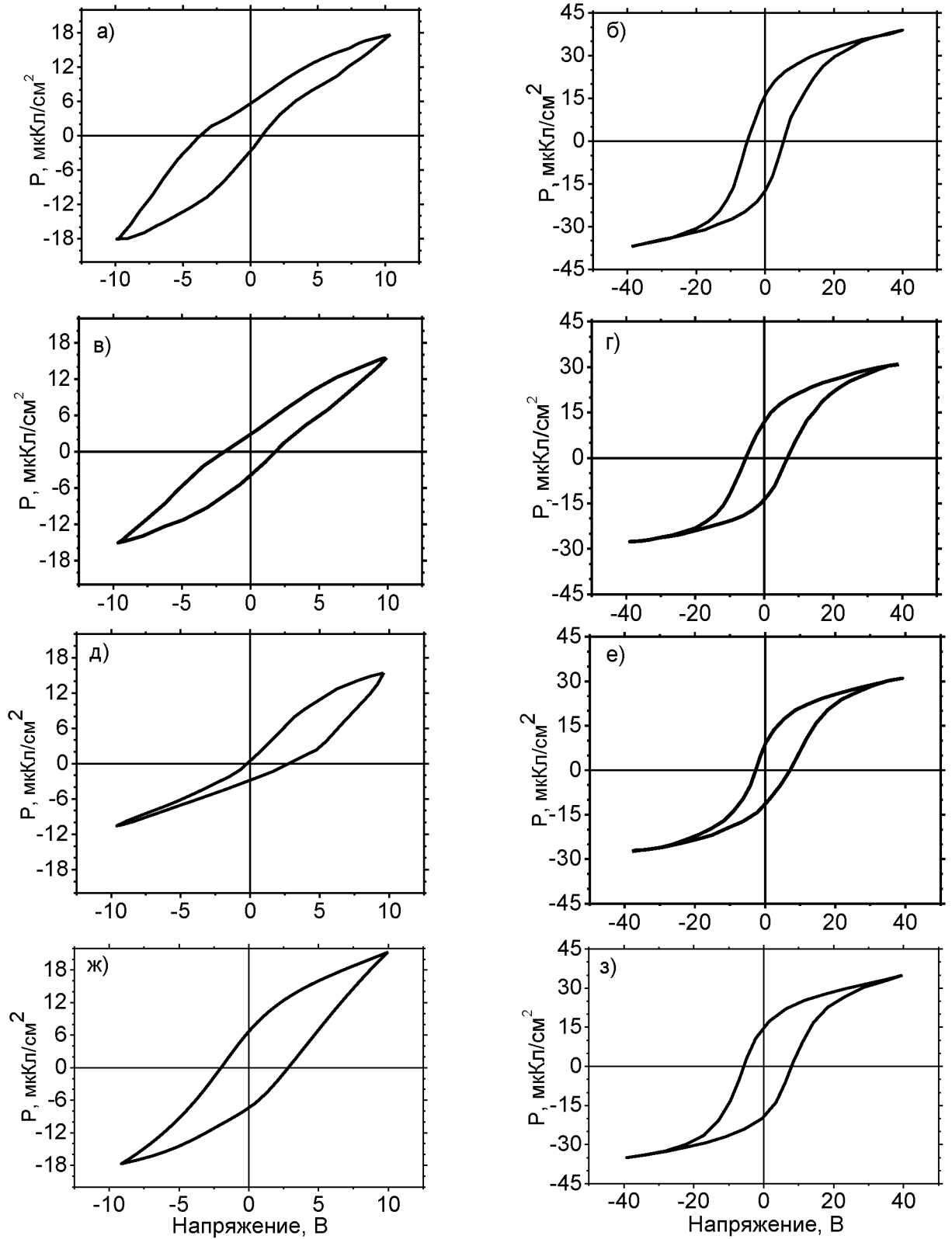


Рисунок 4.3 Петли диэлектрического гистерезиса, измеренные при двух значениях амплитуды переменного напряжения, характерные для пленок ЦТС, отожженных при температурах 580 °С (а, б), 600 °С (в, г), 620 °С (д, е), 650 °С (ж, з), полученные на частоте 1 кГц.

температурах ( $T_{отж}$ ) формирование перовскитовых зародышей происходит на свободной поверхности пленки с разрастанием фазы в сторону нижнего интерфейса пленки, куда вытесняется избыточный свинец в виде его оксида (рисунок 4.4, а) [141, 149]. Это способствует образованию объемного (отрицательного) заряда вблизи нижнего интерфейса пленки и формированию самополяризации, вектор которой ориентирован в сторону нижнего электрода. С ростом  $T_{отж}$  включается механизм формирования зародышей фазы перовскита на нижнем интерфейсе слоя ЦТС, что приводит к вытеснению избыточного свинца к свободной поверхности пленки (рисунок 4.4, б). Таким образом, распределение избыточного свинца и его концентрация (как и величина самополяризации) зависит от температуры, при которой происходит процесс кристаллизации фазы перовскита.

Нагрев конденсаторных Pt/ЦТС/Pt структур до температур, превышающих температуру Кюри и последующее охлаждение будет приводить к

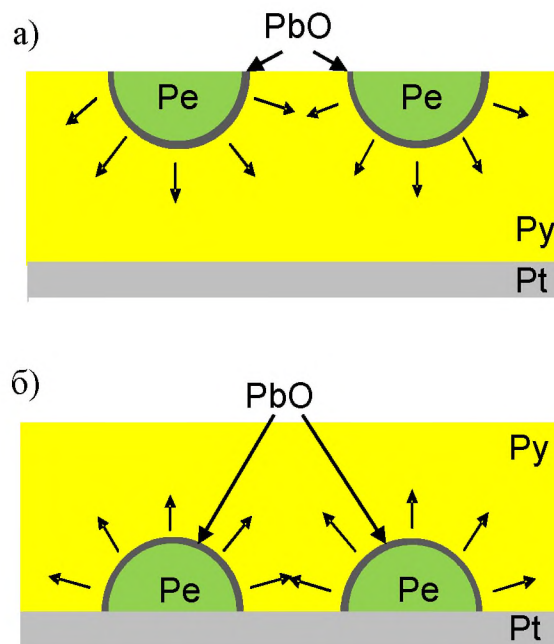


Рисунок 4.4 Схематическое изображение зародышеобразования фазы перовскита (Pe) в матрице фазы пирохлора (Py) (а) на верхнем и (б) нижнем интерфейсах. Стрелками показано направление разрастания Pe-фазы и вытеснения избыточного оксида свинца к нижнему платиновому электроду или к свободной поверхности [141].

перераспределению локального объемного заряда между верхним и нижним интерфейсами пленки, в зависимости от той или иной концентрации избыточного свинца вблизи нижнего и верхнего интерфейсов. Это означает, что при преимущественной локализации избыточного свинца вблизи верхнего интерфейса объемный заряд и самополяризации могут сформироваться в верхней части пленки ЦТС.

Для проверки эффекта смены направления поля в зависимости от температуры отжига были проведены измерения пироэлектрического отклика в пленках. Измерения проводились динамическим методом, при облучении образцов прямоугольно модулированными импульсами с длиной волны 980 нм. Полученные результаты представлены на рисунке 4.5. Отрицательное значение амплитуды измеренного пиротока в пленках сформированных при  $T_{отж} = 580$  °С, соответствующее ориентации вектора поляризации в направлении к нижнему электроду, с ростом  $T_{отж}$  заменялось положительным значением, свидетельствующим о реориентации вектора поляризации, а сама величина пироотклика несколько возрастала.

Таким образом, данные, полученные с помощью измерений пироэлектрического отклика, во-первых, коррелируют с результатами исследования петель диэлектрического гистерезиса, во вторых, являются подтверждением приведенной выше модели для объяснения наблюдаемого эффекта изменения ориентации вектора самополяризации.

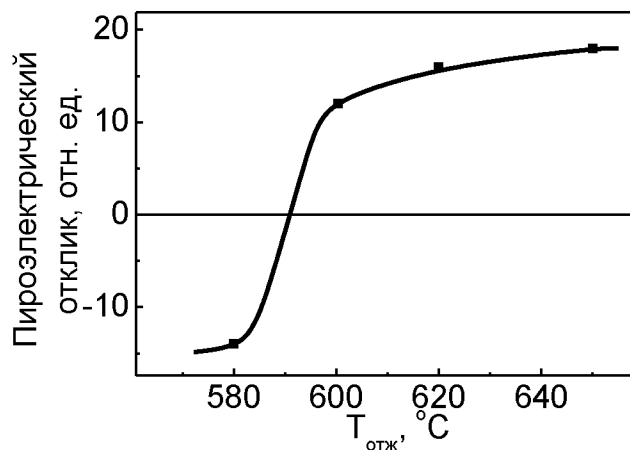


Рисунок 4.5 Изменение направления сигнала пироотклика конденсаторной структуры Pt/ЦТС/Pt в зависимости от температуры отжига пленок ЦТС

В образцах, сформированных в свинцовой печи, содержание избыточного оксида свинца было значительно выше. Однако, величина этого избытка свидетельствовала о превышении сверхстехиометрического количества свинца на 15-20%. Это способствовало не только образованию фазы перовскита при меньших температурах отжига в процессе высокотемпературного отжига, но также и увеличению величины внутреннего поля и степени униполярности. Так, на рисунке 4.6 приведены асимметричные  $C-V$  кривые, из которых видно, что пленки характеризуются наличием сильного внутреннего поля  $E_{int}$  (и, как следствие, большой самополяризации), ориентированного к нижнему электроду, значения которого достигали величин 30-40 кВ/см.

При приложении невысоких переменных напряжений петли диэлектрического гистерезиса тонких пленок (толщиной 300 нм) также характеризуются асимметрией, заключающейся в сдвиге петель в область отрицательных напряжений (рисунок 4.7, а, в, д). Но в приложении сверхсильного переменного электрического поля ( $\sim 800$  кВ/см) происходила симметризация петель (рисунок 4.7, б, г, е), что свидетельствовало о рассасывании объемных зарядов, сконцентрированных на интерфейсах тонкопленочного ЦТС конденсатора.

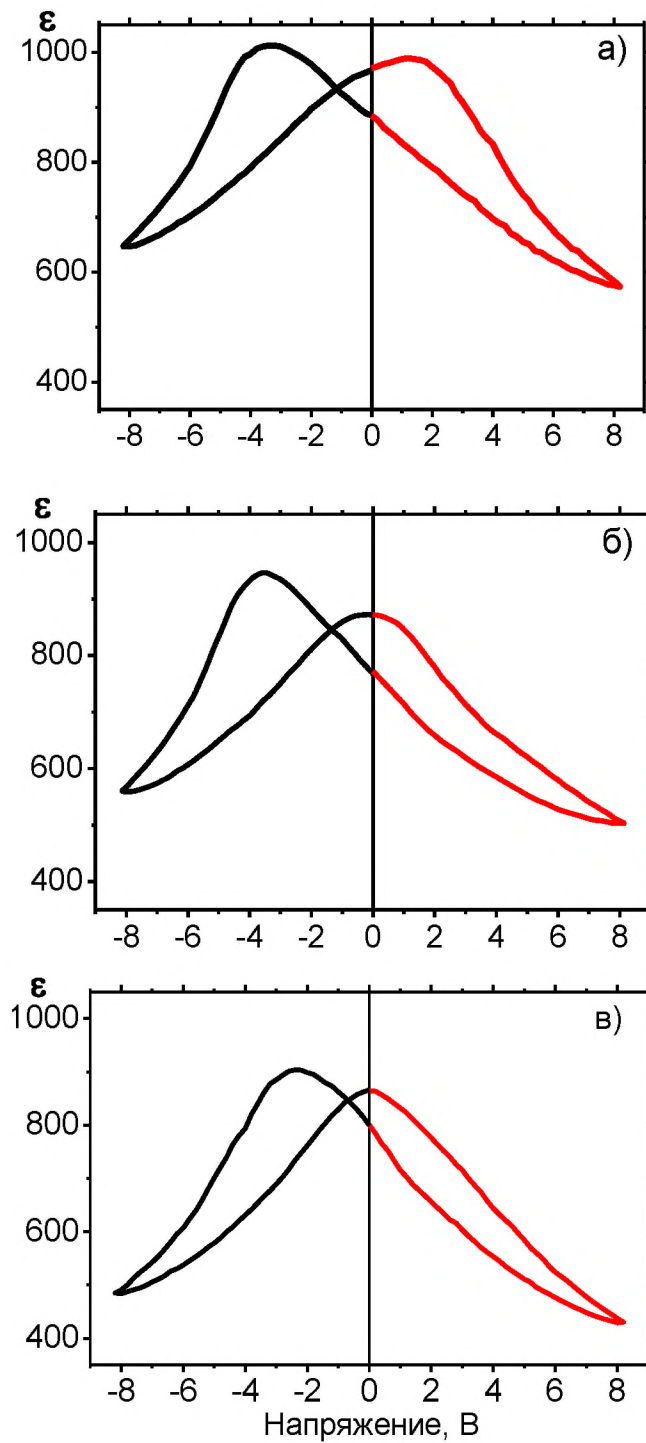


Рисунок 4.6 С-V ( $\epsilon$ -V) зависимости, характерные для пленок ЦТС толщиной 300 нм, отожженных при температурах 545 °C (а), 555 °C (б), 560 °C (в).

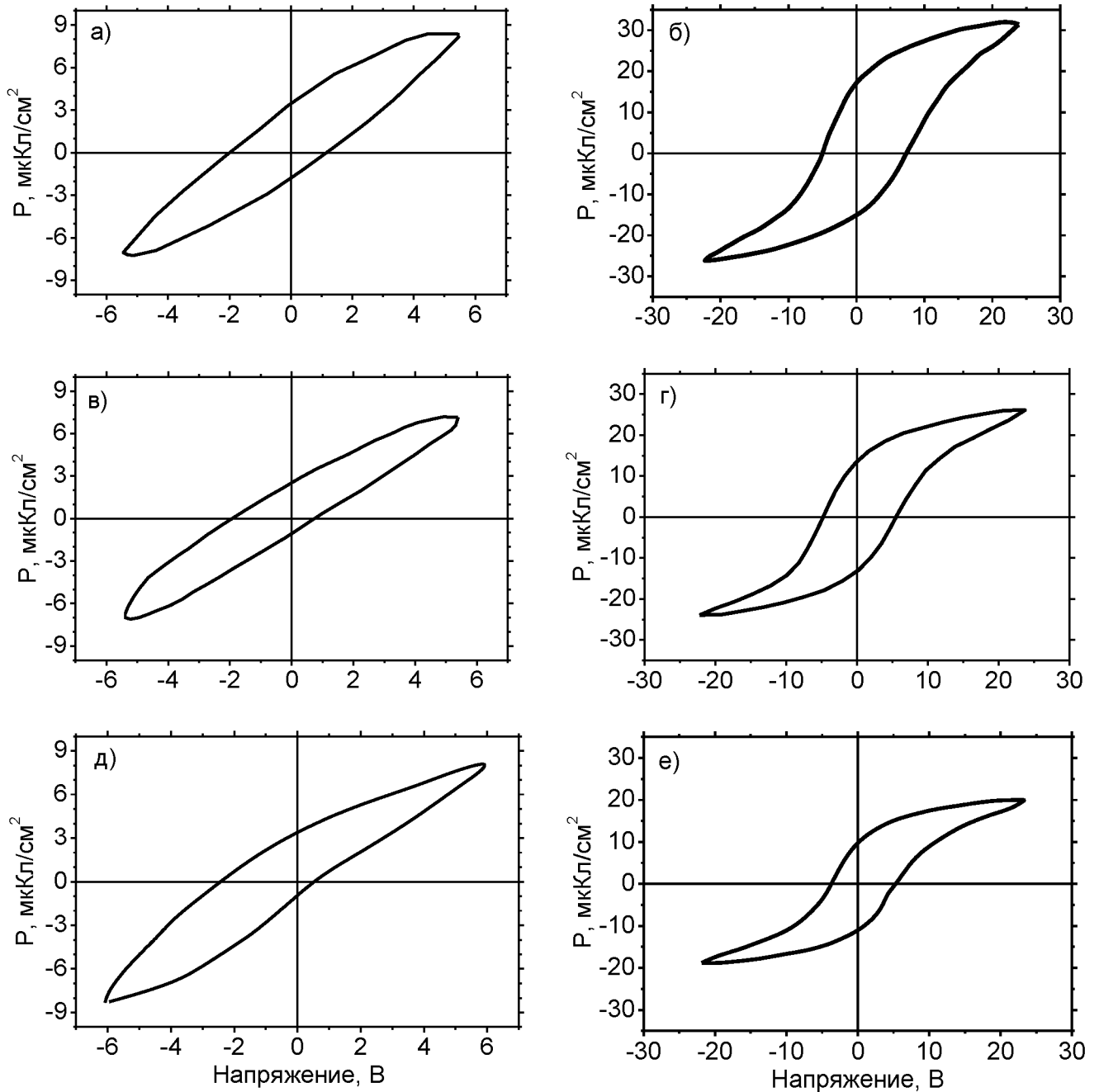


Рисунок 4.7 P-V зависимости, измеренные при двух значениях амплитуды переменного напряжения, характерные для пленок ЦТС толщиной 300 нм, отожженных при температурах 545 °С (а, б), 555 °С (в, г) 560 °С (д, е)..



## **4.2 Исследование самополяризованного состояния и локальной поляризации тонких пленок ЦТС методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика.**

Исследование униполярного состояния тонких сегнетоэлектрических пленок толщиной 300 нм, отожжённых при температурах 545 °С, 555 °С, 560 °С проводилось при помощи метода силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП). Основная идея данного метода заключается в локальном воздействии на пьезоэлектрический образец переменного электрического поля и последующем анализе результирующих колебаний его под зондом. К преимуществам метода СМП можно отнести высокую чувствительность к локальной поляризации, что позволяет успешно использовать данный метод для изучения пьезоэлектрических характеристик и доменной структуры сегнетоэлектрических пленок на нанометровом уровне.

Как известно, в ходе термического отжига в пленке происходят структурные фазовые переходы, в конечном итоге приводящие к формированию перовскитовой сегнетоэлектрической структуры. На промежуточном этапе, т.е. в процессе роста фазы перовскита, с помощью структурных и оптических методов на поверхности пленки можно наблюдать двухфазную систему пироклор-перовскит. Фаза пироклора характеризуется кубической кристаллической структурой и отсутствием сегнетоэлектрических свойств (в том числе, пьезоэлектрических). СМП-исследование такой двухфазной системы позволяет не только изучать процесс образования униполярных перовскитовых островков перовскитовой фазы, но и четко фиксировать нулевой сигнал пьезоэлектрического отклика.

Морфология и пьезоэлектрический отклик «девственной» границы раздела пироклор-перовскит и изменения, происходящие в результате приложения внешнего поляризующего поля, исследовалась в одном эксперименте. Для этих целей использовался образец, приготовленный при  $T_{отж} = 555$  °С. Тонкая пленка характеризовалась фазовой неоднородностью, т.е., как наличием фазы перовскита

(Pе) в виде отдельных островков, окруженных матрицей фазы пироклора (Pу), так и конгломерата сросшихся перовскитовых островков с включениями фазы пироклора (рисунок 3.10) (см. главу 3.1.) Топография поверхности Pе – Pу границы раздела представлена на рисунок 4. 8, а, характер которой свидетельствует о различии в относительной высоте Pе и Pу фаз. Это различие объясняется незначительной (~3%) усадкой материала, наблюдаемой в процессе отжига пленок, вызванной различием в объемах кристаллической решетки пироклорной и перовскитовой фаз [150]. Наличие светлых точек (или пятен) на топографическом изображении говорит о развитой морфологии поверхности нижнего платинового электрода, характеризующейся холмиками (или хиллоками) [97, 151, 152].

Нетрудно видеть существенную разницу в пьезоактивности на граничной области перовскит-пироклор (рисунок 4.8, б): в области фазы перовскита (правая часть рисунка) регистрируется отчетливый сигнал пьезотклика, а на левой половине (фаза пироклора) пьезоэффект отсутствовал.

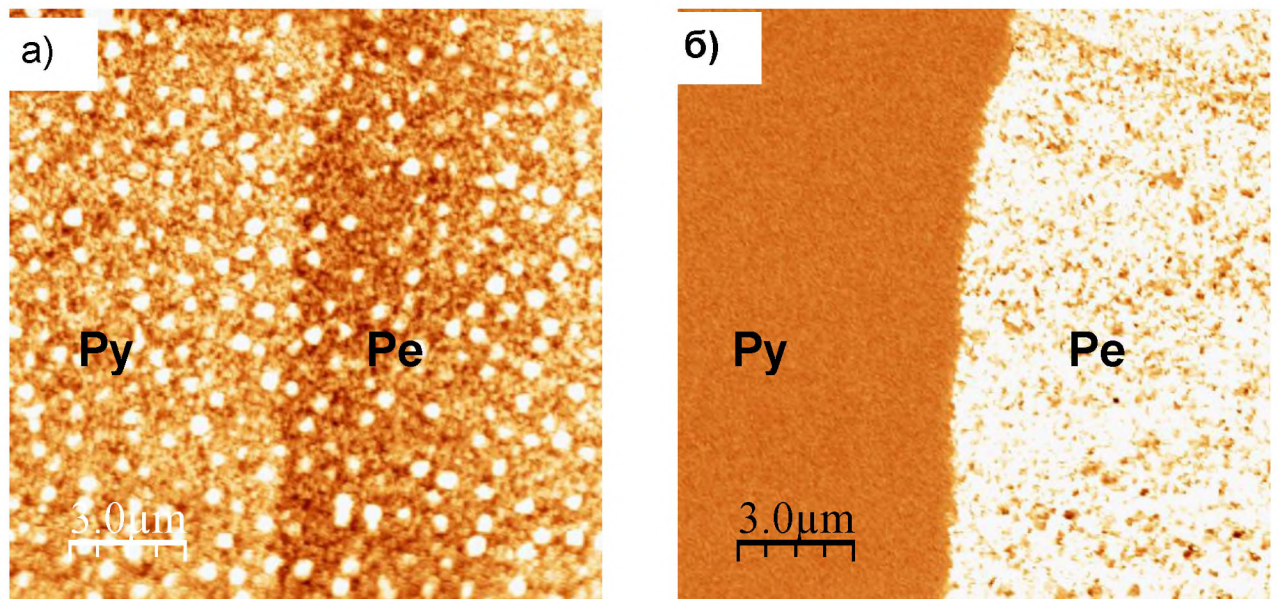


Рисунок 4.8 Изображение топографии поверхности (а) и пьезоотклика (б) на границе раздела фазы пироклора (Pу) и фазы перовскита (Pе).  $T_{отж} = 555 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Прикладывая постоянное напряжение к проводящему зонду, мы заполяризовали участок квадратной формы, захватывающий Pу-Pе границу. Последующие измерения пьезоотклика также выявили сильный контраст,

наблюдаемый на границе раздела фаз: область фазы пироклора не проявляла пьезоэффекта после локального воздействия внешнего поля, а область фазы перовскита демонстрировала наибольший пьезотклик после поляризации постоянным напряжением - 20 В (рисунок 4.9, а). Рисунок 4.9, б наглядно демонстрирует величины самополяризации приграничной перовскитовой области (кривая 1) и величины поляризации, ориентированной в противоположном направлении в результате приложения внешнего поля (кривая 2). Совпадение кривых 1 и 2 в области фазы пироклора говорит об отсутствии полярных свойств фазы пироклора.

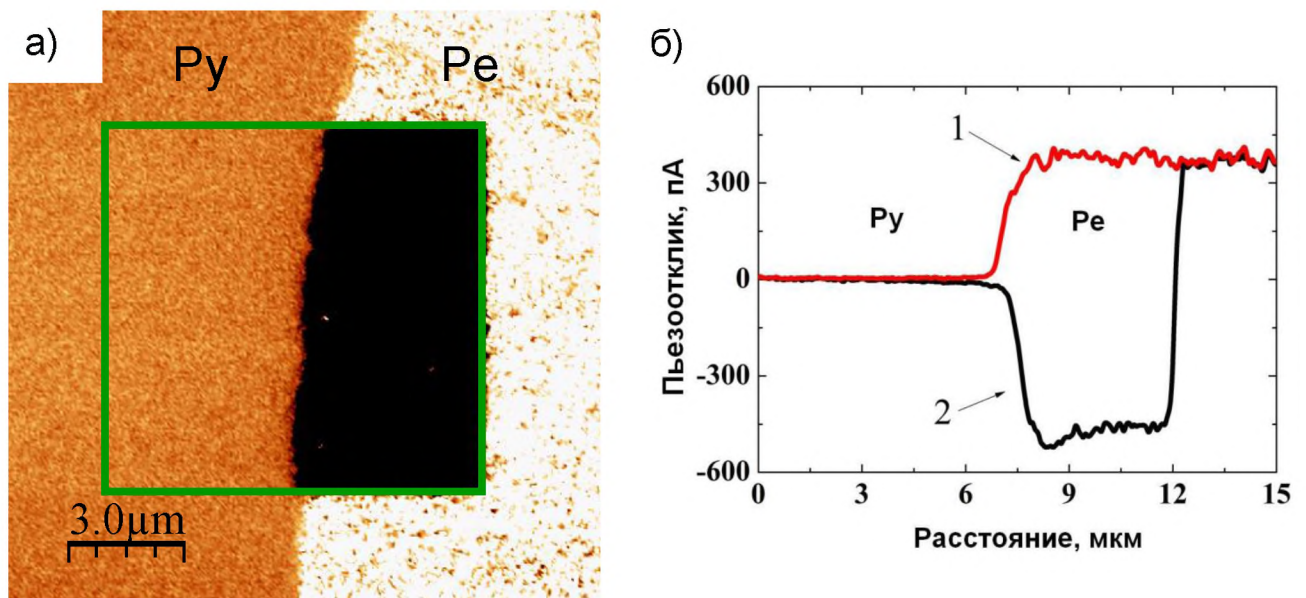


Рисунок 4.9 Изображение границы Py-Pe, полученное в режиме пьезоотклика с заполяризованным участком (а), и профиль сигнала пьезоотклика (б) до (кривая 1) и после (кривая 2) поляризации напряжением - 20 В.

В атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima положительные значения сигнала  $\text{Mag} \times \text{Cos}$  («светлый» контраст) соответствуют направлению вектора поляризации от поверхности пленки к подложке ( $P \downarrow$ ). Таким образом, представленные выше результаты свидетельствуют о том, что в процессе формирования фазы перовскита формируется униполярное (самополяризованное) состояние, вектор поляризации которого ориентирован в сторону нижнего Pt электрода. В предположении, что под действием сильного электрического поля, равного  $20/0,3 \text{ В/мкм}$  ( $\approx 700 \text{ кВ/см}$ ), происходит переориентация

сегнетоэлектрических диполей по направлению внешнего приложенного поля практически во всем объеме сегнетоэлектрического слоя, степень униполярности  $P/P_{\text{ост}}$  ( $P$  – самополяризация, а  $P_{\text{ост}}$  – остаточная поляризация) может быть оценена величиной, равной 0,8.

Результаты исследования пленок ЦТС, отожженных в интервале температур 545-560 °С, представлены на рисунке 4.10-4.11. Рисунки 4.10 и 4.11, а, в, д отражают шероховатость поверхности пленок с произвольно распределенными хиллоками, характеризующихся поперечными размерами 0,6-0,9 мкм (рисунок 4.10) и высотой 25-30 нм. Образование хиллоков связано с рекристаллизацией платинового слоя, вызванного сильным различием в температурных коэффициентах линейного расширения платины и кремниевой подложки [152]. В процессе осаждения и синтеза пленка ЦТС повторяет микрорельеф платинированной подложки. При этом среднеквадратичная шероховатость ( $R_{\text{ms}}$ ) пленок на площади 100 мкм<sup>2</sup> составляла 5-7 нм.

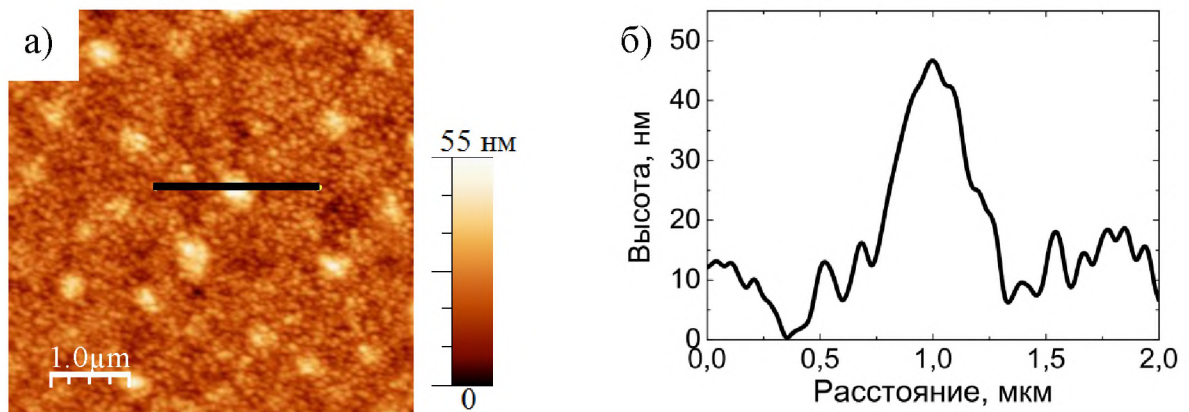


Рисунок 4.10 Изображение поверхности пленки ЦТС ( $T_{\text{отж}} = 545$  °С) и ее профиль вдоль линии, включая одиночно стоящий хиллок.

Исследование локальной поляризации при сканировании поверхности образцов при подаче на зонд постоянного напряжения 20 В, а также наблюдение релаксации поляризации проводилось на площади 5x5 мкм со сменой полярности (- 20 В) на середине области сканирования. Характерный вид остаточного сигнала пьезоотклика, полученного сразу после отключения внешнего поляризующего поля (3 минуты) и спустя 120 минут, представлен на рисунке 4.11. Как видно из

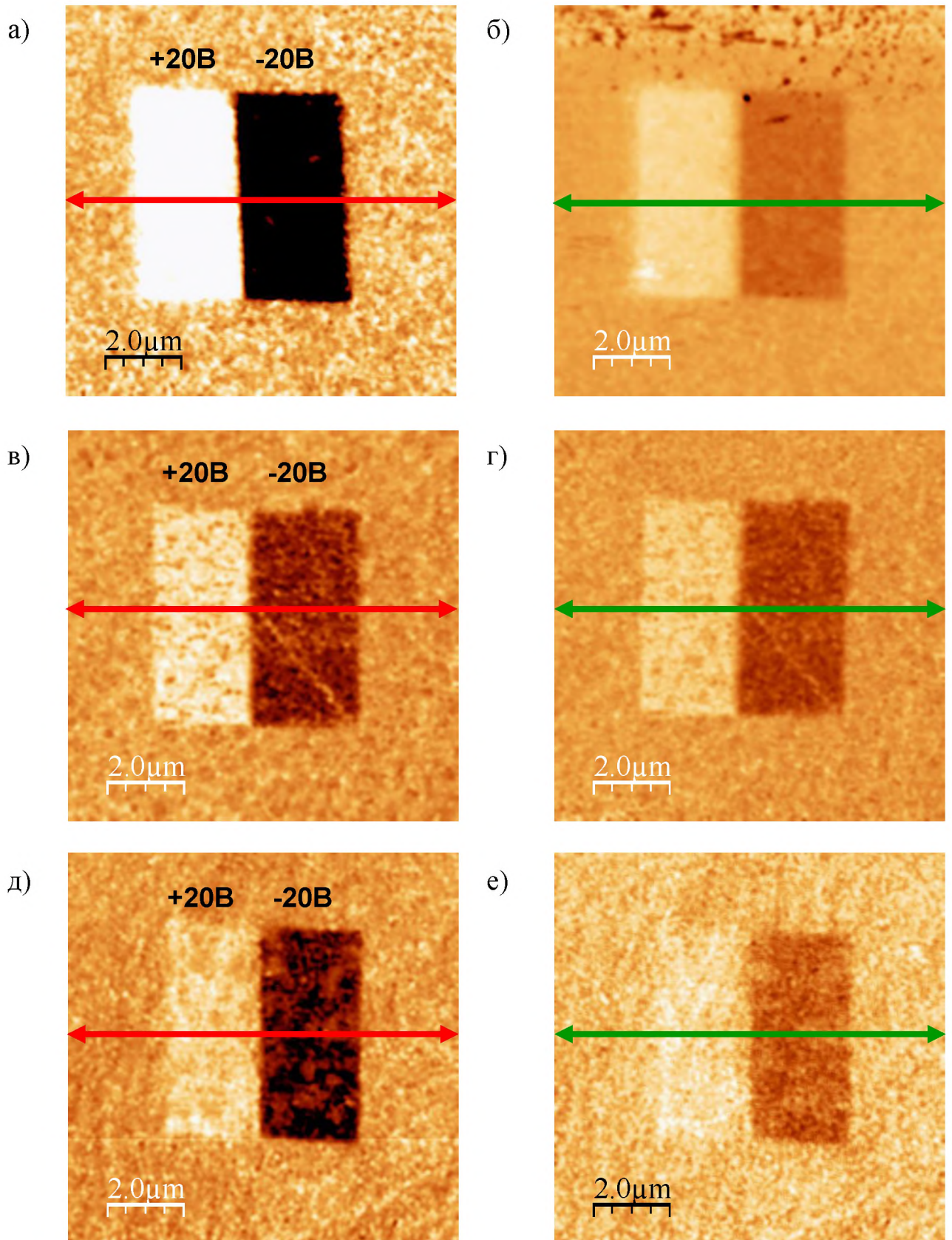


Рисунок 4.11 Изображение пьезоотклика сразу после воздействия на пленку реверсивным постоянным напряжением величиной 20 В (а, в, д) и через 120 минут (б, г, е),  $T_{\text{отж}} = 545 \text{ }^\circ\text{C}$  (а, б),  $555 \text{ }^\circ\text{C}$  (в, г), а также  $560 \text{ }^\circ\text{C}$  (д, е).

рисунок 4.11, а и б, тонкая пленка ЦТС, отожженная при температуре 545 °С, легко поляризуется как положительным, так и отрицательным напряжением величиной 20 В. Однако, в отсутствие верхнего электрода, пьезоотклик заполяризованной области заметно уменьшался: по истечении 2 часов после поляризации величина сигнала снижалась до 200 пА, что составляло четвертую часть от начального индуцированного поляризованного состояния. Пленки, отожженные при 555 °С, исследованные в области, характеризующиеся однофазной перовскитовой структурой, поляризуются слабее как положительным, так и отрицательным напряжением (рисунок 4.11, в, г). Сильного уменьшения сигнала пьезоотклика не наблюдалось, а в процессе релаксации величина индуцированного состояния снижалась до 30% от первоначальной. Наконец, наихудшей поляризуемостью обладали пленки, отожженные при 560 °С, рисунок 4.11, д, е.

Рисунок 4.12, а-в представляет собой распределение пьезоотклика тонких пленок вдоль горизонтальных линий на рисунке 4.11. Причины различия пьезооткликов пленок в результате воздействия внешнего поляризующего электрического поля при изменении температуры отжига, по всей видимости, связаны с изменением микроструктуры и состава, в том числе, изменением содержания избыточного свинца и его расположения по толщине слоя ЦТС (рисунок.3.x1 и 3.x2). Это может приводить к изменению условий электродиффузии кислородных вакансий по толщине. Электрическое поле, созданное миграцией заряженных вакансий и направленное навстречу внешнему полю, после выключения последнего, приводит к частичной (обратной) переориентации сегнетоэлектрических диполей [147]. Об этом свидетельствует появление локальных областей, ориентированных против поляризующего внешнего поля (темные микрообласти, наблюдаемые на рисунке 4.11, д, е.). Низкая электропроводность, с другой стороны, приводит к возникновению деполяризующего поля, в результате чего наблюдается сильная релаксация макроскопического полярного состояния в отсутствие верхнего (проводящего) электрода (рисунок 4.11, а, б).

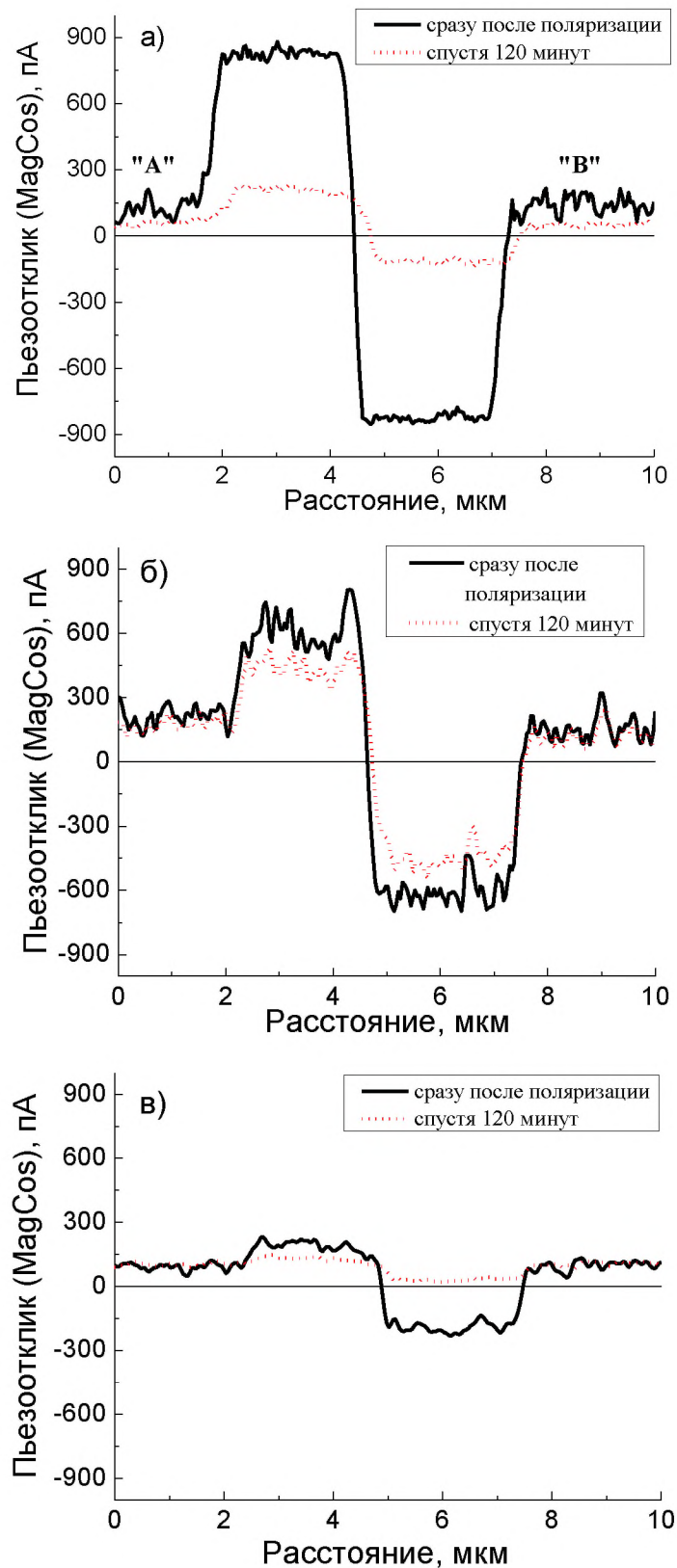


Рисунок 4.12 Характерное изображение пьезоотклика сразу после поляризации – (1 - черные кривые) реверсивным постоянным напряжением величиной 20 В и спустя 120 минут (2 – красные кривые) после приложения постоянного напряжения к пленке, отожженной при  $T = 545\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а),  $555\text{ }^{\circ}\text{C}$  (б)  $560\text{ }^{\circ}\text{C}$  (в).

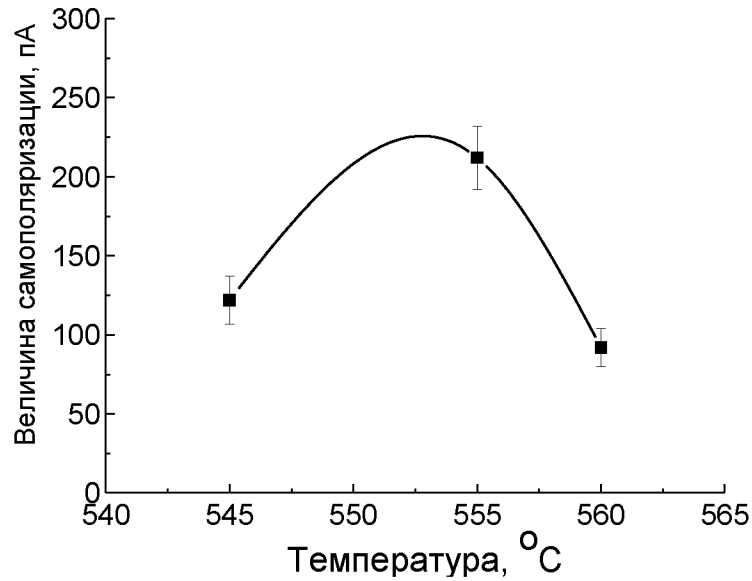


Рисунок 4.13 Зависимость величины самополяризации пленок ЦТС от температуры отжига.

Из распределения поляризации вдоль линий (рисунок 4.12) можно определить величину самополяризации (естественной униполярности), усредненные по областям, которые не были подвержены воздействию внешнего поляризующего поля. Эти величины представлены на рисунке 4.13. Видно, что максимальный сигнал пьезотклика самополяризованного состояния наблюдался у пленок ЦТС, сформированных при  $T_{отж} = 555$  °C. Сравнение представленных на рисунке 4.12 величин самополяризации и содержания избыточного свинца говорят о том, максимальная величина самополяризации соответствует минимальному содержанию избыточного оксида свинца. Этот результат не соответствует данным работ [153], где наблюдалась корреляция между увеличением самополяризации и избыточного оксида свинца и может быть связан, как отмечалось выше, с изменением электропроводности пленок при вариации  $T_{отж}$ . В частности, одной из причин изменения проводимости пленок может являться микрорастрескивание ЦТС слоев, зависящее от  $T_{отж}$ .

Сравнение пьезооткликов однофазных перовскитовых пленок, приготовленных при разных  $T_{отж}$  (рисунок 4.12 и 4.13) и пьезоотклика перовскитового островка (рисунок 4.9) может говорить о том, что наиболее



устойчивое униполярное состояние наблюдается именно в перовскитовом островке. Это может быть связано с тем, что в системе «кремниевая подложка – поликристаллический тонкий слой ЦТС» (или Si-ЦТС) сегнетоэлектрический слой, состав которого соответствует области МФГ (при элементном соотношении атомов  $Zr/Ti \approx 50/50$ ), подвергается действию сил растяжения со стороны подложки за счет различия в температурных коэффициентах линейного расширения слоя ЦТС и кремниевой подложки (рисунок 4.14).

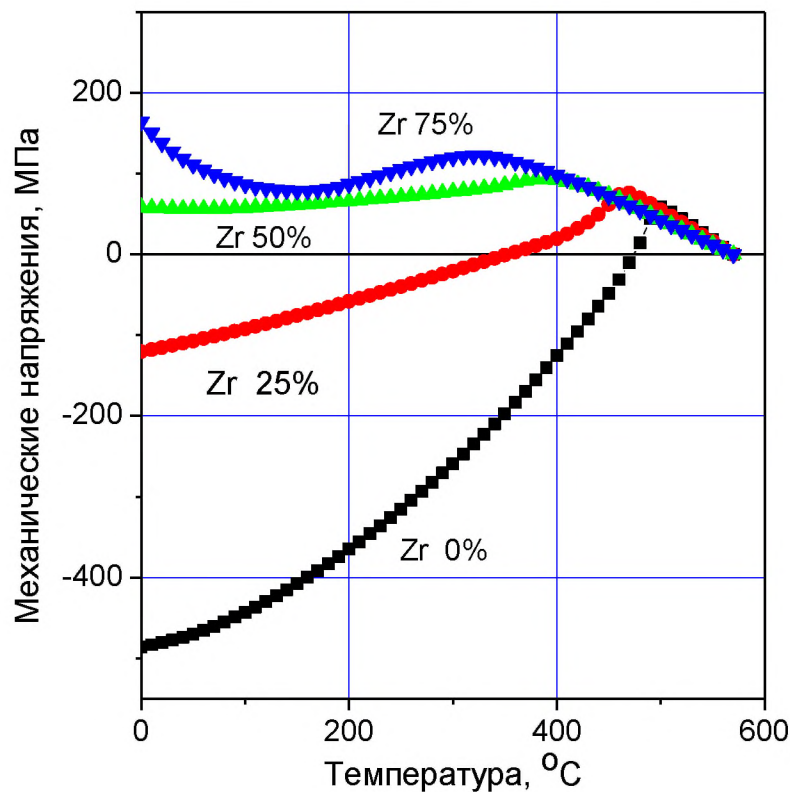


Рисунок 4.14 Расчет изменения механических напряжений в системе «ЦТС-Si» для различных составов тонких слоев ЦТС в зависимости от температуры (отрицательные значения напряжений соответствуют сжатию пленок).

Для расчета механических напряжений по методике, подробно описанной в [154], использовались данные дилатометрических измерений керамических твердых растворов ЦТС [52], а также данные по температурной зависимости коэффициента линейного расширения кремния [155]. Действие на слой ЦТС растягивающих сил может приводить, согласно [97], к переориентации сегнетоэлектрической поляризации в направлении, максимально близкому к плоскости подложки, и, таким образом, к уменьшению величины

самополяризации. Кроме того, формирование однофазной перовскитовой пленки сопровождается, подчас, микрорастрескиванием из-за различия в плотностях пироклорной и перовскитовой фаз [156].

Эксперименты показали, что в двухфазной системе «пироклор-перовскит» наблюдается растрескивание фазы пироклора как более «рыхлой» и менее прочной (рисунок 4.15). Следствием этого может быть частичная релаксация механических напряжений, растягивающих перовскитовый островок, и

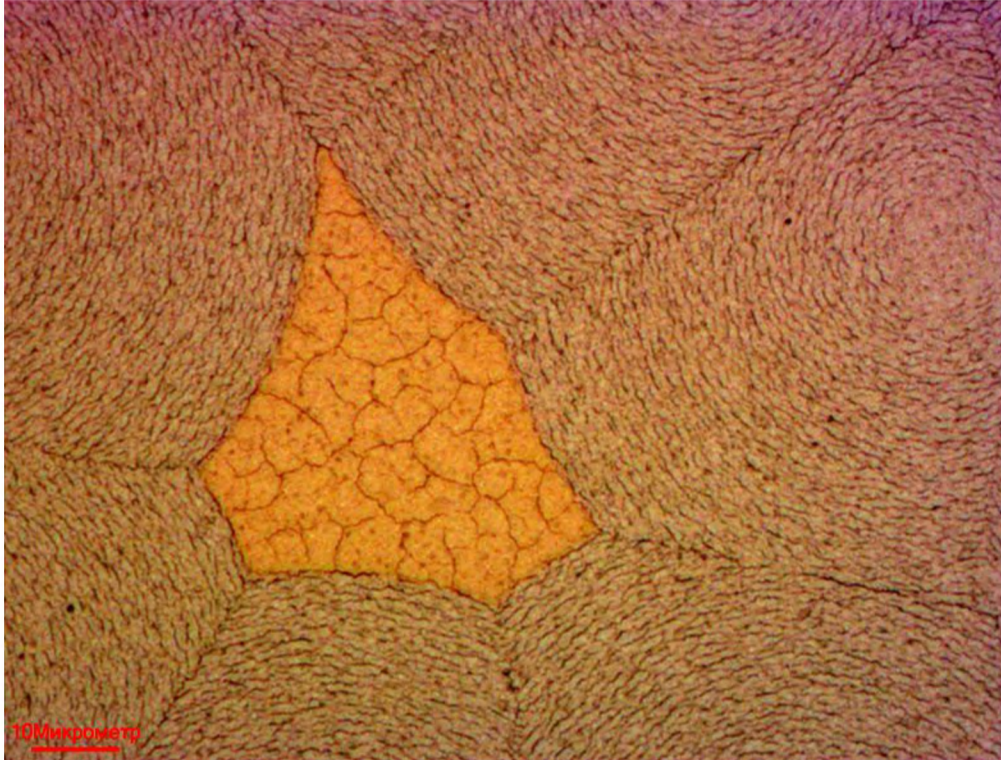


Рисунок 4.15 Растрескивание фазы пироклора (область в центре картинки) в процессе формирования фазы перовскита.

сохранение большей части естественно униполярного состояния, образующего под действием поля объемного заряда, сформированного вблизи нижнего электрода ЦТС слоя.

## Заключение

С использованием двухстадийной методики, при которой 1) методом ВЧ магнетронного распыления происходило осаждение тонких аморфных слоев при низкой температуре и 2) последующий высокотемпературный отжиг осажденных слоев на воздухе (или в свинцовой атмосфере) для формирования фазы перовскита, были изготовлены образцы тонких пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС). Их состав соответствовал области морфотропной фазовой границы (МФГ) и несколько различался из-за изменения технологических параметров их приготовления. В результате проведения структурных исследований тонких пленок с использованием комплекса современных диагностических методов и электрофизических измерений конденсаторных структур Pt/ЦТС/Pt было установлено следующее:

1. Путем изменения давления рабочего газа в установке ВЧ магнетронного распыления в процессе осаждения пленок ЦТС на подложку Pt/SiO<sub>2</sub>/Si можно варьировать их состав в малых пределах  $\approx 2\%$ .

2. Отжиг тонких пленок ЦТС на воздухе вместо свинецсодержащей атмосферы приводит к повышению температуры кристаллизации фазы перовскита приблизительно на 50 °С.

3. В пленках ЦТС составов, соответствующих МФГ, идентифицировано сосуществование двух кристаллических модификаций перовскитовой структуры: моноклинной и тетрагональной, соотношение между которыми уменьшается с ростом температуры отжига, а также при нагреве образцов в диапазоне 20-200 °С.

4. Максимальное содержание моноклинной фазы, также как и максимальные значения самополяризации и остаточной поляризации наблюдались в отдельных перовскитовых островках пленок ЦТС (при неполной кристаллизации фазы перовскита во всем объеме пленки).

5. Реориентация вектора поляризации в пленке ЦТС происходит при нагреве тонкопленочной конденсаторной Pt/ЦТС/Pt структуры выше температуры Кюри и зависит от температуры термообработки, при которой происходило формирование фазы перовскита.

## Список литературы

- 1 Maluf N., Williams K. An Introduction to microelectromechanical systems engineering [Текст] / N.Maluf, K.Williams –2nd ed. London : – Artech House microelectromechanical library, 2004. – 304 p.
- 2 Development and characterization of membranes actuated by a PZT thin film for MEMS applications [Текст] / C. Zinck, D. Pinceau, D. Defay, E. Delevoye, D. Barbier // Sensors and Actuators A. – 2004. – Vol. – 115. – P. 483 – 489.
- 3 Scott J. F. Data storage Multiferroic memories [Текст] / J. F. Scott // Nature Materials. – 2007. – Vol. 6. – Is. 4. – P. 256 – 257.
- 4 Béa H. Spintronics with multiferroics [Текст] / H. Béa, M. Gajek, M. Bibes, A. Barthélémy // Journal Physics: Condenser Matterials. – 2008. – Vol. 20. – P. 1 – 11.
- 5 Khomskii D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects [Текст] / D. Khomskii // Physics. – Vol. 2. – 2009. – P. 1 – 20.
- 6 Yao M.G., Xie Y.R., Huang D. F. Techniques for reducing flexure distortion and gimbal separation for thin-film pzt micro-actuators of head gimbal assemblies [Текст] / M.G. Yao, Y.R. Xie, D. F. Huang // United States Patent Application Publication. – US 2008/0144225.
- 7 Health monitoring of steel structures using impedance of thickness modes at PZT patches [Текст] / S.Park C.B.Yun, Y.Roh, J.J.Lee // Smart Structures and Systems. – 2005. – V. 1. – is. 4. – P.339 – 353.
- 8 Gilchrist K. H., Dausch D. E., Grego S. Electromechanical performance of piezoelectric scanning mirrors for medical endoscopy [Текст] / H. K. Gilchrist, D. E. Dausch, S. Grego // Sensors and Actuators A Physics. – 2012. – Vol. 178 – P. 193 – 201.
- 9 Development of piezoelectric MEMS deformable mirror [Текст] / M. Sato, S.Tsuda, I. Kanno, H. Kotera, O. Tabata // Microsystem Technology. – 2011. – Vol. 17. – P. 931 – 935.

- 
- 10 Scott J. F., Araujo C. A. Ferroelectric Memories [Текст] / J.F. Scott, C. A. Araujo // Science. – 1989. – Vol. 246. – P. 1400 – 1405.
- 11 Tejuca L.G. Properties of perovskite-type oxides II: Studies in catalysis [Текст] / L.G. Tejuca // Journal of the Less Common Metals. – 1989. – Vol. 146. – P. 261 – 270.
- 12 Otsuki T., Arita K. Quantum jumps in FeRAM technology and performance [Текст] / T. Otsuki, K. Arita // Integrated Ferroelectrics: An International Journal. – 1997. – Vol. 17 – is. 1–4. – P.31 – 43.
- 13 Eerenstein W., Mathur N. D., Scott J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials [Текст] / W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott // Nature. – 2006. – Vol. 442. – P. 759 – 765.
- 14 Takagi T., Nishimoto K., Uchimoto T. Advanced Inspection and Repair Welding Techniques for SCC Countermeasures [Текст] / T. Takagi, K. Nishimoto, T. Uchimoto // Third International Conference on Nuclear Power Plant Life Management (PLiM) Salt Lake City, USA 2012.
- 15 Optimization of PbTiO<sub>3</sub> seed layers and Pt metallization for PZT-based piezoMEMS actuators [Текст] / L. M. Sanchez, D. M. Potrepka, G. R. Fox, I. Takeuchi, K. Wang L.A. Bendersky, R. G. Polcawich // Journal Materials Research. – 2013. – Vol. 28. – N. 14. – P. 1920 – 1931.
- 16 Muralt P. Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators: a review [Текст] / P. Muralt // J. Micromechanics and Microengineering. – 2000. – Vol. 10. – P. 136 – 146.
- 17 Noheda B. L. Wu, Y. Zhu Low-temperature superlattice in monoclinic Pb(Zr<sub>0,52</sub>Ti<sub>0,48</sub>)O<sub>3</sub> / Noheda B., // Physical Review B. 2002. V. 66. P. 060103(R).
- 18 Vanderbilt D. Cohen M.H. Monoclinic and triclinic phases in higher-order Devonshire theory [Текст] / D. Vanderbilt, // Physical Review B. – 2001. Vol. 63. N. 9. – P. 094108.
- 19 Damjanovic, D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics [Текст] / D. Damjanovic // Reports on Progress in Physics. – 1998. – Vol. 61. – P. 1267 – 1324.

- 
- 20 Dawber M. Physics of thin-film ferroelectric oxides [Текст] / M. Dawber, K. M. Rabe, J. F. Scott // *Reviews of Modern Physics*. – 2005 – V. 77. – P. 1083 – 1124.
- 21 Strain Tuning of Ferroelectric Thin Films [Текст] / D. G. Schlom, L. Q. Chen, Ch. B. Eom, K. M. Rabe, St. K. Streiffer, J. M. Triscone // *Annual Reviews Materials Research*. – 2007. – Vol. 37. – P. 589 – 626.
- 22 Shaw T.M., Trolier-McKinstry S., McIntyre P.C. The properties of ferroelectric films at small dimensions [Текст] / T.M. Shaw, S. Trolier-McKinstry, P.C. McIntyre // *Annual Review of Materials Science*. – 2000. – Vol. 30. – P. 263 – 298.
- 23 Junquera J., Ghosez Ph. Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films [Текст] / J. Junquera, Ph. Ghosez // *Nature*. – 2003. – Vol. 422. – P. 506 – 509.
- 24 Herman M. A., Sitter H. Molecular beam epitaxy: fundamentals and current status [Текст] / M. A. Herman, H. Sitter. – 2nd, rev. and updated ed. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1989. – 455 p.
- 25 Growth Behavior of Atomic-Layer-Deposited  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_x$  Thin Films on Planar Substrate and Three-Dimensional Hole Structures [Текст] / T. Watanabe, S. Hoffmann-Eifert, Ch. S. Hwang, R. Waser // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2008. – Vol. 155. – is. 11. – P. D715 – D722.
- 26 Dependence of electrical properties of epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thick films on crystal orientation and  $\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti})$  ratio [Текст] / Sh. Yokoyama, Y. Honda, H. Morioka, Sh. Okamoto, H. Funakubo, T. Iijima, H. Matsuda, K. Saito, T. Yamamoto, H. Okino, O. Sakata, Sh. Kimura // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 98. – P. 094106.
- 27 Thermodynamic study of c-axis-oriented epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  [Текст] / I. Kanno, Y. Yokoyama, H. Kotera, K. Wasa // *Physical Review B*. – 2004. Vol. 69. – P. 064103.
- 28 Ohring M. The materials science of thin films [Текст] / M. Ohring – San Diego: Academic Press, 1992. – 704 p.
- 29 Гетероэпитаксиальный рост пленок сложного оксида из самоорганизованной системы, образующейся в плазме газового разряда [Текст] / В.М. Мухортов, Ю.И. Головкин, Г.Н. Толмачев, А.И. Мащенко // *Журнал технической физики*. – 1999. – Т. 69. – вып. 12. – С.87 – 91.

- 
- 30 Сергеева О. Н. Пироэлектрические свойства тонких пленок цирконата титаната свинца, сформированных на подложках из ситалла, кремния и стали [Текст] : дис. ... канд. физ.- мат. наук: 01.04.07 / Сергеева Ольга Николаевна. – Тверь, 2006. – 138 с.
- 31 Сенкевич С.В. Особенности кристаллизации и сегнетоэлектрических свойств тонких поликристаллических пленок цирконата-титаната свинца, полученных двухстадийным методом [Текст] : дис. ... канд. физ.- мат. наук: 01.04.07 / С. В. Сенкевич; науч. рук. А.Н. Броздниченко; РГПУ им. А. И. Герцена – СПб., 2011. – 166 с.
- 32 Особенности кристаллизации поликристаллических тонких пленок PZT, сформированных на подложке Si/SiO<sub>2</sub>/Pt [Текст] / И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, В.А. Климов, Н.В. Зайцева // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – Вып. 1. – С. 124–128.
- 33 Bose A. Influence of processing conditions on the structure, composition and ferroelectric properties of sputtered PZT thin films on Ti-substrates [Текст] / A. Bose, M. Sreemany // Applied Surface Science. 2014. – Vol. 289. – P. 551–559.
- 34 Film Thickness Dependence of Electrical Properties for Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Thin Films Prepared on (111)Ir/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si and (111)Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si Substrates by Pulsed-Metalorganic Chemical Vapor Deposition [Текст] / T. Oikawa, H. Funakubo, H. Morioka, K. Saito // Integrated Ferroelectrics. – 2003. – Vol. 59. – P. 1421–1428.
- 35 Preparation and electrical properties of MOCVD-deposited PZT thin. films [Текст] / Y. Sakashita, T. Ono, H. Segawa, K. Tominaga, M. Okada // Journal of Applied Physics. – 1991. – Vol. 69. – N. 12. – P. 8352 – 8357.
- 36 Chen S.-Y. Temperature-Time Texture Transition of Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> Thin Films: II, Heat Treatment and Compositional Effects [Текст] / S.-Y. Chen, I-M.Chen // Journal American Ceramic Society. – 1994. – Vol. 77. – is.9. – P. 2337 – 2344.
- 37 Growth Behavior of Atomic-Layer-Deposited Pb(Zr,Ti)O<sub>x</sub> Thin Films on Planar Substrate and Three-Dimensional Hole Structures [Текст] / T. Watanabe, S. Hoffmann-

---

Eifert, Ch. S. Hwang, R. Waser // Journal of The Electrochemical Society. – 2008. – Vol. 155. – is.11. – P. D715-D722.

38 Dielectric and ferroelectric properties of pulsed laser deposited lead zirconate titanate (65/35) thin film [Текст] / S.K. Pandey, A.R. James, Ch. Prakash, T.C. Goel , K. Zimik // Thin Solid Films. – 2006. – V.513. – N.1. – P. 95 – 98.

39 Investigation of Optical and Electrical Properties of  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  Thin Films on Different Substrates [Текст] / E. Kafadaryan, N. Aghamalyan, S. Nikogosyan, H. Shirinyan, A. Manukyan, A. Hayrapetyan, G. Badalyan, Y. Song, N. Wu, A. Ignatiev // Japanese Journal of Applied Physics. – 2006 – Vol. 45. – N. 3A. – P. 1702–1704.

40 Muralt P. Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films [Текст] // Reports on Progress in Physics 2001. – Vol. 64. – P. 1339–1388.

41 Гочжун Ц. Наноструктуры и наноматериалы. Синтез свойства и применение [Текст] / Цао Гочжун, Ин Ван пер. с англ. 2-го издания А.И. Ефимова, С. И. Каргов. – М.: Научный мир, 2012. – 520 с.

42 Dey S. K. Integrated sol-gel PZT thin-films on Pt, Si, and GaAs for non-volatile memory applications [Текст] / S. K. Dey, R. Zuleeg // Ferroelectrics. – 1990. – V. 108. P. 37 – 46.

43 Dey S.K. Processing and parameters of sol-gel PZT thin-films for GaAs memory applications [Текст] / S. K. Dey, R. Zuleeg // Ferroelectrics. – 1990. – V. 112. P. 309 – 319.

44 Xu Y. Ferroelectric thin films prepared by sol-gel processing [Текст] / Y. Xu, J D. Mackenzie // Inregrated Ferroelectrics. – 1992. – Vol. 1. – P. 17 – 42.

45 Structure And Properties Of Sol-Gel  $PbZrTiO_3$  Thin Films [Текст] / V. V. Lemanov, N. V. Zaitseva, S. V. Shtelmakh, A. V. Motorny, V. K. Yarmarkin // Ferroelectrics. – 1990. – Vol. 108. – P. 231-236.

46 Кинетика фазовых превращений при термическом отжиге в тонких золь-гель-пленках PZT [Текст] / В.Я. Шур, Е.Б. Бланкова, А.Л. Субботин, Е.А. Борисова, А.В. Баранников // Физика твердого тела, 2001, том 43, вып. 5.



- 
- 47 PZT Thin-Film Meso- and Micro Devices [Текст] / I. Y. SHEN, G. Z. CAO, Ch.-Ch. WU, CH.-CH. Lee // *Ferroelectrics*. – 2006. – Vol. 342. – P. 15 – 34.
- 48 Calame F. Growth and properties of gradient free sol-gel lead zirconate titanate thin films [Текст] / F. Calame, P. Muralt // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 90. – P. 062907.
- 49 Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT Thin Films [Текст] / N. Izyumskaya, Y.-I. Alivov, S.-J. Cho, and H. Morkoç, H. Lee, Y.-S. Kang // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2007. – Vol. 32. – P. 111–202.
- 50 Ferroelectric Properties of Al-doped Lead Titanate Zirconate Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition Process [Текст] / T. Iijima, G. He, Zh. Wang, H. Tsuboi, K. Hiyama, M. Okada // *Japan Journal Applied Physics*. – 2000. – Vol. 39. – N. – 9B. – P. 5426 – 5428.
- 51 Origin of morphotropic phase boundaries in ferroelectrics [Текст] / M. Ahart, M. Somayazulu, R.E. Cohen, P. Ganesh, Pr. Dera, H. Mao, R. J. Hemley, Y. Ren, P. Liermann, Zh. Wu // *Nature*. – 2008. – V.451. – is.7178. – P. 545 – 549.
- 52 Shirane G. Phase transitions in solid solutions of  $\text{PbZrO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$  (II) X-ray Study [Текст] / G. Shirane, K. Suzuki, Ak. Takeda // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1952. – Vol. 7. – N. 1. – P. 12 – 18.
- 53 Sawaguchi E. ferroelectricity versus Antiferroelectricity in the Solid Solution of  $\text{PbZrO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$  [Текст] / E. Sawaguchi // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1953. – Vol. 8. – N. 5. – P. 615 – 629.
- 54 A monoclinic ferroelectric phase in the  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  solid solution [Текст] / B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane; J. A. Gonzalo, L. E. Cross, S-E. Park // *Applied Physics Letters*. – 1999. – Vol. 74. – is.14. – P. 2059 – 2061.
- 55 Пьезоэлектрическая керамика [Текст] / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе ; Перевод с англ. М. М. Богачихина [и др.] ; Под ред. д-ра физ.-мат. наук Л. А. Шувалова. – Москва : Мир, 1974. – 288 с.

- 
- 56 Compositional Change and Compositional Fluctuation in  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  Containing Excess  $\text{PbO}$  [Текст] / K. Kakegawa, O. Matsunga, T. Kato, Y. Sasaki // Journal of the American Ceramic Society. – 1995. – Vol. 78. – is. – 4. – P. 1071 – 1075.
- 57 Mishra S.K. Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics [Текст] / S. K. Mishra, D. Pandey, A. P. Singh // Applied Physics Letters. – 1996. – Vol. 69. – is. 12. – P. 1707 – 1709.
- 58 Change of the weak-field properties of  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  piezoceramics with compressive uniaxial stresses and its links to the effect of dopants on the stability of the polarizations in the materials [Текст] / Q.M. Zhang; J. Zhao; K. Uchino; J. Zheng // Journal of the Materials Research. – 1997. – Vol.12. – is. 1. – P. 226 – 234.
- 59 Neutron Scattering Studies of Compositional Heterogeneity in Sol-Gel Processed Lead Zirconate Titanates [Текст] / A. P. Wilkinson, J. Xu, S. Pattanaik, S. J. L. Billinge // Chemistry Materials. – 1998. – Vol. 10. – P. 3611 – 3619.
- 60 Cao W., Theoretical model for the morphotropic phase boundary in lead zirconate – lead titanate solid solution [Текст] / W. Cao, L. E. Cross // Physical Review B. – 1993. – V. 47. – N. 9. – 4825 – 4830.
- 61 A monoclinic ferroelectric phase in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  solid solution [Текст] / B. Noheda, D.E.Cox, G.Shirane, J.A.Gonzalo, L.E.Cross, S.-E.Park // Applied Physics Letters. – 1999. – Vol. 74. – N. 14. P. 2059 – 2061.
- 62 Noheda B. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  [Текст] / B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane // Physical Review B. – 2000. – V. 63. – N. 014103. – P. 1 – 9.
- 63 Origin of the High Piezoelectric Response in  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  [Текст] / R. Guo, L. E. Cross S.-E. Park, B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane // Physical Review Letters. – 2000. – Vol.84. – is. 23. – P. 5423 – 5426.
- 64 Universal phase diagram for high-piezoelectric perovskite systems [Текст] / D. E. Cox, B. Noheda, G. Shirane, Y. Uesu, K. Fujishiro, Y. Yamada // Applied Physics Letters. – 2001. – Vol. 79. – N. 3. P. 400 – 402.

- 
- 65 Thermodynamic theory of the lead zirconate-titanate solid solution system, Part I: Phenomenology [Текст] / M. J. Haun, E. Furman, S.J. Jang, L. E. Cross // *Ferroelectrics*. – 1989 Vol. 99. – P. 13 – 25.
- 66 Sághi-Szabó G. First-principles study of piezoelectricity in tetragonal  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{PbZr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$  [Текст] / G. Sághi-Szabó, R. E. Cohen, H. Krauker // *Physical Review B*. – 1999. Vol. 59. – N. 20. – P. 771 – 776.
67. Bellaiche L. Intrinsic Piezoelectric Response in Perovskite Alloys: PMN-PT versus PZT [Текст] / L. Bellaiche, D. Vanderbilt // *Physical Review Letters*. – 1999. – Vol.83. – N.7. – P. 1347 – 1350.
- 68 Iwata M. Anisotropy of Piezoelectricity near Morphotropic Phase Boundary in Perovskite-Type Oxide [Текст] / M. Iwata, H. Orihara, Y. Ishibashi // *Ferroelectrics*. – 2002. – Vol. 266. – P. 57 – 71.
- 69 Iwata M. Phenomenological Theory of Morphotropic Phase Boundary with Monoclinic Phase in Solid-Solution Systems of Perovskite-Type Oxide Ferroelectrics [Текст] / M. Iwata, Y. Ishibashi // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 44. – N. 5A. – P. 3095 – 3098.
- 70 Ishibashi Y. A Theory of Morphotropic Phase Boundary in Solid-Solution Systems of Perovskite-Type Oxide Ferroelectrics [Текст] / Y. Ishibashi, M. Iwata // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 38. – N. 2A. – P. 800 – 804.
- 71 Ishibashi Y. On the 74 K Phase transition in Hexagonal Barium Titanate [Текст] / Y. Ishibashi // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2001. Vol. 70. – N. 7. – P. 2228 – 2229.
- 72 Ishibashi Y. Phenomenology of Elastic Properties in Martensite Alloys [Текст] / Y. Ishibashi, M. Iwata // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2003. – Vol. 72. – N. 7. – P. 1675 – 1681.
- 73 Fu H. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics [Текст] / H. Fu, R. E. Cohen // *Nature*. – 2000. – Vol. 403. – P. 281 – 283.

- 
- 74 Wu Zh. Pressure-Induced Anomalous Phase Transitions and Colossal Enhancement of Piezoelectricity in  $\text{PbTiO}_3$  [Текст] / Zh. Wu, R. E. Cohen // Physical Review Letters. – 2005. – Vol. 95. – P. 037601.
- 75 Cohen R. E. Ferroelectricity in  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$  under Pressure [Текст] / R. E. Cohen, Z. Wu // Bulletin of the American Physical Society. – 2006. – Vol. 1. – P. 41009.
- 76 Cohen R. E. Materials science: Relaxors go critical [Текст] // Nature. – 2006. – Vol. 441. – is. 7096. – P. 941-942.
- 77 Origin of morphotropic phase boundaries in ferroelectrics [Текст] / M. Ahart, M. Somayazulu, R. E. Cohen, P. Ganesh, Prz. Dera, H.-K. Mao, R. J. Hemley, Y. Ren, P. Liermann, Zh. Wu. // Nature. – 2008. – Vol. – 451. – P. 545 – 549.
- 78 Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики [Текст] / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур // Ленинград: Наука. 1971. - 476 с.
- 79 Foster N.F. The deposition and piezoelectric characteristics of sputtered lithium niobate films [Текст] // Journal Applied Physics. – 1969. – Vol. 40. – P.420-423.
- 80 Polla D. L. Microelectromechanical systems based on ferroelectric thin films [Текст] // Microelectronic Engineering. – 1995. – Vol. 29. – №. 1. – P. 51-58.
- 81 Whatmore R. W. Ferroelectrics, microsystems and nanotechnology [Текст] // Ferroelectrics. – 1999. – Vol. 225. – №. 1. – P. 179-192.
- 82 Trolier-McKinstry S. Thin film piezoelectrics for MEMS [Текст] / S. Trolier-McKinstry, P. Muralt // Journal of Electroceramics. – 2004. – Vol.12. – P.7-17.
- 83 Self-polarization of PZT thin films - a comparison of various deposition technologies [Текст] / G. Suchanek, G. Gerlach, A. Deineka, L. Jastrabik, A. Schönecker, F. Schlenkrich, V.P. Afanasjev, A.V. Pankrashkin, I.P. Pronin, E.Yu. Kartelov // Proceedings of the International Conference on Infrared Sensors and Systems IRSS 2002. – Wunstorf: AMA Service GmbH. – 2002. – P.59-64.
- 84 Self-polarization in PZT films [Текст] / K.W. Kwok, B. Wang, H.L.W. Chan, C.L. Choy // Ferroelectrics. – 2002. – Vol.271. – P.69-74.

- 
- 85 Polarization and self-polarization in PZT thin films [Текст] / V.P. Afanasjev, A.A. Petrov, I.P. Pronin, E.A. Tarakanov, A.V. Pankrashkin, E.Yu. Kaptelov, J. Graul // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2001. – Vol.13. – P.8755-8763.
- 86 Optimized PZT thin films for pyroelectric IR detector arrays [Текст] / R. Bruchhaus, D. Pitzer, M. Schreiter, W. Wersing // Journal of Electroceramics. – 1999. Vol. – 3. – P.151-162.
- 87 Domain populations in lead zirconate titanate thin films of different compositions via piezoresponse force microscopy [Текст] / A. Wu, P.M. Vilarinho, V.V. Shvarzman, G. Suchaneck, A.L. Kholkin // Nanotechnology. – 2005. – Vol.16. – P.2587-2595.
- 88 Pyroelectric devices based on sputtered PZT thin films [Текст] / R. Kohler, N. Neumann, N. Heß, R. Bruchhaus, W. Wersing, M. Simon // Ferroelectrics. – 1997. – Vol. 201. – P. 83-92.
- 89 Properties of sputter and sol-gel deposited PZT thin films for sensor and actuator applications: preparation, stress and space charge distribution, self poling [Текст] / G. Gerlach, G. Suchaneck, R. Köhler, T. Sandner, P. Padmini, R. Krawietz, W. Pompe, J. Frey, O. Jost, A. Schönecker // Ferroelectrics. – 1999. – Vol. 230. – №. 1. – P. 109-114.
- 90 Relationship between pyroelectric properties and electrode sizes in  $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PLZT) thin films [Текст] / M. Kobune, H. Ishito, A. Mineshige, S. Fujii, R. Takayama, A. Tomozawa // Japan Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 37. – Part I № 9S. – P. 5154-5157.
- 91 Self-polarization effect in  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  thin films [Текст] / A.L. Kholkin, K.G. Brooks, D.V. Taylor, S. Hiboux, N. Setter // Integrated Ferroelectrics. – 1998. – V.22. – P. 525-533.
- 92 Tagantsev A. K. Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films [Текст] / A. K. Tagantsev, G. Gerra // Journal of Applied Physics. – 2006. – Vol. 100. – №. 5. – P. 051607.
- 93 Метод определения заряда ловушек на интерфейсах тонкопленочной структуры металл/сегнетоэлектрик/металл [Текст] / Л. Делимова, И. Грехов, Д

---

Машовец, Ю.М. Коо, С.-П. Ким, Я. Парк // Физика твердого тела. – 2006. – Т.48, Вып. 6. – С.1111-1114.

94 Ferroelectric film self-polarization. [Текст] / E. Sviridov, I. Sem, V. Alyoshin, S. Biryukov, V. Dudkevich // Materials Research Society Proceedings, Cambridge University Press – 1995. – V.361. – P.141-146.

95 Stresses in Pt/Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>/Pt thin films stacks for integrated ferroelectric capacitors [Текст] / G.A.C.M. Spierings, G.J.M. Dormans, W.G.J. Moors, M.J.E. Ulenaers, P.K. Larsen // Journal of Applied Physics. – 1995. – Vol. 78. – № 3. – P. 1926-1933.

96 Особенности пироэлектрических свойств тонких пленок цирконата-титаната свинца, содержащих избыток оксида свинца [Текст] / А.А. Богомолов, О.Н. Сергеева, Д.А. Киселев, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т.31. – Вып.11. – С.42-50.

97 Ogawa T. Controlling the crystal orientations of lead titanate thin films [Текст] / T. Ogawa, A. Senda, T. Kasanami // Japan Journal Applied Physics. – 1991. – Vol.30. – part I. – №.9B. – P.2145-2148.

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

99 Влияние отжига на самополяризованное состояние в тонких сегнетоэлектрических пленках [Текст] / И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, Е.А. Тараканов, В.П. Афанасьев // Физика твердого тела. – 2002. – Т.44. – №9. – С.1659-1664.

100 Коган Ш.М. Пьезоэлектрический эффект при неоднородной деформации и акустическое рассеяние носителей тока в кристаллах [Текст] // Физика твердого тела. – 1963. – Т. 5. – С. 2829-2831

101 Бурсиан Э.В. Поляризация сегнетоэлектрической пластины изгибом [Текст] / Э.В. Бурсиан, О.И. Зайковский, К.В. Макаров // Известия АН СССР, серия физическая. – 1969. – Т.33. – №7. – С. 1098-1100.

- 
- 102 Бурсиан Э. В. Нелокальный пьезоэффект [Текст] / Э. В. Бурсиан, Н. Н. Трунов // Физика твердого тела. – 1974. – Т.16. – Вып. № 4. – С. 1187.
- 103 Желудев И. С. Симметрия и пьезоэлектрические свойства кристаллов [Текст] // Czechoslovak Journal of Physics B. – 1966. – Т. 16. – №. 5. – С. 368-381.
- 104 Желудев И. С. Еще раз к вопросу об электрической поляризации кристаллов при деформации кручения [Текст] / И.С. Желудев, Ю.С. Лихачева, Лилеева // Кристаллография. – 1969. – Т. 14. – С. 514-516.
- 105 The flexoelectricity of barium and strontium titanates from first principles [Текст] / J. Hong, G. Catalan, J. F. Scott, E. Artacho // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2010. – Т. 22. – №. 11. – P. 112201.
- 106 Ma W. Flexoelectricity of barium titanate [Текст] / W. Ma, L. E. Cross // Applied Physics Letters. – 2006. – Т. 88. – №. 23. – P. 2902.
- 107 Бурсиан Э. В. Изменение кривизны пленки сегнетоэлектрика при поляризации [Текст] / Э. В. Бурсиан, О. И. Зайковский // Физика твердого тела. – 1968. – Т. 10. – № 5. – С. 1413–1417.
- 108 A flexoelectric microelectromechanical system on silicon [Текст] / U. K. Bhaskar, N. Banerjee, A. Abdollahi, Zh. Wang, D. G. Schlom, G. Rijnders, G. Catalan // Nature nanotechnology. – 2015.
- 109 Yudin P. V. Fundamentals of flexoelectricity in solids [Текст] / P. V. Yudin, A. K. Tagantsev // Nanotechnology. – 2013. – Т. 24. – №. 43. – P. 432001.
- 110 Zubko P. Flexoelectric effect in solids [Текст] / P. Zubko G. Catalan, A. K. Tagantsev // Annual Review of Materials Research. – 2013. – Т. 43. – P. 387-421.
- 111 Юрков А. С. Расчет флексоэлектрических деформаций конечных тел [Текст] // Физика твердого тела. – 2015. Т. 57. – Вып. 3. – С. 450–455.
- 112 Yurkov A. S. On the flexoelectric deformations of finite size bodies [Текст] // Letters to Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2014. – Vol. 99. – №. 4. – P. 214-218.
- 113 Yurkov A. S. Flexoelectric deformation of a homogeneously polarized ball [Электронный ресурс] // 2013. – режим доступа: <https://arxiv.org/pdf/1304.1868.pdf>.

- 
- 114 Ferroelectric thin film ultrasonic micromotors [Текст] / K.R. Udayakumar, S.F. Bart, A.M. Flynn, J. Chen, L.S. Tavrow, L.E. Cross, R.A. Brooks, D.J. Ehrlich // Micro Electro Mechanical Systems, 1991, MEMS'91, Proceedings. An Investigation of Micro Structures, Sensors, Actuators, Machines and Robots. IEEE. – IEEE, 1991. – P. 109-113.
- 115 Thickness-dependent electrical characteristics of lead zirconate titanate thin films [Текст] / K. R. Udayakumar, P. J. Schuele, J. Chen, S. B. Krupanidhi, L. E. Cross // Journal of Applied Physics. 1995. – Vol. 77. – N.8. – P. 3981 – 3986.
- 116 Relaxor behavior of pulsed laser deposited ferroelectric  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$  films [Текст] / M. Tyunina, J. Levoska, A. Sternderb, S. Leppävuori // Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 84. – N. 12. – P. 6800-6810.
- 117 Thermal Behavior and Phase Transition in PZT near the MPB [Текст] / T. Yamazaki, A. Onodera, H. Fujishita, Y. Shikawa, M. Tanaka // Ferroelectrics. – 2002. – Vol. 266. – is. 1. – P. 139 – 151.
- 118 Internal Friction and Dielectric Measurements in Lead Zirconate Titanate Ferroelectric Ceramics [Текст] / E. M. Bourim, H. Tanaka, M. Gabbay, G. Fantozzi // Japanese Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol. 39. – N. 9B. – P. 5542 – 5547.
- 119 Sheen D. Dielectric And Polarization Switching Anomalies Near The Morphotropic Phase Boundary In  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  Ferroelectric Thin Films [Текст] / D. Sheen, J.-J. Kim // Physical Review B. – 2003. – Vol. 67. – P. 144102.
- 120 Ishibashi Y. Note on Ferroelectric Domain Switching [Текст] / Y. Ishibashi, Y. Takagi // Journal of the Physical Society of Japan. 1971. – Vol. 31. – N. 2. – P. 506-510.
- 121 Experimental Study of Texture and Self-Polarization of Sol-Gel Derived PZT Thin Films [Текст] / J. Frey, F. Schlenrich, A. Schönecker, P. Obenaus, J. Thomas, R. Kohler // Berlin : Springer Science & Business Media, NATO Science Series. – 2000. – Vol. 77. P. 273 – 278.



---

122 Tai C.W. Microtexture characterization of PZT ceramics and thin films by electron microscopy [Текст] / C.W. Tai, K.Z. Baba-kishi, K.H. Wong // *Micron*. – 2002. – Vol. 33. – is. 6. – P. 581 – 586.

123 Tai C.W. Microtexture studies of PST and PZT ceramics and PZT thin film by electron backscatter diffraction patterns [Текст] / C.W. Tai, K.Z. Baba-kishi // *Textures and Microstructures*. – 2002. – Vol. 35. – P. 71 – 86.

124 Electron backscatter diffraction mapping of herringbone domain structures in tetragonal piezoelectrics [Текст] / M. U. Farooq, R. Villaurrutia, I. MacLaren, T. L. Burnett, T. P. Comyn, A. J. Bell, H. Kungl, M. J. Hoffmann // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 104. – P. 024111.

125 Study of global and local crystallography at the domain boundaries of Lead Zirconate Titanate piezoelectric ceramics [Текст] / M. U. Farooq, R. Villaurrutia, I. MacLaren, H. Kungl, M. J. Hoffmann, J.-J. Funderberger, E. Bouzy // *Journal of Physics: Conference Series. Electron Microscopy and Analysis Group Conference 2007 (EMAG 2007)*. – 2008. – Vol. 126. – P. 012012.

126 Using EBSD and TEM-Kikuchi patterns to study local crystallography at the domain boundaries of lead zirconate titanate [Текст] / M. U. Farooq, R. Villaurrutia, I. MacLaren, H. Kungl, M. J. Hoffmann, J.-J. Funderberger, E. Bouzy // *Journal of Microscopy*. – 2008. – Vol. 230. – P. 445–454.

127 Electron backscatter diffraction and piezoresponse force microscopy study of bulk and thin film PZT samples [Текст] / M. J. Lowe, T. Hegarty, K. Mingard, J. Li, M. G. Cain // *Integrated Ferroelectrics*. – 2008. – Vol. 98. – P. 136–143.

128 Crystallographic mapping of ferroelectric thin films using piezoresponse force microscopy and electron backscatter diffraction [Текст] / M. Lowe, Tr. Hegarty, K. Mingard, J. Li, M. Cain // *Electron Microscopy and Analysis Group Conference 2007 (EMAG 2007) Journal of Physics: Conference Series*. 2008. – Vol. 126. – P. 012011.

129 A possible route to the quantification of piezoresponse force microscopy through correlation with electron backscatter diffraction [Текст] / T. L. Burnett, P. M. Weaver, J. F. Blackburn, M. Stewart, M. G. Cain // *Materials Challenges and Testing for Supply*

---

of Energy and Resources / Th. Böllinghaus, T. Kishi, J. Lexow, M. Kitagawa. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2012. – P. 95 – 105.

130 Annealing effect of platinum-based electrodes on physical properties of PZT thin films [Текст] / Y.S. Jeonga, H.-U. Lee, S-A. Lee, J-P. Kim, H-G. Kim, S.-Y. Jeong, Ch.-R. Cho // Current Applied Physics. – 2009. – Vol. 9. – P. 115–119.

131 Nanometer scale crystallographic texture mapping of platinum and PZT by EBSD [Текст] / G. R. Fox, X. Han, T. M. Maitland, M. D. Vaudin // Journal Materials Science. – 2010. – 45. – P. 2991 – 2994.

132 Thickness-dependent phase evolution of polycrystalline  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$  thin films [Текст] / M. B. Kelman, L. F. Schloss, P. C. McIntyre, B. C. Hendrix, St.M. Bilodeau, J. F. Roeder // Applied Physics Letters. – 2002. – Vol. 80. – N.7. – P. 1258 – 1260.

133 Origin and implications of the observed rhombohedral phase in nominally tetragonal  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$  thin films [Текст] / M. B. Kelman, P. C. McIntyre, A. Gruverman, B. C. Hendrix, St.M. Bilodeau, J.F. Roeder // Journal Of Applied Physics. – 2005. – Vol. 94, N. 8. – P. 5210 – 5219.

134 Ferroelectric and piezoelectric properties of highly oriented  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  film grown on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate using conductive lanthanum nickel nitrate buffer layer [Текст] / J-J. Choi, G-T. Park, Ch-S. Park, H-E. Kim // Journal of Materials Research. – 2005. Vol. 20, N. 3. – P. 725-733.

135 Берлин Е.В. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок [Текст] / Е.В. Берлин, С.А. Двинин, Л.А. Сейдман / М.: Техносфера. – 2007. 176 с.

136 Sawyer C.B. Rochelle salt as a dielectric [Текст] / C.B. Sawyer, С.Н. Tower // Physical Review. – 1930. – V.35. – P. – 269 – 275.

137 Богомолов А.А. Практикум по физике сегнетоэлектриков [Текст] / А.А. Богомолов, В.В. Иванов : учеб. пособие. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2005. – 56 с.

138 Описание измерителя иммитанса МНИПИ Е7-20 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://mnipi.com/ru/produkt/izmeriteli-immitansa-rlc/izmeritel-immitansa-e7-20.html>, свободный.

---

139 Описание рентгеновского дифрактометра особого назначения ДРОН-7 [Электронный ресурс] <http://bourevestnik.ru/products/rentgenodifraktsionnyu-analiz/dron-7-m/> доступ 02.12.2014

140 Быков Ю.А. Электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ (аппаратура, принципы работы, применение) [Текст] / Быков Ю. А., Карпухин С. Д. : учеб. пособие по курсу «Современные методы исследования структуры материалов» / Быков Ю. А., Карпухин С. Д. ; ред. Быков Ю. А. ; МГТУ им. Н. Э. Баумана. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002. – 30 с.

141 Аномальные потери свинца в тонких пленках PZT в процессе кристаллизации фазы перовскита [Текст] / В.П. Пронин, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин // Физика твердого тела. – 2013. – Т.55. – Вып.1 – С.92-94.

142 Вольпяс В.А. Термализация атомных частиц в газах [Текст] / В.А. Вольпяс, А.Б. Козырев // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2011. – Т. 139. – вып. 6. – С. 1 – 9.

143 Frantti J. Neutron Diffraction Studies of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Ceramics [Текст] / J. Frantti, J. Lappalainen, S. Eriksson, V. Lantto, S. Nishio, M. Kakihana, S. Ivanov, H. Rundlöf // Japan Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol. 39. Part 1. – №. 9B. P. 5697–5703.

144 Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  [Текст] / B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D. E. Cox, G. Shirane // Physical. Review B. – 2000. – Vol.61. – P.8687-8695.

145 Joseph J. Structural investigations on  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  solid solutions using the X-ray Rietveld method [Текст] / J. Joseph, T. M. Vimala, V. Sivasubramanian, V. R. K. Murthy // Journal of Materials Science. – 2000. – Vol. 35. – P. 1571 – 1575.

146 Каменщиков М. В. Проводимость и вольт-амперные характеристики тонкопленочных гетероструктур на основе ЦТС [Текст] / М. В. Каменщиков, А. В.

---

Солнышкин, А. А. Богомолов, И. П. Пронин // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – №. 10. – С. 1975-1979.

147 Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков [Текст] . - М.: Энергия. – 1976. – 336 с.

148 Самополяризация и миграционная поляризация в тонких пленках цирконата-титаната свинца [Текст] / И.П. Пронин, Е.А. Тараканов, Е.Ю. Каптелов, Т.А. Шаплыгина, В.П. Афанасьев, А.В. Панкрашкин // Физика твердого тела. – 2002. Т.44. – Вып. 4. – С.739-744.

149 Исследование состава и свойств тонких пленок PZT, полученных методом магнетронного распыления с помощью растровой электронной микроскопии [Текст] / С.В. Сенкевич, А.Г. Канарейкин, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2013. – № 157. – С. 101–106.

150 Тентилова И.Ю. Релаксация упругой энергии при превращении пленок цирконата-титаната свинца из фазы пироклора в сегнетоэлектрическую фазу перовскита [Текст] : автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / И.Ю. Тентилова. – СПб., 2013. – 21с.

151 Bottom electrodes for integrated  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  films [Текст] / P.D. Hren, S.H. Rou, H.N. Al-Shareef, M. S. Ameen, , O. Auciello, A. I. Kingon // Integrated Ferroelectrics. – 1992. – Vol. 2. – P. 311-325.

152 Influence of platinum-based electrodes on the microstructure of sol - gel and MOD prepared lead zirconate titanate films [Текст] / G.A.C. Spierings, J.B.A. Van Zon, P.K. Larsen, M. Klee // Integrated Ferroelectrics. – 1993. – Vol. 3. – P. 283-292.

153 Внутреннее поле и самополяризация в тонких пленках цирконата-титаната свинца [Текст] / В. В. Осипов, Д. А. Киселев, Е. Ю. Каптелов, С. В. Сенкевич, И. П. Пронин // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – №. 9. – С. 1748-1754.

154 Вклад механических напряжений в самополяризацию тонких сегнетоэлектрических пленок [Текст] / И. П. Пронин, Е. Ю. Каптелов, А. В.

---

Гольцев, В. П. Афанасьев // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, № 9. – С. 1685 - 1690.

155 Watanabe H., Yamada N., Okaji M. Linear thermal expansion coefficient of silicon from 293 to 1000 K [Текст] / H. Watanabe, N. Yamada, M. Okaji // International journal of thermophysics. – 2004. – Vol. 25. – №. 1. – P. 221-236.

156 Кукушкин С. А., Тентилова И. Ю., Пронин И. П. Механизм фазового превращения пироклорной фазы в перовскитовую в пленках цирконата-титаната свинца на кремниевых подложках [Текст] / С. А. Кукушкин, И. Ю. Тентилова, И. П. Пронин // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – №. 3. – С. 571-575.