

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук

Хмеленин Дмитрий Николаевич

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК ДЛЯ
МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д.ф.-м.н Жигалина О.М.

Москва - 2013

Список сокращений

ЦТС – Цирконат-титанат свинца

ТБС – титанат бария - стронция

BFO – BiFeO_3

Pu – пироклор

Pe – перовскит

ЗУ – запоминающее устройство

СЗУ – сегнетоэлектрическое запоминающее устройство

МЗУ – магнитное запоминающее устройство

МЭЭ – магнитоэлектрический эффект

ГМС – гигантское магнетосопротивление

КМОП – комплементарный металл оксидный полупроводник

МЭМС – микро электромеханическая система

FeRAM, FRAM – ferroelectric random access memory – сегнетоэлектрическое запоминающее устройство с произвольной выборкой

DRAM – dynamic random access memory – динамическая память с произвольной выборкой

MRAM – magnetoresistive random access memory – магниторезистивная память с произвольной выборкой

ИС – интегральная схема

МЭЭ – магнитоэлектрический эффект

ЛИ – лазерное излучение

CVD – chemical vapor deposition – химическое осаждение из газовой фазы

ALD – Atomic layer deposition – метод молекулярного наслаивания

ЭМ – электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ВРЭМ – высокоразрешающая электронная микроскопия

АПЭМ – аналитическая просвечивающая электронная микроскопия

STEM – Scanning transmission electron microscopy - ПРЭМ – просвечивающе-растровая электронная микроскопия

СП – светлопольное (изображение)

ТП – темнопольное (изображение)

EELS – Electron energy loss spectroscopy

СХПЭЭ – спектроскопия характеристических потерь энергии электронов

HAADF – high-angle annular dark-field

EDX – Energy Dispersive X-Ray

ЭДА – энергодисперсионный анализ

AR – aspect rate

ULSI – Ultra-Large Scale Integration

РФА – рентгенофазовый анализ

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

Содержание

Список сокращений.....	1
Введение.....	6
Глава 1. Литературный обзор.....	19
1.1. Применение плёнок в микроэлектронике.....	19
1.1.1. Сегнетоэлектрические плёнки.....	19
1.1.2. Ферромагнитные плёнки.....	24
1.1.3. Мультиферроики.....	27
1.2. Методы получения плёнок.....	28
1.3. Формирование кристаллической структуры тонких плёнок и её визуализация с помощью ЭМ.....	33
1.3.1. Диаграммы фазового равновесия и структурные превращения ЦТС, ТБС, ВФО, FeZrN.....	33
1.3.2. Кристаллизация и термическая обработка ЦТС, ТБС, ВФО, FeZrN.....	38
1.3.3. Влияние лазерного отжига на структуру плёнок.....	48
Глава 2. Материалы и методы исследования.....	52
2.1. Материалы, методы получения, способы термообработки.....	52
2.1.1. Получение многослойных структур на основе ЦТС, ТБС, ВФО.....	52
2.1.1.1. Нанесение плёнок ЦТС.....	53
2.1.1.3. Нанесение плёнок ВФО.....	53
2.1.2. Методика получения структур на основе FeZrN.....	56
2.1.3. Термообработка композиций.....	57
2.1.3.1. Изотермический отжиг.....	57
2.1.3.2. Лазерный отжиг.....	58
2.2. Методы исследования.....	58
2.2.1. Методы электронной микроскопии.....	58
2.2.2. Рентгенофазовый анализ.....	65
Глава 3. Электронная микроскопия фазово-структурных превращений в магнитомягких нанокристаллических плёнках Fe-Zr-N.....	66
3.1. Фазово-структурные превращения в плёнке $Fe_{80-78}Zr_{10}N_{10-12}$	66

3.2. Фазово-структурное состояние границы плёнка-подложка.....	81
3.3. Анализ факторов, влияющих на структуру плёнок $\text{Fe}_{80-78}\text{Zr}_{10}\text{N}_{10-12}$ на подложках из жаропрочного стекла	84
Глава 4. Сегнетоэлектрические плёнки.....	94
4.1. Структура и свойства плёнок ЦТС после изотермического отжига	94
4.1.1. Кристаллизация плёнок ЦТС с помощью изотермического отжига.....	94
4.1.2. Изменение электрофизических свойств композиций при изотермическом отжиге.....	105
4.2. Влияние лазерного отжига на структуру плёнок ЦТС и ТБС	112
Глава 5. Структурные превращения в плёнках мультиферроиков на основе ВFO.....	132
5.1. Структура плёнок ВFO.....	132
5.2. Структура плёнок ВFO, легированных лантаном	143
Выводы.....	150
Литература.....	152

Введение

Развитие функциональной нано- и микроэлектроники тесно связано с решением ряда задач в области физики материаловедения, технологии и принципов обработки информации. В последние годы возрос интерес к исследованию наноструктурированных тонких поликристаллических и эпитаксиальных плёнок (сегнетоэлектриков, ферромагнетиков, мультиферроиков и др.). Действительно, использование материалов в микроэлектронике определяется в значительной мере уровнем технологии создания их в плёночном виде. Отличие свойств плёночных материалов от массивных образцов можно связать с тремя основными факторами: размерными эффектами, плотностью структурных дефектов и характеров взаимодействия плёнки с подложкой. Так использование сегнетоэлектрических плёнок в качестве активного элемента в электронных устройствах обусловило появление целого комплекса проблем, которые можно объединить под общим названием «плёночное материаловедение сложных оксидов».

Создание интегральных схем (ИС) с субмикронными размерами элементов в десятки нанометров неизбежно требует вовлечения в микро- и наноэлектронику не только новых материалов, но и использования оборудования, способного визуализировать структурные изменения на атомном уровне или контролировать параметры ИС на стадии изготовления. Сейчас системы для комплексного исследования структуры и химического состава тонких слоёв и объектов наноразмерной величины, в первую очередь, электронные микроскопы, являются необходимыми инструментами для создания и развития современной микро- и наноэлектроники. Благодаря самой физической природе наноструктурных объектов, которые одновременно являются и элементами новейших приборов, методы электронной микроскопии являются как методами исследования этого особого состояния конденсированных кристаллических и некристаллических фаз, так и методом контроля и управления качеством изделий.

При получении, например, сегнетоэлектриков в виде плёнок кардинально изменяются сегнетоэлектрические свойства, такие как температура Кюри,

спонтанная поляризация, диэлектрическая проницаемость. Такая эволюция свойств позволяет решить основные проблемы, сдерживающие использование сегнетоэлектриков в СВЧ-электронике – уменьшить зависимость свойств материала от температуры и снизить потери и рабочее напряжение.

Однако широкое использование наноразмерных сегнетоэлектрических плёнок в устройствах памяти и в управляемых СВЧ-устройствах требует решения ряда важных задач, к которым относится оптимизация компонентного состава, толщины, выбор материалов и типа систем металлизации, высокая однородность структуры плёнки. Тонкие плёнки цирконата-титаната свинца (ЦТС) и титаната бария-стронция (ТБС) являются важнейшими компонентами в технологии создания сегнетоэлектрических запоминающих устройств (СЗУ) [1] и сегнетоэлектрических микроэлектромеханических систем (МЭМС).

Метод химического осаждения из растворов и, в частности, золь-гель метод, широко используется в последние годы для формирования тонких слоёв многокомпонентных оксидов, обеспечивая сохранение стехиометрического соотношения элементов и относительно низкотемпературный режим формирования оксидных фаз. Золь-гель метод предполагает изначальное нанесение аморфного слоя материала, кристаллизация которого осуществляется в ходе последующей температурной обработки. В связи с высокой скоростью диффузии отдельных компонентов плёнки и слоёв металлизации в ходе высокотемпературного отжига наблюдается образование нежелательных фаз в нижележащих слоях гетероструктуры. Задачей отжига при формировании слоёв является достижение оптимальной кристаллической структуры плёнки и её электрофизических параметров при минимальной температуре термообработки.

В последнее время были предложены новые нетрадиционные методы термообработки [2, 3], используемые для кристаллизации материалов. Сообщалось, например, об эффективном воздействии эксимерного лазера на металлоорганические компаунды, в частности, на процессы кристаллизации в плёнках титаната–цирконата свинца. При этом температура кристаллизации была значительно ниже, чем при использовании традиционных термообработок.

Основным преимуществом лазерной термообработки является возможность селективного отжига отдельных слоёв многослойной композиции путём подбора соответствующей длины волны излучения, что недостижимо при традиционной термообработке. Таким образом, лазерный отжиг может оказывать эффективное и мощное воздействие на процессы кристаллизации многослойных композиций на основе сегнетоэлектрических плёнок. Влияние такого рода отжига на кристаллизацию плёнок практически не изучено.

Структура плёнок $\text{Fe}_{80-78}\text{Zr}_{10}\text{N}_{10-12}$, полученных методом магнетронного напыления, формируется при отжиге. Фазово-структурное состояние таких плёнок зависит от условий напыления (энергетические параметры магнетрона, температура подложки, расстояние от мишени до подложки, время распыления и ряд других) и влияет на структуру, формирующуюся при последующем отжиге, определяя тем самым магнитные свойства плёночного материала. В этой связи, изучение влияния условий напыления на формирующуюся структуру и её эволюцию при последующем отжиге, позволяет получать данные для целенаправленного управления процессом напыления и получения плёночного материала с заданной структурой. Для плёнок Cr, Cu, Ti показано, что в процессе магнетронного напыления температура поверхностного слоя значительно выше (на сотни градусов Цельсия, вплоть до 300°C), чем температура подложки. Это приводит к возникновению градиента температуры в поперечном сечении плёнки, и может приводить к существенным различиям в структуре плёнок разной толщины и даже к формированию различных по фазовому составу слоёв в плёнках с малым температурным градиентом. Таким образом, фазово-структурное состояние плёнок после напыления с различным температурным градиентом должно различаться. Исследования влияния толщины магнитомягких плёнок, полученных магнетронным напылением, на фазово-структурное состояние является важным этапом исследований таких материалов, поскольку магнитные свойства, как известно, чрезвычайно чувствительны к малейшим изменениям структуры.

Экспериментальные данные, накопленные с момента получения первых мультиферроиков - кристаллических твёрдых тел, в которых сосуществуют хотя бы два из трёх параметров порядка: магнитного, электрического или деформационного, позволили создать материалы, обладающие в обычных условиях сильными магнитоэлектрическими свойствами. Феррит висмута BiFeO_3 (BFO) является практически единственным материалом, как с сегнетоэлектрическим, так и с антиферромагнитным упорядочением уже при комнатной температуре, что очень важно для практического применения мультиферроиков.

Ниже температуры сегнетоэлектрического перехода ($T_c=1083\text{K}$) кристаллическая структура монокристалла BFO описывается пространственной группой $R\bar{3}c$. Ромбоэдрическая элементарная ячейка при комнатной температуре имеет параметры $a=0,562$ нм и $b= 59,350$ нм. Спонтанная поляризация ориентирована в направлении $[111]$ псевдокубической перовскитной ячейки. Антиферромагнитное упорядочение G-типа возникает ниже $T_N=643\text{K}$, так что магнитные моменты ионов железа, сохраняя локально антипараллельную ориентацию, поворачиваются по спирали, ориентированной вдоль направления $[101]$, и период этой циклоиды составляет 62 нм. Наличие такой циклоиды приводит к тому, что в среднем по объёму линейный магнитоэлектрический эффект и спонтанная намагниченность в объёмных материалах практически равны нулю.

В настоящее время известно несколько способов разрушения такой пространственно-модулированной структуры: замещение ионов висмута редкоземельными ионами, приложение сильного магнитного поля или создание в материале механических напряжений. Последний из приведённых механизмов проявляется именно в тонкоплёночных материалах и вызывается высокими внутренними деформационными полями из-за несоответствия параметров решётки плёнки и подложки, приводящего к деформации элементарной ячейки. Эти напряжения в наноразмерных плёнках вследствие электрострикции могут приводить к появлению дополнительного вклада в поляризацию. Поэтому

изменение механических напряжений и кристаллической (а, следовательно, и доменной) структуры в плёнках, а также ориентирующего воздействия гетероструктуры подложки оказывает сильное влияние на магнитоэлектрический эффект, сегнетоэлектрическую поляризацию и намагниченность. Таким образом, физические свойства многослойных гетеросистем на основе плёнок мультиферроиков практически полностью определяются кристаллической структурой.

В литературе практически нет работ по изучению структуры плёнок мультиферроиков, полученных методом химического осаждения из растворов. На данный момент существуют следующие препятствия для успешного применения мультиферроиков на практике, которые необходимо преодолеть: высокие значения токов утечки, низкая остаточная поляризация, высокое коэрцитивное поле, неомогенная магнитная спиновая структура. Наибольшим препятствием является первое.

Высоких значений электрической поляризации, магнитоэлектрического эффекта и гигантской магнитоёмкости удалось достичь в тонких плёнках BiFeO_3 за счёт сильных эпитаксиальных напряжений, разрушающих магнитное циклоидальное упорядочение. Эти эффекты открывают широкие перспективы для практического использования мультиферроиков в управляемых устройствах СВЧ-диапазона и элементах памяти нового поколения. Недавно обнаруженный в плёнках феррита висмута, допированного кальцием, новый эффект - управление электрическим полем свойствами инвертированного p-n-перехода – свидетельствует о широких возможностях применения структур на основе плёнок мультиферроиков в твердотельной электронике.

Цель работы:

установление влияния отжига на изменение фазово-структурного состояния ферромагнитных плёнок $\text{Fe}_{80-78}\text{Zr}_{10}\text{N}_{10-12}$, многослойных композиций на основе плёнок сегнетоэлектриков $\text{PbZr}_{0,48}\text{Ti}_{0,52}\text{O}_3$ (ЦТС) и $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ (ТБС) и мультиферроиков $\text{BiFeO}_3(\text{La})$, перспективных для применения в микроэлектронике.

Задачи:

– установление влияния толщины магнитомягких плёнок $\text{Fe}_{80-78}\text{Zr}_{10}\text{N}_{10-12}$, полученных методом магнетронного распыления на подложках из жаропрочного стекла, на их фазово-структурное состояние и его изменение при последующем отжиге;

– исследование методами аналитической электронной микроскопии (АЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА) влияния изотермического (в интервале температур $T=550-900^\circ\text{C}$) и лазерного отжигов на процессы кристаллизации плёнок ЦТС/ТБС на подложках $\text{Si-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Pt}$, полученных методом химического осаждения из растворов, и их термическую стабильность;

– влияние легирования лантаном на оптимизацию структурного состояния плёнок мультиферроиков BiFeO_3 , полученных методом химического осаждения из растворов на подложках $\text{Si-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Pt}$;

– установление корреляции между структурой плёнок и их физическими свойствами.

Научная новизна

1. Впервые методами электронной микроскопии исследованы процессы кристаллизации и структурные изменения плёнок $\text{PbZr}_{0,48}\text{Ti}_{0,52}\text{O}_3$ (ЦТС), полученных методом химического осаждения из раствора в широком интервале температур $550-900^\circ\text{C}$. Эти данные сопоставлены со структурными изменениями плёнок ЦТС после лазерного отжига.

2. Впервые проведён подробный электронно-микроскопический анализ изменения фазово-структурного состояния наноструктурированных магнито-мягких плёнок $\text{Fe}_{80-78}\text{Zr}_{10}\text{N}_{10-12}$ на подложках из жаропрочного стекла и диффузионных процессов на границе плёнка-подложка.

3. Впервые определены условия формирования оптимального структурного состояния для плёнок мультиферроиков $\text{BiFeO}_3(\text{La})$, полученных методом химического осаждения из растворов на подложках $\text{Si-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Pt}$.

Практическая значимость работы

Интеграция активных диэлектрических материалов (в том числе пленок ЦТС/ТБС и мультиферроиков) с технологиями микроэлектронного производства открыла возможность создания нового поколения элементной базы современной электроники, основанного на нелинейных физических эффектах [4]. Огромный потенциал данного направления нашёл отражение в появлении нового междисциплинарного направления «интегрированные сегнетоэлектрики» объединяющего исследование новых материалов, физики сегнетоэлектрических структур и процессов их интеграции с полупроводниковыми технологиями. В индустрии такие важные области применения, приводящие к концентрации значительных финансовых и интеллектуальных ресурсов, принято называть «killer-application». Однако сегнетоэлектрическая память по уровню интеграции едва достигает 1/1000 от достигнутых промышленностью показателей. Причиной этого явились существенные проблемы интеграции новых материалов. Это направление очень привлекательно и в возрождающейся отечественной электронной промышленности, так как сегодня речь идёт о производстве схем, рынок которых определяется не достижением рекордных показателей по минимальным топологическим размерам, а совокупностью ноу-хау в области формирования сегнетоэлектрического модуля. Причём, освоение этих элементов технологического процесса позволяет строить на их основе целые линейки различных устройств, в которых сегнетоэлектрический эффект является системообразующим – от запоминающих устройств до микроэлектромеханических систем и устройств СВЧ-диапазона. Таким образом, данное направление может стать одним из важнейших в области создания конкурентоспособных отечественных производств, а также стойких к экстремальным воздействиям устройств специального назначения.

Магнитомягкие плёнки системы Fe-Zr-N с нанокompозитной структурой, состоящей из наноразмерных зёрен ферромагнитной фазы на основе α -Fe, дисперсноупрочнённой наночастицами немагнитной твёрдой фазы ZrN, способны обеспечить недостижимый на других плёночных материалах уникальный

комплекс магнитных и механических свойств, требующийся для применения плёнок различной толщины в миниатюрных устройствах перспективной микроэлектроники.

Основные научные положения, выносимые на защиту.

1. Влияние отжига на фазово-структурное состояние наноструктурированных магнитомягких плёнок $\text{Fe}_{80-78}\text{Zr}_{10}\text{N}_{10-12}$ толщиной 0,7 и 1,8 мкм, полученных методом магнетронного распыления, а также на процессы, проходящие на границе пленка-подложка из жаропрочного стекла по данным электронной микроскопии.

2. Результаты электронно-микроскопических и РФА исследований процессов кристаллизации, фазового состава, текстурообразования плёнок ЦТС, полученных методом химического осаждения из растворов на подложках $\text{Si-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Pt}$, после отжига при температуре 550-900°C.

3. Структурные превращения в плёнках ЦТС (цирконат-титанат свинца) и ТБС (титаната бария–стронция) на подложках $\text{Si-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Pt}$ после лазерного отжига по данным электронной микроскопии.

4. Результаты электронно-микроскопических и РФА исследований процессов кристаллизации плёнок мультиферроиков BiFeO_3 и BiFeO_3 , легированных лантаном, полученных методом химического осаждения из растворов, на подложках $\text{Si-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Pt}$.

Апробация работы

Основные результаты исследований были доложены 6 на российских и 7 международных конференциях:

Российских конференциях и симпозиумах по электронной микроскопии (Черноголовка, 2008, 2010, 2011, 2012), XVIII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков: ВКС – XVIII – 2008 (С. Петербург), ВКС–XIX–2011 (Московская обл.), X международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-10, Ростов-на-Дону, Лоо), Международной научно-

практической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» Intermatic-2009, Intermatic-2010, Intermatic-2011, Intermatic-2011 (Москва, 2009, 2010, 2011, 2012), 16th International Microscopy Congress (IMC-16), Sapporo, Japan, 10 th Multinational Congress on Microscopy (MCM2011) 2011, Urbino, Italy.

Доклад по результатам работы был удостоен второй премии на молодёжном конкурсе Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН в 2010г. Отдельные части работы были отмечены грамотами на конференциях “Intermatic – 2007, 2010, 2012” и дипломом за лучший доклад среди молодых учёных на конференции ВКС-XIX, 2009г.

Публикации

Результаты работы изложены в 24 публикациях (11 статей, из них 9 в реферируемых журналах ВАК и 13 тезисов докладов).

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Воротилов К.А., Сигов А. С., Васильев В.А., Лебо И.Г., Зворыкин В.Д. Электронная микроскопия структурных изменений в плёнках титаната бария-стронция после лазерного отжига. // Нано- и микросистемная техника. - 2007, № 10(87), с. 2-5.

2. Жигалина О.М., Воротилов К.А., Хмеленин Д.Н., Сигов А.С. Структурные особенности плёнок цирконата-титаната свинца, сформированных методом химического осаждения из растворов с различным содержанием свинца. //Нано- и микросистемная техника, №11, 2008, с.17-22

3. Жигалина О.М., Воротилов К.А., Хмеленин Д.Н., Сигов А.С. Структура плёнок , полученных химическим осаждением из растворов на подложках из поликора. /Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2008, №9, с.3-8.

4. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Воротилов К.А., Сигов А.С., Лебо И.Г. Электронная микроскопия структуры композиций ТБС_Pt-Ti-SiO₂-Si после лазерного отжига// ФТТ 2009, т.51, вып.7.

5. Zhigalina O.M., Vorotilov K.A., Khmelinin D.N., Sigov A.S., Gainutdinov R.V.//Correlation grain and domain structures in PZT thin films// Integrated Ferroelectrics.-V.106.-Issue 1.- P.70-80-2009.
6. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Шефтель Е.Н., Усманова Г.Ш., Inoue M. Эволюция фазово-структурного состояния при отжиге плёнок Fe-ZrN, полученных методом магнетронного распыления.// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные, нейтронные исследования, 2010, № 9, с. 29–34.
7. Жигалина О.М., Котова Н.М., Васильев В.А., Воротилов К.А., Хмеленин Д.Н., Мазитов А.А., Серёгин И.С., Дьяконова Н.Б. //Структура плёнок $\text{BiFeO}_3 : \text{La}$, синтезированных методом химического осаждения из растворов //Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2010. Т. 10. № 1-2. С. 25-29.
8. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Воротилов К.А., Котова Н.М., Мазитов А.А., Серёгин И.С., Дьяконова Н.Б. Структура и фазовый состав плёнок $\text{BFO}(\text{La})$, синтезированных методом химического осаждения из растворов // Физика твёрдого тела, 2012, том 54, вып. 5, с. 937-938.
9. Хмеленин Д.Н., Жигалина О.М., Воротилов К.А., Лебо И.Г. Кристаллизация плёнок титаната-цирконата свинца с помощью лазерного отжига // Физика твёрдого тела, 2012, том 54, вып. 5, с. 839-841.
10. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Шефтель Е.Н., Усманова Г.Ш., Васильев А.Л., Карлссон А. Электронная микроскопия фазово-структурных превращений в магнитомягких нанокристаллических плёнках Fe-Zr-N, Кристаллография, №2, т.58,с 327-336, 2013
11. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Шефтель Е.Н., Усманова Г.Ш., Васильев А.Л. Просвечивающая электронная микроскопия плёнок $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_{10}\text{N}_{11}$ Международная научно-техническая конференция Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения 14-17 ноября «INTERMATIC-2011» Москва, МИРЭА, с. 45-52

Тезисы

1. Zhigalina O.M., Vorotilov K.A., Sigov A.S., Khmelenin D.N., Kumskov A.S. Visualization of grain morphology in BST films by TEM. .-Proceedings of 16th International Microscopy Congress (IMC-16).- 3-8 September, Sapporo, Japan.- P.1364.-2006.
2. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Воротилов К.А., Сигов А.С., Васильев В.А., Лебо И.Г., Зворыкин В.Д., Левченко А.О., Устиновский Н.Н. //Влияние лазерного отжига на структуру композиций ТБС-Pt-Ti-SiO₂-Si.// Материалы IV Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», (Intermatic-2006) часть 2, М: МИРЭА.-24-28 октября 2006.-с.12-14.
3. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Воротилов К.А., Сигов А.С., Лебо И.Г. Технологические возможности лазерного термоотжига для формирования сегнетоэлектрических плёнок титаната бария-стронция. // INTERMATIC–2007. Материалы V Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», 23–27 октября 2007 г., г. Москва. - М.: МИРЭА, 2007, часть 2, с. 20-23.
4. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Сигов А.С., Васильев В.А., Лебо И.Г., Зворыкин В.Д., Левченко А.О., Устиновский Н.Н. Электронная микроскопия структуры композиций ТБС-Pt-Ti-SiO₂-Si после лазерного отжига. Десятый международный симпозиум «порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-10, Ростов-на-дону, п. Лоо, 12-17 сентября, 2007г. Труды симпозиума, ч. III, стр.173.
5. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Воротилов К.А., Гайнутдинов Р.В., Васильев В.А., Сигов А.С. Электронная микроскопия гетероструктур титаната-цирконата свинца. XXII Российская конференция по электронной микроскопии, тезисы докладов, Черноголовка 2008, с.166.
6. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Воротилов К.А., Сигов А.С., Лебо И.Г. Электронная микроскопия сегнетоэлектрических плёнок после лазерного

отжига. XXII Российская конференция по электронной микроскопии, тезисы докладов, Черноголовка 2008, с.167.

7. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Кускова А.Н., Воротилов К.А., Сигов А.С., Carlsson A. “Электронная микроскопия композиций на основе сегнетоэлектриков. Первые московские чтения по проблемам прочности материалов, посвящённые 85-летию со дня рождения проф. В.Л. Инденбома и 90-летию со дня рождения проф. Л.М. Утевского. Тезисы докладов. Москва, 1-3 декабря, 2009, с.74.

8. Zhigalina O.M., Khmelenin D.N., Sheftel E.N., Usmanova G.Sh., Carlsson A. (S)TEM/EELS characterization of phase and structural state in $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_{10}\text{N}_{11}$ ferromagnetic films. Abstracts of Microscopy Conference, Austria, Graz, 30Aug. 2009, V.3, P.457

9. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Серегин Д.С., Воротилов К.А., Сигов А.С. Влияние температуры отжига на структуру тонких плёнок ЦТС// VIII Международная научно-техническая конференция INTERMATIC-2009. Москва. 7-10 декабря 2009. Ч.2.-С.7-11.

10. Хмеленин Д.Н., Жигалина О.М., Шефтель Е.Н., Усманова Г.Ш., Carlsson A. Просвечивающая электронная микроскопия эволюции структуры плёнок $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_{10}\text{N}_{11}$ после отжига. XXIII Российская конференция по электронной микроскопии. Тезисы докладов, Черноголовка, 2010, с. 43-44.

11. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Васильев В.А., Воротилов К.А., Котова Н.М., Мазитов А.А., Серегин И.С.. Структура и фазовый состав плёнок $\text{BiFeO}_3:\text{La}$, сформированных методом химического осаждения из растворов. XIX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков.-Москва 20-23 июня 2011. Тезисы докладов.-С.187.

12. Хмеленин Д.Н., Жигалина О.М., Воротилов К.А., Сигов А.С., Лебо И.Г. Кристаллизация плёнок ЦТС с помощью лазерного отжига. XIX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков.-Москва 20-23 июня 2011. Тезисы докладов.-С.265.

13. Zhigalina O.M., Khmelenin D.N., Vorotilov K.A., Sigov A.S., Kotova N.M., Seregin I.S., and Mazitov A.A. Structure of BiFeO(La) CSD thin films. 10 th Multinational Congress on Microscopy (MCM2011) September 4-9 2011, Urbino, Italy. Proceedings-P.597-598.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав с выводами и списком литературы из 135 наименований, общий объём диссертации – 167 страниц, включая 78 рисунков и 13 таблиц. В первой главе приведён обзор литературы, во второй главе описываются материалы и методы исследования, в третьей, четвёртой и пятой главах содержатся экспериментальные результаты, полученные в работе.

Автор выражает искреннюю и глубокую благодарность:

- проф. Шефтель Е.Н. (*ФГБУН ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН*) за предоставленные образцы плёнок FeZrN и плодотворное обсуждение результатов исследований;
- проф. Воротилову К.А. (*МГТУ МИРЭА*) за предоставленные образцы композиций на основе ЦТС и ТБС и многолетнее плодотворное сотрудничество;
- к.ф.-м.н Васильеву А.Л. за предоставленную возможность проведения исследований на микроскопе FEI Titan и помощь при исследовании методом СХПЭЭ (РНИЦ «Курчатовский институт»);
- д.ф.-м.н. Лебо И.Г. (*МГТУ МИРЭА*) за проведение лазерного отжига;
- к.ф.-м.н Дьяконовой Н.Б. (*ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»*) за съёмку рентгенограмм;
- директору ООО «СМА» В.Я. Шкловеру за предоставленную возможность проведения исследований на оборудовании FEI Company в г. Эйндховен (Голландия).

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Применение плёнок в микроэлектронике.

На данный момент основным объединяющим принципом практически всей микроэлектронной промышленности является повсеместное использование тонкоплёночных технологий в производстве интегральных микросхем. Без данной технологии сложно представить практически любой современный прибор или электронное изделие. В связи с тем, что технология получения плёночных структур очень развита и продолжает развиваться, эти технологии по возможности внедряются не только в интегральных схемах.

1.1.1. Сегнетоэлектрические плёнки.

Одним из удачных примеров применения тонких плёнок в микроэлектронике, а также развития данной технологии является внедрение в устройства памяти плёнок сегнетоэлектриков. Например, таких, как титанат бария – стронция и цирконат – титанат свинца.

Сразу после открытия сегнетоэлектриков исследователи проявили интерес к этому классу веществ, но их практическое использование в микроэлектронике оказалось невозможным из-за проблем получения тонкоплёночных сегнетоэлектрических материалов необходимого качества с воспроизводимыми свойствами. На данный момент уже запускаются опытные производства устройств энергонезависимой памяти, динамической памяти с произвольной выборкой. Так же тонкие сегнетоэлектрические плёнки ЦТС и ТБС можно применять при создании конденсаторов, приёмников инфракрасного излучения, оптических процессоров, волноводов и линий задержки, приборов на поверхностных акустических волнах, разнообразных акустооптических устройств, изменяющих заданным образом спектральный состав, амплитуду и направление распространения светового сигнала.

В таблице 1 отражены некоторые возможные применения сегнетоэлектрических плёнок, их толщины и свойства, необходимые для реализации указанных применений.

Таблица 1. Применение и характеристики сегнетоэлектрических плёнок.

Устройства	Материал	Толщина плёнки, мкм	Примечание
Энергонезависимая память FeRAM	$\text{Pb}(\text{TiZr})\text{O}_3$, $(\text{PbLa})\text{TiO}_3$, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	0,1 – 0,3	Высокие значения остаточной поляризации, малое коэрцитивное поле, большое число циклов переключения
Динамическая память DRAM	$\text{Pb}(\text{TiZr})\text{O}_3$, $(\text{PbLa})\text{TiO}_3$, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, BaSrTiO_3	0,2 – 0,5	Высокие значения диэлектрической проницаемости и напряжения пробоя
Конденсаторы	BaSrTiO_3 , SrBiTaO_9 , $(\text{PbLa})(\text{TiZr})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{MgNb})\text{O}_3$	0,1 – 0,5	Большие величины диэлектрической проницаемости и напряжения пробоя, термостабильность, низкие диэлектрические потери.

Рассмотрим их более подробно. Сегнетоэлектрические запоминающие устройства (СЗУ) в международном перспективном плане развития технологии микроэлектроники, редакции 2001г. впервые получили официальное название FeRAM – Ferroelectric Random Access Memory [5]. Ячейка памяти FeRAM создаётся размещением сверхтонкой плёнки сегнетоэлектрического материала между двумя плоскими металлическими электродами, образующими конденсатор (рис.1.). Вместо того чтобы хранить данные как заряд в конденсаторе, подобно

DRAM, сегнетоэлектрическая ячейка памяти хранит данные внутри кристаллической структуры [6].

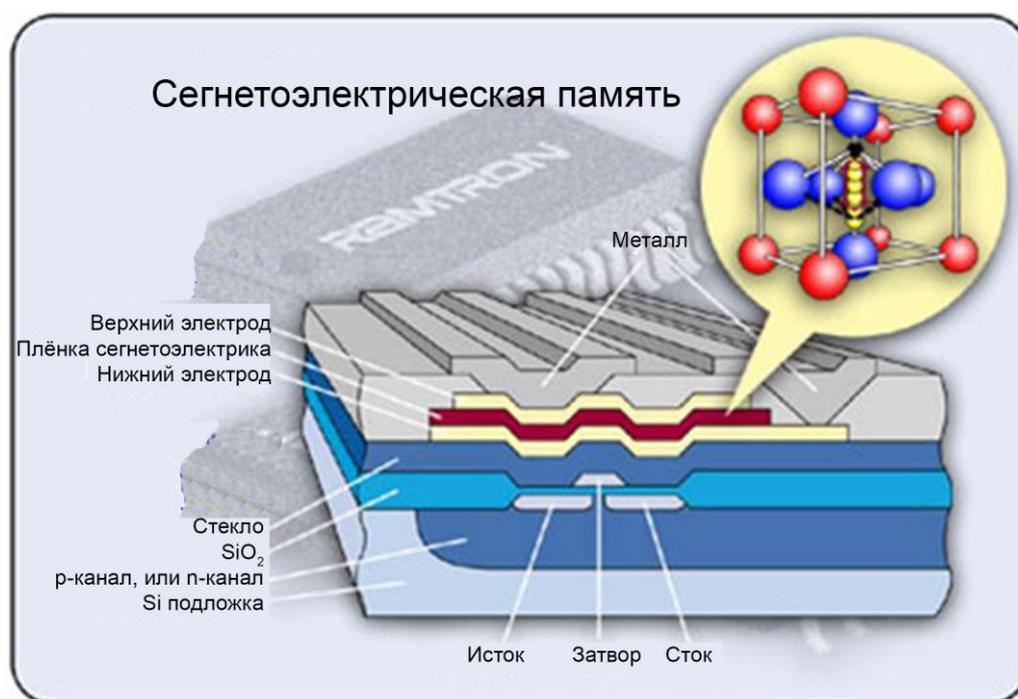


Рис.1. Ячейка памяти FRAM

Компактная ячейка FeRAM состоит из одного транзистора и одного конденсатора, поэтому позволяет производить микросхемы с объѐмом 1 Мбит и более [6, 7]. Основным конкурентом СЗУ на рынке перспективных энергонезависимых устройств является магниторезистивная память – МЗУ (MRAM) [5]. Пока что развитие технологии СЗУ значительно отстаѐт от лидирующих производителей памяти. Однако в настоящее время и в ближайшей перспективе ёмкость устройств памяти увеличивается каждые четыре года параллельно с уменьшением технологических норм в 0.7 раза [7]. В таблице 2 представлены данные, отражающие динамику изменения ёмкости СЗУ.

Достоинствами СЗУ на основе плѐнок ЦТС являются низкие управляющие напряжения, совместимые со схемами обрaмления (3-5 В), длительные времена энергонезависимого хранения информации (не менее 5 лет), неизменность параметров при очень большом числе циклов запись-считывание (более 10^{10} - 10^{12}), высокая радиационная стойкость, высокая степень интеграции (минимальный размер домена значительно ниже предела разрешения процесса литографии).

Таблица 2. Прогноз изменения ёмкости СЗУ

Год пр-ва	2001	2004	2007	2010	2013	2016
ЗУПВ, нм	130	90	65	45	32	22
Размер элемента СЗУ, нм	500	180	130	100	70	50
Ёмкость СЗУ	1М	64М	256М	1Г	4Г	16Г
Стандартная память, байт	32кБ	2Мб	8Мб	32Мб	128Мб	512Мб
Встроенная память, байт						
Время выборки, нс	80	40	20	10	8	6
Время хранения (85С), лет	10	10	10	10	10	10

Тонкие плёнки титаната бария -стронция $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ (ТБС) как альтернативные диэлектрики для конденсаторов динамической памяти случайного доступа (DRAM) были исследованы, благодаря их:

- 1) высокой диэлектрической константе ($\epsilon > 200$);
- 2) низким токам утечки;
- 3) низкому температурному коэффициенту электрических свойств;
- 4) небольшим диэлектрическим потерям;
- 5) отсутствию проблем усталости или старения;
- 6) высокой совместимости с устройствами обработки;
- 7) линейной зависимости электрического поля и поляризации;
- 8) низкой температуре Кюри [5]

На рис.2 показано ПЭМ-изображение Pt/ТБС/Pt поперечного среза конденсаторной структуры, которая состоит из платинового нижнего электрода толщиной 250 нм, находящегося на 75 нм барьере из TaSiN. Толщина ТБС - 27 нм, верхний электрод - платиновая плёнка толщиной 50 нм. Барьер и слои электродов – получены термовакuumным осаждением из газовой фазы (PVD), в то время как ТБС осаждали методом МОСVD [8].

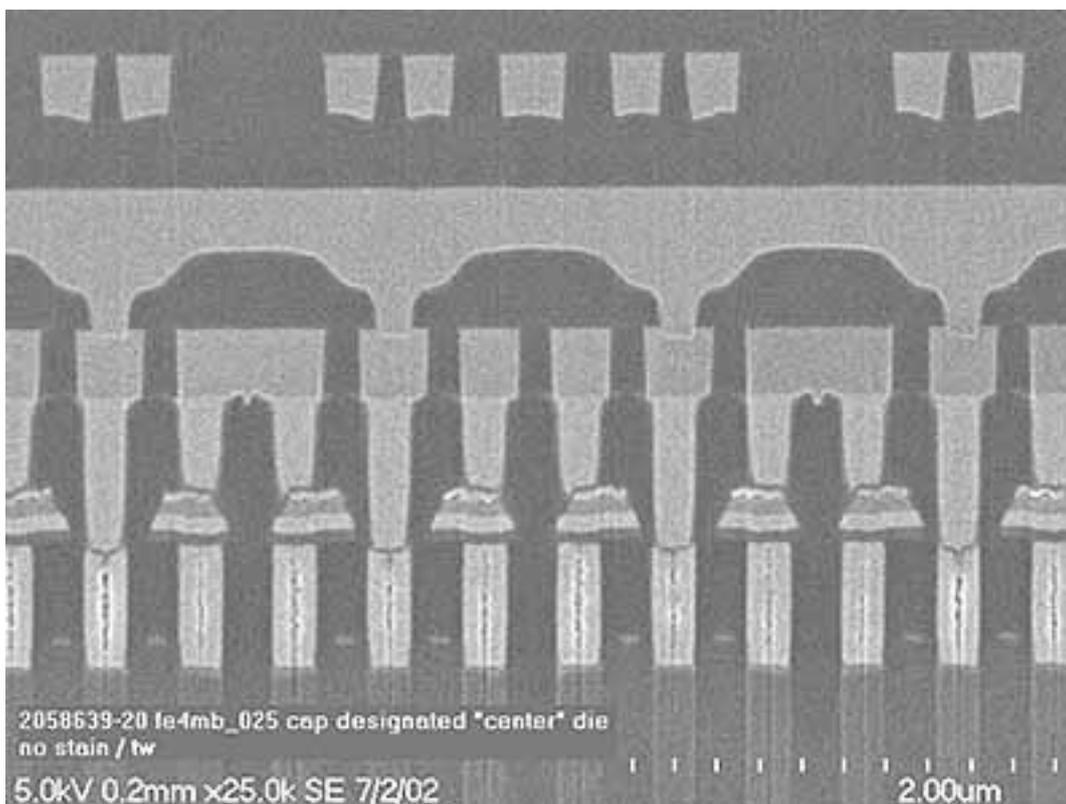


Рис.2. Электронномикроскопическое-изображение поперечного среза микросхемы СЭУ.

Сегнетоэлектрические плёнки титаната бария- стронция (ТБС) вызывают также большой интерес со стороны конструкторов СВЧ- приборов и устройств [5, 9]. Этот интерес обусловлен сильной зависимостью диэлектрической проницаемости плёнок ТБС от приложенного электрического поля, надёжной работой СВЧ приборов на основе ТБС при напряжённости поля выше 40 В/мкм и относительно низким тангенсом диэлектрических потерь в СВЧ -диапазоне. Эти свойства плёнок делают перспективным их применение в качестве основы для таких устройств, как варакторы, фазовращатели и перестраиваемые фильтры, работающие при комнатной температуре [7]. При этом плёнки ТБС на подложках сапфира и особенно поликора представляются наиболее перспективными с точки зрения их электрофизических свойств в СВЧ- диапазоне. Сегодня для создания приборов СВЧ-диапазона необходимы сегнетоэлектрические плёнки, обладающие одновременно достаточно сильной зависимостью диэлектрической проницаемости от приложенного поля и низкими потерями в СВЧ- диапазоне

(необходимо, чтобы $\text{tg}\delta$ плёнок был, по крайней мере, меньше 0.01 на частоте 1 ГГц) [10].

Однако реальное использование тонких плёнок сильно зависит от более полного понимания свойств материала

1.1.2. Ферромагнитные плёнки

Кроме сегнетоэлектриков перспективным является применение ферромагнитных плёнок, которые, однако применяются уже не только в производстве интегральных схем, а также для изготовления датчиков магнитного поля (рис. 3).

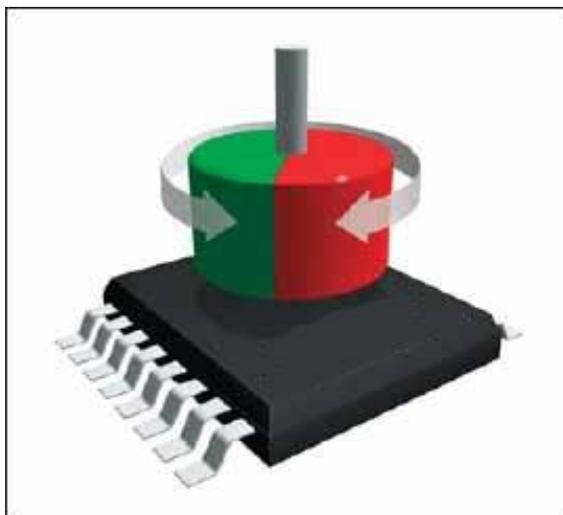


Рис. 3. Датчик магнитного поля в виде ИС

Плёнки магнитомягких сплавов применяют также при производстве устройств магнитного хранения данных. Миниатюрным высокочувствительным быстродействующим датчиком слабого магнитного поля является магнитный сердечник записывающей головки (рис. 4) — один из основных функциональных элементов устройств высокоплотной, высокочастотной магнитной записи и хранения информации [11].

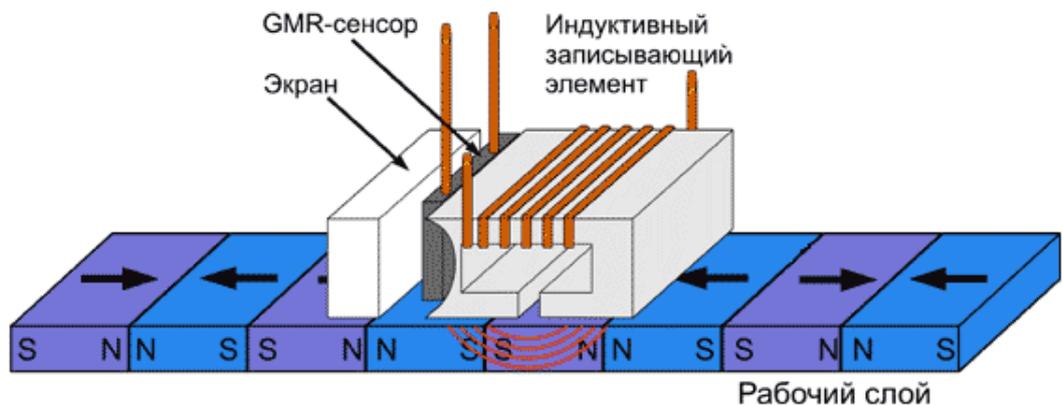


Рис.4. Схематическое изображение магнитной головки.

Запись данных на магнитные носители (ленты, компакт диски, жёсткие диски винчестеры) осуществляется с помощью такого датчика - магнитной записывающей головки (её магнитного сердечника). В процессе записи на головку подаётся электрический ток, который быстро включается и выключается, создавая на поверхности носителя последовательность малого размера намагниченных “единица” и не намагниченных “ноль” областей различной полярности. Эти области образуют единицы информации, называемые битами, а их размер определяет плотность записи. Одновременно с развитием электронной промышленности и вычислительной техники требования к плотности записи, а следовательно и к материалам, постоянно растут. За период 40 лет (с конца 50-х до конца 90-х гг. прошлого столетия) плотность магнитной записи увеличилась на 5- 6 порядков [12].

Повышение плотности магнитной записи обеспечивается, в том числе, за счёт увеличения коэрцитивной силы H_C материала носителя, которая в настоящее время достигла значения 5000 Э [13]. Рост H_C носителя требует увеличения магнитного поля записи, следовательно, увеличения индукции насыщения B_S материала сердечника магнитной головки.

Современный уровень эксплуатационных свойств таких устройств определяет требования, предъявляемые к материалу магнитного сердечника. Это

высокая индукция насыщения (вплоть до 2 Тл) в сочетании с низкой коэрцитивной силой ($< 0,1$ Э) и высокой магнитной проницаемостью ($>> 1000$) на высоких частотах ≥ 100 МГц; большое электросопротивление (~ 200 Ом·см); высокая износостойкость; термическая стабильность (вплоть до 600°C) и возможность получать материал с применением плёночных технологий [14, 15, 16]. Элементарный акт процесса магнитной записи заключается в намагничивании магнитным сердечником головки участка носителя (диски, магнитные ленты).

Среди ферромагнитных d-переходных металлов (Fe, Co, Ni) Fe имеет максимальный магнитный момент на атоме ($2,22\mu\text{B}$) и максимальное значение индукции насыщения B_s ($2,148$ Тл) [17]. Перспективным материалом для изготовления таких сердечников являются плёнки сплавов, богатых железом. При этом, чтобы обеспечить отклик на чрезвычайно слабые магнитные поля, материал сердечника должен иметь низкую коэрцитивную силу и высокие значения магнитной проницаемости на высоких и сверхвысоких частотах. Требование большого удельного электросопротивления материала связано с необходимостью обеспечить снижение энергетических потерь на высоких частотах. Требование высокой износостойкости материала сердечника становится особо актуальным в связи с миниатюризацией конструкции головки и, как следствие, к ускорению износа её сердечника в условиях работы в контакте с носителем. Термическая стабильность (по крайней мере, вплоть до 600°C) предотвращает ухудшение свойств плёночного материала в процессе нагрева при изготовлении (пайка и склеивание) головок; коррозионная стойкость обеспечивает возможность работы головки в различных климатических условиях. В современной конструкции магнитной головки толщина магнитного слоя в одно - и многослойных сердечниках изменяется в пределах от нескольких микрон до нескольких нанометров, а сердечник изготавливают с применением планарных технологий.

1.1.3. Мультиферроики

Мультиферроики – это кристаллические твёрдые тела, в которых сосуществуют хотя бы два из трёх типов упорядочений: магнитного, электрического и механического. МЭЭ определяется совокупность свойств, связывающих поляризацию и внешнее магнитное поле (или намагниченность и электрическое поле). Вследствие возможности намагничивания под действием электрического поля, и, наоборот, поляризации при воздействии магнитного поля такие материалы находят широкое применение не только в микроэлектронике и различных сенсорных устройствах, но и в новом, бурно развивающемся направлении – спиновой электронике (спинтронике).

Основной проблемой спинтроники является преобразование представленной в форме намагниченности информации в электрическое напряжение. Сейчас такая задача решается с использованием гигантского магнетосопротивления (изменения электрического сопротивления материала в магнитном поле, ГМС), однако магнитоэлектрики (подкласс мультиферроиков) являются альтернативой и в скором будущем составят хорошую конкуренцию ГМС-устройствам. Это и определяет потребность в изучении таких материалов и их использование в нанотехнологиях [18].

К настоящему времени в этом классе синтезированы соединения, принадлежащие к нескольким структурным типам, но среди них главенствующее место занимают материалы с перовскитоподобной структурой. Из последних наиболее полно изучен BiFeO_3 , который функционально является сегнетоэлектриком, ферроэластиком и обладает слабым ферромагнетизмом, сосуществующим со спиральным антиферромагнитным порядком [19].

Как известно из экспериментальных данных, для BiFeO_3 температура сегнетоэлектрического фазового перехода T_c составляет около 1100К, а антиферромагнитного фазового перехода T_N — около 640К [20].

1.2. Методы получения плёнок

Методы получения тонких плёнок можно условно разделить на две категории: физические и химические. Физические методы основаны на распылении мишени, представляющей собой смесь оксидов или сложное оксидное соединение. К ним относятся магнетронное, ионное, электронное, распыление в плазме и др. напыления и лазерная абляция.

При магнетронном напылении атомы мишени выбиваются высокоэнергетическими ионами и осаждаются на поверхности подложки. Плёнка растёт довольно медленно и для больших площадей подложки может иметь значительные вариации микроструктуры и состава. К настоящему времени разработаны многочисленные способы частичного преодоления этих трудностей, в результате чего качество плёнок постоянно улучшается [21].

При формировании плёнок ЦТС методом магнетронного распыления с использованием составной металлической мишени рост стехиометрических ориентированных плёнок определяется тремя основными процессами:

- 1) формированием воспроизводимого слоя окисла на поверхности мишени;
- 2) стабильностью оксидных частиц в процессе транспорта через плазму к подложке
- 3) процессами зарождения и роста плёнки на поверхности подложки.

Эти процессы взаимодействия плазмы с поверхностью и транспорта материала к подложке определяют микроструктуру и электрофизические свойства плёнок [22].

Группа методов, объединённых названием "лазерная абляция", то есть инициированный лазером массоперенос вещества мишени на подложку, получила развитие при поиске путей нанесения плёнок многокомпонентных металл-оксидных соединений - высокотемпературных сверхпроводников. Лазерный луч (обычно используют мощные лазеры с частотой следования импульсов от 10 до 100 Гц) фокусируется на мишени, испаряющиеся атомы которой переносятся на подложку, где растёт плёнка. В сравнении с методами магнетронного распыления

эти методы открывают возможность понизить температуру подложки (что бывает критичным при интегрировании сегнетоэлектрических плёнок с полупроводниками) и обеспечить удовлетворительное выполнение условий стехиометрии на всей поверхности осаждения. Основные трудности связаны с напылением однородных плёнок на подложки большой площади и с защитой поверхности растущей плёнки от повреждений осколками распадающейся мишени [5].

Процессы напыления существенно проигрывают процессам газофазного химического осаждения (CVD-процессы), на которые и ориентируются сейчас большинство исследователей. Материал в процессе химического осаждения строится на атомно-молекулярном уровне. Химики могут управлять составом материала, его свойствами, дефектной структурой. Таким образом, имеется большая возможность получить более совершенные материалы, чем при просто физическом распылении, которое идёт из уже готовой мишени. А мишень, как правило, - это керамики - смесь веществ с различными примесями. При распылении вещество летит кластерами и потом на подложке сложно сформировать совершенную структуру.

Безусловно, CVD-метод обладает наибольшими перспективами для применений в процессах производства СЗУ в связи с хорошо отлаженной технологической базой. Многие проводящие оксиды, перспективные для использования в качестве электродов СЗУ, также могут быть сформированы данным методом, что даёт возможность создания кластерных установок для производственных процессов. Однако, несмотря на очевидные потенциальные преимущества данного метода, широкомасштабное промышленное использование пока сдерживается. В отличие от золь-гель метода, где исходные растворы формируются в виде заранее приготовленного химического вещества с заданной стехиометрией, в CVD методе используется осаждение на подложку отдельных компонентов из паровой фазы.

Основной проблемой является транспорт исходных соединений с низкой летучестью в реактор. Большинство исходных соединений имеет также высокую

температуру испарения. Необходимость обеспечения высокой температуры стенок реактора приводит к возникновению побочных реакций гетерогенной преципитации на стенках реактора, что приводит к трудности контролирования процесса роста и повышенной дефектности плёнок.

Термически активируемые CVD-процессы, при которых потоки газов из газовой фазы металлоорганических соединений, содержащих все необходимые компоненты сегнетоэлектрического соединения, фокусируются на поверхности нагретой подложки и вступают в химическую реакцию, в результате которой образуется твёрдая плёнка сегнетоэлектрика, сейчас уже не актуальны. На смену им пришли плазмо-активируемые процессы. Это связано с тем, что сейчас вся технология, в связи с необходимостью улучшения качества структур, ориентируется на низкотемпературные процессы, исключая диффузию. В этих процессах может использоваться плазма He и др. газов, например H_2 , N_2 , N_2O [23]. Несмотря на трудности подбора необходимых исходных металлоорганических соединений и сложность протекающих химических реакций, это направление обладает многими преимуществами, позволяя, в частности, снизить температуру подложки ($< 600^\circ C$), обеспечить высокое качество покрытия на значительной площади, большие скорости роста и т.д. К сожалению, отсутствие достаточной информации о механизме взаимодействия возбуждённых газов (в т.ч. He) существенно затрудняет формирование представлений о механизме процесса роста плёнок в плазмохимических процессах [5].

Говоря о конденсаторных структурах для СЗУ и сложности обеспечения кинетического контроля скорости роста плёнок в CVD методе, нельзя не отметить появления новой разновидности газофазного метода ALD – atomic Layer Deposition., которая недавно вышла на коммерческий уровень [24].

Принцип действия основан на самолимитированной реакции химического реагента с поверхностью. За счёт мономолекулярного контроля роста плёнки ALD обеспечивает очень высокую равномерность на пластинах большого диаметра (неравномерность 1-2 Å на пластинах 300мм), отсутствие включений за счёт

полного исключения реакций в газовой фазе, а главное суперконформное осаждение на рельефе с очень высоким аспектным соотношением (60:1), недостижимое любыми другими методами.

К химическим методам получения сегнетоэлектрических плёнок относится также золь-гель метод. В основе этого метода лежат реакции гидролиза и поликонденсации металлоорганических соединений, главным образом алколюатов металлов, ведущие к образованию металл-кислородного каркаса, постепенное разветвление которого вызывает последовательные структурные изменения по схеме раствор-золь-гель-оксид. Такой метод обеспечивает возможность очень точного управления структурой получаемого вещества на молекулярном уровне, получение многокомпонентных оксидных соединений с точным соблюдением стехиометрического соотношения элементов, высокой гомогенностью и низкой температурой образования оксидов. Оптимизация условий приготовления исходных растворов и формирования плёнок обеспечивается путём статистического контроля свойств исходных растворов и образующихся при их испарении порошков, а также свойств плёнок, формируемых из данных растворов. Контроль растворов и порошков осуществляется методами аналитического и физико-химического тестирования, а структура плёнок исследуется методами рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, микроскопии атомных сил, эллипсометрии, широким спектром электрофизических методов [24].

При использовании метода химического осаждения из раствора нанесение исходного раствора на подложку обычно осуществляется методами поверхностного смачивания (центрифугирование, вытягивание из растворов, метод движущегося мениска) или методами мелкодисперсного распыления (пульверизация осаждение из аэрозольных источников) [25, 26].

Большинство исследований в области тонких плёнок, полученных золь-гель методом, посвящено изучению влияния состава исходного золя, а также условий проведения отжига на свойства получаемых плёнок, в то время как условия нанесения плёнок могут также оказывать существенное влияние не только на

толщину, но и на пористую микроструктуру и другие свойства формируемых слоёв. Brinker и др. [26], а также Strawbridge [27] и некоторые другие авторы провели подробные исследования физических и химических аспектов формирования плёнок методом вытягивания из раствора.

Основным методом формирования плёнок из жидких исходных компонентов в микроэлектронике остаётся метод центрифугирования. Для получения плёнок разработано уникальное оборудование, включающее блоки предварительной обработки пластин, нанесения, сушки и позволяющее получить слои с минимальной дефектностью. Другие методы формирования плёнок в микроэлектронике практически не используются.

Так, часто используемый для получения золь-гель плёнок метод вытягивания из раствора, имеет ряд недостатков: нанесение с двух сторон пластины, неравномерная кромка на краю пластины, трудность обеспечения малого уровня дефектности (загрязнение раствора частицами с пластины и со стенок сосуда с последующим их переносом с поверхности раствора в плёнку, невозможность финишной фильтрации раствора, подаваемого на пластину) и т.д.

Метод движущегося мениска во многом свободен от этих недостатков, но, по-видимому, пока не позволяет обеспечить необходимый уровень дефектности и однородности. Тем не менее, этот метод представляется весьма перспективным, так как обеспечивает малый расход наносимой жидкости, что является особенно актуальным в связи с увеличением размеров кремниевых пластин до 300 мм и более.

Метод распыления не позволяет обеспечить необходимую однородность и уровень дефектности получаемых плёнок. Чрезвычайно перспективным представляется новый метод осаждения из аэрозольных источников, сочетающий в себе преимущества золь-гель метода (контроль стехиометрии многокомпонентных соединений) и метода химического осаждения из газовой фазы (конформное осаждение сверхтонких слоёв), однако будущее этого метода зависит от прогресса в конструировании и внедрении в микроэлектронную технологию весьма сложного и дорогостоящего технологического оборудования.

Таким образом, практическое использование метода химического осаждения их растворов, по крайней мере, для создания СЗУ объемом 1-4- Мб предполагает получение плёнок методом центрифугирования. Увеличение ёмкости ЗУ и переход к 3D конструкциям конденсаторных элементов обусловит необходимость перехода на метод аэрозольного распыления.

Каждая технология изготовления имеет свои достоинства и недостатки. Однако независимо от метода, процесс изготовления должен быть экономичен, и полученная в результате тонкая плёнка должна обладать следующими характеристиками:

- хорошей однородностью толщины;
- высокой беспримесностью и плотностью;
- контролируемым стехиометрическим составом;
- высокой степенью структурного совершенства;
- хорошими электрическими свойствами;
- превосходная адгезия.

1.3. Формирование кристаллической структуры тонких плёнок и её визуализация с помощью ЭМ

Одним из критических процессов в производстве интегральных схем с внедрением новых или перспективных материалов, является обеспечение их кристаллизации. В большинстве случаев процесс кристаллизации требует нагрева уже сформированной структуры, что накладывает свои требования и ограничения по многим параметрам, среди которых присутствуют температура, время, скорость нагрева и коэффициенты теплового расширения материалов.

1.3.1. Диаграммы фазового равновесия и структурные превращения ЦТС, ТБС, ВФО, FeZrN

ЦТС. Цирконат-титанат свинца – материал со структурой перовскита, обнаруживающий ярко выраженные сегнетоэлектрические свойства. Такие

материалы со структурой кислородных октаэдров в массивном состоянии описаны в классических трудах [28, 29, 30]. Диаграмма состояния системы $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ показана на рис.5.

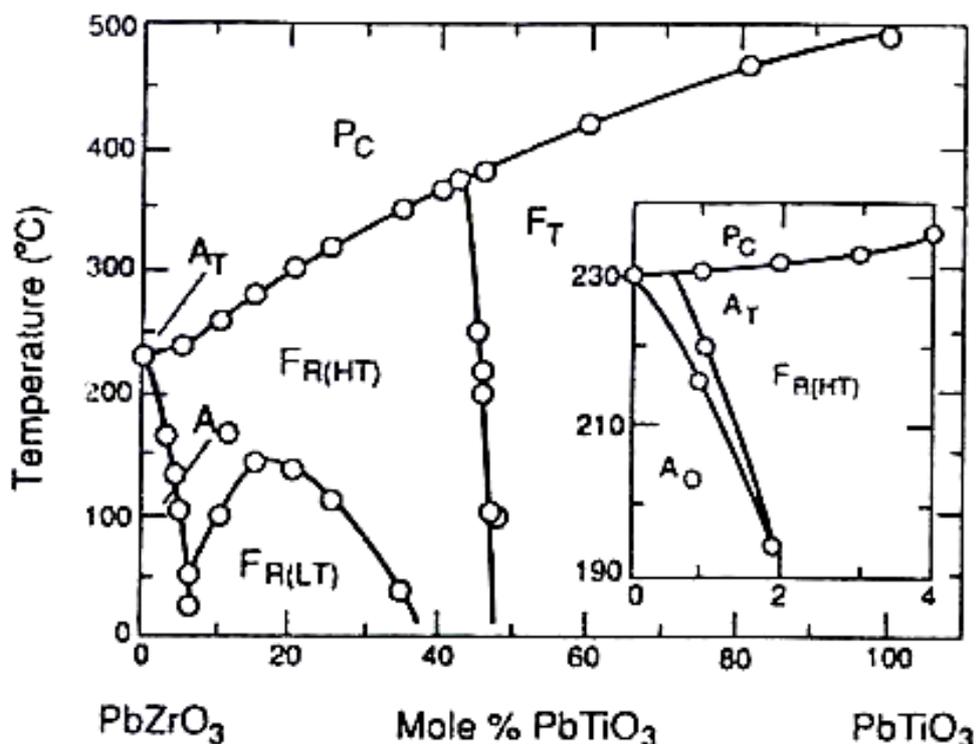


Рис.5 Диаграмма состояния системы $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$.

Большинство составов являются сегнетоэлектриками, хотя PbZrO_3 и некоторые другие составы, имеют орторомбическую симметрию и обнаруживают антисегнетоэлектрические свойства. Около морфотропной границы ($\text{Zr/Ti}=52/48$), где сосуществуют две фазы (тетрагональная и ромбоэдрическая), сегнетоэлектрические свойства проявляются максимально и традиционно используются в массивных материалах. Направление вектора поляризации в тетрагональной решётке – $[001]$, в ромбоэдрической – $[111]$. В случае тонких плёнок, составы, обогащённые титаном (тетрагональные, $P/4$ mm), обнаруживают более высокие пьезоэлектрические коэффициенты. Составы, обогащённые цирконием (ромбоэдрические, $R3c$), могут иметь минимальное коэрцитивное поле, высокие значения спонтанной поляризации (20 мКл/см^2) и

остаточной поляризации (45 кВ/см), и минимальную скорость деградации свойств [31, 32].

Несмотря на разнообразие химических процессов при различных методиках получения плёнок, фазовая эволюция (перед образованием перовскита) при увеличении температуры, проходит через образование пирохлороподобных метастабильных промежуточных фаз [32, 33, 34, 35]. Небольшие количества такой несегнетоэлектрической остаточной вторичной фазы могут играть отрицательную роль в процессе интеграции плёнок из-за существенно различной скорости травления пирохлора и перовскита.

Практически не сообщается о прямом превращении аморфной фазы в перовскит в случае метода химического осаждения из раствора, хотя некоторые сообщения о таком превращении известны для плёнок, осаждённых распылением при низком парциальном давлении кислорода [36].

При контролируемом зарождении промежуточная пирохлорная (P_у) фаза может быть полностью удалена и получена предпочтительная однофазная перовскитная столбчатая микроструктура, которая является предпочтительной.

Долгое время считали, что нанокристаллическая фаза, образующаяся в плёнках ЦТС при дефиците свинца, имеет структуру минерального пирохлора, которая строится на основе пространственной сетки из VO₆ октаэдров [37]. Но некоторые авторы, Wilkinson et al. [38] и Lakemann et al. [39] сообщили, что эта фаза может иметь структуру флюорита. Это предположение было основано на отсутствии сверхструктурных рефлексов на дифракционных картинах и с учётом способности циркония адаптироваться к координационным числам выше 6. Соотношение концентрации атомов Pb, Zr, Ti во флюоритной фазе исследовали в работе [40] в просвечивающем электронном микроскопе методом энерго-дисперсионного анализа, где было показано, что эта фаза обогащена цирконием, и соотношение концентрации атомов составляет [Pb]:[Zr]:[Ti]=34:50:16, в то время как в перовскитной фазе - [Pb]:[Zr]:[Ti]=65:13:23 для плёнок, полученных с 10% избытка Pb при соотношении Zr/Ti=65/35.

В тонких плёнках Ru фаза является нанокристаллической с размером зёрен 2-15 нм [41]. Вторичные флюоритные фазы могут состоять из 2-х нанофаз [32] примерно одинаковых размеров, причём одна из них – аморфная. При различных методах получения размер зёрен Re может изменяться от 0,05 до 10 мкм.

ТБС. Фазовая T-x диаграмма твёрдого раствора ТБС приведена на рис. 6. На диаграмме существуют три особые точки. Одна трикритическая с координатами $T_k=176$ К, $x = 0.38$. В этой точке линия фазовых переходов первого рода (сплошная жирная линия) переходит в линию переходов второго рода (штриховая линия).

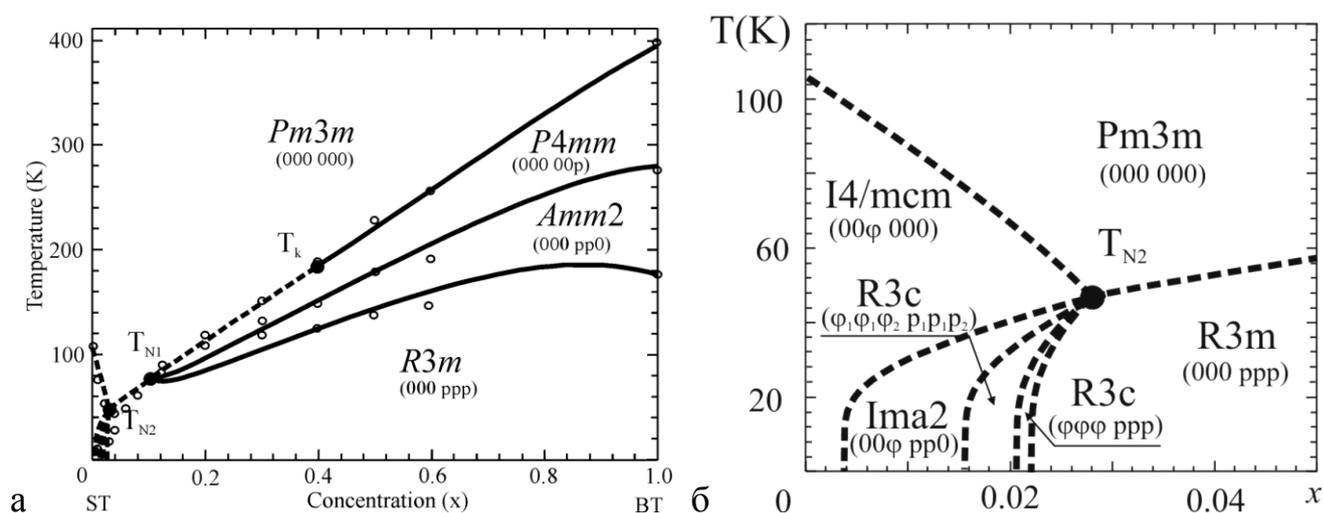


Рис.6. Фазовая T-x диаграмма твёрдого раствора ТБС:

а) Фазовая диаграмма $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$. Сплошные и штриховые линии соответствуют линиям фазовых переходов первого и второго рода соответственно. Экспериментальные точки взяты из [42] координаты особых точек: $T_{N1}=79$ К, $x = 0.11$; $T_{N2}=47$ К, $x = 0.028$; $T_k=176$ К, $x = 0.38$;

б) Фазовая диаграмма $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ вблизи мультифазной точки $T_{N2}=47$ К, $x = 0.028$. Штриховые линии соответствуют линиям фазовых переходов второго рода [43].

Две другие мультикритические – точки, в которых сходятся несколько фаз. В первой точке с координатами $T_{N1}=79$ К, $x = 0.11$ сходятся три

сегнетоэлектрические фазы $R4mm$, $Amm2$, $R3m$ и подходят к параэлектрической фазе кубической симметрии $Rm3m$. Такая особая точка, впервые описанная в [44], появляется, если выполняется условие $2\alpha_{11} - \alpha_{12} = 0$ для коэффициентов четвертой степени.

Вторая мультикритическая точка имеет координаты $T_{N2} = 47K$, $x = 0.028$. В этой точке сходятся шесть фаз: высоко симметричная кубическая фаза $Rm3m$, фаза чистого $Sr I4/mcm$, ромбоэдрическая чисто сегнетоэлектрическая фаза $R3m$ и три фазы с одновременным появлением поляризации и вращений октаэдров $R3c$, $Ima2$ и $R3c$. Последние три фазы существуют в очень узком диапазоне концентраций $0.028 > x > 0.004$.

BiFeO₃. Диаграмма состояния системы $Bi_2O_3 - Fe_2O_3$ приведена на рис.7. В данной системе образуются следующие соединения: $Bi_{26-x}Fe_xO_{39}$ (силленит), $Bi_2Fe_4O_9$ и $BiFeO_3$. Соединения 20:1 (силленит), 1:1 ($BiFeO_3$) и 1:2 ($Bi_2Fe_4O_9$) плавятся инконгруэнтно при 1068, 1203 и 1233 К, соответственно.

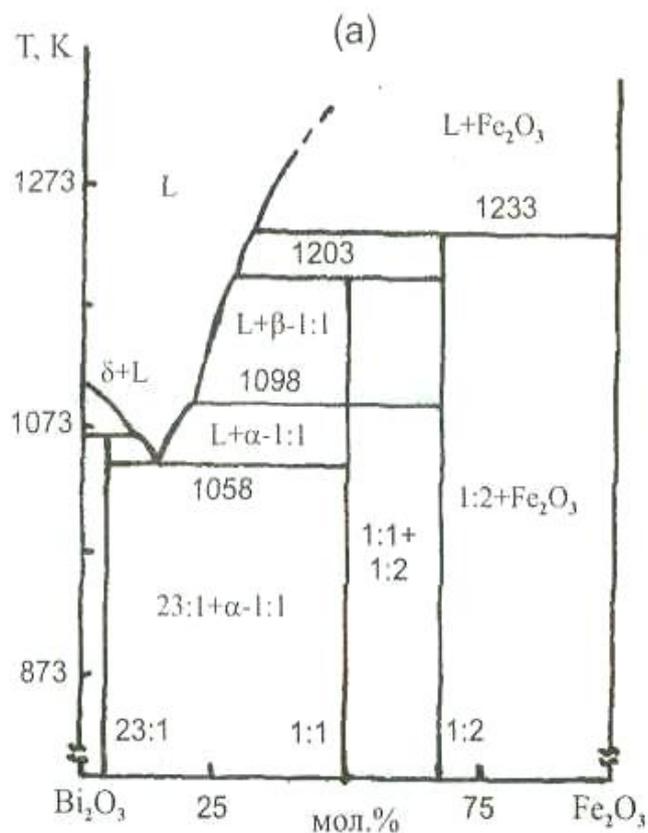


Рис. 7. Диаграмма состояния системы $Bi_2O_3 - Fe_2O_3$ [45].

1.3.2. Кристаллизация и термическая обработка ЦТС, ТБС, ВФО, FeZrN

Плѐнки ЦТС. Исключительно важным является этап кристаллизации (термической обработки) плѐнок. При кристаллизации плѐнок ЦТС для получения перовскитной фазы используются два основных подхода. При одностадийном процессе плѐнку быстро нагревают до температуры кристаллизации, что приводит как к пиролизу органики, так и к кристаллизации. Этот тип быстрого отжига увеличивает плотность тонкой плѐнки и задерживает кристаллизацию до более высоких температур.

При двухстадийном процессе, осажденная плѐнка помещается на горячую подложку при температуре 200-400°C, где происходит пиролиз органики. Несмотря на то, что быстрый нагрев мог бы приводить к растрескиванию плѐнок, на самом деле он является более предпочтительной методикой. Предполагается, что в этом процессе удаляются органические компоненты перед образованием «каркаса» в аморфной фазе, что минимизирует растрескивание. После пиролиза плѐнки отжигают при более высоких температурах (500-700°C) при скоростях нагрева от 5°C в минуту до 750°C в минуту [46]. Многие исследователи считают, что условия отжига могут значительно влиять на микроструктуру тонких плѐнок, учитывая как кинетические, так и термодинамические факторы процесса кристаллизации. Область стабильности промежуточных флюоритных/пирохлорных фаз и скорость нагрева, при которой плѐнка проходит этот температурный интервал, являются также критическими.

В работах [36, 47] показано, что кислород уходит из перовскитной фазы при температуре 650°C и пониженном давлении (10^{-3}) при этом электрические свойства ухудшаются, но могут быть восстановлены отжигом в кислородной атмосфере.

Кристаллические структуры ТБС обычно получают при относительно высоких температурах подложки. Во время роста плѐнки образуются промежуточные слои и специфическая зѐренная структура, что вызывает серьёзное снижение диэлектрической проницаемости и тока утечки.

Альтернативный метод – выращивание аморфных плёнок при низкой температуре подложки и их кристаллизация при последующем отжиге. Для этого используют изотермический или быстрый термический отжиг. В последнее время быстрый термический отжиг стал наиболее важен в приложении к технологиям крупномасштабных интегральных схем (ULSI). Главное преимущество такого воздействия – довольно короткое время обработки и относительная простота процесса. Короткое время обработки очень важно, так как вызванные температурным воздействием физические или химические процессы заканчиваются, пока нежелательные процессы, такие как диффузное проникновение, поверхностное взаимодействие эффективно контролируются. Свежеосаждённые методом CVD плёнки ТБС имеют довольно негерметичные токовые характеристики благодаря кислородной недостаточности и примесному загрязнению, существующему в плёнках. Сообщения указывают, что быстрый термический отжиг в O_2 или N_2O , применённый к плёнкам ТБС, эффективен для понижения токов утечки и обеспечивает лучшие электрические характеристики.

Плёнки ТБС. Рентгеновская дифракция свежевывращенных плёнок ТБС, осаждённых при различных температурах подложки, показывает, что структура перовскита обычно получалась при всех условиях. Однако кристаллическая ориентация и кристалличность плёнки сильно зависят от температуры осаждения. Плёнки, осаждённые при $600^\circ C$, имеют структуру кубического перовскита и находятся в поликристаллическом состоянии. Кристалличность плёнок возрастает с ростом температуры осаждения. Плёнки, осаждённые при 600 и $650^\circ C$ текстурированы в направлениях $[110]$ и $[100]$ соответственно. При $650^\circ C$ получены более высоко ориентированные в направлении $[100]$ плёнки. Многие исследователи сообщают, что тонкие плёнки ТБС в поликристаллическом состоянии были получены на поликристаллическом Pt электроде при температуре подложки приблизительно $500-650^\circ C$. Однако, причина различия в кристаллических структурах пока не достаточно ясна. Предполагается, что они строго связаны с кристалличностью и ориентацией Pt электрода. Кроме того,

изменение предпочтительной ориентации из [110] в [100] направлении при температуре выше 600°C считается связанным с поверхностной энергией. В структуре перовскита плоскость (100) является плотно упакованной кислородной плоскостью, которая имеет самую низкую поверхностную энергию. Даже если есть большая несогласованность кристаллической решётки [110] предпочтительная ориентация сильно развивается при высоких температурах осаждения. В большинстве плёнок, осаждённых на поверхность Si, требуется гораздо более высокая температура подложки, чтобы сформировать кристаллическую фазу, чем на Pt поверхности. Эти результаты показывают, что Pt поверхность может увеличивать образование зародышей плёнки ТБС более эффективно, чем Si поверхность. Плёнки на Pt/Ti и Pt/Ta имеют более высокую диэлектрическую постоянную, чем ТБС плёнки, выращенные непосредственно на Si, TiSi₂ и TaSi₂.

Диэлектрические свойства поликристаллических плёнок ТБС зависят также и от микроструктуры. Влияние размера зёрен на диэлектрические свойства имеет большое значение при применении плёнок ТБС в конденсаторных структурах, где толщина плёнки должна быть меньше 130 нм. Было отмечено наличие значительного размерного эффекта (толщинная зависимость и зависимость от размера зёрен) при изучении диэлектрической проницаемости. Miyasaka и Matsubara [48] сообщали, что максимальные значения диэлектрической проницаемости (900) выявлены в поликристаллической плёнке Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ толщиной 500 нм, в то время как в массивных керамиках эти значения превышают 5000. Снижение толщины плёнки до 80 нм уменьшало константу диэлектрической проницаемости до 400. Horikawa et al. [49] исследовали корреляцию между диэлектрической константой и шириной рентгеновских пиков в (Ba_{0,65}Sr_{0,35})TiO₃ тонких плёнках. Согласно их результатам, поликристаллическая плёнка с размером зёрен 45 нм имеют диэлектрическую константу меньше 200, в то время как плёнка с размером зёрен 220 нм показывает диэлектрическую константу более 700. Диэлектрическая константа этих плёнок изменялась от 190 до 700 при комнатной температуре.

В этой работе изучали также влияние размера зёрен на диэлектрические свойства плёнок $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$, осаждённых при температуре подложки 500-700°C. Константа диэлектрической проницаемости этих плёнок находилась в интервале 190-700 при комнатной температуре. Эти изменения связывались больше с изменением размера зёрен, нежели с изменением толщины плёнки.

Lee et al. [50] изучали влияние микроструктуры на электрические свойства плёнок ТБС, осаждённых на подложке Pt/SiO₂/Si, используя метод ПЭМ и дифракционный анализ поперечных сечений. Плёнка ТБС имела столбчатую структуру, зерна росли от платиновой подложки, плёнки обнаруживали отсутствие преимущественной ориентировки зёрен. Измерение размера зёрен показало, что при увеличении толщины плёнки, размер зёрен увеличивался незначительно. При этом при увеличении константы диэлектрической проницаемости от 348 до 758 размер зёрен увеличивался от 32 до 82 нм при температуре осаждения 600°C [51]. Авторы предположили, что значительное снижение константы диэлектрической проницаемости при толщине плёнок ниже 75 нм происходило благодаря дополнительному фактору помимо образования на начальной стадии осаждения слоя с низкой диэлектрической проницаемостью. Этот фактор, по мнению авторов, был в значительной мере связан с размером зёрен в этих плёнках.

В случае плёнок $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$ и $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ структура изменялась от равноосной до столбчатой при увеличении температуры подложки, столбчатая структура проявлялась при осаждении при температуре 700°C [52] при этом, константа диэлектрической проницаемости хорошо коррелировала с размером зёрен в направлении, параллельном толщине плёнки в обоих случаях. Размер зёрен в направлении, перпендикулярном толщине плёнки увеличивался при увеличении температуры осаждения, также как и размер зёрен в направлении параллельном толщине плёнки. Следовательно, было установлено, что константа диэлектрической проницаемости в значительной мере определяется степенью кристаллизации, размером зёрен и соотношением Ba/Sr.

Существование граничного слоя между плёнкой ТБС и Pt нижним электродом подтверждено с помощью ВРЭМ. Появляющийся граничный слой имеет структуру, отличную как от тонкой плёнки ТБС, так и Pt электрода, которая приводит к изменению граничных состояний между плёнкой и Pt. Когда толщина плёнки уменьшается от 300 до 50 нм, толщина граничного слоя увеличивается от 9.5 до 11 нм [53]. Роль границы становится доминирующей, когда толщина плёнки обычно <100 нм.

Обычно тонкие плёнки ТБС демонстрируют деградацию электрофизических свойств при уменьшении толщины [54]. При этом константа диэлектрической проницаемости снижается значительно. Эта деградация может быть связана с существованием аморфного слоя на границе раздела ТБС-электрод. Чтобы предотвратить образование аморфного слоя, в работах [55-59] предлагали различные виды отжига. В работе [60] исследовали микроструктуру интерфейса между ТБС ($\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$) и платиновым электродом до и после отжига в различных атмосферах (кислород, азот), толщина плёнки составляла 90 нм, температура отжига 750°C . До отжига на границе с платиной находился аморфный слой толщиной 15 нм, который находился между кристаллами плёнки и платины, что способствовало деградации электрофизических свойств в плёнках после осаждения. Рентгеновские дифрактограммы показали наличие текстуры (111) и (100). После отжига ориентировка (111) усиливалась.

Чтобы понять поведение плёнки в процессе роста на подложке из платины с текстурой (111), были проанализированы кристаллографические соотношения между плоскостями ТБС и платиной, и хотя расположение атомов в плоскости (111) ТБС хорошо согласуется с расположением атомов платины в той же плоскости, ориентировка (111) не является единственной. Так как оксиды титана, например TiO_2 , более стабильны, чем ион Ti^{4+} при отжиге в атмосфере кислорода, рост атомных плоскостей с ионами Ti^{4+} был ограничен [61, 62]. Соответственно, обе плоскости ТБС (100) и (111) (ТБС(100) – как плоскости с наименьшей поверхностной энергией и ТБС (111) – как плоскости, наиболее соответствующие

плоскостям (111) платины) имеют преимущество при росте на платине с текстурой (111).

После отжига в атмосфере кислорода плёнка полностью кристаллизована, аморфные участки на интерфейсе не наблюдали. Причём аморфная фаза кристаллизовалась с образованием плоскостей (111) благодаря наличию текстуры (111) у платины. ВРЭМ-изображения интерфейса показывали искажения кристаллической решётки у кристаллов, выросших на интерфейсе. Угол между направлениями (100) и (110) составлял 86° в искажённой решётке, однако расстояние между плоскостями ТБС (111) оставалось прежним – $2,29\text{Å}$. Такая искажённая структура наблюдалась только после отжига. Таким образом, в процессе роста кристаллизация аморфной фазы на интерфейсе подвержена воздействию подложки, с одной стороны, и соседних ТБС-кристаллитов – с другой. Наличие этих кристаллитов с различными ориентировками и приводит к искажению структуры растущих кристаллов. После окончательной кристаллизации плёнки снижается ток утечки. Однако наличие кристаллов с деформированной решёткой определяет относительно низкую константу диэлектрической проницаемости этих плёнок.

Сегнетоэлектрические тонкие плёнки с высокой проницаемостью обычно отличаются от массивных аналогов. Например, тонкие плёнки ТБС, демонстрировали уменьшение переноса заряда и улучшенные характеристики диэлектрической релаксации по сравнению с массивными керамиками [63]. Кроме того, микроструктура тонких плёнок и химия точечных дефектов могут существенно отличаться от массивных образцов. Поликристаллические плёнки ТБС часто имеют столбчатую структуру зёрен и могут аккумулировать очень большие количества избытка титана. Удовлетворительные свойства плёнки демонстрировали при соотношении концентрации ионов $\text{Ba}+\text{Sr}/\text{Ti} = 46,5 / 53,5$ ($y = 0.15$), что значительно превосходит предел растворимости в твёрдом состоянии титана в массивных ТБС ($y \leq 0.01$) [64, 65]. В работе [66] была исследована роль границ зёрен в нестехиометрических поликристаллических ТБС-плёнках в условиях аккомодации избытка титана при сильной композиционной зависимости

электрических и диэлектрических свойств плёнок. Толщина плёнок составляла 30-150 нм на Si-SiO₂ –Pt подложках, метод CVD, Ва – 0,7. Рентгеновские дифрактограммы показали, наличие текстуры {100}, столбчатой структуры с размером зёрен 10-20 нм. Присутствие аморфной обогащённой титаном фазы и фазы типа TiO₂ на границах зёрен для плёнок с большим избытком титана ($y \geq 0,08$) объясняет немонотонную зависимость деградации свойств плёнок в зависимости от содержания титана. Однако модель с различными фазами на границах зёрен не могла объяснить сильной зависимости от состава константы диэлектрической проницаемости. EELS-спектры показали искажение связей в Ti-O-октаэдрах на границах зёрен в образцах с большим избытком титана. Константа диэлектрической проницаемости при увеличении избытка титана, похоже, определяется перегруппировкой этих атомов в объёме зёрен.

Плёнки FeZrN. Основываясь на фундаментальных физических представлениях, рассмотрим на примере плёнок состава Fe-ZrN возможность обеспечить формирующейся в них нанокompозитного типа дисперсно-упрочнённой структурой (рис.8) комплекс свойств, предъявляемый к материалу магнитного сердечника записывающей головки. Теоретически и экспериментально показано, что ферромагнетики, имеющие размер зерна менее 50 нм, могут иметь чрезвычайно низкие значения коэрцитивной силы H_C и высокие значения магнитной проницаемости, μ , [67-71]. Высокое удельное электросопротивление плёнок Fe-Me_{III-VAX}, в частности, Fe-ZrN, обеспечивающее снижение энергетических потерь на перемагничивание на высоких частотах, связано не только с высокой объёмной долей границ зёрен, что характерно для наноразмерных структур [72], но и с присутствием непроводящей фазы ZrN.

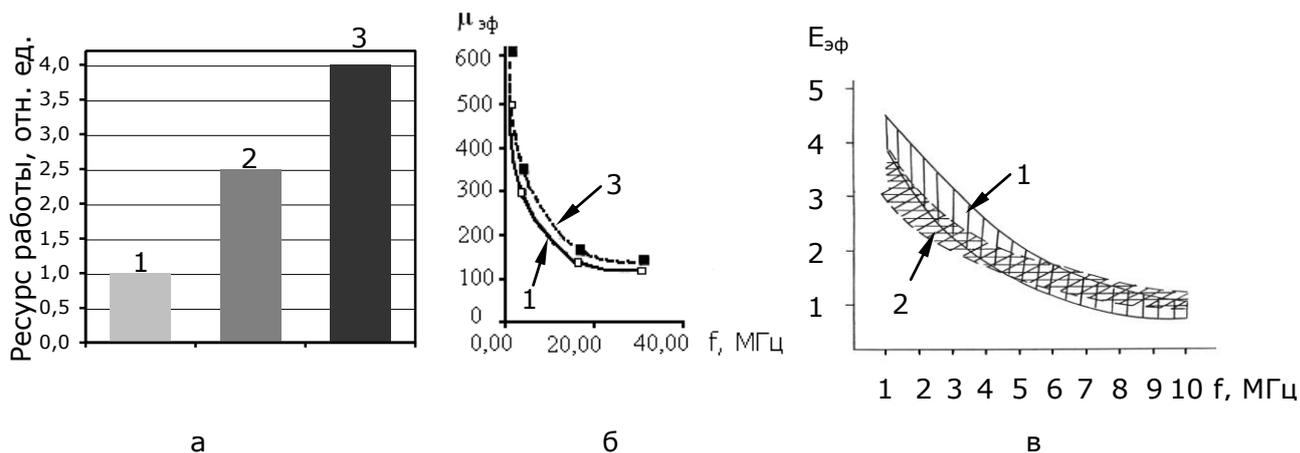


Рис. 8. Свойства литого однофазного магнито-мягкого сплава Сендаст (Fe-Si-Al) (1) в сопоставлении со свойствами литых микрокристаллических дисперсно-упрочнённых карбидами (2) и боридами (3) магнито-мягких Fe-сплавов: а) ресурс работы в студийном видеомэгнитофоне (тип КАДР-3ПМ) отечественных видео головок типа ВГ-20 промышленного изготовления; б) частотная зависимость магнитной проницаемости сплавов; в) амплитудно - частотная характеристика видео головок типа ВГ-20, полученная на студийном видеомэгнитофоне КАДР-3ПМ.

На массивном материале показано, что в сплавах на основе ОЦК металлов со структурой, реализующей механизм дисперсного упрочнения фазами внедрения, характеризующимися высокой термодинамической стабильностью, рост зерна при рекристаллизации может не наблюдаться вплоть до $0,8T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления металла – основы) [73]. Это позволяет полагать, что в Fe-плёнках с аналогичным типом структуры рост нанозерна при технологических нагревах до температур $0,35-0,4 T_{пл}^{Fe}$ ($550-600^{\circ}C$) не должен иметь место. Высокая твёрдость и износостойкость этих плёнок должны обеспечиваться за счёт эффектов дисперсного упрочнения и Холла-Петча.

Рассмотрим некоторые положения теории ферромагнетизма [74, 75] и физическую природу эффекта супер магнито-мягкости нанокристаллических ферромагнетиков. Ограничимся рассмотрением зависимости от структурных факторов коэрцитивной силы, поскольку такая зависимость величины

коэрцитивной силы и магнитной проницаемости имеет взаимно обратный ход и объясняется одинаковой физической природой. Ферромагнетизм возникает в результате обменной энергии (спиновое обменное взаимодействие), приводящей к параллельной ориентации спиновых моментов. Энергия обменного взаимодействия $A \approx 2k\theta/z$ (k -постоянная Больцмана, θ – точка Кюри, z -координационное число) и для Fe эта величина составляет $\approx 2 \times 10^{-14}$ эрг/ атом. В отсутствие внешнего магнитного поля и внутренних напряжений в ферромагнетике вектор намагниченности (I_S) домена направлен вдоль оси лёгкого намагничивания в кристалле, что соответствует минимуму энергии. При переходе из парамагнитного в ферромагнитное состояние (в точке Кюри или при более низкой температуре) или при намагничивании ферромагнетика возникает не только анизотропия вследствие наличия в кристалле осей лёгкого и трудного намагничивания, но и определённым образом, в зависимости от кристаллографического направления, меняются линейные размеры ферромагнетика (явление магнитострикции). Всё это приводит к тому, что направление намагниченности, соответствующее минимальной энергии, изменяется и появляется дополнительная энергия ($K_{эфф}$), складывающаяся из энергии кристаллической анизотропии (K_1) и наведённой магнитоупругой энергии ($\lambda_s \sigma$), где λ_s – магнитострикция насыщения, σ – внутренние напряжения. Поскольку $K_{эфф} = \alpha K_1 + \beta \lambda_s \sigma$, (α и β числовые коэффициенты порядка 1), а $H_C \sim K_{эфф}$, минимальное значение H_C можно достичь, если значение $K_{эфф}$ приближается к 0.

В трёхмерном ферромагнитном материале со структурой, характеризующейся микронным размером зерна D_3 , превышающим длину обменного взаимодействия $L_{об}$, уменьшение величины K_1 и H_C происходит при увеличении размера D_3 , который связан с величиной H_C зависимостью $H_C \sim 1/D_3$ (рис.9а). Если размер зерна значительно меньше, чем $L_{об}$. (рис.9б), константа кристаллической анизотропии $\langle K \rangle$ в ансамбле из N зёрен [$N = (L_{об}/D_3)^3$], вовлечённых в обменное взаимодействие, оказывается значительно меньше, чем K_1 ($\langle K \rangle = K_1/N^{1/2}$). В таком ансамбле зёрен обменное взаимодействие (большая

стрелка на рис.9б), предотвращая ориентировку векторов намагничивания в каждом отдельном зерне в направлении кристаллографической оси лёгкого намагничивания.

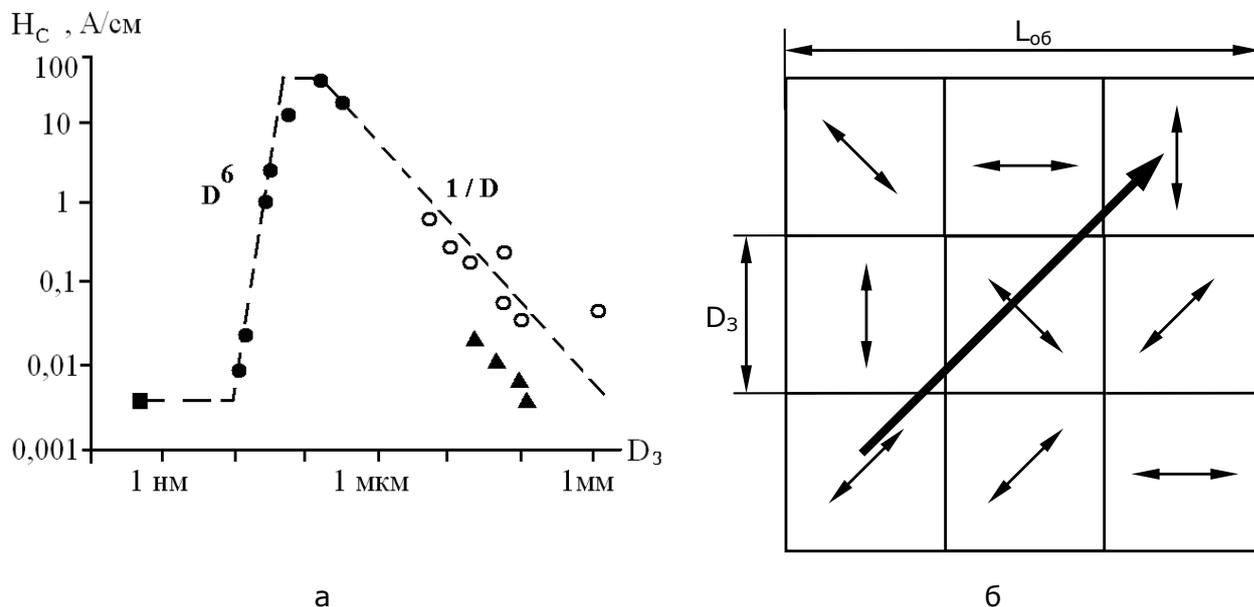


Рис. 9. Коэрцитивная сила H_C в зависимости от размера зерна D_3 (а):

● - Fe-Cu-Nb-Si-B; ○ - Fe – 6,5 %Si и 50Ni-Fe, ▲ - пермаллой, ■ - аморфный Со-сплав; б) схема модели случайной магнитокристаллической анизотропии для аморфных и нанокристаллических магнитомягких сплавов.

При этом величины $K_{эфф.}$ и D_3 оказываются связанными зависимостью $K_{эфф.} \sim K_1^4 D^6 / A^3$. Степенная функция $K_{эфф.} \sim D^6$ сохраняется для коэрцитивной силы и магнитной проницаемости, т.е. $H_c \sim D^6$ (рис.9а) и $\mu_0 \sim 1/D^6$ [63, 64], что впервые получило экспериментальное подтверждение в работе [76].

Известно, что с уменьшением магнитокристаллической анизотропии, большую роль в формировании значений H_c и μ играет наведённая магнитная анизотропия $\lambda_s \sigma$. Таким образом, уменьшение K_1 в нанокристаллическом ферромагнетике является необходимым, но недостаточным условием для получения высокой магнитомягкости.

Известно, что объёмная доля областей, занимаемых границами зёрен и тройными стыками, имеющих аморфную структуру [77, 78], при размере зерна \leq

10 нм, может достигать 50% и более [72]. С учётом этого нулевая магнитострикция, в частности, в плёнках Fe-ZrN может быть достигнута за счёт компенсации отрицательной магнитострикции областей, занимаемых телом зёрен α -(Fe) ($\lambda_s^{\alpha\text{-Fe}} \approx -6 \times 10^{-6}$), положительной магнитострикцией богатых железом областей, занимаемых аморфными границами зёрен ($\lambda_s^{\Gamma\text{Зам}} \approx +20 \times 10^{-6}$), при соответствующем соотношении объёмных долей этих структурных элементов [79]. Это условие можно записать следующим соотношением: $V^{\alpha\text{-Fe}} (-\lambda_s^{\alpha\text{-Fe}}) = (1 - V^{\alpha\text{-Fe}}) (\lambda_s^{\Gamma\text{Зам}})$, где $V^{\alpha\text{-Fe}}$, $\lambda_s^{\alpha\text{-Fe}}$ соответственно объёмная доля и магнитострикция зёрен фазы α -Fe, $\lambda_s^{\Gamma\text{Зам}}$ – магнитострикция областей границ зёрен. Аналогичная зависимость между объёмными долями и величинами магнитострикции кристаллитов α -(FeSi) и аморфной фазы на основе Fe обеспечивает нулевую магнитострикцию сплавов FINMET, характеризующихся смешанной (нанокристаллическая + аморфная) структурой [68, 70, 76,].

Внутренние напряжения σ , которые как и λ_s определяют величину магнитоупругой составляющей ($\lambda_s \sigma$) константы эффективной магнитной анизотропии $K_{\text{эфф}}$, возникают в плёнках при их получении методами высокоэнергетического синтеза, например, при магнетронном напылении и можно полагать, что величина и знак напряжений могут изменяться в процессе отжига.

1.3.3. Влияние лазерного отжига на структуру плёнок

В современных условиях ведётся постоянный поиск новых технологий, способных обеспечивать упрощение, удешевление и повышение качества при производстве микроэлектронных схем. [80]). Для интеграции плёнок ТБС/ЦТС в интегральную схему, осаждение плёнок проводят на уже сформированную КМОП структуру, функциональность, которой может быть нарушена термически активируемыми процессами, например диффузией материала алюминиевого электрода в окружающий его кремний [2]. Таким образом, желательными являются быстрота и низкая температура при кристаллизации сегнетоэлектрических плёнок. Считается что оптимальная температура

длительного, непульсирующего отжига не должна превышать 450°C. Однако для начала процессов кристаллизации, данным плёнкам необходим отжиг при температурах как минимум 500°C. Таким образом, на данный момент исследователей очень интересует кристаллизация под действием лазерного излучения, что представляет собой быстрый и локальный термический отжиг. Например, при проведении термического отжига в уже готовых участках интегральной схемы активизируются нежелательные диффузионные процессы, процессы перекристаллизации и изменения распределения механических напряжений [2]. Локализация излучения на образце позволяет значительно снизить негативные процессы в сформированных структурах. Управляя длиной волны, мощностью и длительностью импульса лазера, можно изменять такие параметры, как температуру нагрева, глубину проникновения излучения и параметры распространения температурного поля [80].

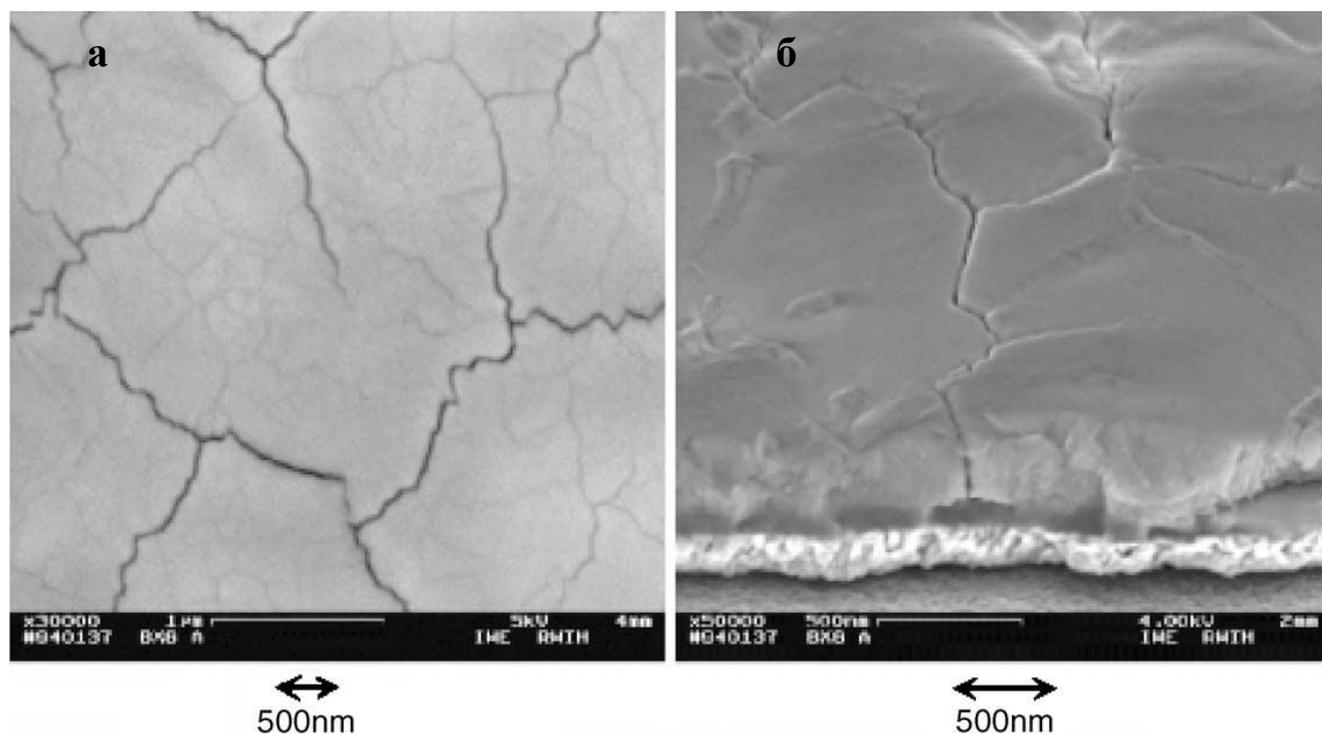


Рис.10. СЭМ-изображения плёнок, закристаллизованных с помощью лазерного отжига ($eK = 95 \text{ мДж/см}^2$, $T_S = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $N_K = 1000$): а) поверхность плёнки, б) поперечный срез.

На рис. 11 представлены теоретические графики распределения температуры вдоль оси OZ на моменты времени 0,1 и 1 мкс после воздействия лазера [80].

В большинстве случаев лазерный отжиг проводится в виде серии импульсов, количеством до нескольких тысяч, и с энергиями лазерного излучения 0.01-2 Дж/см² [2]: Ex-situ отжиг, 10-3000 импульсов с энерговкладом 50-100 мДж/см², нагрев подложки до 400°C, в результате отжига получены плёнки с макроскопическими трещинами; In-situ отжиг производился в процессе нанесения плёнки с энергией 10-70 мДж/см², длительность импульса 28 нс, частота 80 Гц, соотношение испаряющих и кристаллизующих импульсов менялось от 0.5 до 8 В структуре плёнки столбчатые зёрна диаметром 50-100 нм.

В работе [52]: SrBi₂Ta₂O₉ получены золь-гель методом, Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ и CeMnO₃ –MOCVD. Длина волны лазерного излучения 248 нм, частота импульсов 10Гц, энерговклад 57,1, 105,2 и 127,3 мДж/см². число импульсов 10, 100 и 1000.

Интересными так же представляются исследования в области уточнения распределения по глубине температурного влияния лазерного излучения в зависимости от длительности и мощности импульса. Характеристики, рассчитанные Готтманом и др. [2], приведены на рис.12.

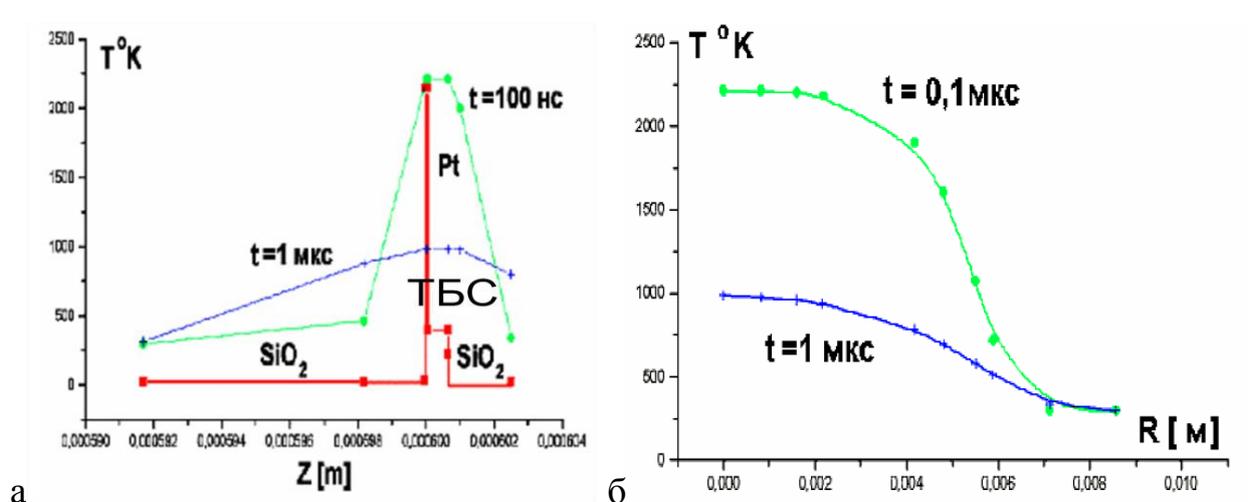


Рис.11. Распределения температуры вдоль оси OZ на моменты времени 0.1 и 1 мкс (а); распределения температуры вдоль радиуса в ТБС-слое на те же моменты времени (б).

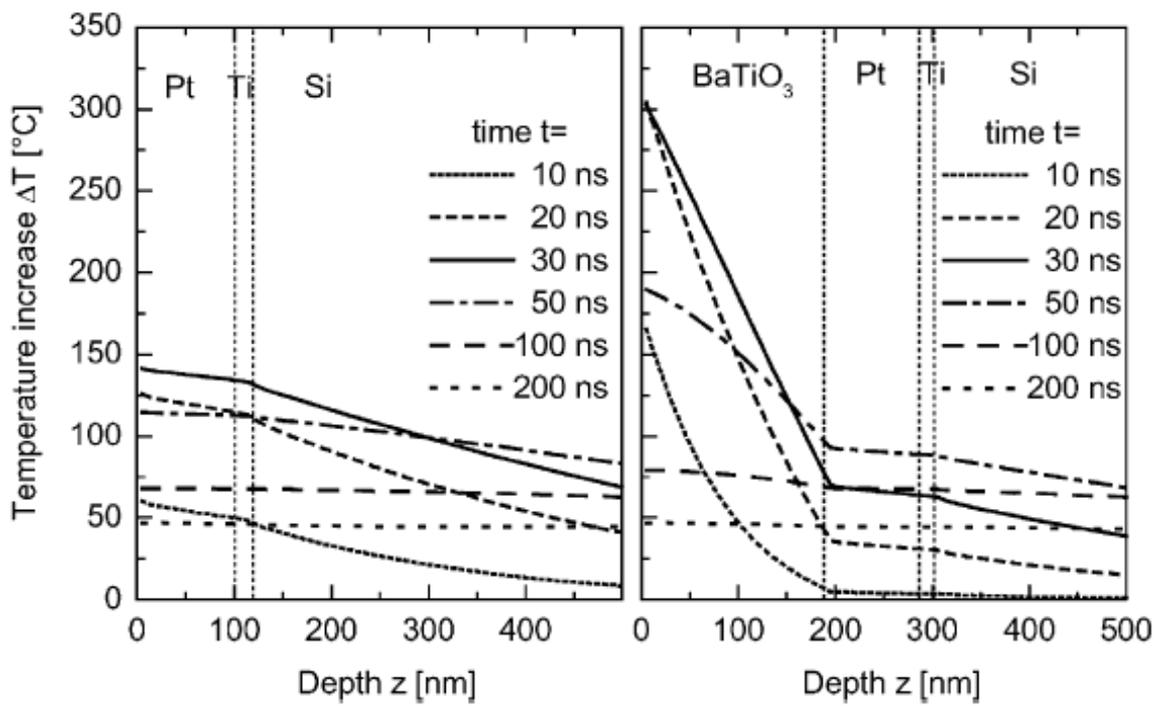


Рис. 12. Расчётные профили распределения температуры по глубине в процессе лазерного отжига с энерговкладом 45 Дж/см^2 в различные моменты времени для плёнок с толщиной 1 и 200 нм

Глава 2. Материалы и методы исследования

2.1. Материалы, методы получения, способы термообработки

2.1.1. Получение многослойных структур на основе ЦТС, ТБС, ВФО

Плѐнки ЦТС, ТБС, ВФО были синтезированы в лаборатории кафедры физики конденсированных сред МГТУ МИРЭА. Нанесение плѐнкообразующих растворов осуществляли методом химического осаждения из растворов на специально разработанных установках [81-84].

Тонкие плѐнки $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ (при соотношении $\text{Ti/Zr}=47/53$) были получены методом химического осаждения из растворов (путем пятикратного нанесения на подложки) с избыточным содержанием свинца 10 мол.%. Кристаллизацию плѐнок проводили при температуре 550-900°C в течение 20 мин. Широкий температурный интервал кристаллизации был выбран для регистрации наличия примесных фаз в плѐнке и металлизационной системе (рис.13).

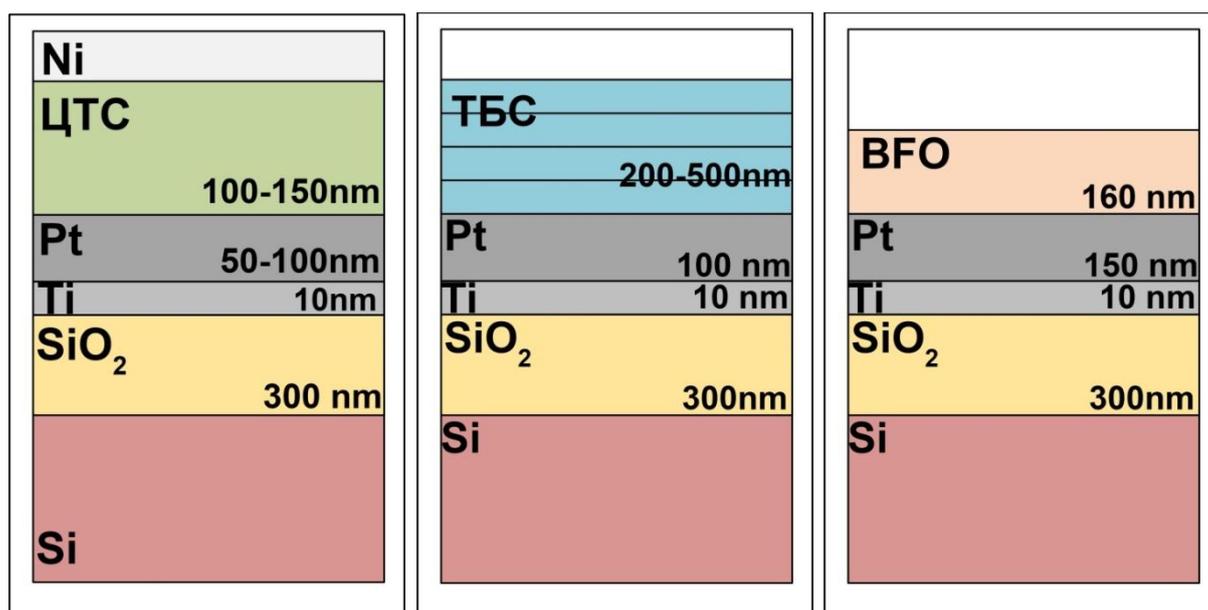


Рис.13. Схемы многослойных композиций на основе плѐнок ЦТС, ТБС и ВФО.

Исследования также проводили на плѐнках $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ при соотношении $\text{Ba/Sr}=77/23$. Такой состав, как было выяснено ранее [85, 86], является наиболее оптимальным для получения электрофизических свойств заданного уровня. Плѐнки $\text{Ba}_{77}\text{Sr}_{23}\text{TiO}_3$ (ТБС) были приготовлены химическим осаждением из

алкоксидных растворов, модифицированных 2-этилгексановой кислотой. Плёнки ТБС толщиной 200 нм осаждали на Si-SiO₂(300нм)-Ti(10нм)-Pt(150нм) подложки.

После осаждения каждого слоя плёнки подвергали пиролизу при температуре 500°C в течение 20 минут для удаления остаточной органики. Диэлектрические свойства измеряли на структурах с верхним никелевым электродом на кафедре ФКС МГТУ МИРЭА.

2.1.1.1. Нанесение плёнок ЦТС.

Приготовление растворов. Для приготовления плёнкообразующего раствора в качестве исходных компонентов использовали моносольват изопропилата циркония $Zr(O^iPr)_4 \cdot iPrOH$, тетраизопропоксид титана $Ti(O^iPr)_4$ и обезвоженный ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2$, синтезированный из оксида свинца с применением абсолютных реагентов: уксусного ангидрида и уксусной кислоты, необходимой в качестве затравки [87]. Исходные компоненты растворяли в метилцеллозольве. Концентрация раствора в расчёте на сумму алкоколятов титана и циркония составляла 0,25 моль/л, соотношение $Zr/Ti = 48/52$ (вблизи т.н. морфотропной границы), избыток Pb – 10-15%.

Формирование плёнок. Для нанесения плёнок ЦТС использовали кремниевые подложки с Pt- электродом на адгезионном слое TiO₂ (около 10 нм), который осаждали на слой термического SiO₂ (300 нм). Плёнкообразующий раствор ЦТС осаждали методом послойного (5 слоёв) центрифугирования (скорость вращения около 3000 об/мин) с промежуточной сушкой при ~ 130°C и пиролизом при 400°C.

2.1.1.3. Нанесение плёнок ВФО

Для разработки методов синтеза плёнкообразующих растворов для формирования тонких плёнок ВФО были исследованы различные способы синтеза (табл.3), синтез проводили в МГТУ МИРЭА.

Таблица 3. Методы синтеза плёнкообразующих растворов для формирования плёнок на основе ВFO

	метод 1	метод 2	метод 3
Bi, Ti – содержащий компонент	$\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CO}$ $\text{CH}_3)_3$	$\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COC}$ $\text{H}_3)_3$	$\text{Bi}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$
Растворитель	$\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}$ (1:2)	$\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}$ (2:1)	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$
Легирование	La (0,5,10 мол.%) La $(\text{CH}_3\text{COO})_3$	La(0,5,10 мол.%) La $(\text{CH}_3\text{COO})_3$	La(0,5 мол.%) La $(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \times \text{H}_2\text{O}$
Характерист ика раствора	Отсутствие смачиваемости подложек. Осадок.	Отсутствие смачиваемости подложек. Осадок.	Хорошие плёнко- образующие свойства. Прозрачный раствор без осадка.

По методу 1, согласно методике, предложенной Iakovlev и др. [88], в качестве основных компонентов использованы ацетат висмута и ацетилацетонат железа. La вводили в основной раствор Bi- Fe в виде ацетата лантана. В качестве растворителя использовали смесь уксусной кислоты и воды в соотношении 1:2. По предлагаемой методике была приготовлена серия растворов ВFO с добавками La(5-10 мол.%) и без них. Конечная концентрация по сумме металлов составляла около 0,2 моль/л.

По методу 2 в качестве растворителя также использовали уксусную кислоту с водой, однако соотношение было изменено на 2:1, согласно данным Nabouti и др. [89]. Результаты эксперимента также оказались отрицательными.

При реализации метода 3 в качестве отправной точки была взята методика Liu и др. [90], в которой в качестве растворителя выбран часто применяемый в золь-гель технологии метилцеллозольв. Использовался метилцеллозольв с малым остаточным содержанием воды (0.05мас.%). В отличие от авторов [90],

использующих предварительно обработанный леданой уксусной кислотой Bi_2O_3 и растворенный в метилцеллозоле нитрат железа, для введения металлов были выбраны другие прекурсоры. Для минимизации содержания ацетатных групп из уксусной кислоты в качестве висмутсодержащего компонента применяли ацетат висмута $\text{Bi}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ (99,99%, Aldrich). Вместо нитрата железа в раствор вводили ацетилацетонат железа $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ (99,9 %, Aldrich). Для восполнения потерь Bi_2O_3 при термическом отжиге в процессе формирования плёнок BFO в раствор вводили 10 мас.% избыток по висмуту.

Из работы [91] известно, что даже очень небольшое добавление в раствор лантана или неодима (до 0.05мол.%) препятствует формированию несегнетоэлектрической фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, значительно ухудшающей электрофизические параметры получаемых плёнок. В качестве донора лантана в настоящей работе использовали ацетатную соль лантана в виде её гидрата $\text{La}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \times \text{H}_2\text{O}$.

.Для получения растворов компоненты в заданном стехиометрическом соотношении последовательно растворяли в 2-метоксиэтаноле при нагревании до температуры кипения растворителя. Охлаждение проводили без доступа влаги. Минимизация влаги в системе способствовала предотвращению процессов гидролиза и, как следствие, увеличивала стабильность плёнкообразующих растворов во времени.

При нанесении растворов, сформированных по методике 1, на подложки Pt-Ti-SiO₂-Si наблюдали полное отсутствие смачивания раствора поверхности платины, вследствие чего сформировать плёнки не удавалось. Кроме того, растворы не отличались химической устойчивостью: через 2 часа после приготовления наблюдались осадки, легко переходившие в раствор при нагревании. Попытки формировать плёнки из подогретых растворов не дали желаемых результатов. По-видимому, выбор растворителя в виде разбавленной уксусной кислоты не является оптимальным. Наличие значительного количества воды в предлагаемом растворителе видимо способствует, по нашему мнению,

протеканию нежелательных процессов гидролиза и образованию осадков, приводящих к нестабильности приготовленных растворов.

Метод синтеза 3 обеспечил хорошие плёнообразующие свойства растворов и их устойчивость к выпадению осадков. Характеристики растворов, использованных для получения плёнок, исследуемых в данной работе, представлены в таблице 4.

Таблица 4. Характеристика растворов для получения плёнок BFO

	BFO	BFO:La
Bi(OC ₂ H ₃ O ₂) ₃ , миллимоль	1.36	3.55
Fe(C ₅ H ₈ O ₂) ₃ , миллимоль	1.034	3.76
La(OC ₂ H ₃ O ₂) ₃ x H ₂ O, миллимоль	—	0.19
Соотношение компонентов	Bi _{1.1} Fe	Bi _{0.95} La _{0.05} Fe
Концентрация по сумме металлов, моль/л	0.10	0.16

2.1.2. Методика получения структур на основе FeZrN

Плёнки получены в *ФГБУН ИМЕТ* им. А.А. Байкова РАН и в группе профессора М. Inoue (Toyohashi University of Technology, Japan) методом высокочастотного реактивного магнетронного напыления из мишени состава Fe-10ат.% Zr (соответствует составу эвтектического сплава на равновесной двойной диаграмме состояния Fe – Zr [92]) в атмосфере Ar + N₂ на подложку из жаропрочного стекла толщиной ~1,5 мм.

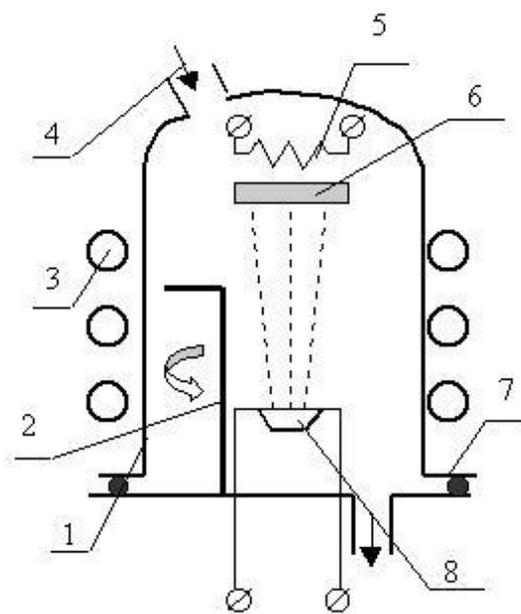


Рис.14. Основные элементы установки вакуумного напыления: 1 - вакуумный колпак; 2 - заслонка; 3 - трубопровод для нагрева/охлаждения колпака; 4 - игольчатый клапан; 5 - нагреватель подложки; 6 - подложкодержатель; 7 - герметизирующая прокладка; 8 - испаритель.

Мощность на катоде 150 Вт, время напыления $\tau = 100$ мин, толщина плёнок составила 0,7 и 1,8 мкм, образцы для исследования вырезались размерами $\sim 10 \times 10$ мм.

2.1.3. Термообработка композиций

2.1.3.1. Изотермический отжиг

При формировании композиций на основе плёнок ЦТС/ТБС применяли два способа нанесения и кристаллизации плёнок.

1. Объёмная кристаллизация: плёнку наносили в несколько слоёв (1-5), каждый из которых высушивали при температуре 300-500°C перед нанесением следующего слоя. Количество слоёв составляло обычно от 2 до 5. Затем высушенные слои подвергали кристаллизации с помощью отжига в интервале температур 550-900°C в течение 20 мин.

2. Послойная кристаллизация: каждый слой плёнки наносили, высушивали и отжигали последовательно. Отжиг проводили при температуре 700°C.

Общие схемы, иллюстрирующие способы формирования структуры плёнок, показаны на рис. 15.



Рис.15. Схема формирования структуры сегнетоэлектрических плёнок: способы нанесения, кристаллизации и термообработки

2.1.3.2. Лазерный отжиг

Лазерный отжиг проводился на лазерной (KrF) установке ГАРПУН, генерирующей мощные импульсы УФ излучения с длиной волны 248 нм и энергией в импульсе до 100 Дж и длительностью 100 нс. Оптическая система на основе призмённого раstra и линз, которой оснащён лазер, позволяет облучать образцы площадью до 1000 см² в одном выстреле при требуемой для отжига плотности энергии 0,1-1 Дж/см² с высокой степенью однородности излучения в пятне фокусировки.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Методы электронной микроскопии

Приготовление образцов. Образцы композиций для электронно-микроскопических исследований готовили в виде поперечных срезов и образцов «в плане». Механическое утонение проводили с использованием специальных паст, спреев и димплингом [93]. Ионное травление проводили на установке Gatan 600. Энергия пучка ионов Ar⁺ составляла 4 кэВ, угол падения по отношению к поверхности - 14 градусов, при окончательной обработке он составлял 11-12 градусов, а также Gatan RIPS 691. Энергия пучка ионов Ar⁺ в последнем случае составляла 4 кэВ, угол падения по отношению к поверхности - 3-5 градусов, при окончательной обработке он составлял 2 градуса. Поперечные срезы композиций на основе ЦТС после отжига при T=900°C готовили методом фокусированных ионных пучков в микроскопе FEI Helios Nanolab.

Энерго-дисперсионный анализ. В исследованиях химического состава наиболее важны аналитические электронно-зондовые методы. Среди них самый распространённый - метод рентгеноспектрального микроанализа, основанный на генерировании в выбранном локальном участке анализируемого образца характеристического рентгеновского излучения, по спектру которого

устанавливают качественный и количественный элементный состав выбранного участка.

Характеристическое рентгеновское излучение получают облучением образца электронным зондом со следующими параметрами: диаметр зонда менее 0,1 мкм, сила тока $\sim 10^{-5}$ А, энергия 200-300 кэВ. При взаимодействии первичных электронов с атомами образца происходят возбуждение и ионизация последних вследствие удаления электронов с ближайших к ядру оболочек -K, L и т.д. Возбуждённые и ионизованные атомы релаксируют за время $\sim 10^{-15}$ с по излучательному или безызлучательному механизму. В первом случае генерируется характеристическое рентгеновское излучение, во втором – образуются Оже-электроны. Вероятность излучательного перехода характеризуют отношением w числа атомов, релаксирующих по излучательному механизму, к общему числу возбуждённых атомов. Эта величина растёт с ростом атомного номера Z элемента и существенно зависит от того, с какой оболочки выбивается электрон при ионизации атома. Например, для Na, Ti и Br w_K соответственно 0,02, 0,20 и 0,60; w_L для Br составляет 0,02. Поэтому методом РСМА целесообразно определять элементы с $Z > 11$, хотя возможно определение элементов с $Z > 3$. Характеристическое рентгеновское излучение с интенсивностью I_0 частично поглощается и выходящее из анализируемого образца излучение имеет интенсивность $I = I_0 \exp(-\rho \mu x)$ где ρ – плотность образца; x – путь, пройденный излучением в образце; μ – массовый коэффициент поглощения, нелинейно зависящий от энергии квантов характеристического рентгеновского излучения. Выходящее из образца излучение разлагают в спектр (т. е. получают зависимость интенсивности I от энергии E) с помощью рентгеновских спектрометров с волновой (ВДС) или энергетической (ЭДС) дисперсией.

ЭДС-спектрометры снабжены охлаждаемыми детекторами. По положению линий характеристического рентгеновского излучения в спектре (рис. 16) идентифицируют атомы, входящие в состав анализируемого образца [94] (качественный анализ), по интенсивности выбранных аналитических линий определяют их содержание (количественный анализ). При этом относительный

предел обнаружения ($C_{\text{мин}}$) определяется соотношением величин полезного сигнала и фона. Фон в РСМА самый высокий по сравнению с другими методами рентгеновской спектроскопии вследствие генерирования непрерывного рентгеновского излучения при торможении первичных электронов в образце. Верхняя энергетическая граница непрерывного рентгеновского излучения определяется энергией первичных электронов, нижняя - сильным самопоглощением рентгеновского излучения в образце (при $E \sim 1$ кэВ).

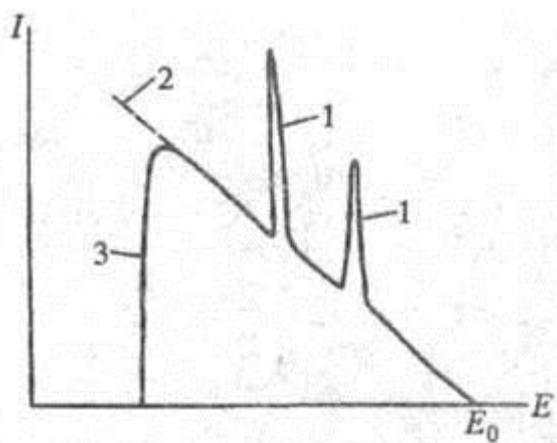


Рис. 16. Рентгеновский спектр в РСМА: 1 - линии характеристического рентгеновского излучения; 2 – непрерывное рентгеновское излучение без поглощения (фон); 3 – область самопоглощения непрерывного рентгеновского излучения.

При проведении количественного анализа сопоставляют измеренную интенсивность (I_X) характеристического рентгеновского излучения определяемых атомов (концентрация которых C_X) в анализируемом образце интенсивностью $I_{\text{ст}}$ характеристического рентгеновского излучения тех же атомов (концентрация $C_{\text{ст}}$) в образце известного состава, т. е. стандартном образце: $I_X/I_{\text{ст}} = F C_X/C_{\text{ст}}$, где F - поправочный коэффициент, учитывающий различное поглощение выходящего излучения в анализируемом и стандартном образцах, различное рассеяние и торможение первичных электронов в них, а также различие в эффектах возбуждения рентгеновской флуоресценции характеристическим и непрерывным излучением. Для расчётов F чаще всего используют микро-ЭВМ, установленные

на выходе рентгеновских микроанализаторов. Погрешности количественного РСМА в лучших случаях не превышают 1-2%. При этом случайные погрешности, связанные с измерениями интенсивности I , могут быть снижены до величины относительного стандартного отклонения $s_r < 0,01$. Систематические погрешности, определяемые в основном величиной F , также могут быть меньше 1%. Основной источник погрешностей в количественном РСМА - процесс подготовки образца к анализу. Поэтому важнейшими операциями являются шлифовка и ионное утонение анализируемых и стандартных образцов. РСМА применяют для анализа индивидуальных частиц (в порошках, аэрозолях), микровключений в чистых материалах, определения состава фаз в минералах и сплавах, распределения элементов в тонких слоях и гетероструктурах. РСМА используют для исследования процессов диффузии, кристаллизации, коррозии, получения композиционных материалов и т. д. [95-98].

Коррекция сферической аберрации. Как известно, разрешающая способность электронных микроскопов в первую очередь ограничена сферической аберрацией третьего порядка и хроматической аберрацией первого порядка объективной линзы. Один из возможных путей улучшения качества фокусировки заключается в использовании мультипольных электронооптических элементов для коррекции указанных аберраций [99]. С тех пор как Шерцер (Scherzer) опубликовал свою классическую работу [100], в которой предложил корректировать аберрации с помощью мультипольных систем, было предпринято большое количество попыток оснастить электронный микроскоп квадрупольно-октупольным корректором, который в принципе, позволяет скомпенсировать как сферическую, так и хроматическую аберрации.

Существенное улучшение разрешения низковольтного сканирующего электронного микроскопа в результате применения квадрупольно-октупольного корректора было достигнуто лишь в 1995 г [101]. Прогресс обусловлен в первую очередь применением компьютеров при изготовлении и юстировке корректирующих элементов, а также тем, что значительные успехи достигнуты в

области стабилизации электрических и магнитных полей. Поэтому в последнее время такой способ коррекции aberrаций вновь привлёк внимание исследователей.

Следует, однако, отметить, что процедура настройки квадрупольно-октупольного корректора чрезвычайно сложна и требует незаурядного мастерства. Кроме того, требования к точности изготовления и стабильности источников питания чрезвычайно высоки. Вместе с тем в тех случаях, когда доминирующей aberrацией является сферическая и, следовательно, нет надобности корректировать хроматическую, можно применить гораздо более простой корректор, основанный на шести полюсных электронно-оптических элементах (рис.17).

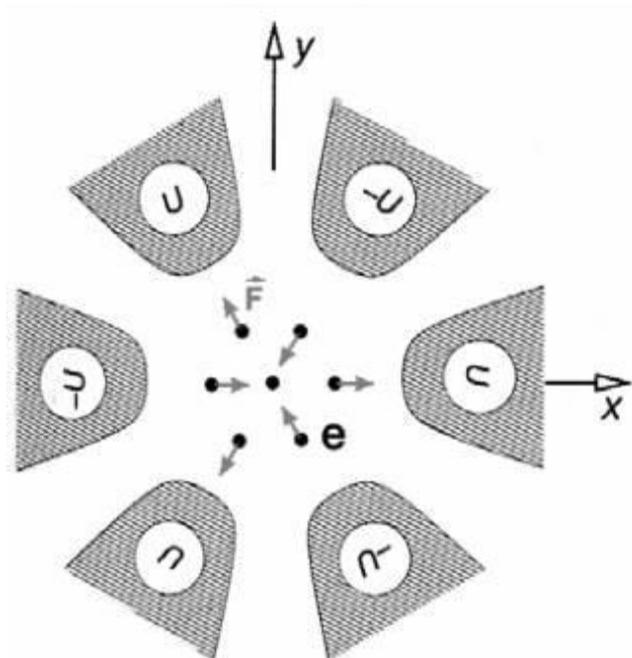


Рис.17. Схема шестиполюсного корректора.

Спектрометрия потерь энергии электронов (EELS)

Спектрометрия энергетических потерь электронов является важным методом, существенно обогащающим аналитические возможности ПЭМ. Метод EELS базируется на том, что электроны теряют энергию в образце по многим каналам, а не только на возбуждение РИ. С помощью EELS можно существенно

увеличить контраст изображений, выделив из спектра либо пик нулевых потерь, либо неупруго рассеянные электроны. Это особенно существенно при исследовании не очень тонких образцов, когда неупругие потери испытывает значительная часть пучка. В настоящее время выпускают EELS-спектрометры двух типов: магнитные призмы разработки фирмы Gatan и Омега-фильтры разработки Zeiss (сейчас LEO). Схема этих спектрометров приведена на рис. 18.

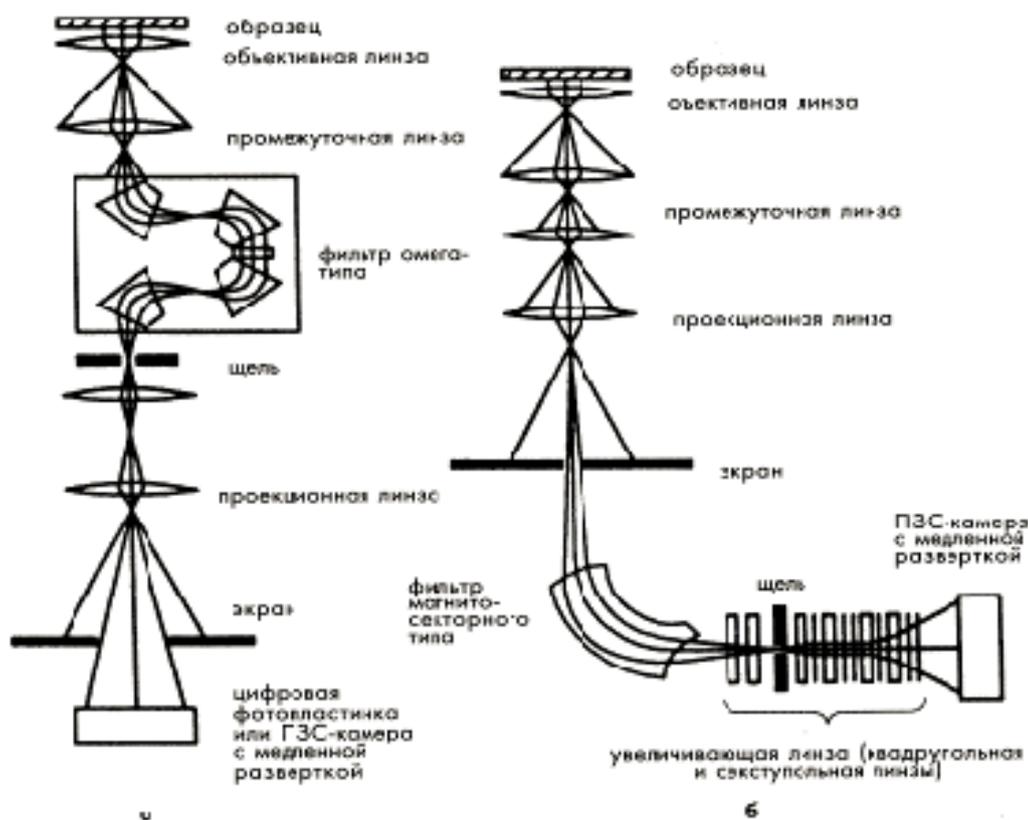


Рис.18. EELS-спектрометры фирмы LEO (а) и фирмы Gatan (б).

Призматический спектрометр Gatan ориентирован, прежде всего, на спектрометрию неупругих потерь, Ω - фильтр – на получение энергетически-фильтрованных изображений. EELS-спектрометр – это магнитная линза, имеющая свои дефекты. Поэтому требуется оптимизировать оптику пучка в спектрометре, чтобы минимизировать влияние aberrации и астигматизма. Наиболее существенной операцией является фокусировка спектрометра. В отличие от других линз, спектрометр является асимметричной линзой. Длина пути для электронов, движущихся вне оси, различна, поэтому срез входных и выходных

полюсов тщательно подбирается и изготавливается с тем, чтобы скомпенсировать разницу в пути и достичь требуемой фокусировки. Форма полюсов обеспечивает также фокусировку электронов, движущихся вне центральной плоскости спектрометра. Такие спектрометры называются «с двойной фокусировкой». Процедура фокусировки спектрометра зависит от конкретного варианта и описывается в руководстве к нему. На рис. 19. качественно продемонстрировано влияние фокусировки и ширины щели на форму пика нулевых потерь. Видно, что плохая фокусировка и слишком широкая щель приводят к уширению пика нулевых потерь.

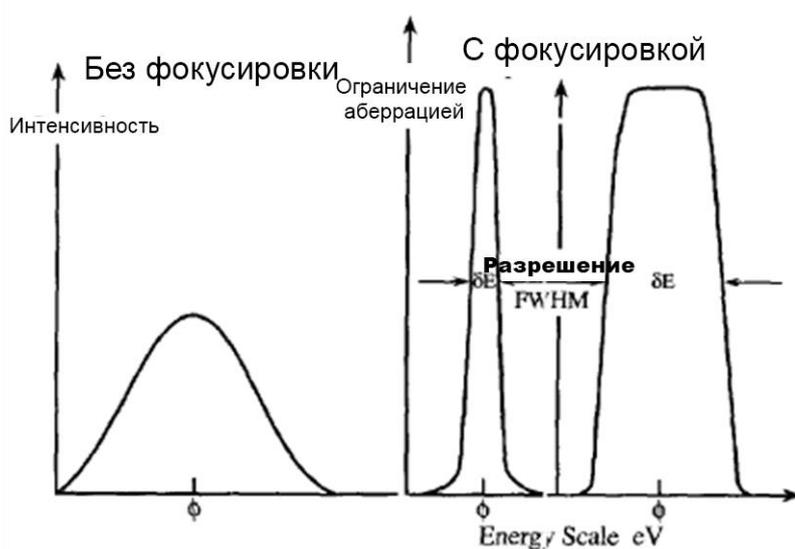


Рис. 19. Форма пика нулевых потерь в условиях отсутствия фокусировки и слишком широкой щели спектрометра.

Приборы. ПЭМ- и ВРЭМ-исследования выполнены с помощью электронных микроскопов Philips EM430 ST (разрешение по точкам $2,5 \text{ \AA}$), FEI Tecnai G² 30ST с энергодисперсионным (PCMA) анализом и HAADF детектором (разрешение по точкам $2,0 \text{ \AA}$, размер пучка в режиме ПРЭМ 2 нм) при ускоряющих напряжениях 200 и 300 кВ соответственно, FEI Tecnai F20XTwin с Gatan Tridium 863GIF и HAADF-детектором (разрешение по точкам $1,4 \text{ \AA}$, размер зонда в ПРЭМ-режиме — 1 нм), а также FEI Titan 80-300. Калибровку прибора Tecnai G² 30ST проводили на стандартных образцах ориентированных плёнок

золота и образцах со специально нанесенными ячейками из неориентированных частиц золота с размером ячейки 463 нм.

Для анализа электронномикроскопических изображений использовали программное обеспечение:

а) Digital Micrograph в режимах “on line” и “off line” – получение изображений с ПЗС матрицы микроскопа и последующая обработка полученных изображений, соответственно. Обработка подразумевает под собой определение межплоскостных расстояний на ВРЭМ-изображениях, построение Фурье-дифрактограмм, Фурье-фильтрация изображений и анализ дифракционных картин;

б) Tecnaí Image@Analysis – получение ПРЭМ-изображений с помощью широкоугольного детектора тёмного поля, получение EDX-спектров, профилей и карт распределения химических элементов с помощью EDX-детектора;

в) Image Score – статистическая обработка ПЭМ изображений;

г) Jems – обработка электронограмм.

2.2.2. Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав и текстура композиций на основе сегнетоэлектрических плёнок ЦТС\ТБС на различных подложках был определён с помощью дифрактометра Rigaku на монохроматизированном излучении Co и $Cu K_{\alpha}$, симметрично, на отражение. Дифрактограммы были сняты к.ф.-м.н. Дьяконовой Н.Б. в ФГУП «ЦНИИ Чермет им. И.П. Бардина».

Глава 3. Электронная микроскопия фазово-структурных превращений в магнитомягких нанокристаллических плёнках Fe-Zr-N

Данная глава посвящена исследованию методом аналитической просвечивающей электронной микроскопии (АПЭМ) и электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР) влияния толщины плёнок (времени магнетронного напыления) $Fe_{80-78}Zr_{10}N_{10-12}$, полученных на подложках из жаропрочного стекла, на фазово-структурное состояние и его изменение при последующем отжиге.

3.1. Фазово-структурные превращения в плёнке $Fe_{80-78}Zr_{10}N_{10-12}$

Химический анализ плёнок в исходном (после напыления) и отожжённом состоянии проводился методом энерго-дисперсионной спектроскопии (EDX) и приведён в таблице 5 [102].

Таблица 5 – Химический состав плёнок

Образец, отжиг, °C	Fe, ат.%	Zr, ат.%	N, ат.%
Исходный	78.6	10.3	11.1
200	75.8	12.2	12.0
300	76.3	11.2	12.5
475	82.4	11.0	6.6
600	80.3	11.8	7.9
700	81.7	11.8	6.5

На рис.20 представлено ПЭМ-изображение поперечного среза плёнки на подложке из стекла, полученное при малом увеличении. Толщина плёнки составляет 0,72 мкм, плёнка ровная, сплошная, однородная по толщине, без каких-либо видимых дефектов и отслоений от подложки.

Темнопольное изображение структуры и микродифракционные картины, полученные от плёнок в исходном состоянии, представлены на рис.21. Как показали исследования и статистический анализ, в плёнках толщиной 0,7мкм

присутствуют кристаллиты от 1 до 5 нм (средний размер 3,02 нм), а в плёнках толщиной 1,8 мкм – от 1 до 13 нм (средним размером 4,24 нм). При этом средний размер кристаллитов в плёнках толщиной 1,8 мкм увеличился почти в 1,5 раза по сравнению с тонкими плёнками (рис.22).

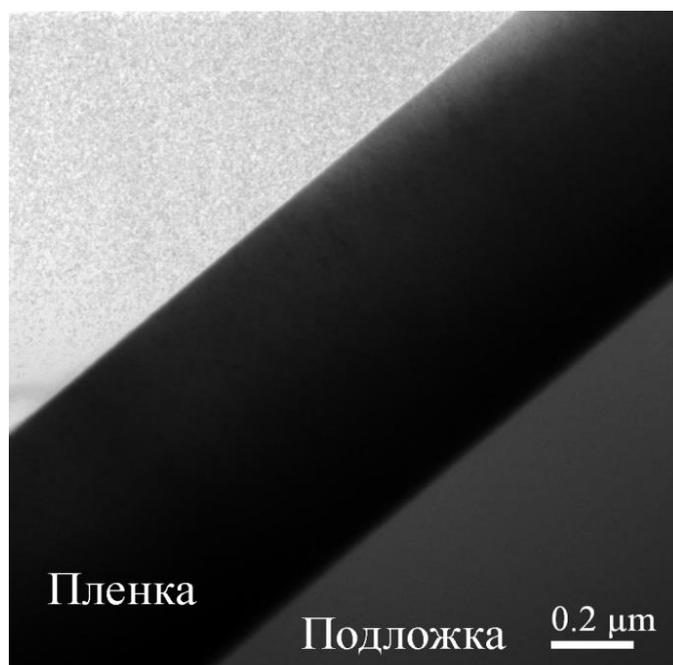


Рис.20. ПЭМ-изображение поперечного сечения образца

При достаточно равномерном распределении основной части кристаллитов видны столбчатые скопления, обнаруживающие тенденцию к преимущественному расположению в направлении роста плёнки (рис.21б). Необходимо отметить, что в плёнках толщиной 1,8 мкм таких скоплений значительно больше.

Электроннограммы, полученные от плёнок, свидетельствуют об образовании смешанной структуры. Как видно на рис. 21(в, г), наблюдается размытое кольцо слабой интенсивности, соответствующее аморфной, или, скорее всего, кластерной структуре. Дифракционные кольца, соответствуют межплоскостным расстояниям, заметно превышающим ($d_{hkl} = 2,06-1,47- 1,21 \text{ \AA}$) таковые для $\alpha\text{-Fe}$ ($2,027-1,43-1,17\text{\AA}$). Как было показано нами ранее [102], идентификацию первого кольца в плёнках толщиной 0,7 мкм в силу его малой интенсивности и сильной

размытости, провести не представлялось возможным (рис. 21 г). В плёнках толщиной 1,8 мкм аналогичное по расположению, но более интенсивное кольцо (рис. 21в) свидетельствует о присутствии ГЦК-фазы ZrN с межплоскостным расстоянием $d_{hkl}=2,64\text{\AA}$. Образование нитрида ZrN в таких плёнках подтверждается результатами ранее выполненных рентгеновских и электронно-микроскопических исследований [103, 102, 104]. Таким образом, уже в исходном состоянии в плёнках присутствуют кристаллиты и/или кластеры двух фаз: преобладающая по количеству и с большим размером зерна ОЦК-фаза на основе α -Fe и ГЦК-нитрид ZrN.

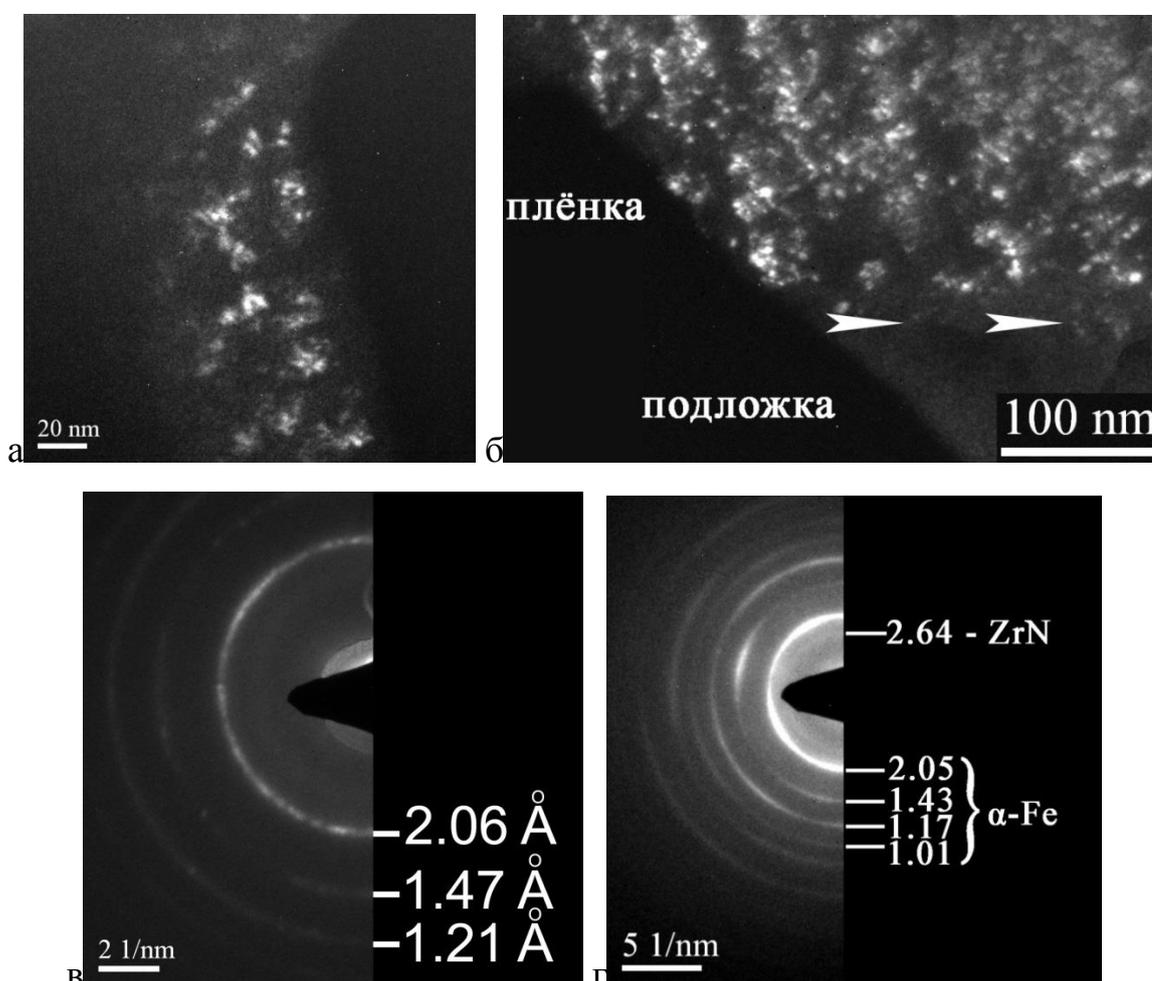


Рис.21. Структура плёнок Fe-ZrN в исходном состоянии: а,б) ТП-изображение плёнки толщиной 0,7 и 1,8 мкм; в,г) микродифракционные картины плёнок толщиной 0,7мкм и 1,8 мкм соответственно.

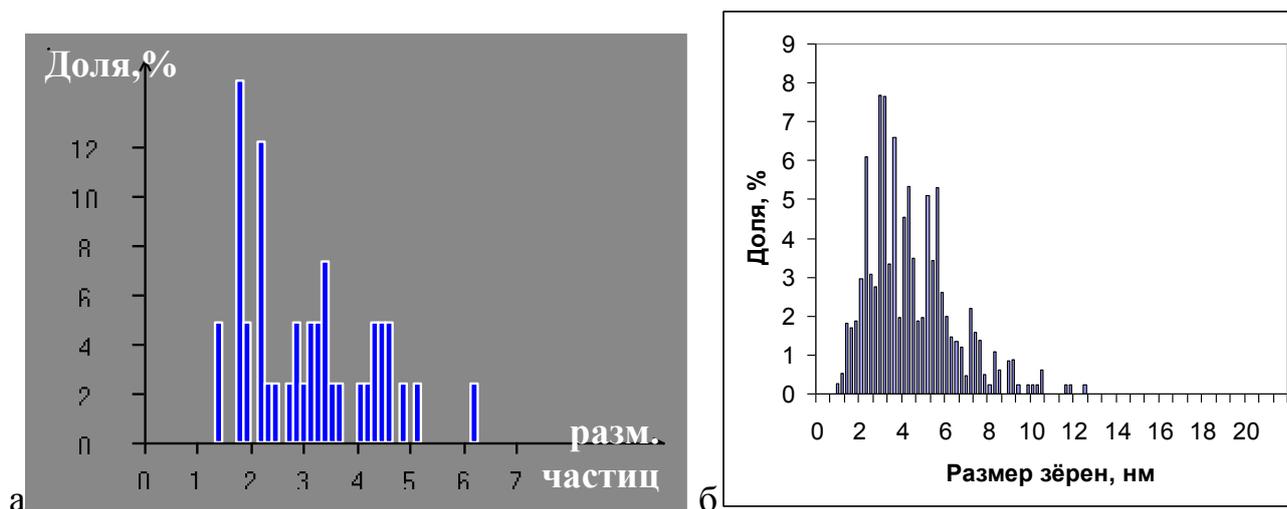


Рис.22. Гистограммы распределения размеров частиц для образцов толщиной 0,7 и 1,8 мкм соответственно.

Участки повышенной яркости на кольцах, соответствующих ОЦК-фазе, свидетельствуют о наличии преимущественной ориентации её кристаллитов. Это подтверждается ранее полученными на таких плёнках рентгеновскими данными [103], показавшими наличие в плёнках двухкомпонентной текстуры (110) и (200) ОЦК-фазы на основе α -Fe.

На рис.23а представлено ЭМВР-изображение участка поперечного среза плёнки толщиной 1,8 мкм. Следует отметить, что анализ ЭМВР-изображений позволяет визуализировать отдельные кристаллиты и рассчитать межплоскостные расстояния их кристаллических решёток, тогда как их присутствие из-за малого количества ещё не обнаруживается на электронограммах. Фильтрация ЭМВР-изображений позволила выделить отдельные кристаллиты ОЦК-фазы на основе α -Fe (рис. 23б) и показала, что разнорзернистостью характеризуется именно эта фаза. Анализ ЭМВР-изображений показал, что в наблюдаемых локальных объёмах плёнки зёрна ОЦК-фазы соприкасаются друг с другом без аморфных прослоек. Схема структуры представлена на рис. 23в.

Отжиг при температуре 200°C. Для плёнок толщиной 0,7 мкм по ПЭМ-изображениям установлено, что после отжига наблюдаются кристаллиты размером 1-8 нм (рис.24 а,б).

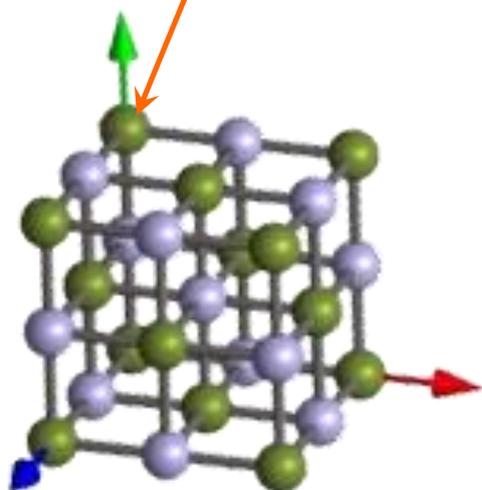
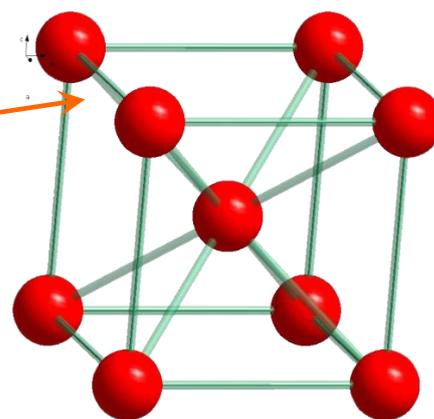
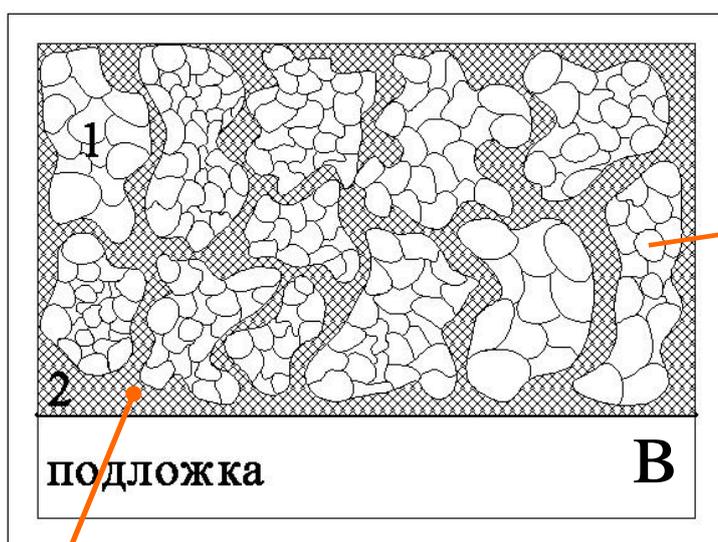
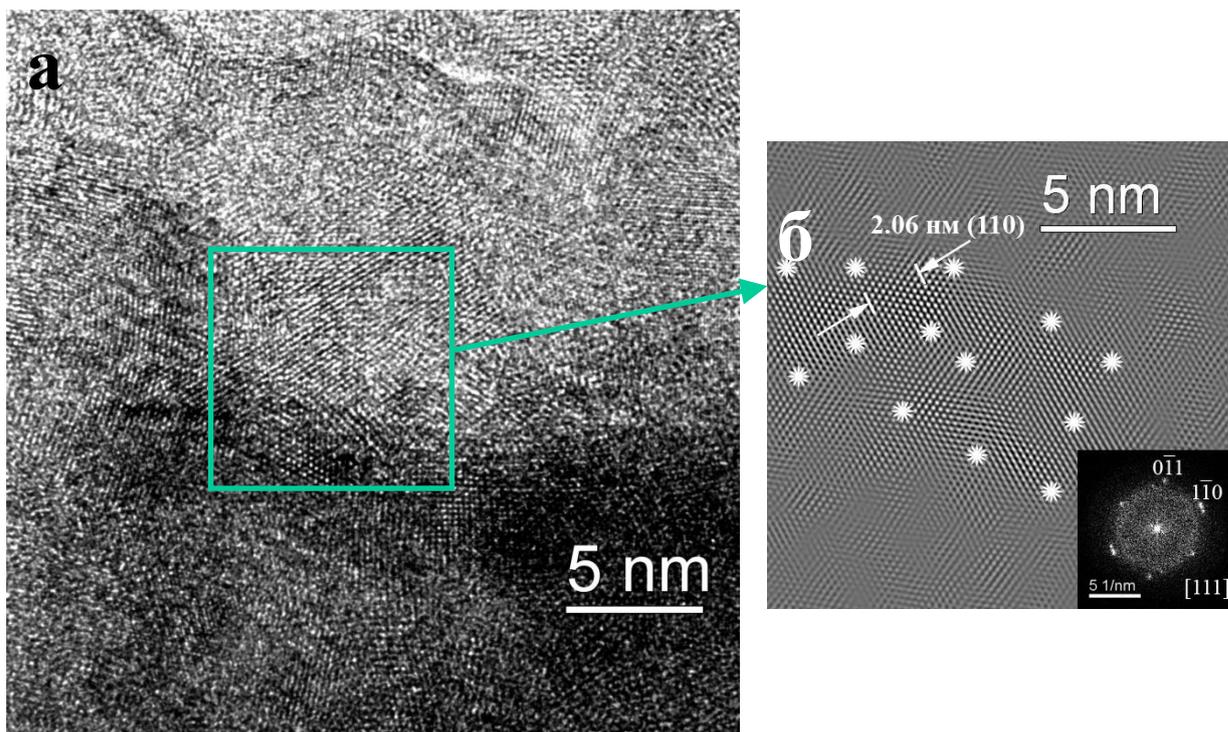


Рис.23. Структура плёнки толщиной 1,8 мкм в исходном состоянии: а) ЭМВР-изображение; б) изображение кристаллитов ОЦК-фазы на основе α -Fe после фильтрации и соответствующая Фурье-дифрактограмма кристалла с осью зоны [111]; в) схема структуры плёнок и элементарных ячеек соответствующих фаз: 1- скопления кристаллитов ОЦК-фазы на основе α -Fe, 2 – области, содержащие кластеры и кристаллиты ZrN.

Средний размер кристаллитов уменьшился по сравнению с исходным состоянием от 3,02 нм до 2,85 нм, что свидетельствует о появлении новых мелких образований в процессе отжига, в то время как размеры уже имевшихся увеличились незначительно (рис.24в). Как и в исходном состоянии, наблюдаются столбчатые скопления кристаллитов.

На рис.24 (г-е) представлены электронограммы плёнок с наложением теоретических дифрактограмм α -Fe (в) и ZrN (г), полученных с помощью программы JEMS с учётом ускоряющего напряжения и условий съёмки в электронном микроскопе во время эксперимента. Дифракционные картины, полученные от плёнки в исходном и отожжённом при 200°C состоянии, различаются. В отожжённом состоянии первое кольцо, которое было размытым в исходном состоянии, чётко сформировано, его интенсивность увеличилась. В интервале малых углов появилось дополнительное кольцо, кольца, соответствующие ОЦК-фазе на основе α -Fe, характеризуются неравномерной интенсивностью (рис.24г).

Расчёт дифракционной картины показал, что кольца соответствуют межплоскостным расстояниям $d_{hkl}=2,62; 2,28$ и $1,62 \text{ \AA}$ и принадлежат плоскостям (111), (200) и (220) ZrN (ГЦК-решётка, пространственная группа $Fm\bar{3}m$). В отличие от исходного состояния, кольцо (220) чётко проявляется на электронограмме.

Отжиг при температуре 500°C. Дифракционная картина от плёнки после отжига при температуре 500 °C остаётся практически без изменений. Это говорит о том, что структурное состояние качественно остаётся прежним, однородность и высокая дисперсность структуры сохраняется.

Микродифракционная картина, полученная от плёнок толщиной 0,7 мкм, свидетельствует о формировании при 500°C двухфазной поликристаллической структуры: ОЦК α -Fe и ГЦК ZrN. Средний размер зёрен, измеренный по темнопольным изображениям, составляет 2,95 нм, появились единичные кристаллиты размером до 8–9 нм.

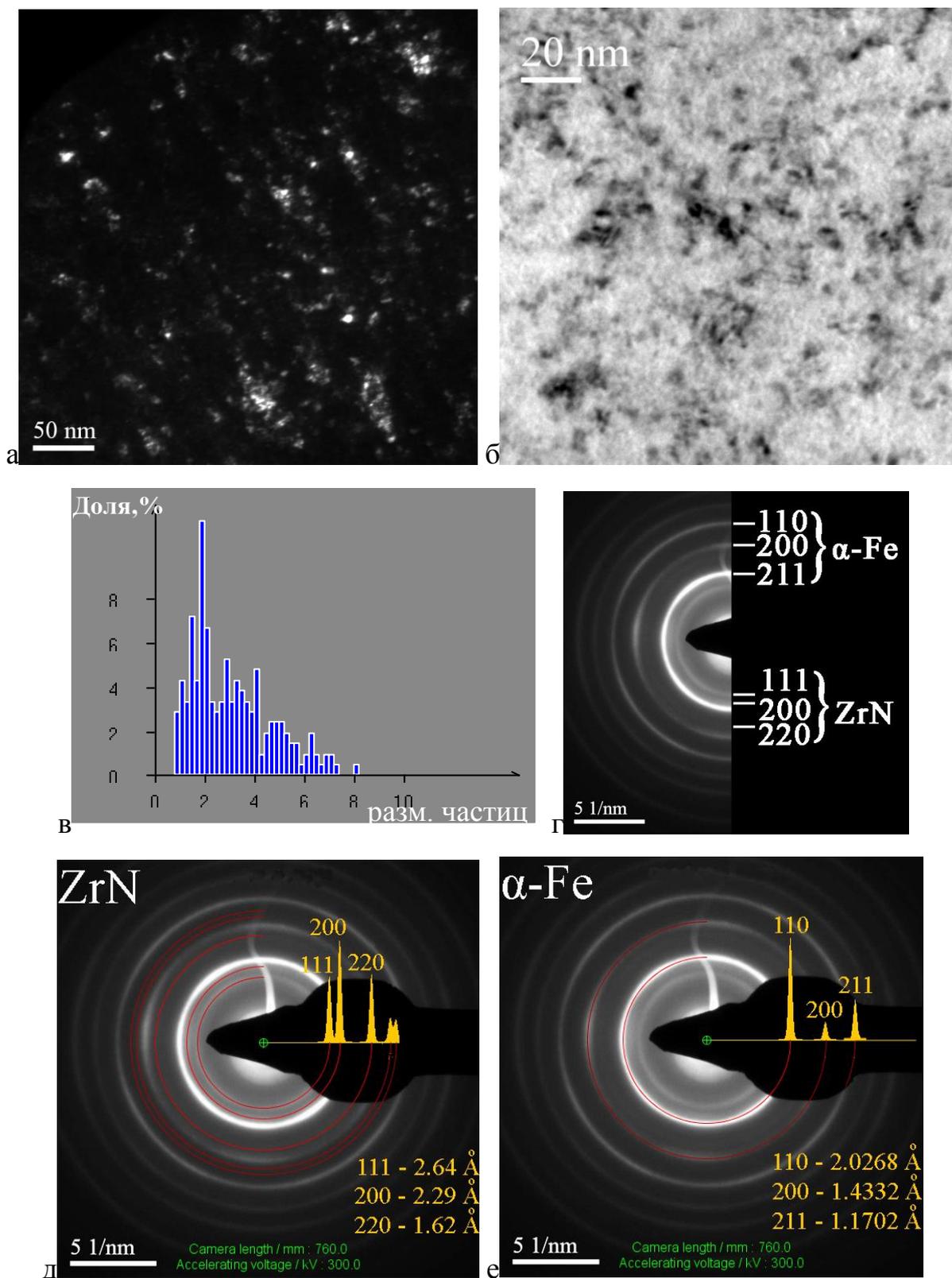


Рис. 24. Структура плёнки толщиной 0,7 мкм после отжига при температуре 200°C: а) ТП ПЭМ изображение; б) СП ПЭМ изображение; в) гистограмма распределения зёрен по размерам; г) микроэлектронограмма; д,е) микроэлектронограмма с наложением теоретических колец для ZrN (д), α -Fe соответственно.

Межплоскостные расстояния ОЦК-фазы снижаются и практически соответствуют межплоскостным расстояниям объёмного α -Fe. На микродифракционной картине плёнок толщиной 1,8 мкм по сравнению с исходным состоянием увеличивается интенсивность колец, соответствующих нитриду циркония ZrN: 2,64Å (111), 2,29Å (200) и 1,62Å (220). Структура характеризуется сильной разнотернистостью (от 1,8 нм до 18,5 нм), средний размер кристаллитов составляет 4,95 Å (рис.25).

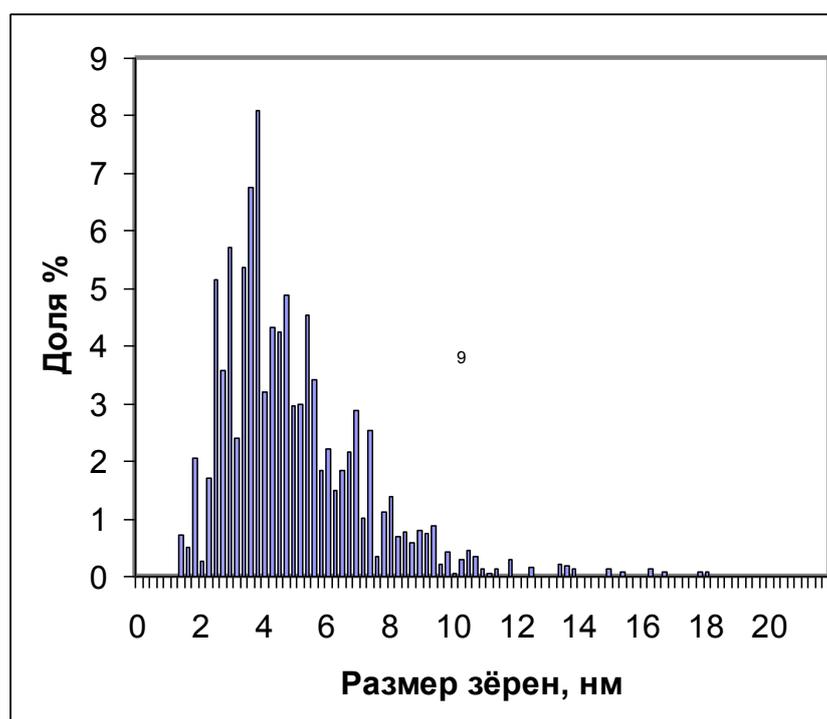


Рис.25. Гистограмма распределения зёрен по размерам для плёнки толщиной 1,8 мкм при T=500 °С.

Следует отметить, что структура плёнок толщиной 0,7 мкм и 1,8 мкм, сформировавшаяся при 500°С, соответствует структуре нанокompозита, в которой среди кристаллитов ферромагнитной магнитомягкой ОЦК-фазы на основе α -Fe располагаются наноразмерные частицы твёрдой, термодинамически стабильной фазы (ZrN) [105, 106] (рис.26).

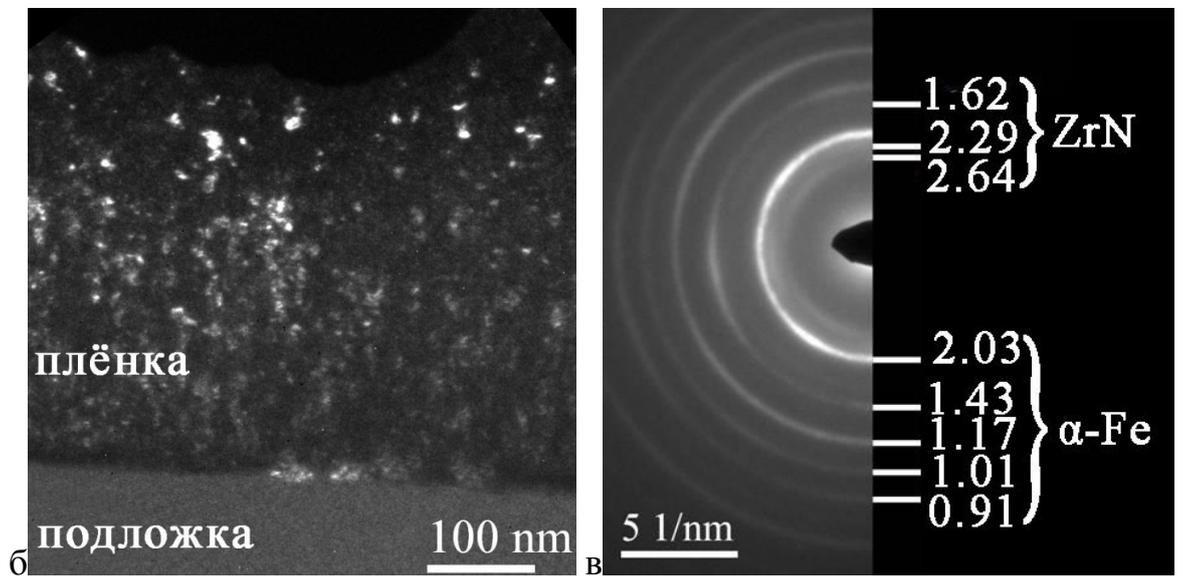
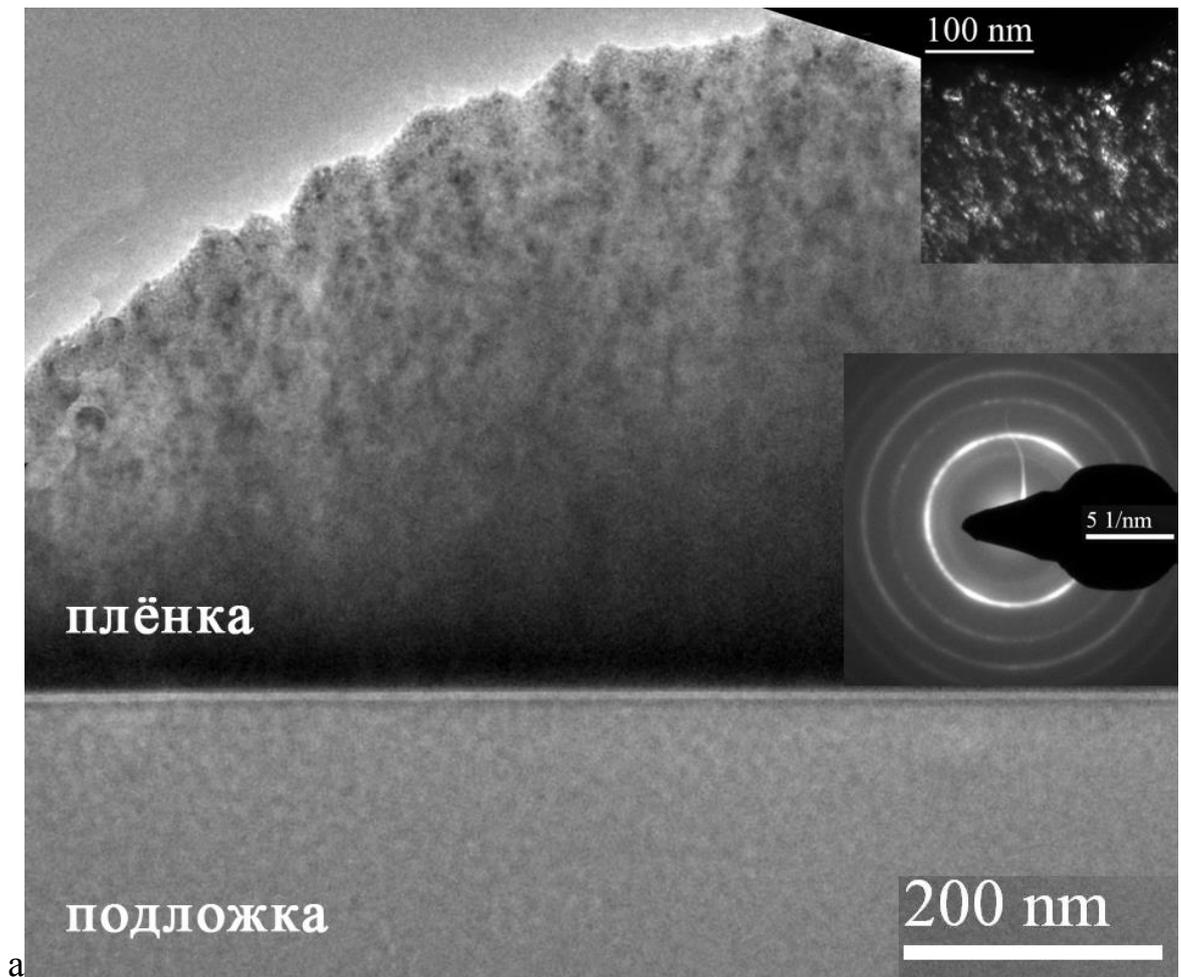


Рис.26. Структура плёнки толщиной 1,8 мкм после отжига при $T=500^{\circ}\text{C}$: а) ПЭМ-изображение поперечного среза с наложением ТП-изображения и микроэлектроннограммы; б) ТП ПЭМ-изображение; в) микроэлектроннограмма.

При этом образуются скопления кристаллитов фазы на основе α -Fe близкой ориентировки, а на изображениях некоторых из них заметен полосчатый контраст.

Отжиг при температуре 650°C (0,7 мкм)/600°C (1,8 мкм). В структуре плёнки толщиной 0,7 мкм, отожжённой при 650°C, произошли изменения по сравнению с исходным и отожжённым при температурах 200° и 500°C состояниями (рис.27). Статистический анализ и гистограммы распределения зёрен по размерам показали, что средний размер кристаллитов увеличился до 3,36 нм, возросло количество кристаллитов размером 3–6 нм, в то время как мелкие кристаллиты размером 1–1,5 нм практически отсутствовали. Это свидетельствует о том, что процесс образования новых зёрен прекратился, а происходил только их незначительный рост. В большей степени выражена неоднородность структуры, проявляющаяся в виде столбчатых скоплений кристаллитов высотой уже до 200 нм (обозначены тонкими стрелками на рис. 27в), образующихся вблизи границы с подложкой и ориентированных перпендикулярно к ней. Кроме того, вдоль границы с подложкой располагались конгломераты кристаллитов размером до 40–50 нм (обозначены толстыми стрелками на рис. 27в). Обработка ЭМВР-изображений областей плёнки, расположенных вблизи межфазной границы “плёнка-подложка”, с помощью пакета программ Digital Micrograph выявила наличие межплоскостных расстояний, которые соответствуют нескольким фазам. Наиболее часто встречались кристаллиты с $d_{hkl} = 2,00\text{--}2,01\text{Å}$, $d_{hkl} = 2,08\text{--}2,10\text{Å}$ и $d_{hkl} = 2,62$ и $2,29\text{Å}$ (ZrN). Межплоскостные расстояния $d_{hkl} = 2,00\text{--}2,01\text{Å}$ несколько меньше, чем таковые для объёмного и микрокристаллического α -Fe (2,0268 Å). Межплоскостные расстояния 2,08-2,10Å значительно больше, чем для плоскостей (110) в решётке α -Fe. Это можно объяснить наличием концентрационной неоднородности в плёнке и сохранением степени пресыщения решётки некоторых кристаллитов азотом, несмотря на довольно высокую температуру отжига, что маловероятно. Более вероятным объяснением является присутствие фазы со стехиометрией Fe₂N, имеющей межплоскостные расстояния 2,10 – 2,11Å (101) (Fe₂N карточка №02-1206) (рис.28). Черно-белый контраст на светлопольных

изображениях нанокристаллов этих фаз, по-видимому, связан с высоким уровнем локальных внутренних напряжений.

Основные результаты анализа межплоскостных расстояний в плёнке, полученные при расчёте электронограмм и ВРЭМ-изображений, представлены в таблице 6.

Таблица 6. Расчётные значения межплоскостных расстояний по электронограммам для плёнок, отожжённых при разных температурах, и табличные значения для фаз α -Fe и ZrN.

№	d_{hkl} (исх.), Å	d_{hkl} , Å (200°C)	d_{hkl} , Å (650°C)	α -Fe		ZrN (Fm $\bar{3}$ m)		Fe ₂ N	
				d_{hkl} , Å	I, %	d_{hkl} , Å	I, %	d_{hkl} , Å	I, %
1	Гало (размытое кольцо)	2,61	2,64	-		2,64 (111)	100		
2	-	2,28	2,28	-		2,29 (200)	74		
3	2,06	2,055	2,01	2,01 (110)	100			2,10 (101)	100
4	-	1,628	1,62	-		1,62 (220)	36	1,62 (102)	70
5	1,47	1,47	1,44	1,428 (200)	15				
6	1,21	1,21	1,19	1,166 (211)	38				
7	1,04		1,04	1,01 (220)	10				

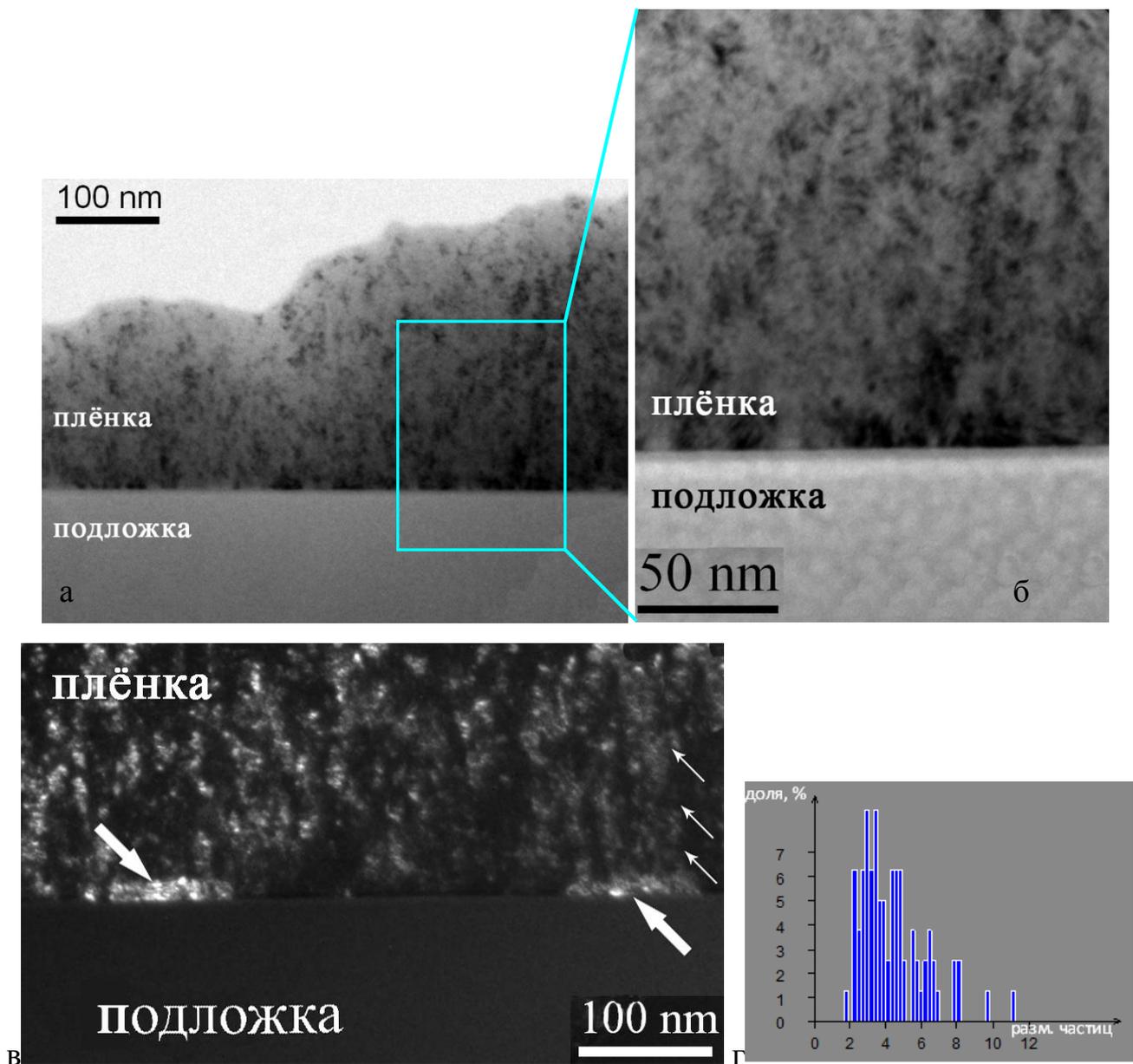


Рис.27. Структура плёнки толщиной 0,7 мкм после отжига при $T=650^{\circ}\text{C}$: а) СП-изображение; б) его увеличенный фрагмент в приграничной области плёнки; в) ТП-изображение приграничной области плёнки, г) гистограмма распределения зёрен по размерам.

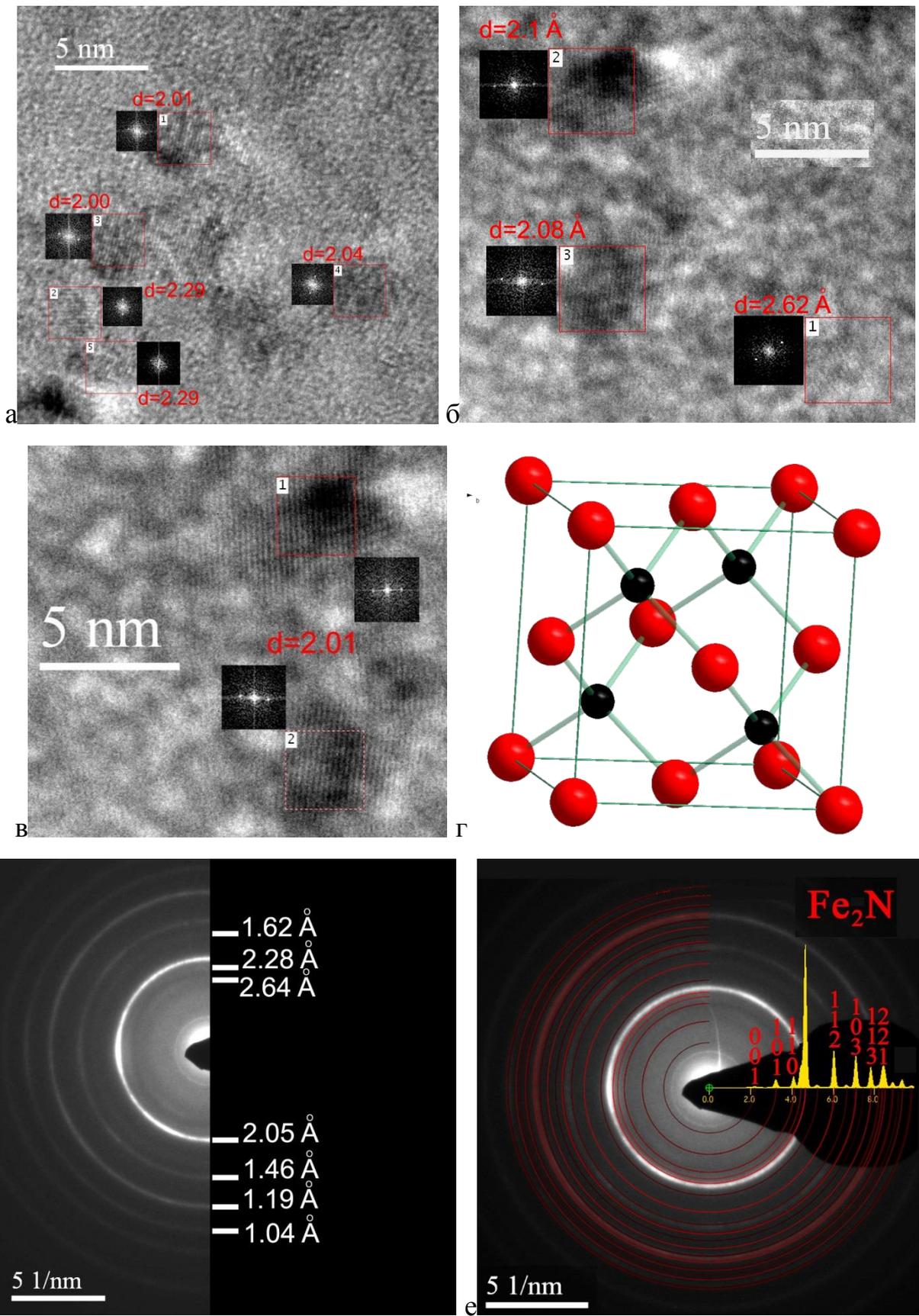


Рис.28. ЭМВР – изображения и соответствующие Фурье-дифрактограммы от нанокристаллов в плёнке (а-в), схема элементарной ячейки Fe_2N (г) и микроэлектронограммы от плёнки толщиной 0,7 мкм.

В плёнках толщиной 1,8 мкм отжиг при $T=600^{\circ}\text{C}$ также привёл к качественному изменению фазово-структурного состояния по сравнению с исходным и отожжённым при $T=500^{\circ}\text{C}$. На микродифракционной картине, полученной от областей поперечного сечения плёнки, помимо фаз $\alpha\text{-Fe}$ и ZrN , появились кольца, соответствующие $d_{hkl} = 2,08; 1,80; 1,27$ и $1,08 \text{ \AA}$, что в точности совпадает с межплоскостными расстояниями, часто характеризующими фазу $\gamma\text{-Fe}$. Необходимо отметить, что кольца, соответствующие этой новой фазе, очень фрагментированы, что свидетельствует о более крупных размерах ее кристаллов (рис.29а,б).

Средний размер кристаллитов в плёнке несколько снизился и составил 4,53 нм, при этом усилилась разнотельность: минимальный размер кристаллов составил 1 нм, а максимальный 20 нм (рис. 29в), ПЭМ-изображения показали, что кристаллиты максимальных размеров, характеризующиеся полосчатой дефектной структурой, располагаются, в основном, у границы раздела плёнка-подложка (рис.29г). Именно они образуют конгломераты, расположенные вдоль границы плёнка-подложка и представляют собой кристаллы $\alpha\text{-Fe}$ с малой разориентацией, у которых плоскости (110) параллельны плоскости подложки (рис.29д).

Анализ ЭМВР-изображений приграничной области и их Фурье-дифрактограмм выявил также наличие кристаллитов размером до 2 нм с межплоскостным расстоянием $d_{hkl}=2,53 \text{ \AA}$. Среди всех фаз, образование которых можно предполагать в данной системе такое межплоскостное расстояние встречается только у оксида циркония со стехиометрией ZrO_2 и, следовательно, в данном случае может являться отличительным признаком этой фазы (рис.30 а,в). Что касается фазы нитрида Fe, то её идентификация по электронограмме очень затруднена из-за малого количества и совпадения сильных линий с линиями других фаз, однако вероятности её присутствия в толстой плёнке никак нельзя исключать, исходя из соображений, изложенных ниже.

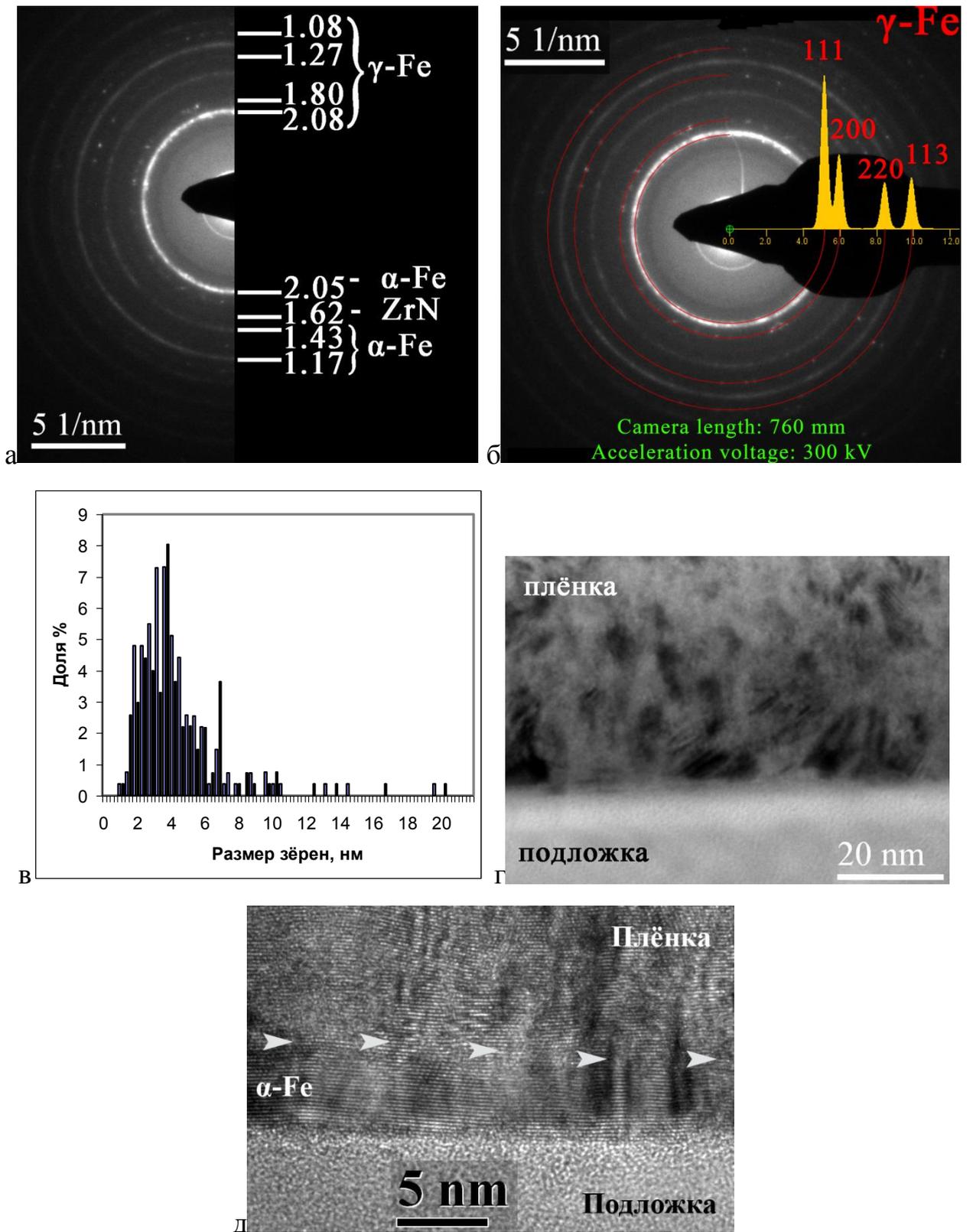


Рис.29. Структура плёнки толщиной 1,8 мкм после отжига при $T=600^{\circ}\text{C}$: а) микродифракционная картина; б) микродифракционная картина с наложением теоретических колец для $\gamma\text{-Fe}$; в) гистограмма распределения кристаллитов по размерам; г,д) СП - изображения структуры плёнки вблизи межфазной границы.

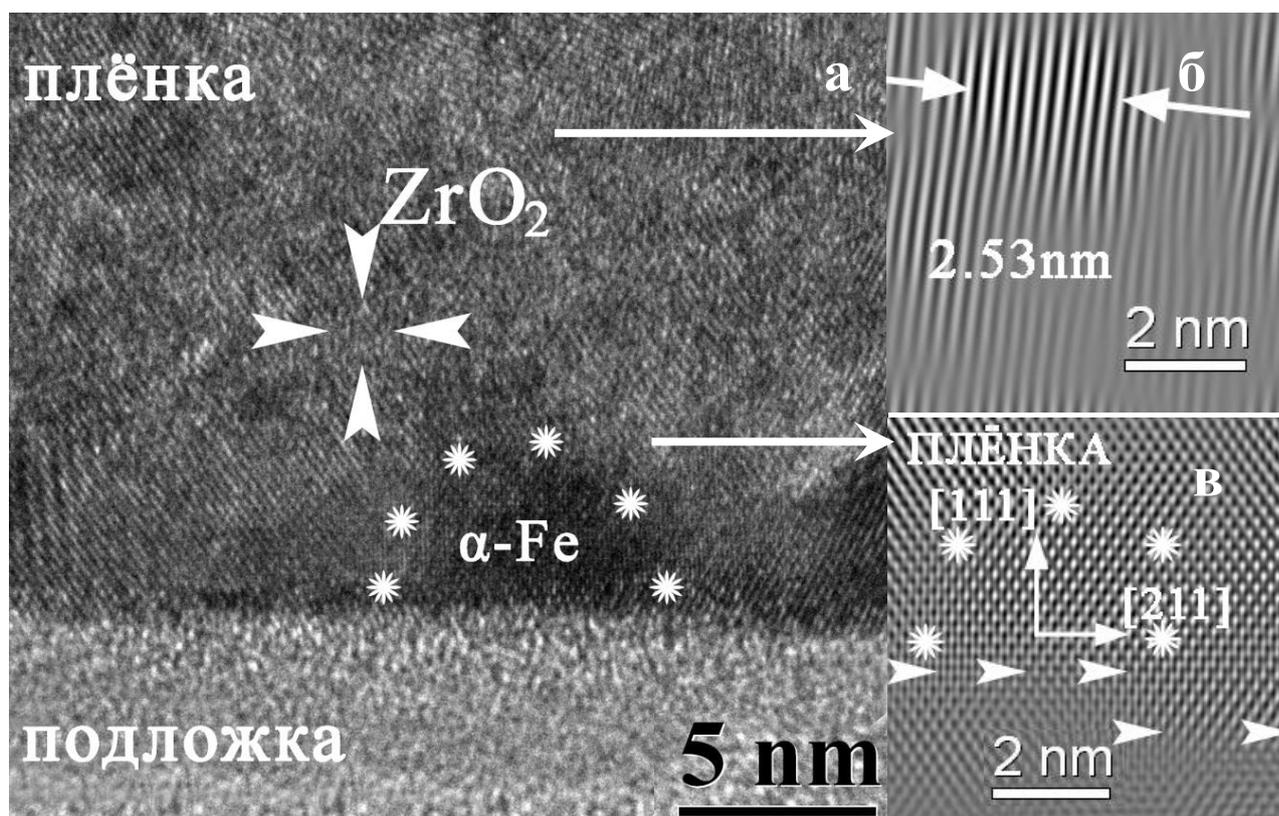


Рис.30. Структура плёнки толщиной 1,8 мкм после отжига при $T=600^{\circ}\text{C}$: а) ЭМВР-изображение кристаллитов в приграничной области; б,в) фильтрованные изображения области с межплоскостным расстоянием 2,53 Å и $\alpha\text{-Fe}$ соответственно.

3.2. Фазово-структурное состояние границы плёнка-подложка

Данные о состоянии межфазной границы плёнка – подложка (SiO_2) после отжига при 600°C в плёнке толщиной 1,8 мкм, полученные методом ЭДА и СХПЭЭ, свидетельствуют о неоднородном распределении железа, циркония, азота, кислорода и протекании при отжиге на межфазной границе диффузионных процессов в многокомпонентной системе Fe-Zr-N-O-Si, приводящих к образованию сложного многослойного диффузионного слоя. При сравнении и наложении карт распределения химических элементов наблюдается следующая картина (рис.31). Азот из плёнки уходит в подложку, образуя там, у самой границы, диффузионный слой с повышенным содержанием его атомов толщиной 20-25 нм. Уход азота из плёнки согласуется с полученными ранее данными о

снижении содержания N в таких плёнках после отжига при $T=400-500^{\circ}\text{C}$ [103]. Концентрация N в подложке уменьшается от максимальной в слое толщиной 10 нм, прилегающем к границе, до нулевой за пределами диффузионного слоя.

Азот, остающийся в плёнке в значительно меньшем количестве, чем в подложке, выявляется, как видно на рис.31 б, в виде областей размером $\sim 3*10$ нм. Сопоставление этих данных с ПЭМ-изображениями плёнок показывает, что эти области расположены между столбчатыми скоплениями кристаллитов, ориентированных в направлении роста плёнки.

Цирконий из прилегающего к границе слоя плёнки толщиной около 1 нм практически весь также диффундирует в подложку, образуя в ней, непосредственно у границы, Zr-содержащий слой приблизительно такой же толщины, в котором кроме Zr присутствует кислород. Уходя из этого тонкого слоя плёнки, Zr «оставляет» в ней слой, обогащённый железом. Таким образом, избыток атомов железа и азота располагается на «дне» плёнки. При этом область избыточной концентрации железа, как и азота, составляет около 10 нм.

В нижней части плёнки, над слоем с повышенным содержанием железа и азота, области, обогащённые цирконием и кислородом, совпадают по расположению, т.е. в плёнке, в местах, обогащённых цирконием, присутствует избыток атомов кислорода. Сопоставление этих данных с темнопольными ПРЭМ (HAADF STEM)-изображениями плёнки показывает, что области с цирконием и кислородом, как и области с цирконием и азотом, могут иметь вытянутую форму и располагаются между столбчатыми скоплениями кристаллитов, что свидетельствует о замене атомов азота атомами кислорода в соединении с цирконием. Ниже, в подложке, располагаются слои обогащённые азотом, концентрация которого убывает по мере продвижения вглубь подложки. Схема, иллюстрирующая распределение химических элементов, направление их диффузии и расположение фаз в приграничной области по обе стороны от границы плёнка-подложка, представлена на рис.32.

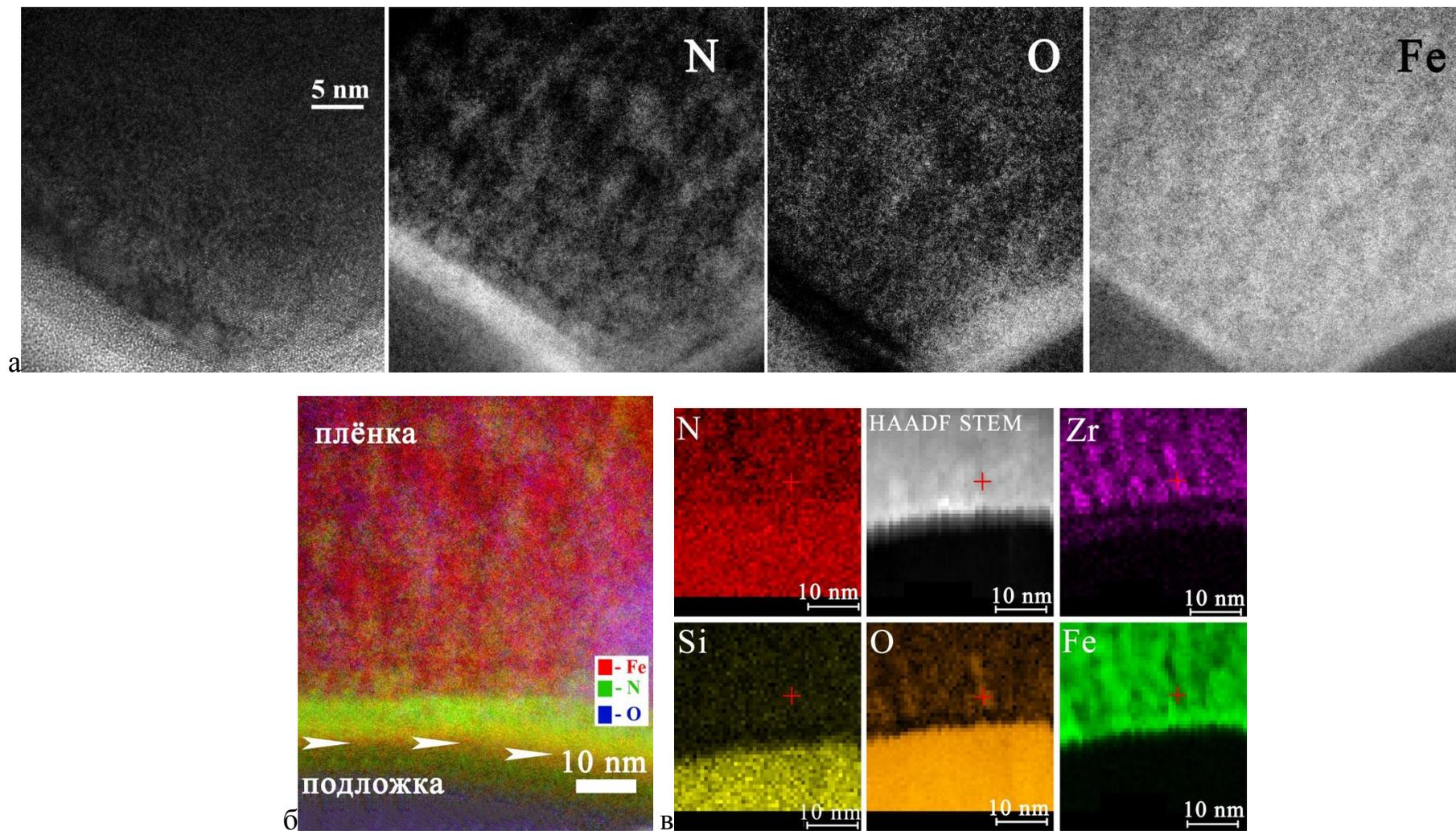


Рис.31. Распределение химических элементов в приграничной области плёнка-подложка: а,б) СХПЭЭ-карты; в) ЭДА-карты и ПРЭМ (HAADF STEM)-изображение.

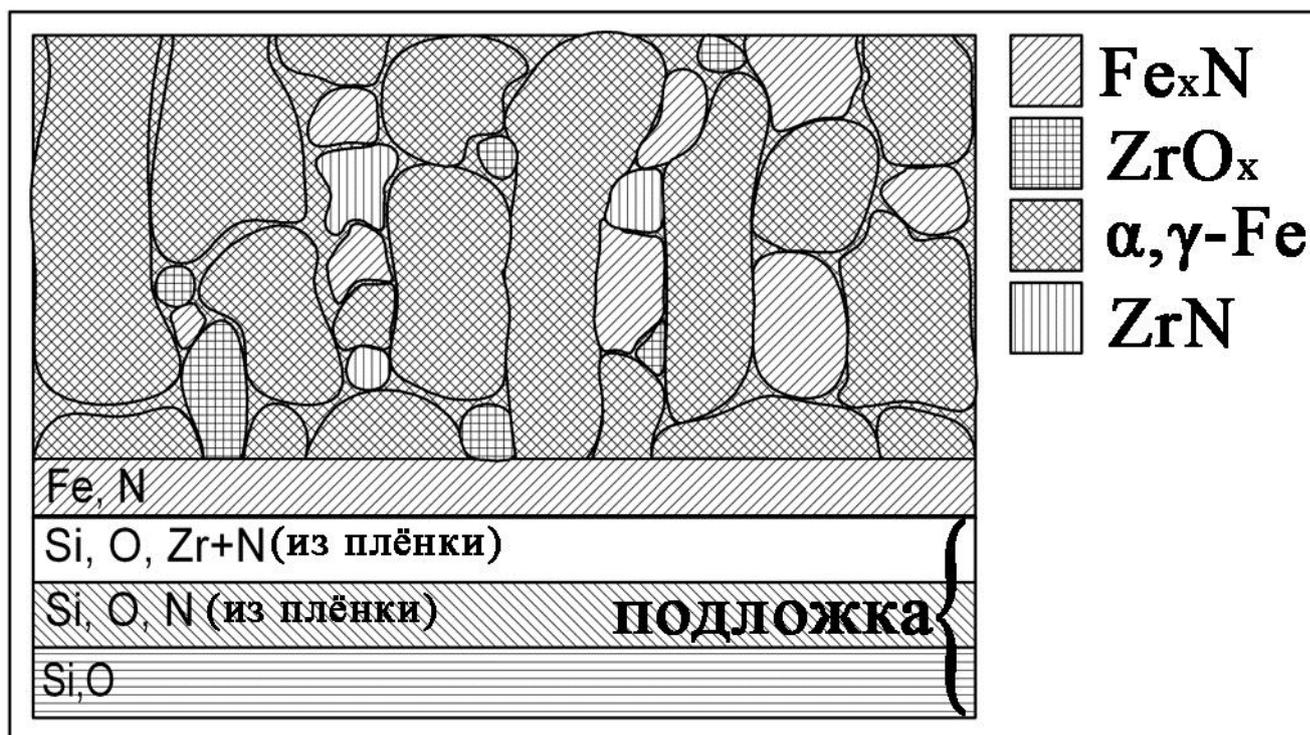


Рис.32. Схема структуры плёнки в приграничной области плёнка-подложка.

3.3. Анализ факторов, влияющих на структуру плёнок Fe₈₀₋₇₈Zr₁₀N₁₀₋₁₂ на подложках из жаропрочного стекла

Фазовый состав полученных магнетронным напылением плёнок представлен двумя фазами. Одна из них кристаллическая ОЦК-фаза на основе α-Fe с периодом кристаллической решётки, значительно превышающим период решётки объёмного α-Fe; вторая - кластерная, обогащённая Zr и N (в плёнке толщиной 0,7 мкм), или кристаллическая нитридная фаза ZrN с ГЦК-решёткой (в плёнке толщиной 1,8 мкм). Известно, что равновесная растворимость Zr и N в объёмном микрокристаллическом Fe чрезвычайно мала (N – 0,4 ат.% при T=590°C; Zr – 0,1 ат.% при T=925°C) [92]. Полученные в настоящей работе значения $d_{110}=2,06\text{Å}$ и $d_{110}=2,05\text{Å}$ в плёнках толщиной 0,7 и 1,8 мкм, соответственно, свидетельствуют об образовании пересыщенного твёрдого раствора Zr и N в α-Fe. Образование пересыщенного твёрдого раствора Zr в α-Fe наблюдали при электронномикроскопических исследованиях быстрозакалённых из расплава лент Fe₉₀Zr₁₀ [107], а пересыщенного твёрдого раствора N – при рентгеновском и электронномикроскопическом исследованиях плёнок Fe-Zr-N

[103, 102, 108]. Сопоставляя значения $d_{110}=2,06\text{\AA}$ и $d_{110}=2,05\text{\AA}$ для ОЦК-фазы в плёнках толщиной 0,7 и 1,8 мкм, соответственно, можно полагать, что в более тонких плёнках растворимость Zr и N в α -Fe выше. Этот факт, а также образование кластерной фазы в плёнках 0,7 мкм и кристаллической ZrN в плёнках 1,8 мкм, свидетельствуют о том, что при напылении в процессе роста плёнок толщиной 1,8 мкм сохранялось более высокотемпературное состояние, обеспечивающее условия для более полного протекания диффузионных процессов, чем в плёнках толщиной 0,7 мкм.

Согласно физической модели роста плёнки [109] в процессе магнетронного напыления температура её поверхности значительно (в несколько раз) выше температуры подложки. Таким образом, в поперечном сечении формирующейся плёнки устанавливается градиент температуры, что может привести к формированию слоёв, различающихся по структуре и фазовому составу. В исследованных нами плёнках толщиной 0,7 и 1,8 мкм, которые напыляли 100 и 250 минут, структура формируется в различных условиях: в плёнках толщиной 0,7 мкм градиент температуры был значительно больше, т.е. скорость охлаждения материала в процессе роста была выше, чем в плёнках толщиной 1,8 мкм.

Разница фазового состояния плёнок, вызванная разными температурными условиями формирования при напылении, сохраняется и после отжига при $T=200^\circ\text{C}$: в плёнках 0,7 мкм образуется нестехиометрический нитрид Zr_xN_{1-x} с межплоскостным расстоянием $d_{111}=2,61\text{\AA}$, тогда как в плёнках 1,8 мкм уже в процессе напыления образуется стехиометрический нитрид ZrN с $d_{111}=2,64\text{\AA}$. Повышение температуры отжига до $T=500^\circ\text{C}$ приводит к формированию в обеих плёнках двухфазной поликристаллической структуры (ОЦК α -Fe и ГЦК ZrN), а также к снижению концентрации N и Zr в ОЦК-твёрдом растворе, о чём свидетельствует уменьшение периода решётки этой фазы ($d_{110}=2,0268\text{\AA}$) по сравнению с исходным и отожжённым при $T=200^\circ\text{C}$ состояниями. В этом состоянии плёнки обнаруживают уникальное сочетание механических и магнитно-мягких свойств [106]: индукция насыщения $B_s=1,85\text{Тл}$, коэрцитивная сила $H_c=25\text{А/м}$, твёрдость $H=13\text{-}15\text{Гпа}$ (метод наноиндентора).

Отжиг при $T=600/650^{\circ}\text{C}$ по данным ПЭМ приводит к формированию, помимо $\alpha\text{-Fe}$ и ZrN , нитридной фазы со стехиометрией Fe_2N . Согласно рентгеновским данным [103], в этих плёнках, отожжённых при $T=600^{\circ}\text{C}$, образуется фаза Fe_4N . Таким образом, в плёнке, в непосредственной близости к межфазной границе, существуют фазы $\alpha\text{-Fe}$, ZrN , ZrO_2 , $\gamma\text{-Fe}$ и Fe_xN .

Формирование диффузионных слоёв на межфазной границе “плёнка-подложка”, как и остальные процессы фазообразования в исследованных плёнках, определяются несколькими факторами: термодинамическими, кинетическими и структурными. При этом необходимо учитывать, что плёнки, полученные методом высокоэнергетического синтеза находятся в метастабильном состоянии, имеют нанокристаллическую структуру с очень большой площадью границ раздела и дефектов кристаллического строения. Надо отметить также и взаимодействие с подложкой, которая, как известно [4], играет очень большую роль при формировании структуры любых плёнок. В таких условиях диффузионные процессы протекают значительно быстрее.

Большие значения энергий образования оксида циркония и нитрида кремния ($\text{ZrO}_2 = 1100 \text{ кДж/моль}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4 = 750 \text{ кДж/моль}$) [73] определяют тот факт, что при $T=600^{\circ}\text{C}$ идёт активная диффузия N из плёнки в подложку, содержащую Si, и встречная диффузия O из подложки в плёнку, содержащую Zr. Следует отметить, что, именно, диффузионные процессы между плёнкой и подложкой приводят к образованию фазы ZrO_2 в области плёнки, прилегающей к границе “плёнка-подложка”. Учитывая диффузионные перемещения атомов в приграничной области, описанные выше, можно рассматривать фазообразование в приграничном слое с избыточной концентрацией железа и азота в соответствии с диаграммой состояния Fe-N, хотя нельзя исключать тот факт, что в неравновесном состоянии все превращения могут проходить в несколько иных температурных и концентрационных интервалах. Согласно стабильной диаграмме состояния (рис.33) Fe-N нитрид железа Fe_4N появляется при содержании азота менее 0,05 ат.%, а $\gamma\text{-Fe}$ – выше температуры эвтектоидного превращения $T=590^{\circ}\text{C}$. Причём область равновесного существования фаз $\gamma\text{-Fe}$ и Fe_4N соответствует

содержанию азота в железе более 8,75 ат.% [92]. Температура отжига $T=600/650^{\circ}\text{C}$ и содержание азота (до 12 ат.%) в исследованных плёнках позволяют заключить, что образование таких фаз, как нитриды Fe_xN , $\gamma\text{-Fe}$ в общем не противоречит диаграмме состояния для массивных материалов.

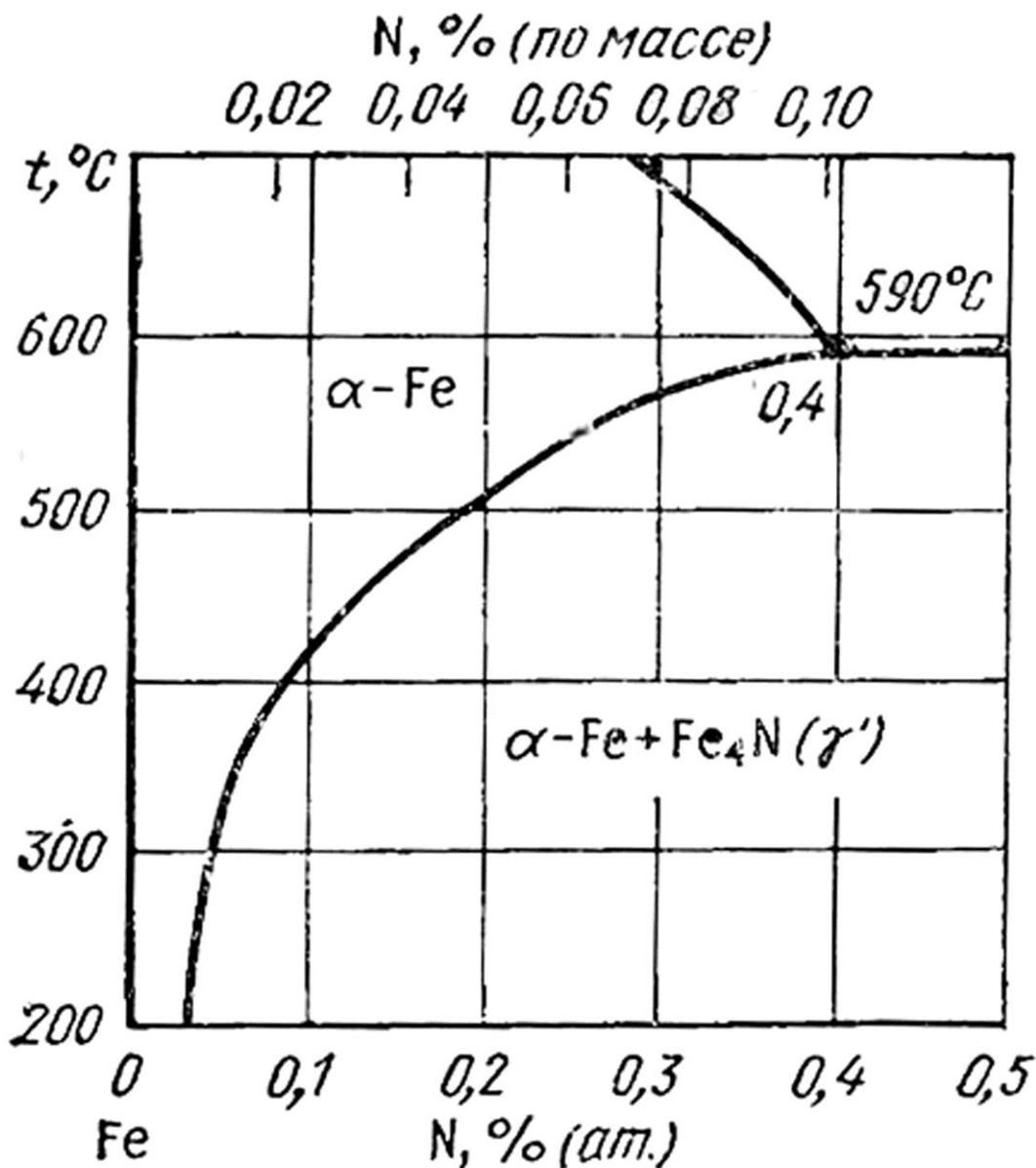


Рис.33. Диаграмма состояния системы Fe-N.

В соответствии с диаграммой состояния Zr-N (рис.34) в широкой области температур и концентраций образуется единственная фаза ZrN ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). Растворимость азота в цирконии значительно снижается при увеличении

температуры (ретроградная растворимость), т.е. при увеличении температуры отжига азот высвобождается, уходя из решётки ZrN а стехиометрическое соединение превращается в нестехиометрический нитрид Zr_xN с уменьшенным содержанием азота в кристаллической решётке, который в приграничной области замещается атомами кислорода.

По результатам выполненных структурных исследований можно сделать заключение, что перераспределение и снижение концентрации азота в плёнках FeZrN проходило в три этапа. На первом этапе (до $T=200^\circ\text{C}$) в основном происходило выделение азота из решётки $\alpha\text{-Fe}$, как было показано в [106], и образование нитрида ZrN.

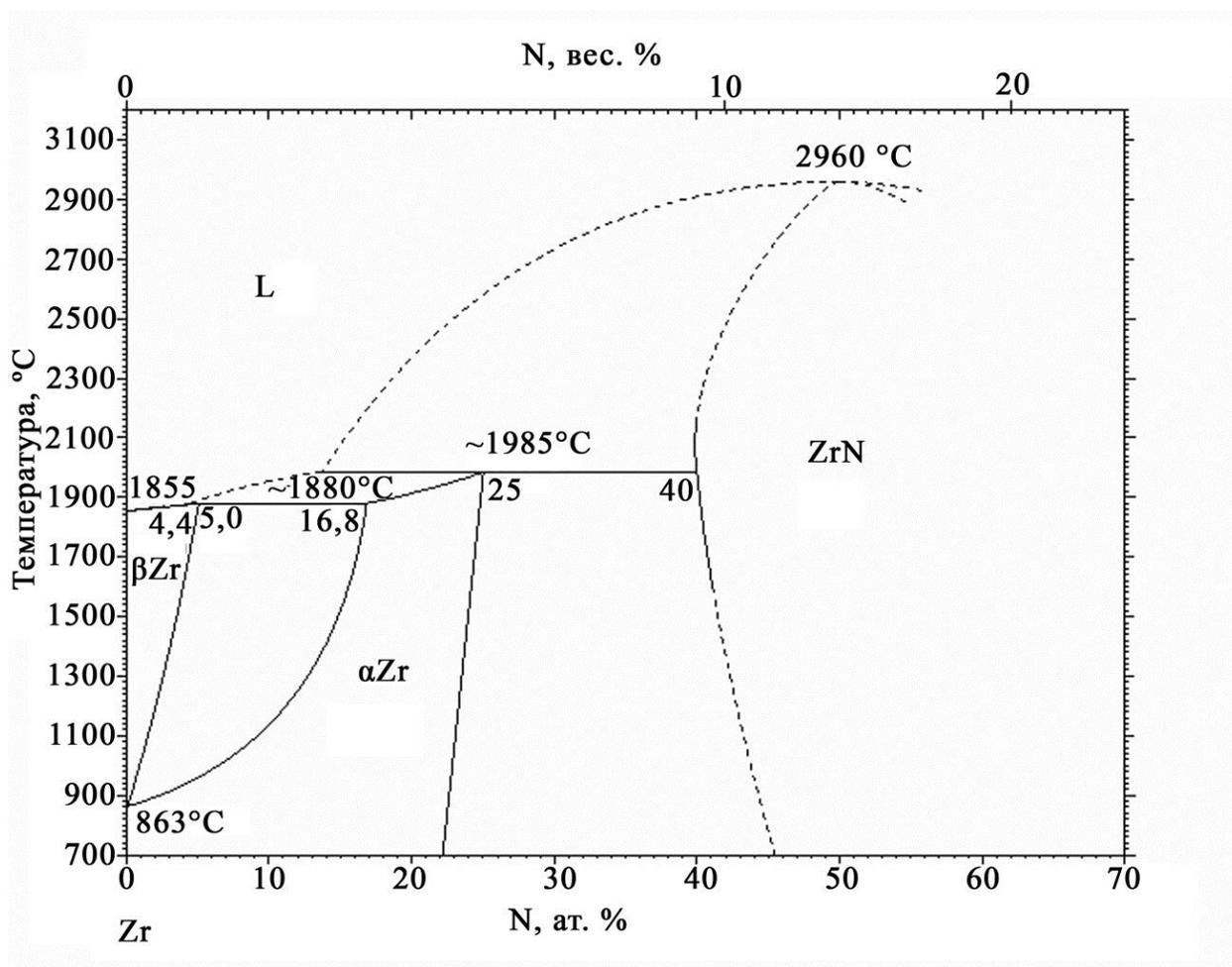


Рис.34. Диаграмма состояния системы Zr-N.

При этом почти весь азот оставался в плёнке. На втором этапе (до $T=500^\circ\text{C}$) снижение концентрации азота связано с выходом из плёнки в процессе отжига. На

третьем этапе ($T=600-650^{\circ}\text{C}$) часть азота уходит в подложку и начинается стадия активного взаимодействия с подложкой, что косвенно подтверждается очень хорошей адгезией плёнки, возникающей после высокотемпературного отжига.

В исходном состоянии и после термообработки при низких температурах плёнки легко отслаивались и отделялись от подложки в процессе приготовления образцов.

Образованию фазы $\gamma\text{-Fe}$, с периодом решётки ГЦК - фазы ($a=3,6\text{\AA}$), намного превышающим период ОЦК-фазы ($a=2,866\text{\AA}$), очевидно способствует структурный (кристаллографический) фактор соответствия межплоскостных расстояний в кристаллических решётках $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Fe}$. Нельзя также не принять во внимание тот факт, что процессы образования $\gamma\text{-Fe}$ могут стимулировать растягивающие напряжения, достигающие значения 1500 МПа, возникающие в плёнке после отжига при $T=600/650^{\circ}\text{C}$. Действительно, в работе [106] было показано, что в исходном состоянии в плёнке присутствуют значительные сжимающие макронапряжения, которые меняют свой знак на противоположный при $T=475^{\circ}\text{C}$. Причём в более тонкой плёнке эти напряжения достигают максимальных значений при меньшей температуре отжига. Таким образом, присутствие относительно больших кристаллитов фазы $\gamma\text{-Fe}$ с большим параметром решётки в приграничной области, обнаруженных методом просвечивающей электронной микроскопии, вполне оправдано.

Таким образом, область, сформировавшаяся около межфазной границы “плёнка-подложка” представлена следующими слоями. Со стороны плёнки - слой с фазовым составом $\alpha\text{-Fe}$, ZrN , ZrO_2 , $\gamma\text{-Fe}$ и Fe_xN ($x=2; 4$), затем слой, где преобладают наноразмерные зёрна $\gamma\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe}$, Fe_xN ($x=2; 4$), непосредственно примыкающий к существовавшей до отжига межфазной границе. Со стороны подложки - слой толщиной ~ 1 нм, примыкающий к межфазной границе, состоящий, по-видимому, из кластерных фаз, образующихся в системе Zr-N-O [110], а также слой толщиной около 20 нм, содержащий Si, N, O и не имеющий явно выраженной кристаллической структуры.

Структура исследованных плёнок представлена наноразмерными зёрнами образующихся кристаллических фаз, имеющих тенденцию к расположению в направлении роста плёнки. С увеличением толщины плёнки и повышением температуры отжига количество столбчатых скоплений кристаллитов и их протяжённость увеличиваются. Средний размер зёрен в плёнках очень мал и меняется в пределах 3-5 нм (рис. 35), при этом, в температурном интервале $T=200-650^{\circ}\text{C}$ размер зерна изменяется незначительно.

Наблюдаются различия в динамике роста кристаллитов в плёнках различной толщины. Снижение среднего размера зерна при увеличении температуры отжига в плёнке толщиной 0,7 мкм происходит из-за зарождения новых кристаллитов, в том числе кристаллитов фазы ZrN. В плёнке толщиной 1,8 мкм уже в исходном состоянии сформировалась, практически, полностью, двухфазная кристаллическая структура (ОЦК твёрдый раствор α -(Fe-ZrN) и ГЦК ZrN). С повышением температуры отжига происходит незначительный рост зерна наряду с изменением химического состава фаз. При этом для всех состояний (исходное, отожжённое при разных температурах) размер кристаллитов в плёнках толщиной 1,8 мкм в 1,5 раза больше, чем в плёнках толщиной 0,7 мкм. Формирующаяся нанокристаллическая структура характеризуется разнорзернистостью, которая с повышением температуры отжига усиливается и проявляется в большей степени в плёнках толщиной 1,8 мкм. Разнорзернистость структуры плёнок и преимущественная ориентация столбчатых скоплений кристаллов вдоль направления роста плёнки, по-видимому, вызвана, с одной стороны, наличием градиента температуры при напылении, с другой стороны, обусловлено начальными условиями формирования плёнки на подложке [111, 112].

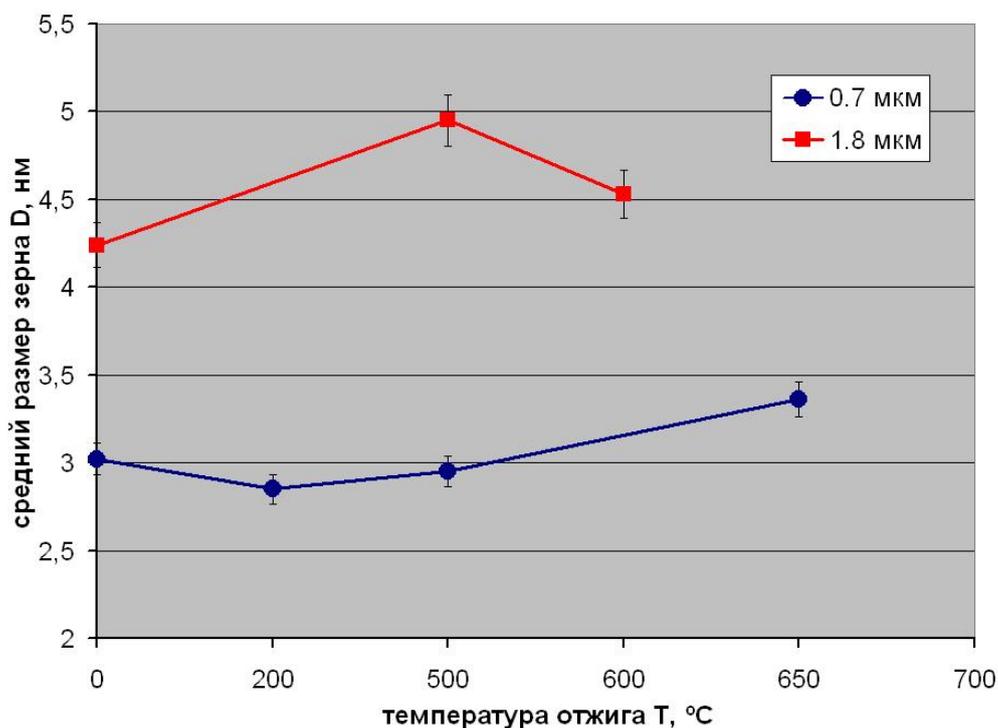


Рис.35. Зависимость среднего размера зерна D от температуры отжига T для плёнок разной толщины.

Наблюдаемые в исследованных плёнках эффекты значительного увеличения растворимости Zr и N в α -Fe, уменьшения величины периода кристаллической ОЦК-решётки α -Fe, несомненно, связаны с нанокристаллическим состоянием материала, в котором основную роль в формировании свойств и структуры играют зернограничные области. В работах [110, 113] описывается физическая природа эффекта образования твёрдых растворов в нанокристаллических сплавах, компоненты которых, в случае микрокристаллической структуры, имеют очень незначительную взаимную растворимость или она вообще отсутствует. Это явление объясняется образованием на границах зёрен, различающихся по химическому составу электростатически заряженных областей. Поскольку электронное строение этих областей отличается от электронного строения электрически нейтрального металла, в этих областях может реализоваться взаимная растворимость элементов сплава. При условии, когда размер зерна составляет несколько нанометров, эти зернограничные области могут составлять 50% и более от общего объёма материала, а их свойства будут определять

свойства всего материала. Эффект уменьшения, по сравнению с микрокристаллическим состоянием, периода кристаллической решётки металлов с нанокристаллической структурой в работе [114] объясняется на основе тех же физических представлений. Вместе с тем, для исследованных в настоящей работе нанокристаллических плёнок Fe-ZrN, полученных магнетронным напылением, можно полагать, что меньшая, чем в микрокристаллическом состоянии, величина периода кристаллической решётки α -Fe может быть объяснена также следующим. При конденсации плёнки на подложке возможна ионизация атомов Fe до состояния Fe^{+3} , вместо состояния Fe^{+2} , характерного для объёмного микрокристаллического Fe. Кроме того, как было показано ранее рентгеновскими исследованиями этих плёнок, при напылении в плёнках формируются большие сжимающие макронапряжения (1500МПа) и возникают большие микродеформации кристаллической решётки (вплоть до 2, 5%) [106]. Эти факторы также могут приводить к уменьшению периода решётки.

Образование немагнитных фаз (ZrO_2 , Fe_xN , ZrN, γ -Fe) в процессе термообработки, с одной стороны, приводит к снижению магнитомягких свойств плёнок, с другой стороны, указанные нанофазы (оксиды и нитриды) улучшают механические характеристики плёнки, приводя к улучшению её прочности и износостойкости, что очень важно при использовании этих плёнок, например, для головок магнитной записи.

Заключение

Проведён подробный электронно-микроскопический анализ структурообразования плёнок $Fe_{80-78}Zr_{10}N_{10-12}$ толщиной 0,7 и 1,8 мкм, полученных реактивным магнетронным напылением, и его эволюция после отжига при $T = 200^\circ, 500^\circ, 600^\circ$ и $650^\circ C$ с выдержкой 1 час. Фазовый состав плёнок после напыления представлен пересыщенным твёрдым раствором Zr и N в α -Fe с ОЦК кристаллической решёткой и, в плёнках толщиной 1,8 мкм, нитридом ZrN с ГЦК решёткой, а в плёнках толщиной 0,7 мкм – кластерной фазой состава

Zr, N. При этом в плёнке толщиной 0,7 мкм концентрация Zr и N в твёрдом растворе выше [102].

Установлено, что при отжиге с повышением температуры уменьшается степень пересыщения твёрдого раствора, при этом цирконий и азот образуют соединение Zr и N ($200, 500^{\circ}\text{C}$), азот также участвует в образовании Fe_xN , $x=2;4$ ($600, 650^{\circ}\text{C}$) и диффундирует в подложку. Таким образом, снижение концентрации азота в плёнке при высоких температурах связано с взаимодействием с подложкой и образованием там диффузионного слоя с повышенной концентрацией этого элемента [115].

Выявлено, что в плёнках, отожжённых при 600°C , вследствие встречной диффузии азота из плёнки в подложку, и кислорода из подложки в плёнку на границе “плёнка-подложка” образуется область, состоящая из нескольких диффузионных слоёв различного фазового состава, формирование которых возможно в системе Fe-Zr-N-Si-O. В приграничной области плёнки толщиной 1,8 мкм обнаружены фазы $\alpha\text{-Fe}$, ZrN, ZrO_2 , $\gamma\text{-Fe}$ и Fe_xN , $x=2,4$.

Показано, что структура исследованных плёнок представлена наноразмерными зёрнами со средним размером 3-5 нм, часть которых образует столбчатые скопления, формирующиеся в направлении роста плёнки, и характеризуется разнотернистостью [116]. Средний размер зерна, степень разнотернистости и количество столбчатых скоплений больше в плёнках толщиной 1,8 мкм. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наблюдаемые различия структуры и фазового состава плёнок 0,7 и 1,8 мкм в исходном состоянии и после отжига в основном обусловлены существованием и разницей температурного градиента, возникающего в процессе напыления и обеспечивающего условия для более полного протекания диффузионных процессов в более толстых плёнках.

Глава 4. Сегнетоэлектрические плёнки

Исследованы микроструктурные и электрофизические свойства тонких сегнетоэлектрических золь-гель плёнок ЦТС ($\text{PbZr}_{0.48}\text{TiO}_{0.52}\text{O}_3$) сформированных методом центрифугирования на подложках Pt-TiO₂-SiO₂-Si с температурой кристаллизации от 550...900°C. Обсуждены особенности образования зёрненной структуры ЦТС, диффузионные процессы, поляризационные свойства и вольт-фарадные характеристики многослойных наноразмерных гетероструктур, сформированных при различных температурах отжига слоя ЦТС и в случае лазерного отжига плёнок ЦТС и ТБС.

4.1. Структура и свойства плёнок ЦТС после изотермического отжига

4.1.1. Кристаллизация плёнок ЦТС с помощью изотермического отжига

На рис. 36 представлены результаты рентгеноструктурных исследований плёнок ЦТС с температурой кристаллизации 550...900°C. Из дифрактограмм видно, что в структуре плёнок ЦТС основной ориентировкой кристаллитов перовскита (Pе) является {111}. Для платины характерна компонента текстуры {111} с разориентировкой зёрен $\pm 5^\circ$.

При $T_{\text{кр}} = 550^\circ\text{C}$ на дифрактограмме помимо линий перовскита присутствует размытый пик в интервале $2\Theta = 34...36^\circ$, связанный с присутствием частиц пирохлорной (Py) фазы [117]. Малый размер этих частиц является причиной уширения линии Py (111). Таким образом, перовскитная фаза появляется уже при температуре 550°C, а ее текстура практически полностью определяется ориентировкой Pt(III). Полученные данные соответствуют результатам работы [118], в которой проведён in-situ рентгеноструктурный анализ при отжиге образца от 400 до 700°C. Авторы наблюдали появление пика, соответствующего Pе (111), при температуре около 520°C.

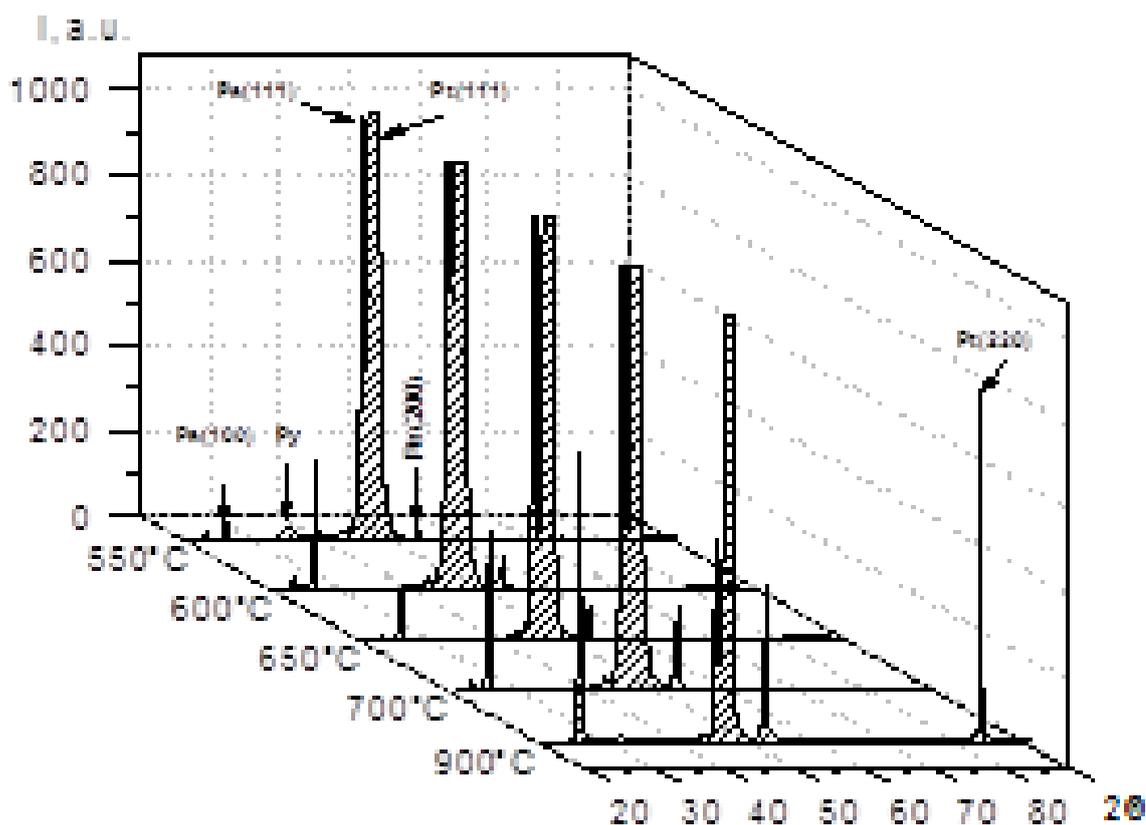


Рис. 36. Рентгенограммы плёнок ЦТС и Pt слоя при $T_{кр} = 550...900^{\circ}\text{C}$.

С ростом температуры усиливается текстура зёрен $\text{Pt}(100)$. При кристаллизации 900°C ориентация $\text{Pt}(100)$ превышает компоненту $\text{Pt}(111)$ в 1,4 раза (что не наблюдалось нами ранее ни при каких условиях термообработки для данных плёнок ЦТС), в то время как у зёрен Pt появляются две преимущественные ориентации: $\text{Pt}(111)$ и $\text{Pt}(220)$.

На рис. 37 а, б представлены изображения поперечного среза образца после отжига при температуре 550°C . Полученные изображения свидетельствуют о том, что слои гетероструктуры ровные, отслоений и промежуточных слоёв нет, нижняя граница Pt слегка размыта. На границе ЦТС/Pt видны тёмные образования округлой формы (рис. 37а), растущие от подложки, высота которых достигает половины толщины плёнки, а ширина составляет 50.. .120 нм. На дифракционной картине, полученной от плёнки ЦТС, присутствуют как кольца, так и отдельные рефлексы. Анализ изображений в ТП показал, что во всем объёме плёнки присутствуют частицы размером 2... 15 нм (рис. 37б). Расчёт дифракционной

картины свидетельствует о том, что диаметры колец соответствуют межплоскостным расстояниям перовскитной фазы, а рефлексы – перовскиту (рис. 37в).

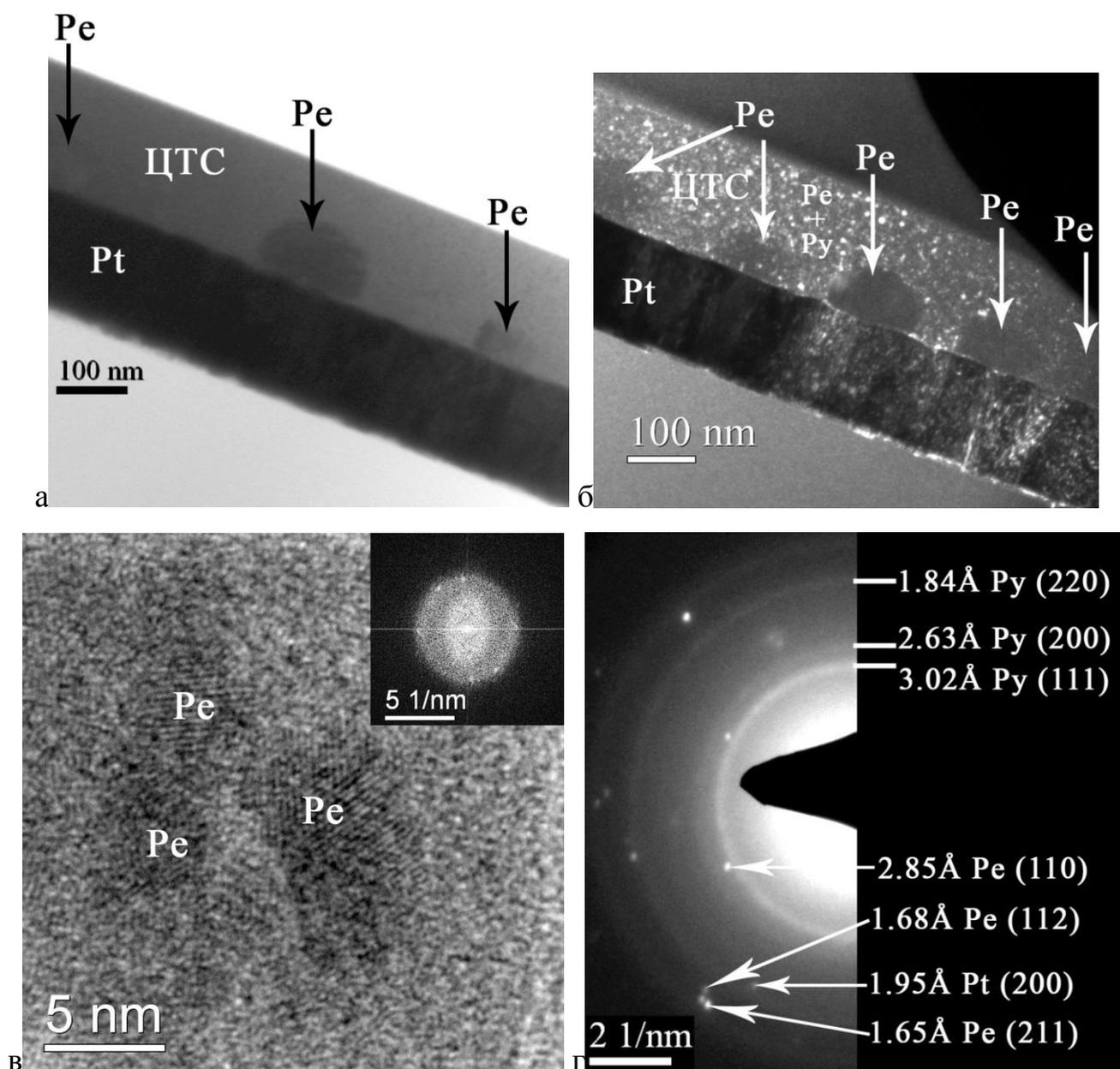


Рис. 37. Структура поперечного среза композиции ЦТС-Pt-TiO₂-SiO₂ после отжига при T=550°C: а) СП изображение; б) ТП-изображение; в) ВРЭМ-изображение частиц перовскита и Фурье-дифрактограмма; г) микродифракционная картина.

При анализе изображений с высоким разрешением и расчёте соответствующих Фурье-изображений установлено, что для некоторых частиц в объёме плёнки ЦТС межплоскостные расстояния соответствуют отражениям перовскитной фазы (например, $2,85 \text{ \AA}$ - $\text{Pc} (110)$, рис. 37г). Т.е. мелкие частицы в объёме ЦТС представляют собой как пирохлор, так и перовскит.

При увеличении $T_{\text{кр}}$ до 600°C в плёнке ЦТС формируются столбчатые зёрна перовскита, которые прорастают на всю толщину (рис. 38, а). Соответствующая дифракционная картина от зёрен перовскита представлена на рис. 38б. В зёрнах перовскита в большом количестве присутствуют частицы пирохлора округлой формы, однако на рентгенограмме пик пирохлора уже не наблюдается. Средний размер частиц пирохлора составляет 5-7нм. Границы раздела гетероструктуры остаются ровными, без посторонних включений.

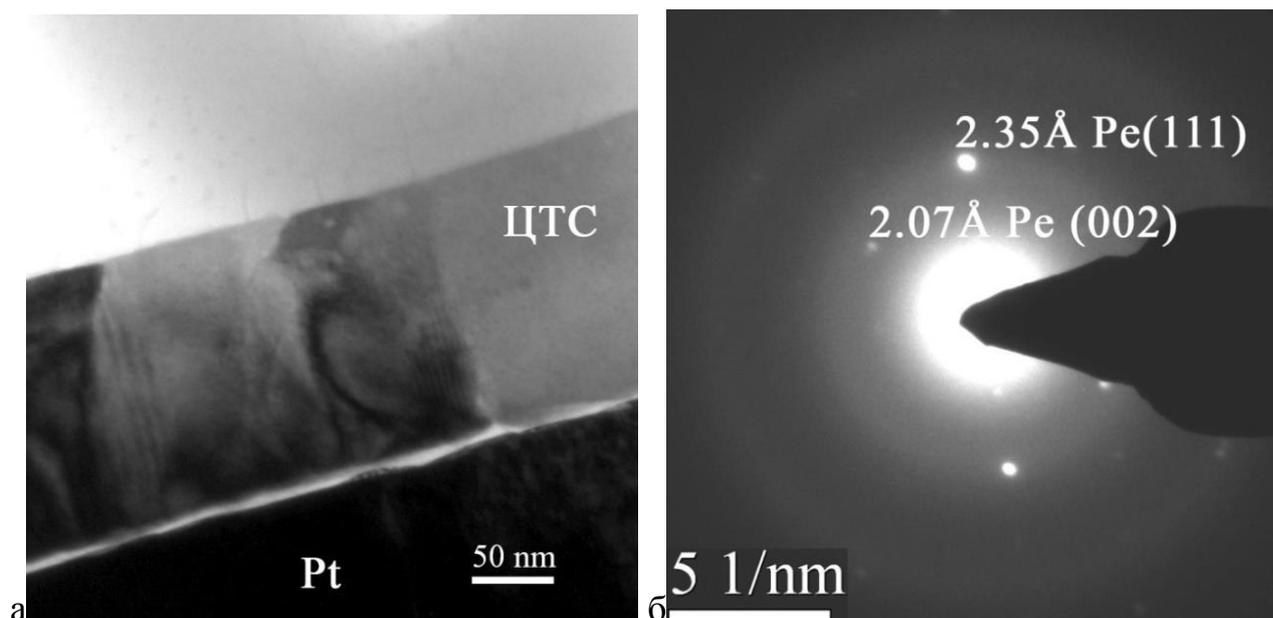


Рис. 38. Микрофотографии поперечного среза гетероструктуры ЦТС-Pt-TiO₂-SiO₂ после отжига при $T = 600^\circ\text{C}$: а) изображение столбчатых зёрен Pc ; б) дифракционная картина.

После отжига 650°C количество Pc фазы в зёрнах существенно уменьшается, происходит превращение мелких частиц пирохлора в перовскит (рис.39ж), о чем свидетельствует расчёт соответствующих Фурье-дифрактограмм.

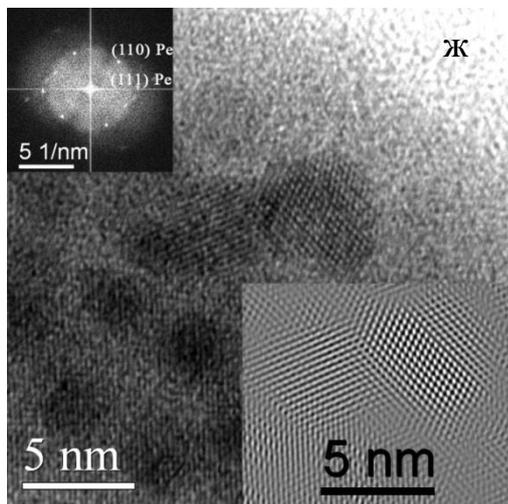
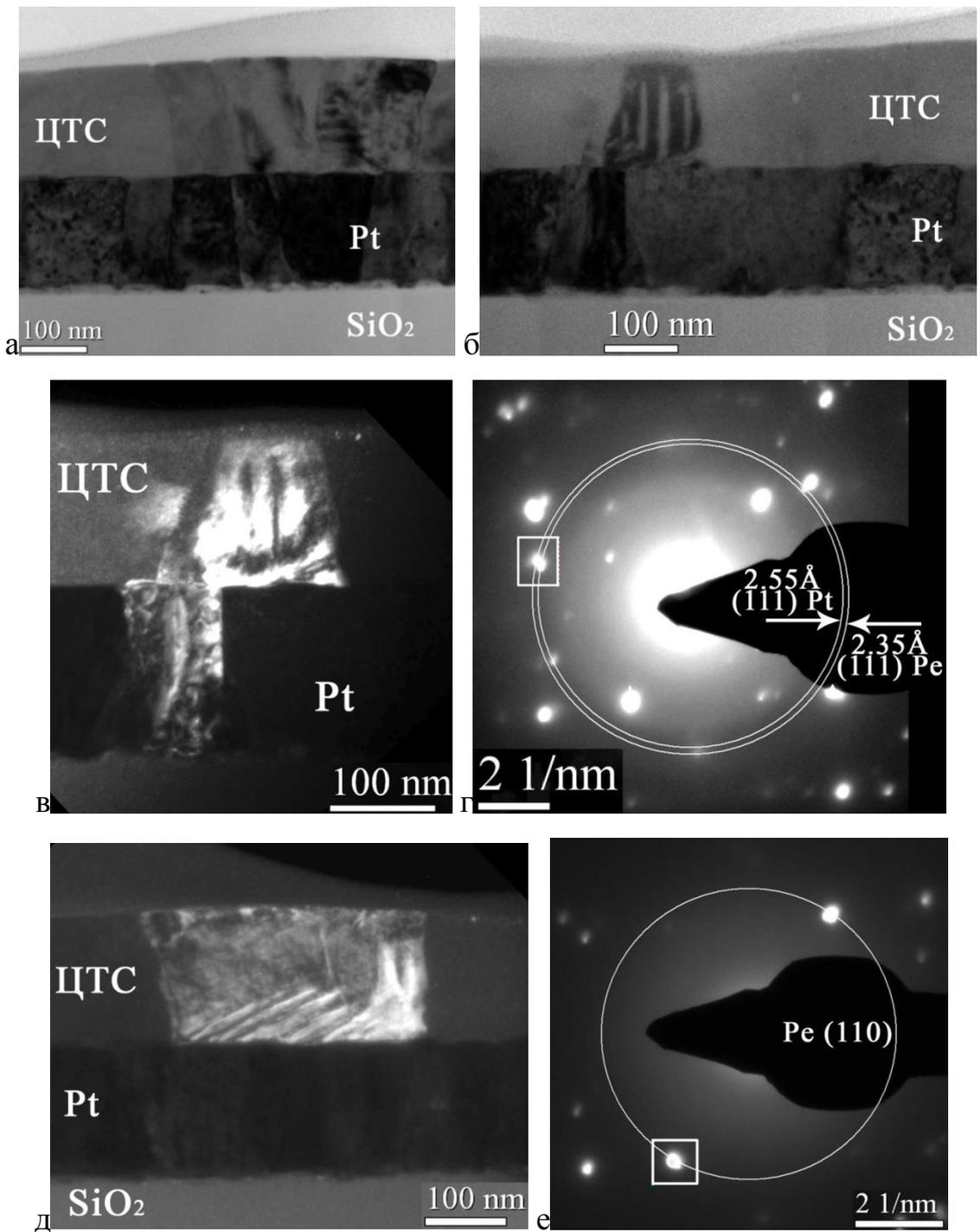


Рис. 39. ПЭМ-изображение поперечного среза структуры ЦТС-Pt-TiO₂-SiO₂ после T_{кр}=650°C: а) общий вид; б) увеличенное изображение границ раздела ЦТС-Pt-TiO₂-SiO₂; в) - увеличенное изображение пор на границах зёрен Pt; г) изображение с высоким разрешением частиц пироклора в зёрнах перовскита.

При получении темнопольных изображений в рефлексах перовскитной фазы (рис. 39, г, е) чётко видны отдельные зерна Ре с полосчатым контрастом (рис. 39, б,в,д), который отражает характер доменной структуры перовскитной фазы. Общий вид поперечного среза структуры ЦТС-Pt-TiO₂-SiO₂ при T_{кр} = 650°C представлен на рис. 40 а, где на границах зёрен Pt наблюдаются включения TiO₂ размером 10-20 нм в виде светлых участков (рис. 40, б), что не наблюдалось при более низких температурах отжига, а также происходит размытие слоя TiO₂.

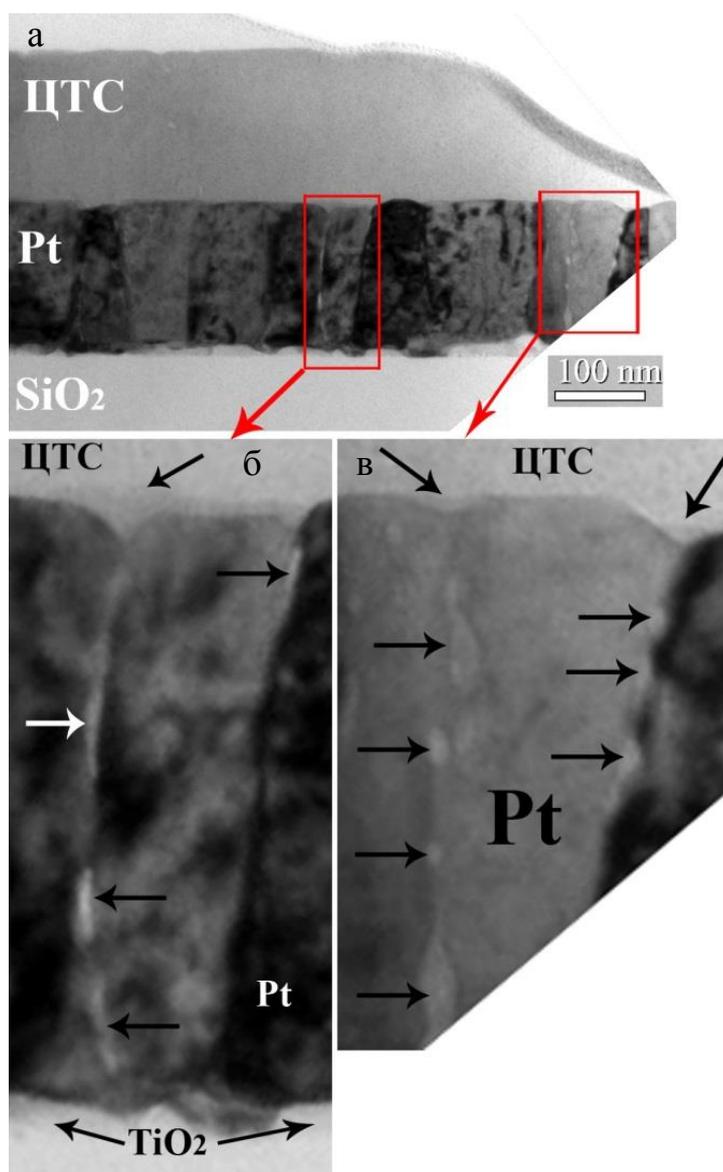


Рис.40. ПЭМ-изображение поперечных срезов композиций после отжига при T=650°C: а) общий вид; б,в) увеличенные изображения участков с включениями на границах зёрен Pt.

После отжига при 700°C морфология структуры плёнки ЦТС не изменяется (см. рис. 41, а б), однако происходит изменение фазового состава (отсутствует фаза пирохлора). На некоторых границах зёрен Pt видны светлые включения TiO_2 размером 10...20 нм (рис. 41 в), которые декорируют границы почти насквозь, т.е. по всей толщине слоя Pt. На некоторых участках в результате усиления диффузии по границам зёрен Pt толщина слоя TiO_2 увеличилась, и произошло размытие нижней границы Pt слоя (рис. 41 г).

На рис. 41д показано изменение концентрации элементов в слоях гетероструктуры: ЦТС, Pt и TiO_2 . В плёнке ЦТС концентрация Ti и Pb возрастает при удалении от её поверхности. Такие неоднородности химического состава проявляются по всей протяжённости плёнки после отжига при $T_{\text{кр}} = 700^{\circ}\text{C}$ и на некоторых участках после отжига при $T_{\text{кр}} = 650^{\circ}\text{C}$. Концентрация Zr в основном остаётся постоянной при $T_{\text{кр}} = 650..700^{\circ}\text{C}$.

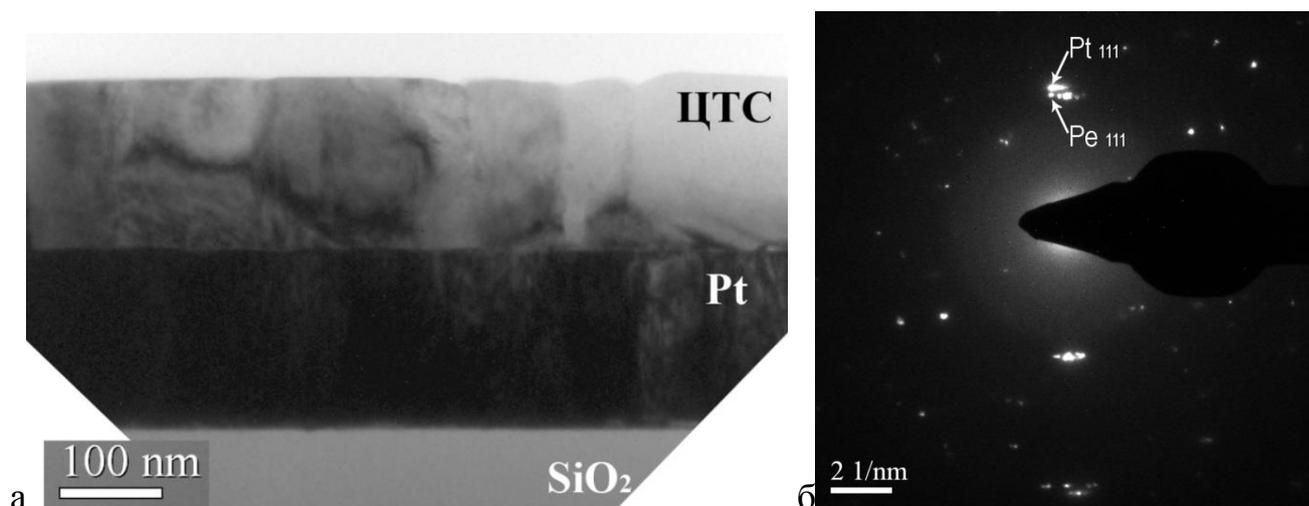


Рис. 41. ПЭМ-изображения поперечного среза структуры композиции ЦТС-Pt- TiO_2 - SiO_2 после отжига при $T=700^{\circ}\text{C}$: а) общий вид; б) дифракционная картина.

С увеличением температуры до 750°C нижняя граница Pt слоя становится размытой, появляются ступени 20...30 нм (рис. 42, а). При исследовании распределения химических элементов по сечению композиций (рис. 7 б, в)

обнаружено заметное увеличение концентрации Si в слое Pt и некоторое повышение содержания РЬ в верхней части этого слоя.

На рис. 43 представлены микрофотографии границы раздела ЦТС/Pt после кристаллизации при 750°C для промежуточного слоя (а) на границе раздела, включения (б) и поры (в) в слое Pt, а также включения (г) на стыке зёрен Pt. Здесь в слое Pt наблюдаются включения размером до 30 нм, локализованные преимущественно на границах зёрен, а на границе ЦТС/Pt (в основном на стыках зёрен) вытянутые включения.

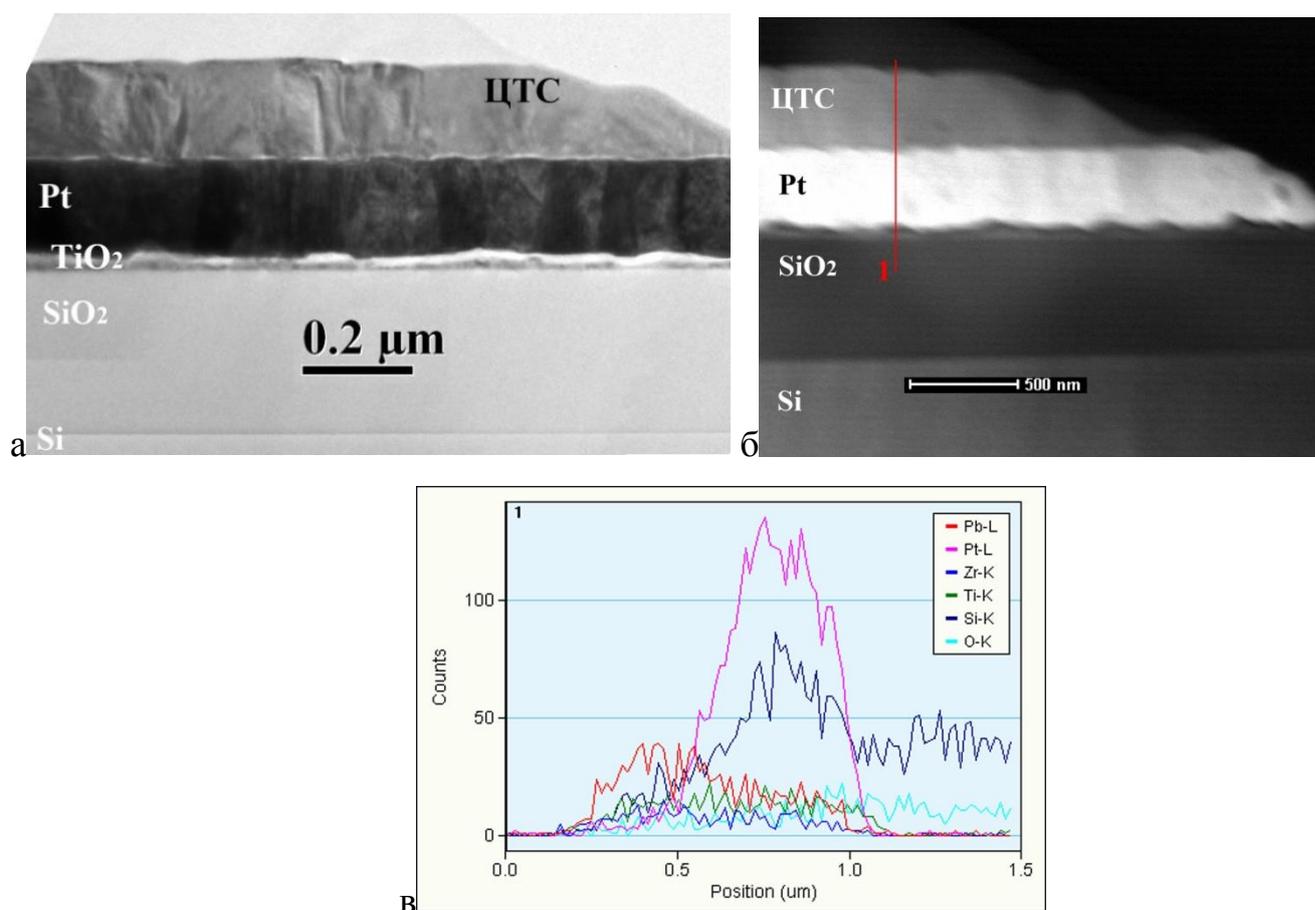


Рис. 42. Микрофотография поперечных срезов гетероструктуры после отжига 750°C: а) общий вид; б) STEM-изображение; в) микрофотография линии концентрационного профиля.

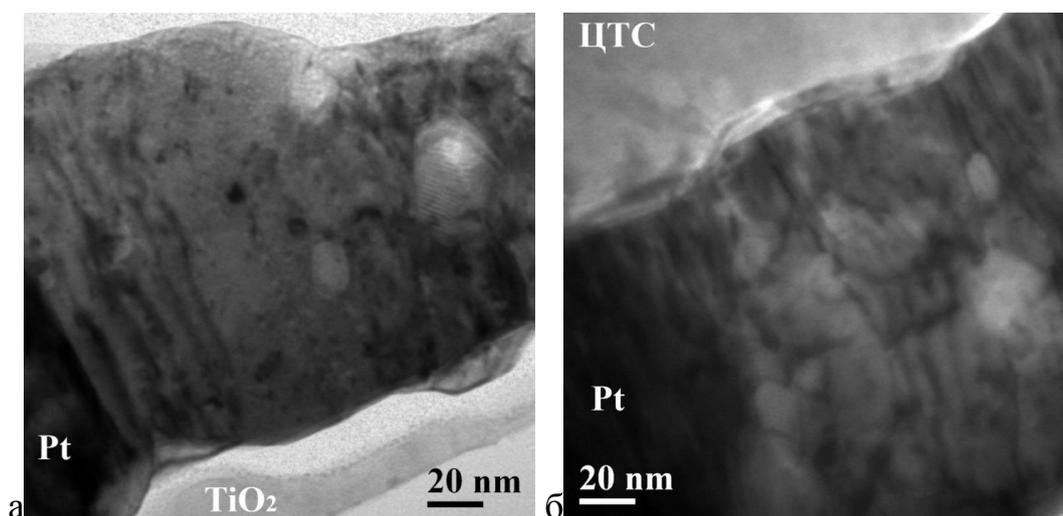


Рис. 43. Микрофотографии границы раздела ЦТС/Pt после кристаллизации при 750°C: а) включения и поры в слое Pt; б) включения на стыке зёрен Pt.

Согласно результатам предыдущих исследований [119] это могут быть включения TiO_2 , соединений Pt-Si, Pt-Ti и пр.

На рис.44 представлено изображение структуры композиции после отжига при температуре 800°C.

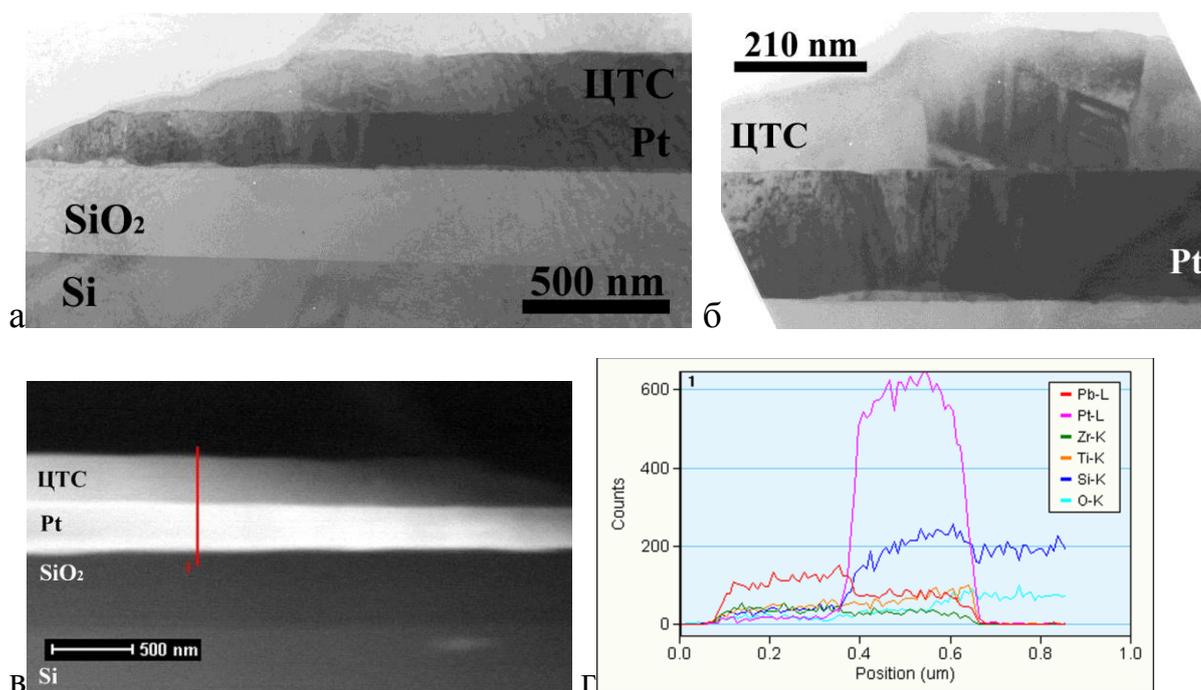


Рис.44. Микрофотография структуры поперечных срезов композиций после отжига при $T=800^\circ\text{C}$: а) общий вид; б) структура плёнки ЦТС; в) HAADF STEM-изображения и линии концентрационного слоя; г) изображение концентраций химических элементов вдоль линии концентрационного профиля.

В плёнке виден контраст от доменов различной ориентировки, локализованных в пределах одного зерна. На увеличенном изображении рис.44. б видны участки, где адгезионный слой TiO_2 практически отсутствует в результате размытия Pt слоя. Концентрационные профили (рис.44. в, г) как и в предыдущем случае свидетельствуют о повышенной концентрации кремния и свинца в слое платины.

Таким образом, при данной толщине адгезионного слоя оксида титана при высоких температурах отжига ($750-800^\circ\text{C}$) происходит нарушение его сплошности и наблюдается значительное проникновение в платину кремния из нижнего слоя SiO_2 вследствие интенсивной диффузии при этих температурах

На рис. 45 представлены микрофотографии поперечного среза гетероструктуры ЦТС-Pt- TiO_2 - SiO_2 после кристаллизации при 900°C .

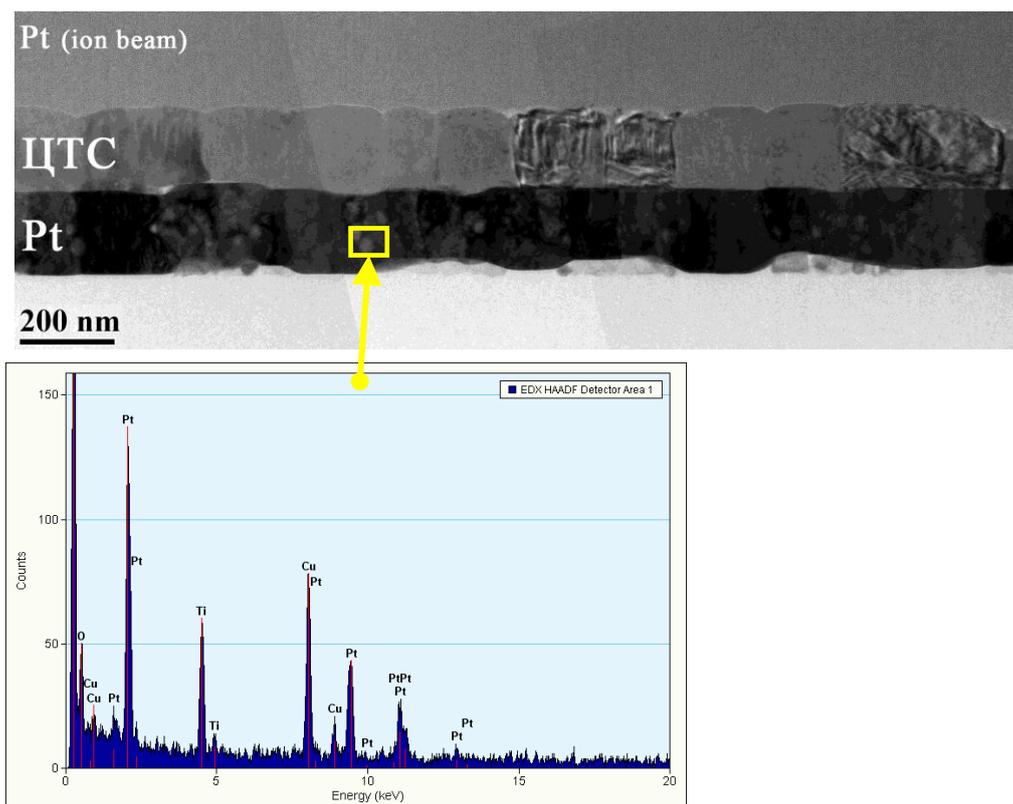


Рис.45. Структура поперечного среза и композиции ЦТС-Pt- TiO_2 - SiO_2 -Si, отожжённой при $T=900^\circ\text{C}$: а) общий вид, б) EDX-спектр от места указанного стрелкой.

Основные структурные изменения в плёнках ЦТС в интервале температур отжига 550...900°C представлены в табл. 7.

Таблица 7. Изменение структуры плёнки ЦТС в интервале температур 550...900°C

Т °С	Фазовый состав	Морфология и размер зёрен, нм		Текстура	Распределение химических элементов в плёнке
		Ре	Ру		
550	Ре+Ру	Зерна округлой формы, растущие от подложки (средний диаметр 90 нм),	2...15	Pt (111); Ре(111)+Ре (100)	Однородное
600	Ре+Ру	Столбчатые зерна. Средний размер 100	2...15	Pt(111); Ре(111)+Ре(100)	Однородное
650	Ре+Ру (мало)	Столбчатые зерна. Средний размер 120 нм	3...10	Pt(111); Ре(111)+Ре(100)	Ti, Рb - увеличение содержания при удалении от поверхности плёнки на
700	Ре	Столбчатые зерна. Средний размер 135 нм	нет	Pt (111); Ре(111)+Ре(100) Усиление(100)	Ti, Рb - увеличение содержания при удалении от поверхности
750	Ре	Столбчатые зерна. Средний размер 140 нм	нет	Pt (111); Ре (100)+Ре(111) Усиление (100)	Ti, Рb - увеличение содержания при удалении от поверхности плёнки. Si -
800, 900	Ре	Столбчатые зерна. Средний размер 150-160 нм частичная рекристаллизация, исчезновение столбчатых зёрен на некоторых участках	нет	Pt (111)+ Pt(220) Ре (100)+Ре(111) Усиление (100)	Ti, Рb - увеличение содержания при удалении от поверхности плёнки. Повышенное содержание Si, Рb и Ti в Pt-слое, поглощение адгезионного слоя

Несмотря на воздействие высокой температуры (при $T_{кр} = 900^{\circ}\text{C}$), в целом сохраняется столбчатая зёрненная структура перовскитной фазы ЦТС. На рис. 45 хорошо видны белые участки на микрофотографии - расслоение ЦТС и Pt при приготовлении поперечного среза. В слое Pt наблюдаются множественные дефекты, зерна теряют столбчатость вследствие рекристаллизации, адгезионный слой TiO_2 на некоторых участках практически отсутствует в результате размытия Pt. Концентрационные профили, как и при 750°C , свидетельствуют о повышенной концентрации Si и Pb в слое Pt.

4.1.2. Изменение электрофизических свойств композиций при изотермическом отжиге

Измерения проводили при амплитуде испытательного синусоидального напряжения ~ 6 В на частоте 100 Гц. На рис. 46 показаны усреднённые петли гистерезиса каждого из образцов. Как видно из рисунка, образец с $T_{кр} = 550^{\circ}\text{C}$ характеризуется слабыми поляризационными свойствами, что связано с неполным проращением зёрен перовскита по толщине плёнок и значительным содержанием фазы пирохлора в виде наноразмерных частиц.

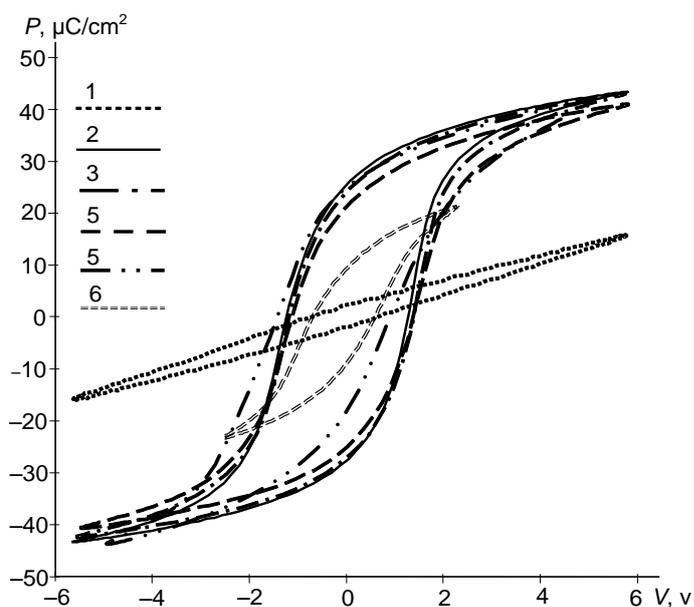


Рис. 46. Графики зависимостей остаточной поляризации P от напряжения U для плёнок ЦТС кристаллизованных при различных температурах: 1 - 550°C ; 2- 600°C ; 3- 650°C ; 4- 700°C ; 5- 750°C ; 6- 900°C

В табл. 8 приведены основные параметры петель гистерезиса каждого образца: P_t – остаточная поляризация; $(dP/dU)|_{P=0}$ – крутизна петли, рассчитанная в точке пересечения петли гистерезиса с осью абсцисс и представляющая собой значения максимума дифференциальной диэлектрической проницаемости или производной поляризации; $E_{cr}^{(-)}$ и $E_{cr}^{(+)}$ – коэрцитивные напряжённости электрического поля; $E_{cr.ср}$ – среднее значение коэрцитивного поля; $U_{смP=0}$ – характеризует смещение петли гистерезиса по отношению к переключающему напряжению. Напряжение смещения обычно связывают с зарядом, захваченным ловушками на границе раздела между металлическим электродом и сегнетоэлектриком. С другой стороны, оно может появиться в результате выдерживания конденсатора в поляризованном состоянии в течение определённого времени (т.н. эффект запечатления, «imprint» [120, 121]). Возможной причиной внутреннего смещения в сегнетоэлектрических плёночных конденсаторах может также являться механическая связь между сегнетоэлектрическим материалом и электродами [120]. Встроенное напряжение смещения для сегнетоэлектрических материалов с достаточной точностью при хорошей прямоугольности петли может быть вычислено по формуле $U_{см} \sim 0,5 \cdot (U_{cr}^{(+)} + U_{cr}^{(1)})$.

Как видно из табл. 8, при температуре кристаллизации 600°C поляризация максимальна.

Таблица 8. Основные параметры петель гистерезиса для плёнок ЦТС.

$T_{кр}, ^\circ C$	$P_{r(ср)},$ мкКл/см ²	$(dP/dU) _{P=0},$ мкКл/(см ² В)	$E_{cr}^{(-)},$ кВ/см	$E_{cr}^{(+)},$ кВ/см	$E_{cr.ср},$ кВ/см	$U_{см P=0}, В$
600	27,2	45,0	-74,7	79,2	77,0	0,038
650	25,6	42,2	-73,5	87,4	80,5	0,11
700	23,2	33,7	-69,3	85,9	77,6	0,134
750	22,8	25,2	-95,0	55,0	75,0	-0,32
900	9Д	16,0	-46,0	57,0	51,5	0,08

При дальнейшем росте температуры кристаллизации наблюдается снижение остаточной поляризации и прямоугольности петель гистерезиса. При этом это уменьшение более существенно при увеличении температуры кристаллизации до 900°C. До 750°C ширина петель практически не изменяется, т.е. коэрцитивные напряжённости примерно одинаковы, но увеличивается асимметрия петель (возрастает напряжение смещения). При отжиге 900°C ширина петли резко уменьшается, что предположительно связано с неполной развёрткой петли из-за резкого уменьшения напряжения пробоя. Наблюдаемые изменения связаны, прежде всего, с усилением с ростом температуры отжига процессов диффузии титана вблизи границы раздела ЦТС/Pt с образованием включений рутила. В итоге, при температуре кристаллизации 900°C наблюдается существенное ухудшение поляризационных свойств образца: остаточная поляризация уменьшается до 9 мкКл/см² и крутизна петли снижается до 16 мкКл/см² В.

Вольт-фарадные характеристики измеряли в диапазоне частот 2... 150 кГц при амплитуде тестового сигнала 25 мВ. Выбор частотного диапазона связан с особенностями измерений ёмкостей более 1 нФ. В частности, на частоте менее 2 кГц наблюдается нестабильность величины ёмкости при измерении, а на частотах более 150 кГц наблюдается влияние паразитных параметров, проявляющееся в виде завышенных значений измеряемых ёмкостей.

На рис. 47 представлены зависимости диэлектрической проницаемости ϵ образцов с различной $T_{кр}$ плёнки ЦТС от напряжённости поля E .

Типичные ВФХ образцов с различной $T_{кр}$, измеренные на частоте 2 кГц, представлены на рис. 47 в виде зависимостей малосигнальной диэлектрической проницаемости (ДП) от напряжённости электрического поля. Как видно из рисунка, их форма не зависит от направления изменения напряжения смещения.

В табл. 9 приведены основные результаты измерения ВФХ: значения ДП ϵ_{\max} , соответствующие максимумам ветвей ВФХ при изменении управляющего напряжения в прямом «прям.» и обратном «обр.» направлениях; ϵ_{\min} - минимальное значение ДП, соответствующее напряжению смещения минус 6 В; k_c - коэффициент перекрытия по ёмкости, равный отношению $\epsilon_{\max}/\epsilon_{\min}$; $E_{\alpha}^{(-)}$ и $E_{\alpha}^{(+)}$

- коэрцитивные напряжённости электрического поля; $E_{\alpha \text{ ср}}$ - среднее значение коэрцитивного поля; $U_{\text{см}}$ - значение встроенного напряжения смещения.

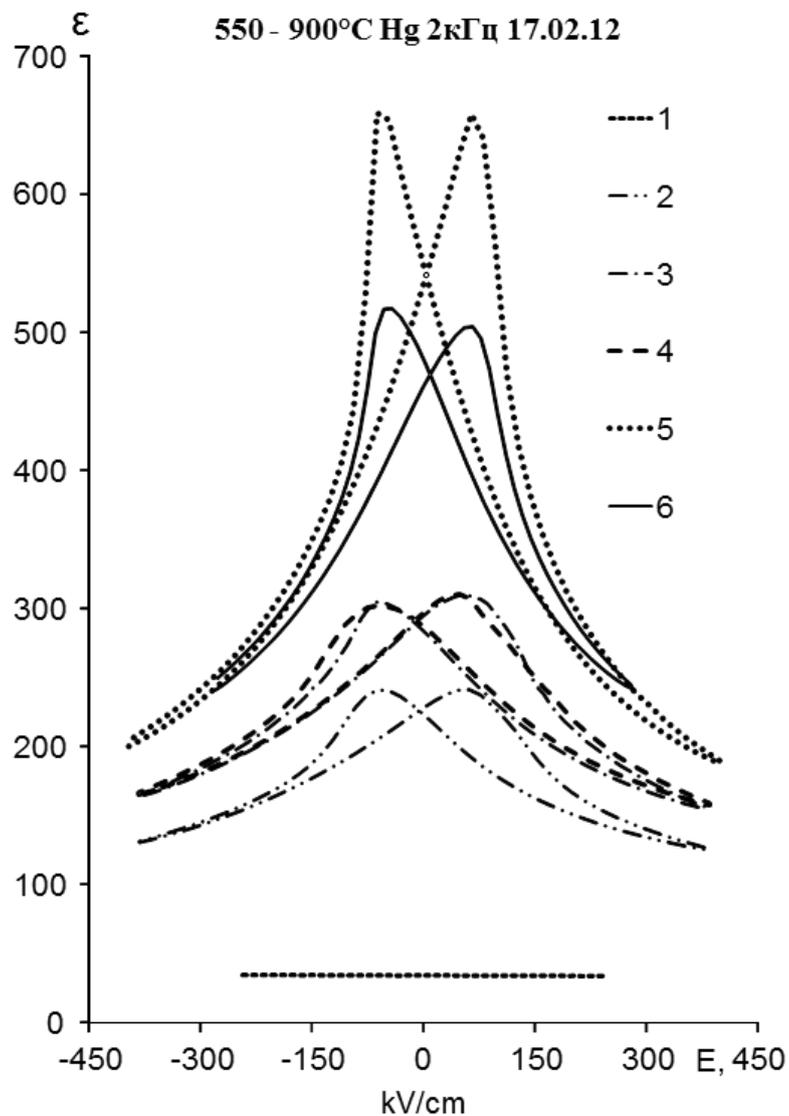


Рис. 47. Графики зависимостей диэлектрической проницаемости плёнок ЦТС от напряжённости поля E : 1 - 550°C; 2-600°C; 3-650°C; 4-700°C; 5-750°C; 6-900°C.

Таблица 9. Основные результаты измерения ВФХ образцов ЦТС на частоте 2 кГц.

$T_{кр}$, °C	ϵ_{\max}		ϵ_{\min}	k_c	$E_a^{(-)}$ кВ/см	$E_a^{(+)}$ кВ/см	$E_{a, ср}$ кВ/см	$U_{см}$, В
	обр.	прям.						
550	34		-	-	-	-	-	-
600	242	242	131	1,8	-61	61	61	0
650	305	310	165	1,9	-66	57	61,5	-0,070
700	301	310	165	1,9	-58	48	53	-0,078
750	658	658	200	3,3	-64	64	64	0
900	517	504	240	2,2	-43	65	54	0,156

Как видно из табл. 9 и рис. 47, с увеличением температуры кристаллизации происходит увеличение малосигнальной диэлектрической проницаемости образцов от 242 до 658, особенно резкий рост наблюдается после отжига образцов при температуре $T=750^\circ\text{C}$. После отжига при $T=900^\circ\text{C}$ высота ёмкостных пиков насыщения уменьшается, однако её величина остаётся достаточно высокой (ϵ около 517), большей, чем у образцов с $T_{кр} = 600\dots700^\circ\text{C}$. Сдвиг ВФХ не превышает 0,08 В и лишь при $T=900^\circ\text{C}$ увеличивается до 0,156 В. Величина среднего значения коэрцитивного поля образцов лежит в диапазоне 53...64 кВ/см.

Таким образом, на начальных стадиях кристаллизации плёнки ЦТС (около 550°C) преобладает гетерогенное зарождение зёрен $\text{Pc} \{111\}$ на $\text{Pt} \{111\}$, хотя некоторая часть зёрен Pc зарождается в толще плёнки совместно с мелкими разориентированными кристаллитами Pu . Результаты измерений поляризационных свойств данного образца показывают почти полное отсутствие спонтанной поляризации и пиков переключения ВФХ.

После отжига при $T=600^\circ\text{C}$ формируется столбчатая структура зёрен $\text{Pc} \{111\}$, образцы обладают характерным сегнетоэлектрическим гистерезисом ($P_r \sim 27 \text{ мкКл/см}^2$). С ростом температуры количество примесной фазы Pu в зёрнах уменьшается и практически исчезает при $T_{кр} = 700^\circ\text{C}$, одновременно усиливается ориентация $\text{Pc} \{100\}$. При этом наблюдается некоторое снижение величины остаточной поляризации плёнок и рост малосигнальной диэлектрической

проницаемости. Более высокое значение остаточной поляризации у плёнок с преимущественной ориентацией $\{111\}$ при меньшем значении P_r , по сравнению с плёнками с ориентацией $\{100\}$ также наблюдали Kobayashi [122] и Park [123].

Увеличение доли зёрен с ориентацией $\{100\}$, по-видимому, связано с появлением TiO_2 на межфазной границе ЦТС/Pt. Ранее нами было установлено, что TiO_2 в данном случае существует в форме рутила. Эта фаза имеет очень близкие межплоскостные расстояния с Ре и предположительно служит центрами зарождения перовскитных зёрен с ориентацией, отличной от зёрен Pt-слоя.

Исследования других авторов указывают на возможное существование различных механизмов в формировании текстуры плёнок ЦТС. Так, Chen [124], Gong и др. [125] предполагают, что определяющую роль в формировании текстуры Ре зёрен ЦТС играют интерметаллические фазы свинца, в частности $Pt_{5.7}Pb$ способствует росту зёрен с ориентацией $\{111\}$, а PbO $\{100\}$. Alkou и др. [126] наблюдали изменение ориентации зёрен ЦТС с $\{100\}$ на $\{111\}$ при увеличении $T_{кр}$ от 600 до 650°C, что, по мнению авторов, связано с уменьшением количества фазы PbO на границе Pt/ЦТС из-за снижения количества свинца с ростом температуры отжига. С другой стороны, Kim и др. [127] показали, что при одинаковых процессах формирования плёнок ЦТС определяющим ориентацию зёрен Ре фактором является текстура Pt электрода. При одинаковой $T_{кр} = 650^\circ C$ были получены плёнки с текстурой $\{100\}$ и $\{111\}$ на платинированных кремниевых подложках с Pt $\{100\}$ и Pt $\{111\}$ соответственно. Следует отметить, что процесс кристаллизации в гетероструктурах на основе ЦТС, помимо температуры кристаллизации и типа подложки, определяется рядом других факторов, в частности, соотношением Zr/Ti .

Таким образом, в исследовании плёнок ЦТС с близким к морфотропной границе составом показано, что зерна ЦТС наследуют ориентацию Pt электрода $\{111\}$ и при увеличении $T_{кр}$ происходит их разориентировка с усилением ориентации $\{100\}$. При $T_{кр} = 900^\circ C$ наблюдается также разориентировка зёрен Pt вследствие рекристаллизации. Хотя столбчатая структура Ре фазы в целом все ещё сохраняется, ухудшение структурного совершенства плёнок приводит к

резкому снижению поляризационных свойств ЦТС ($P_r \sim 9 \text{ мкКл/см}^2$) и снижению диэлектрической проницаемости ϵ .

Схемы изменения структуры слоёв композиции при увеличении температуры отжига представлены на рис. 48.

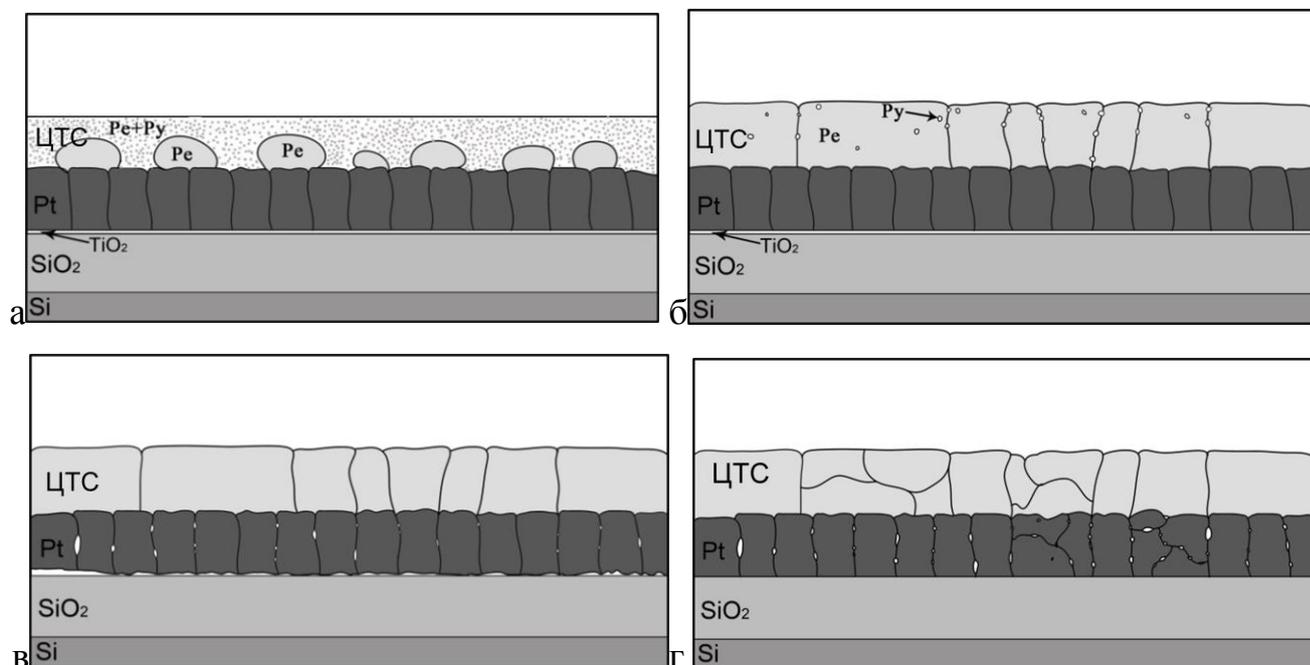


Рис. 48 Схемы изменения структуры слоёв композиции при температурах отжига а) 550°C; б) 600°C; в) 750°C; г) 900°C.

Заключение

Установлено, что в тонких плёнках ЦТС зарождение зёрен перовскита происходит при температурах около 550°C, при этом зерна округлой формы прорастают от поверхности платины, наследуя её ориентацию {111}, на половину толщины плёнки [128]. Разупорядоченные перовскитные зерна (на порядок меньшего размера) вместе с зёрнами пироклора (2... 15 нм) формируются также в объёме плёнки.

При $T=600^\circ\text{C}$ зерна перовскита прорастают на всю толщину плёнки, количество пироклорной фазы существенно уменьшается и при $T=700^\circ\text{C}$ практически исчезает, в то же время наблюдается увеличение доли зёрен перовскита с ориентацией {100}, которая после отжига при $T=900^\circ\text{C}$ преобладает

над {111}. Причиной роста кристаллов с ориентацией {100} является активация диффузионных процессов, в результате чего образуются включения TiO_2 на поверхности Pt-слоя [117].

С ростом температуры кристаллизации наблюдается формирование типичных поляризационных сегнетоэлектрических свойств, связанное с завершением формирования кристаллической структуры, а при дальнейшем увеличении температуры обработки поляризационные свойства плёнок ухудшаются в связи с разориентировкой кристаллической структуры. Максимум остаточной поляризации наблюдается при отжиге при $T=600^\circ C$ и составляет 27 мкКл/см^2 , в то же время значение диэлектрической проницаемости образцов увеличивается вплоть до температуры кристаллизации при $T=750^\circ C$ и составляет 658.

4.2. Влияние лазерного отжига на структуру плёнок ЦТС и ТБС

Влияние лазерного отжига на кристаллизацию и структуру плёнок ТБС. На рис.49,50 представлены изображения структуры поперечного среза образца в исходном состоянии, после сушки без отжига и соответствующие энерго-дисперсионные спектры от каждого пронумерованного подслоя. На дифракционной картине, полученной от плёнки ТБС (рис.49а,б), видно аморфное гало. Электронно-микроскопические изображения подтвердили, что после нанесения и сушки при $T_c = 500^\circ C$ плёнка не имеет кристаллической структуры, располагается на Pt ровным сплошным слоем. Структура Pt слоя представляет собой столбчатые зерна шириной 20-40 нм, плотно прилегающие друг к другу, толщина слоя составляет около 150 нм (рис. 49а,в,г). Аморфный слой, состоящий из атомов Si и O, разделяется на два подслоя, различающихся содержанием кислорода (в нижнем слое его значительно больше) (рис 49 а,д,е). Под платиновым слоем располагается подслой толщиной 70-100 нм, состоящий в основном из Ti (рис. 49г и 50б) [129].

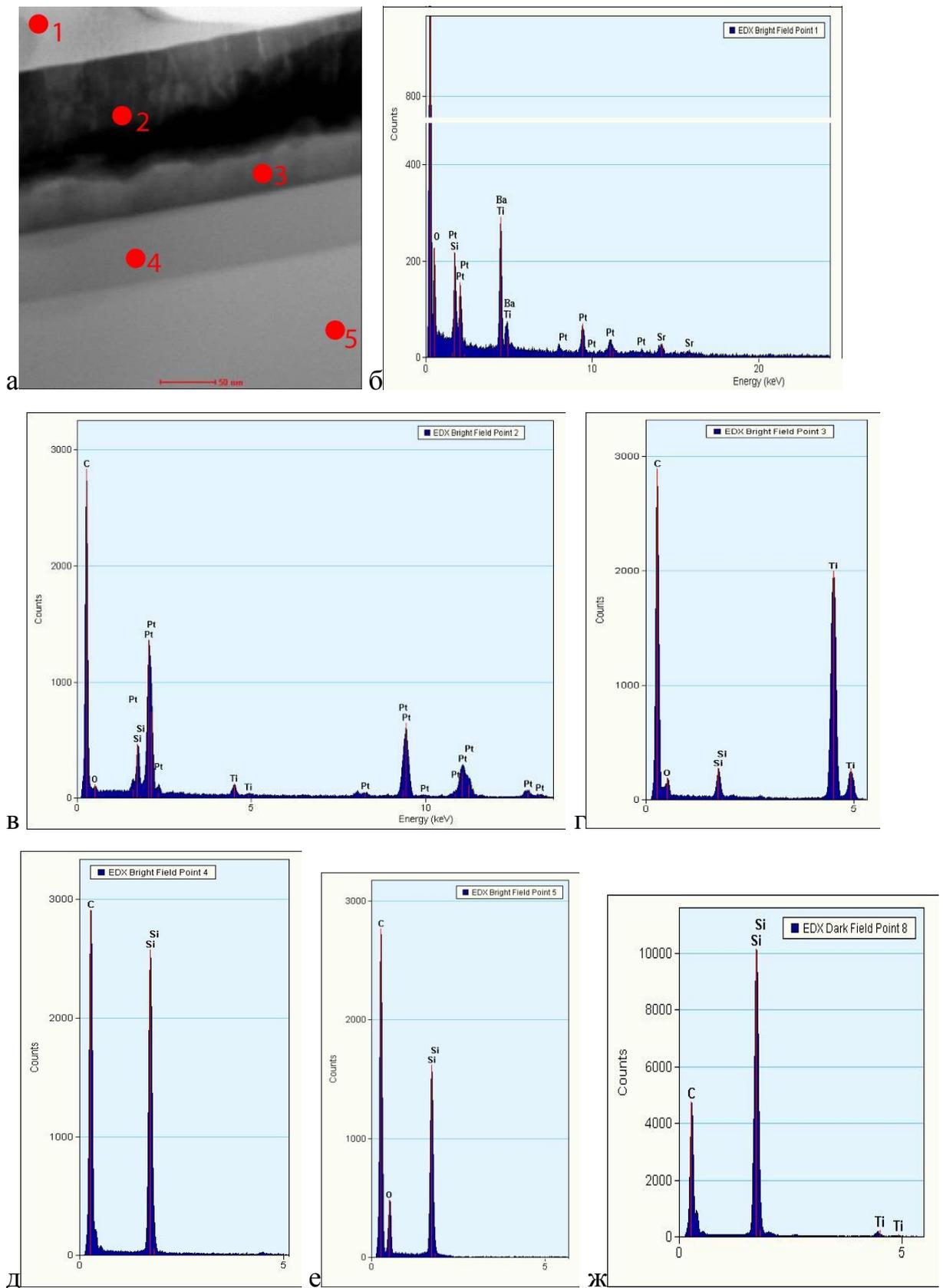


Рис. 49. EDX-спектры и светлопольное STEM – изображение поперечного среза образца, отожжённого лазером с энергией $0,36 \text{ Дж/см}^2$ многослойной композиции: 1 – б – номера слоёв и точки, в которых получены соответствующие спектры

Изображение поперечного среза образца, отожжённого лучом лазера с энергией 0.26 Дж/см^2 в режиме ПЭМ и СП ПРЭМ и соответствующий спектр от плёнки представлен на рисунке 51. Плёнка в данном случае сохраняется полностью и в спектре, полученном в точке 1 (рис.51а), присутствуют пики от Ba, Sr, Ti, O. Наличие небольшого количества платины связано с перепылением в процессе приготовления образца. В структуре плёнки на ТП ПРЭМ-изображении видны мелкие кристаллы, равномерно расположенные по всей площади среза.

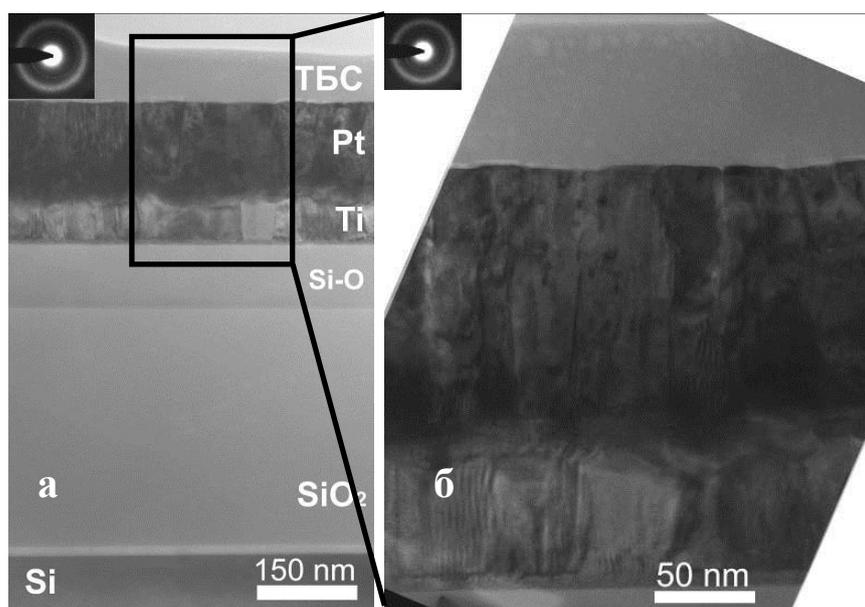


Рис.50. Структура образцов после нанесения и сушки при $T_c = 500 \text{ }^\circ\text{C}$: а) общий вид среза; б) увеличенное изображение слоёв ТБС, Pt, Ti;

Электронно-микроскопическое изображение структуры плёнки ТБС после лазерного отжига с энергией пучка $0,36 \text{ Дж/см}^2$ представлено на рис. 52. В плёнке видны кристаллы размером 3-5 нм в основном округлой формы, которые растут от платиновой подложки в приграничной области Pt-ТБС, либо зарождаются в толще плёнки. Так как в исходном состоянии плёнка была аморфной, можно предположить, что образование мелких кристаллов, как и в первом случае, было инициировано воздействием лазера с энергией $0,26\text{-}0,36 \text{ Дж/см}^2$.

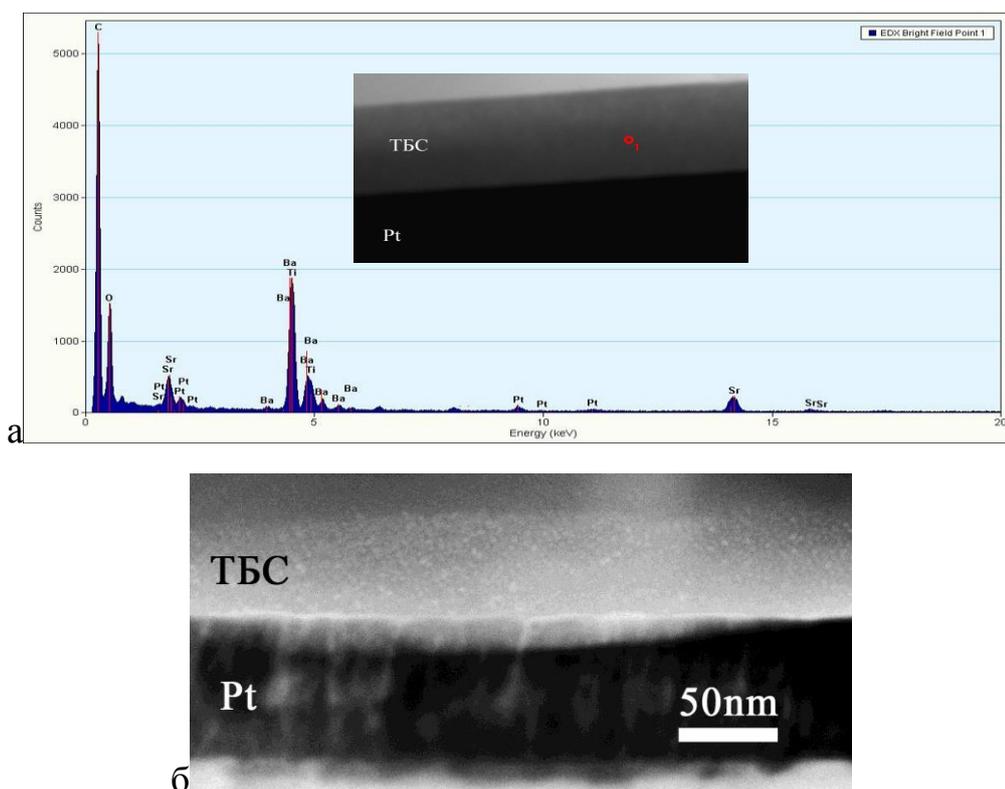


Рис. 51. Структура поперечного среза образца отожжённого лазером с энергией 0,26 Дж/см²: а) СП ПРЭМ-изображение и EDX-спектр плёнки ТБС и слоя платины, 1 – место, от которого получен спектр. б) СП ПРЭМ-изображение плёнки ТБС.

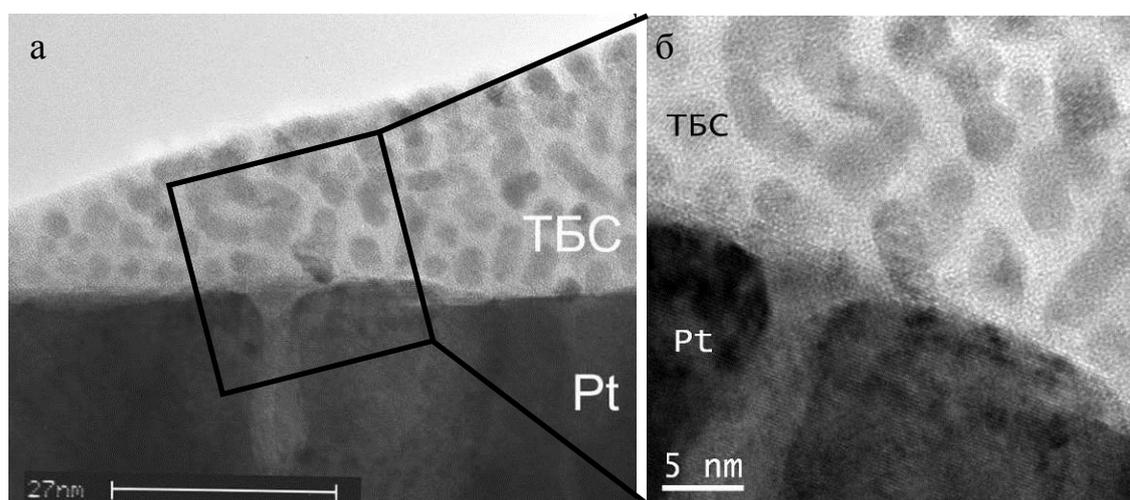


Рис.52. Структура плёнки ТБС после лазерного отжига с энерговкладом 0,36 Дж/см²: а) общий вид поперечного среза ТБС-Pt после лазерного отжига; б) изображение с высоким разрешением приграничной области ТБС-Pt.

Структура нижних слоёв образца после лазерного отжига $0,36 \text{ Дж/см}^2$ и соответствующие энерго-дисперсионные спектры представлены на рисунке 53.

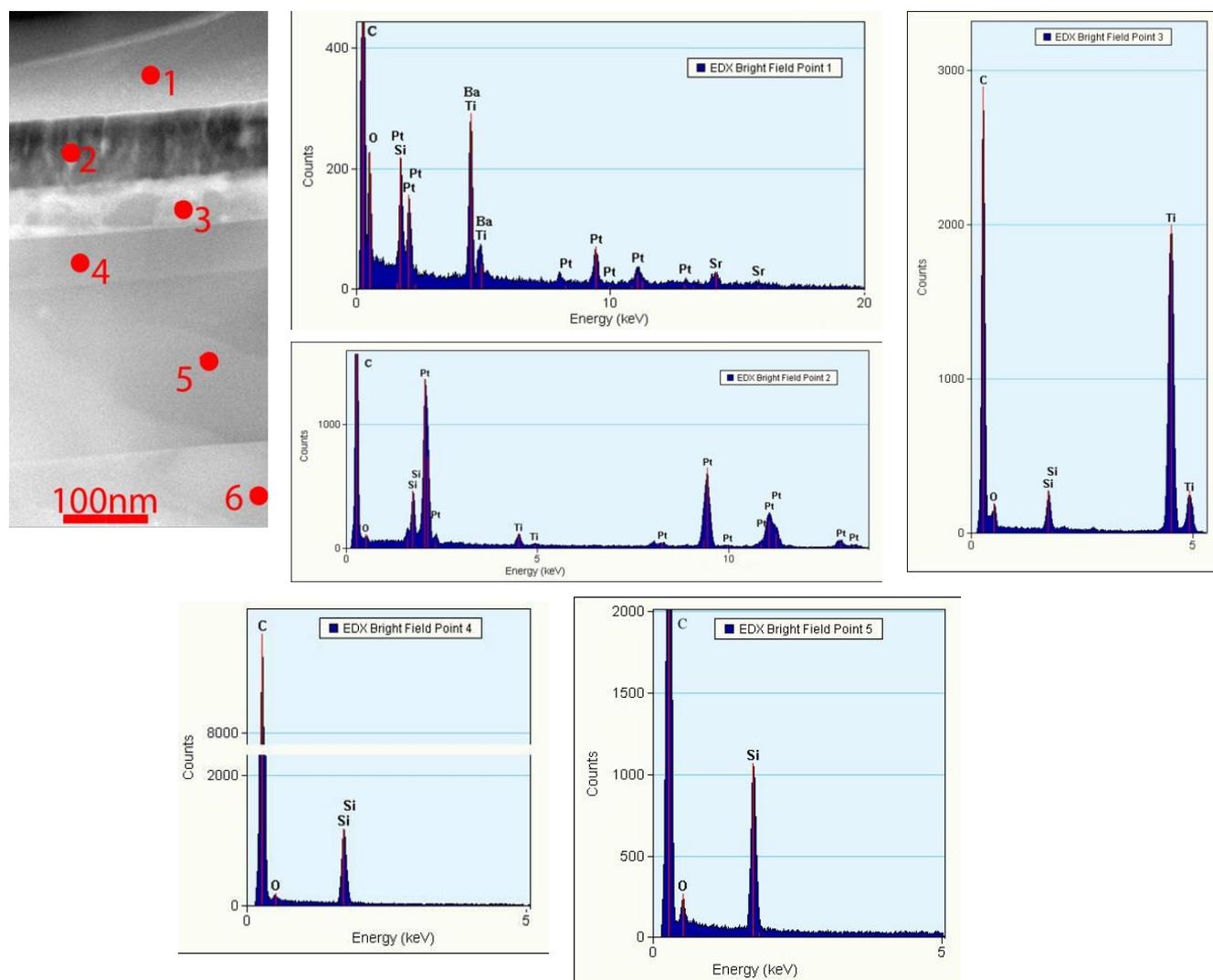


Рис. 53. EDX-спектры и светлопольное ПРЭМ-изображение поперечного среза многослойной композиции после лазерного отжига с энерговкладом $0,36 \text{ Дж/см}^2$: 1-6 – номера слоёв и точки, в которых получены соответствующие спектры

Структура Pt электрода (второй слой) не изменилась и представляет собой столбчатые зерна, ширина которых в 3-5 раз меньше толщины слоя. В спектре, кроме Pt присутствуют O и Ti в небольших количествах, а в области межзёрренных границ видны светлые прослойки, что свидетельствует о наличии оксида титана на границах кристаллитов. В третьем слое, также имеющем кристаллическую

структуру, можно наблюдать столбчатые кристаллиты, связанные с верхним платиновым слоем общей ориентировкой зёрен: зёрна нижнего слоя (слой 3) располагаются под зёрнами верхнего платинового слоя (слой 2). Такая взаимная ориентация слоёв наблюдалась и на дифракционной картине, где рефлексы от второго (Pt) и третьего (Ti – содержащего) слоёв располагались в одном ряду. Взаимные ориентации зёрен второго и третьего слоя обусловлена почти идентичными межплоскостными расстояниями платины и титана: $d_{111} \text{ Pt (Fm}\bar{3}\text{m)} = 2,25\text{Å}$; $d_{100} \text{ Ti (P6}_3\text{/mmc)} = 2,24\text{Å}$.

Как показал EDX-анализ, в слое 3 присутствует в основном титан, есть также кислород и небольшое количество кремния. Четвёртый слой содержит в основном кремний и лишь немного кислорода, в пятом – содержание кислорода значительно увеличивается, слой, обозначенный на рисунке цифрой 6, является кремниевой подложкой. ВРЭМ изображение границы слоёв 3 и 4 (рис.54) свидетельствует о том, что слой 3 – кристаллический, а слой 4 – аморфный.

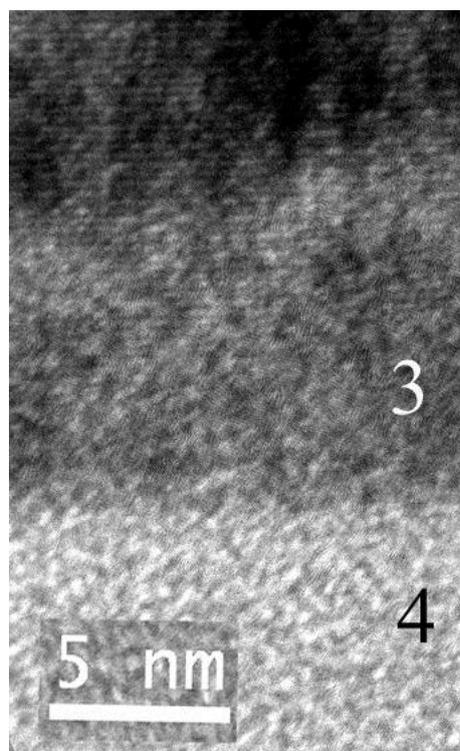


Рис. 54. ВРЭМ-изображение границы слоёв 3 – 4.

В целом, структура слоёв металлизационной системы образцов, отожжённых лазером с энергией 0,26-0,36 Дж/см² одинакова и почти не отличается от исходного состояния.

Рассмотрим структуру предварительно кристаллизованных плёнок ТБС до и после лазерного воздействия. Рентгенограммы образцов композиций сегнетоэлектрика после отжига с различными энергозкладами свидетельствуют о присутствии тетрагональной перовскитной фазы (рис.55). На рис.56 представлены электронно-микроскопические изображения поперечных срезов образцов, отожжённых пучком лазера с различной энергией. Для всех образцов плёнки

ТБС обнаруживали слоевую столбчатую кристаллическую структуру. Границы

слоёв на рисунке 56 а,г обозначены стрелками. При этом верхний слой каждого образца был аморфным (рис. 56 б,е). На дифракционной картине от плёнки наряду с рефлексами присутствует аморфное гало, рис. 56д. Характерно, что аморфный слой может иметь разрывы и несплошности часто сферической формы, рис.56(г, д), а также переменную толщину, рис.56в.

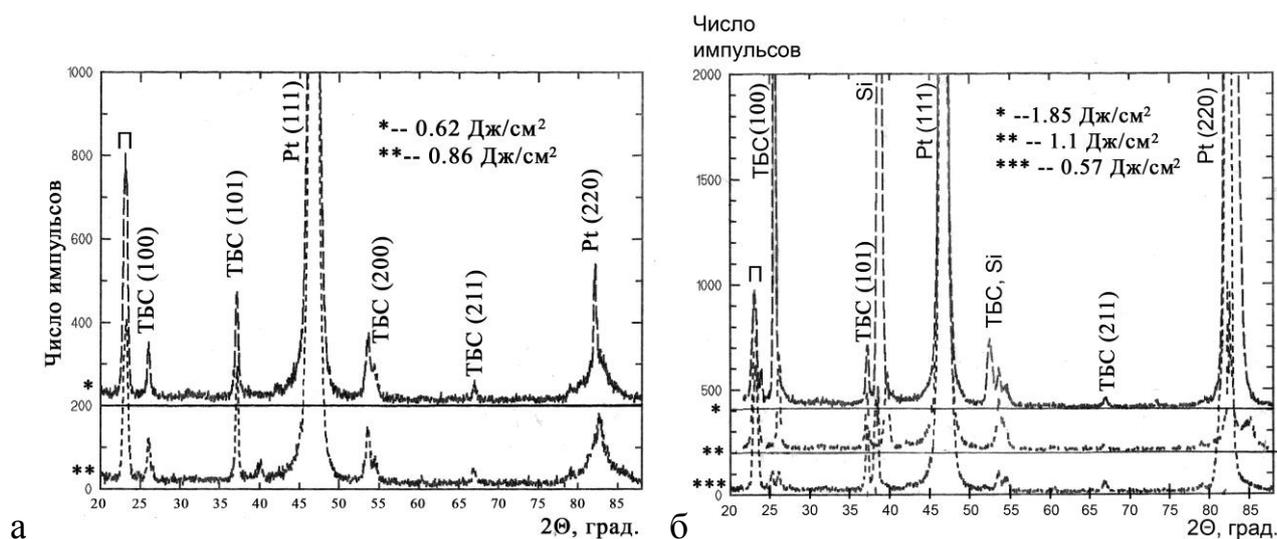


Рис.55 Дифрактограммы композиций на основе ТБС: а) после лазерного отжига, энергия лазерного излучения 0,62 и 0,86 Дж/см²; б) после лазерного отжига, энергия лазерного излучения 0,57, 1.1 и 1,85 Дж/см²

Чтобы убедиться, что аморфный слой на поверхности плёнки ТБС является результатом воздействия лазера, были приготовлены образцы поперечных срезов из мест пластин, не подвергавшихся лазерному отжигу. В этом случае аморфного слоя на поверхности плёнки не наблюдалось, рис.56а.

Для определения химического состава аморфного слоя и кристаллической части плёнки был проведён элементный анализ. Результаты анализа представлены на рис.56. Темнопольное изображение поперечного среза образца после отжига с максимальной энергией лазера 1,85 Дж/см² получено в режиме СП ПРЭМ. Все слои структуры пронумерованы и для каждого приведён EDX-спектр. Энергодисперсионный анализ аморфного слоя показал, что там присутствуют химические элементы Ba, Sr, Ti, O.

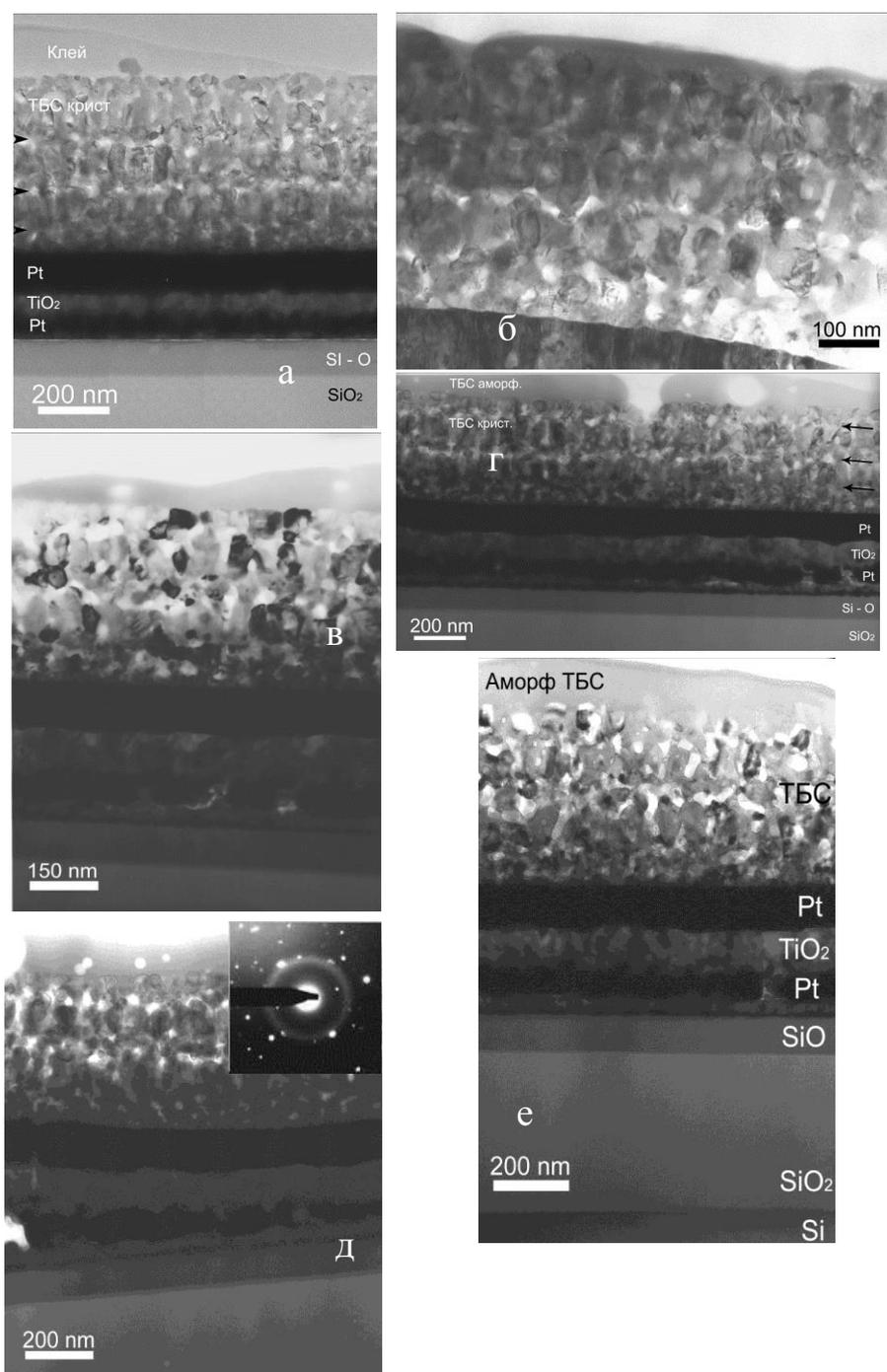
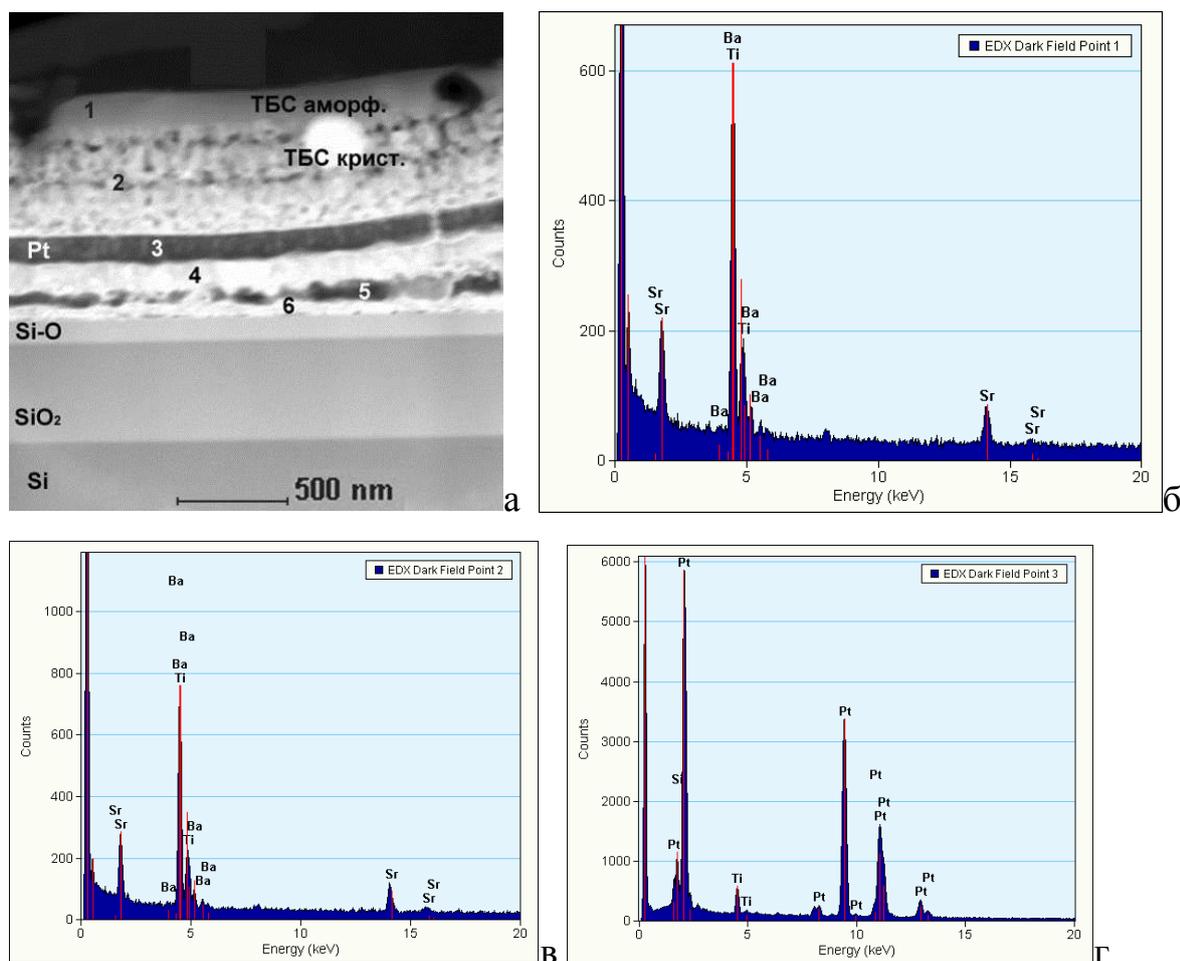


Рис.56. Поперечные срезы образцов после кристаллизации при $T_k = 700^\circ\text{C}$: а) без воздействия лазера; б) лазерный отжиг, $P=0,86\text{Дж}/\text{см}^2$ – тонкий аморфный слой; в) лазерный отжиг, $P=1,85\text{Дж}/\text{см}^2$ - участок с переменной толщиной аморфного слоя; г) $P=1,85\text{Дж}/\text{см}^2$ – толстый аморфный слой с разрывом; д) $P=1,85\text{Дж}/\text{см}^2$ – крупные поры в аморфном слое; е) $P=1,85\text{Дж}/\text{см}^2$ – без разрывов и с постоянной толщиной аморфного слоя.

Таким образом, аморфный слой на поверхности плёнки ТБС действительно появился в результате её локального плавления под действием лазера. В зёрнистой структуре прилегающих к аморфному слою областей плёнки заметна повышенная пористость. Толщина аморфного слоя для образцов, облучённых лазером с энергией пучка 0,56-0,87 Дж/см², составляет 10-30нм (0,36Дж/см²), 50-70нм (0,62Дж/см²).

Максимальную толщину аморфного слоя (200нм) имел образец, отожжённый лазером с максимальной энергией 1,85 Дж/см². Химический анализ нижних слоёв показал, что их структура не претерпевает значительных изменений ни по морфологии, ни по химическому составу при увеличении интенсивности лазерного отжига (рис.57а-е). Схематические изображения двух типов многослойных композиций, отличающихся составом нижних слоёв представлены на рис.57ж,з.



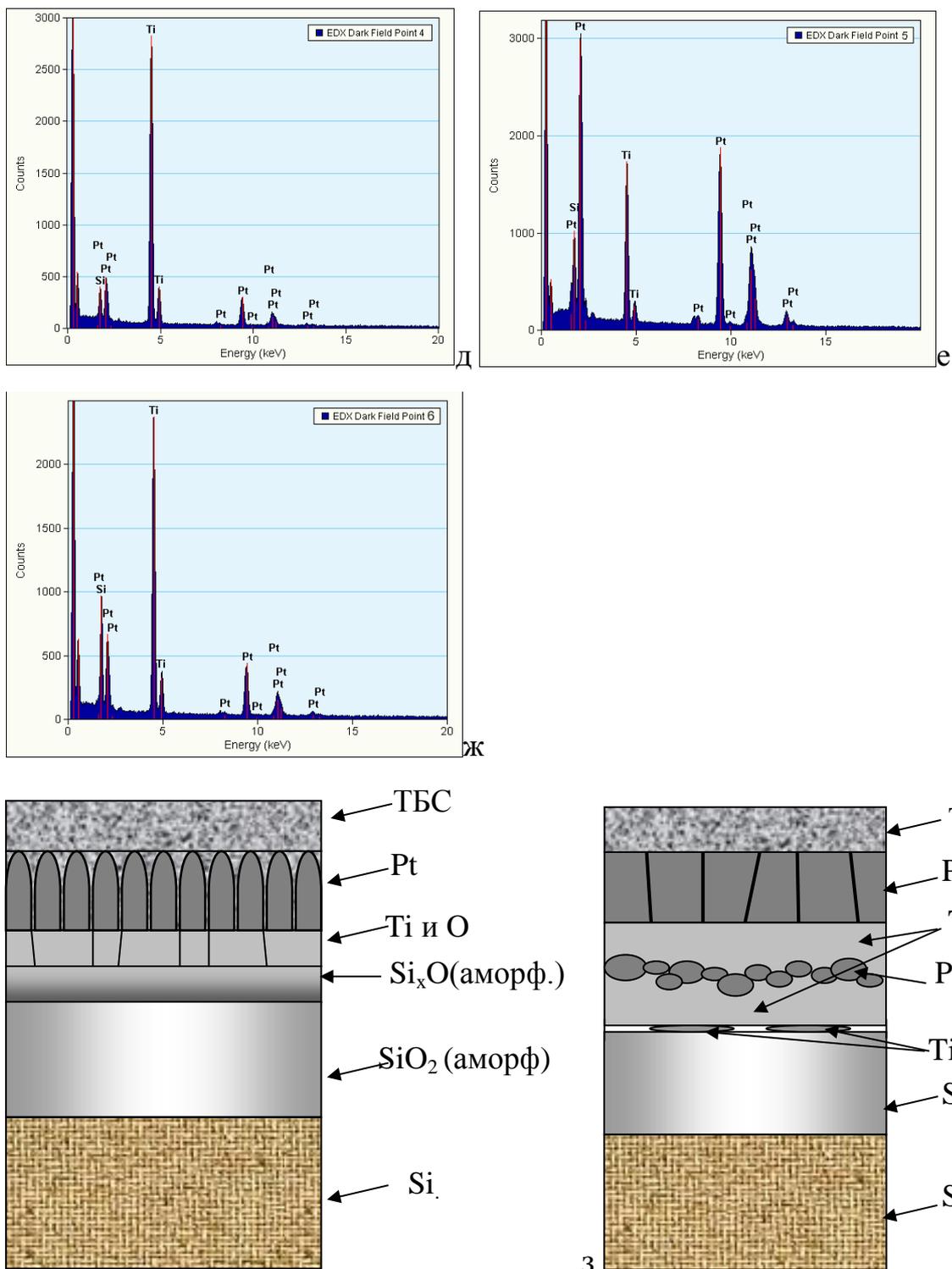
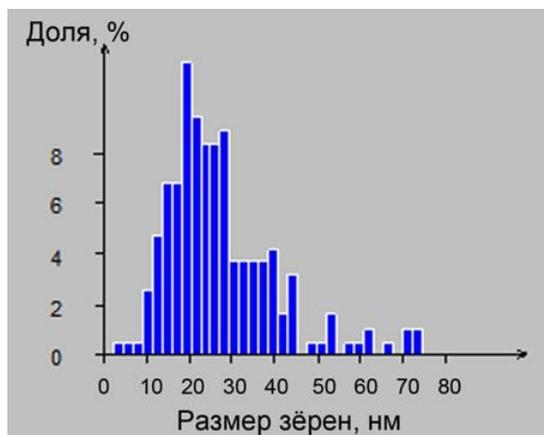
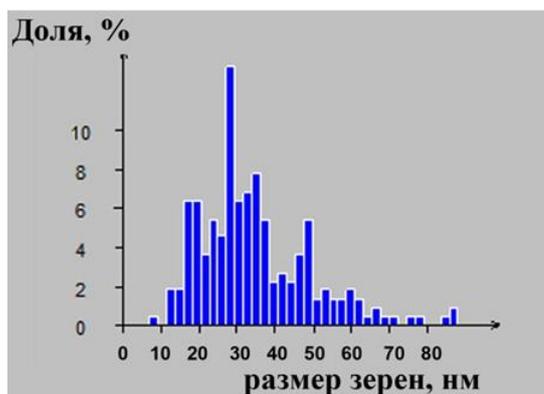


Рис. 57. Структура поперечного среза образца, отожжённого с энерговкладом $1,85 \text{ Дж/см}^2$: а) STEM HAADF изображение; б-ж) соответствующие EDX-спектры, полученные от каждого пронумерованного слоя; з,и) схемы структуры.

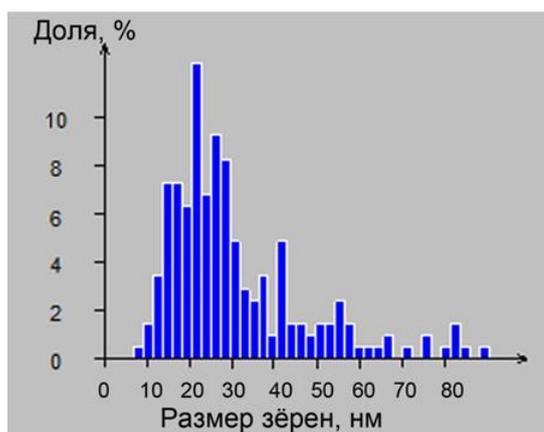
На рис.58. представлены результаты статистического анализа зёрненной структуры плёнок ТБС, кристаллизованного обычным способом и после дополнительного лазерного отжига с энергией $0,86 \text{ Дж/см}^2$ и $1,85 \text{ Дж/см}^2$.



Общая длина хорд, нм	11300
Количество зерен N	408
Ср. условный диаметр, нм	27.8
СКО от среднего S, нм	14.2
Коэффициент вариации	0.512



Общая длина хорд, нм	17800
Количество зерен N	536
Ср. условный диаметр, нм	33.3
СКО от среднего S, нм	20.4
Коэффициент вариации	0.615



Общая длина хорд, нм	20700
Количество зерен N	589
Ср. условный диаметр, нм	35.1
СКО от среднего S, нм	20.1
Коэффициент вариации	0.572

Рис.58. Расчёт среднего размера зерна для кристаллизованных плёнок:

- а) отожжённых лазером с энергией $1,85 \text{ Дж/см}^2$;
- б) отожжённых лазером с энергией $0,86 \text{ Дж/см}^2$;
- в) без лазерного отжига.

Средний размер перовскитной фазы без воздействия лазера составляет 27,8нм, а после – 33,3 и 35,1 нм соответственно [130, 131].

Необходимо отметить, что, в общем лазерный отжиг приводит к увеличению разнорзерности. Так максимальные размеры кристаллитов явно увеличиваются (от 75 до 90нм), а минимальные - от 2 до 8 нм.

Влияние лазерного отжига на кристаллизацию и структуру плёнок ЦТС. На рис. 59 приведены рентгенограммы плёнок после лазерного отжига с энерговкладом 0,18 и 0,35Дж/см², где видно что увеличение количества импульсов приводит к увеличению доли зёрен перовскитной фазы.

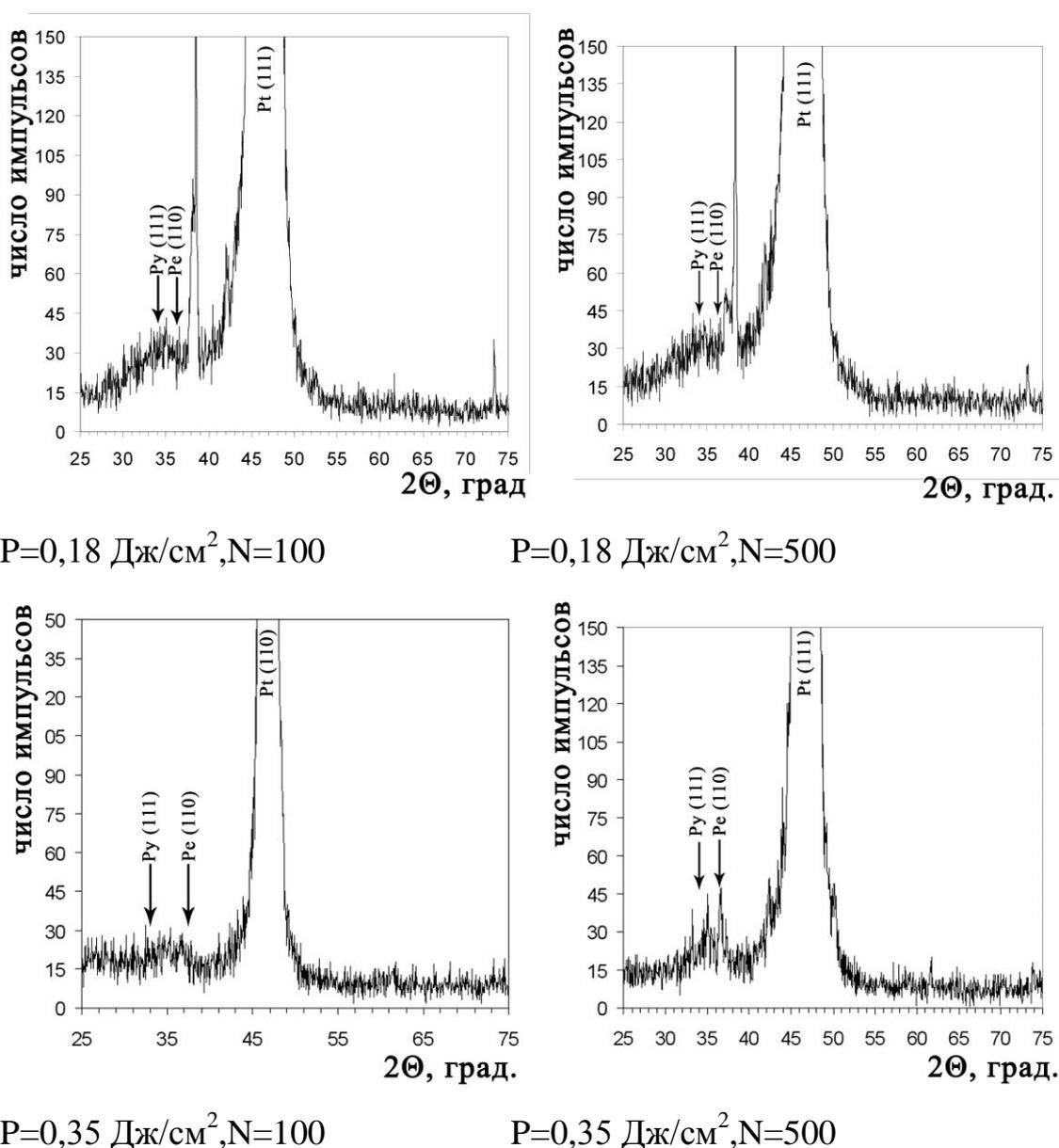


Рис.59. Рентгенограммы плёнок ЦТС после лазерного отжига с соответствующим энерговкладом (N – количество импульсов).

Из приведённых данных на рис. 60 видно, что воздействие лазера с энерговкладом $0,18 \text{ Дж/см}^2$ на аморфную плёнку действительно не вносит принципиальных изменений в ее структуру: плёнка в основном остаётся аморфной, в ней появляются поры размером 2-10 нм, которые также присутствуют и в платиновом слое.

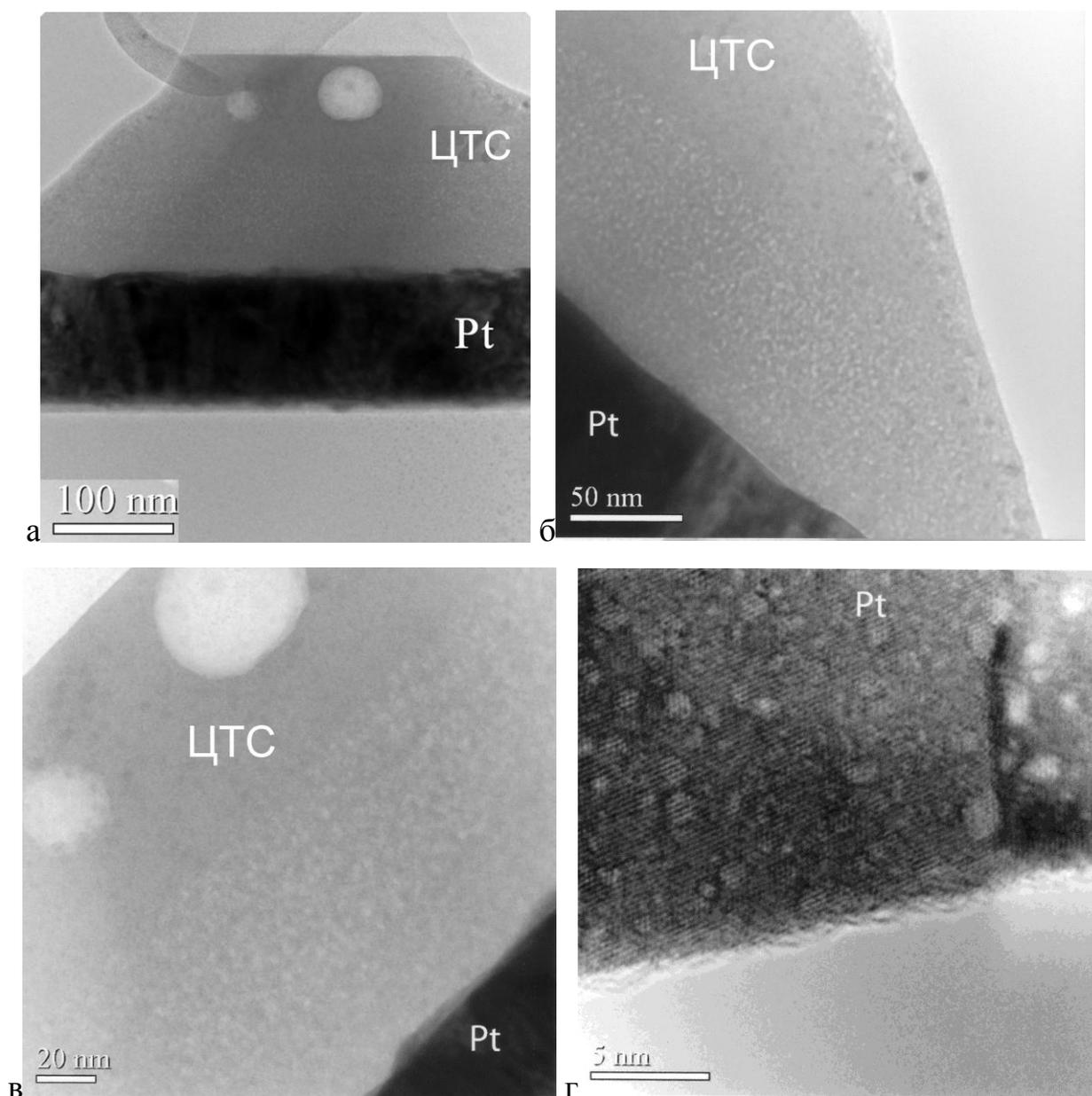


Рис.60. ПЭМ-изображения образца после лазерного отжига $P=0,18 \text{ Дж/см}^2, N=100$: а) общий вид; б,в) увеличенные изображения участков плёнки с порами; г) ВРЭМ-изображение платины с дефектами.

При этом в верхней части плёнки, где воздействие было максимальным, видны крупные поры размером до 50-60 нм.

Таким образом, мощности пучка было недостаточно для инициализации процесса кристаллизации перовскита. При увеличении энерговклада до 0,25 – 0,3 Дж/см² в структуре плёнки выделяются три зоны: верхняя аморфная, средняя - смесь мелких кристаллов пирохлора Pu и перовскита Pe (рис.61), примерно одного размера (до 20нм) нижняя (шириной 60-80 нм) также аморфная (рис.62). При дальнейшем увеличении мощности излучения и количества импульсов в средней части плёнки появляются кристаллиты Pe размером до 50 нм (рис.62). В остальном объёме плёнки наблюдается нанокристаллическая структура из смеси перовскитной и пирохлорной фаз. Энегодисперсионный анализ показывает, что в середине плёнки наблюдается повышение концентрации свинца, что способствует кристаллизации перовскитной фазы, рис.63а.

Отжиг плёнки с максимальным энерговкладом приводит к образованию перовскитных шарообразных зёрен размером от 10 до 120 нм (рис.64, 65). Кристаллический слой распространяется почти на всю толщину плёнки. Видно, что зёрна зарождаются в объёме плёнки в отличие от изотермического отжига, где зёрна Pe зарождаются преимущественно на поверхности платинового электрода [132]. На границе ЦТС/платина, свинец может диффундировать по границам зёрен, следовательно, из-за низкой концентрации свинца, необходимого для образования перовскита, приграничный слой ЦТС остаётся в аморфном состоянии.

В работе [80] было смоделировано распределение температуры по сечению плёнок, где было показано, что основная тепловая нагрузка приходится на платиновый электрод.

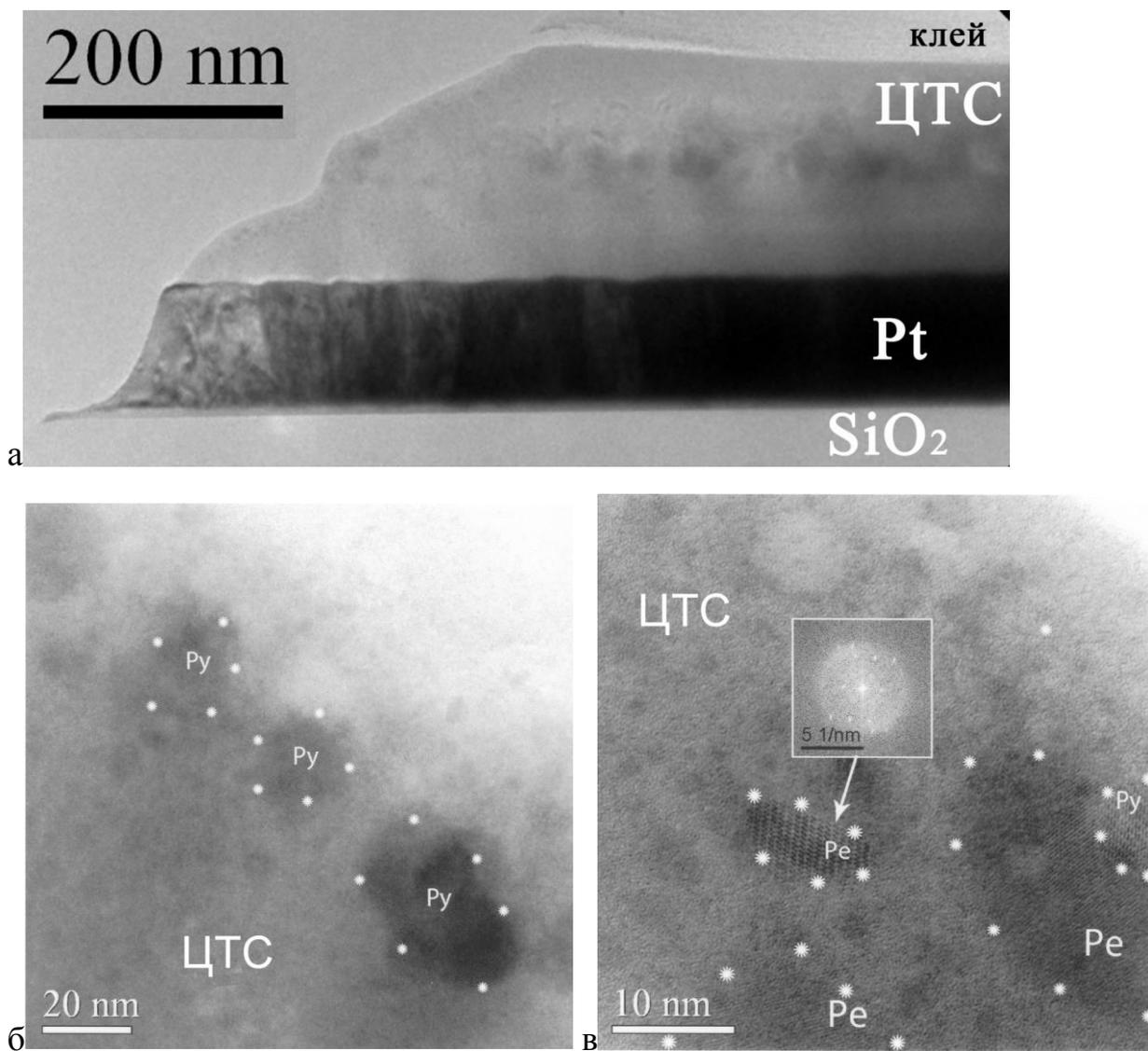


Рис.61. Структура поперечного среза после лазерного отжига: а) общий вид; б,в) ВРЭМ-изображения и Фурье-дифрактограммы кристаллов Ru и Re.

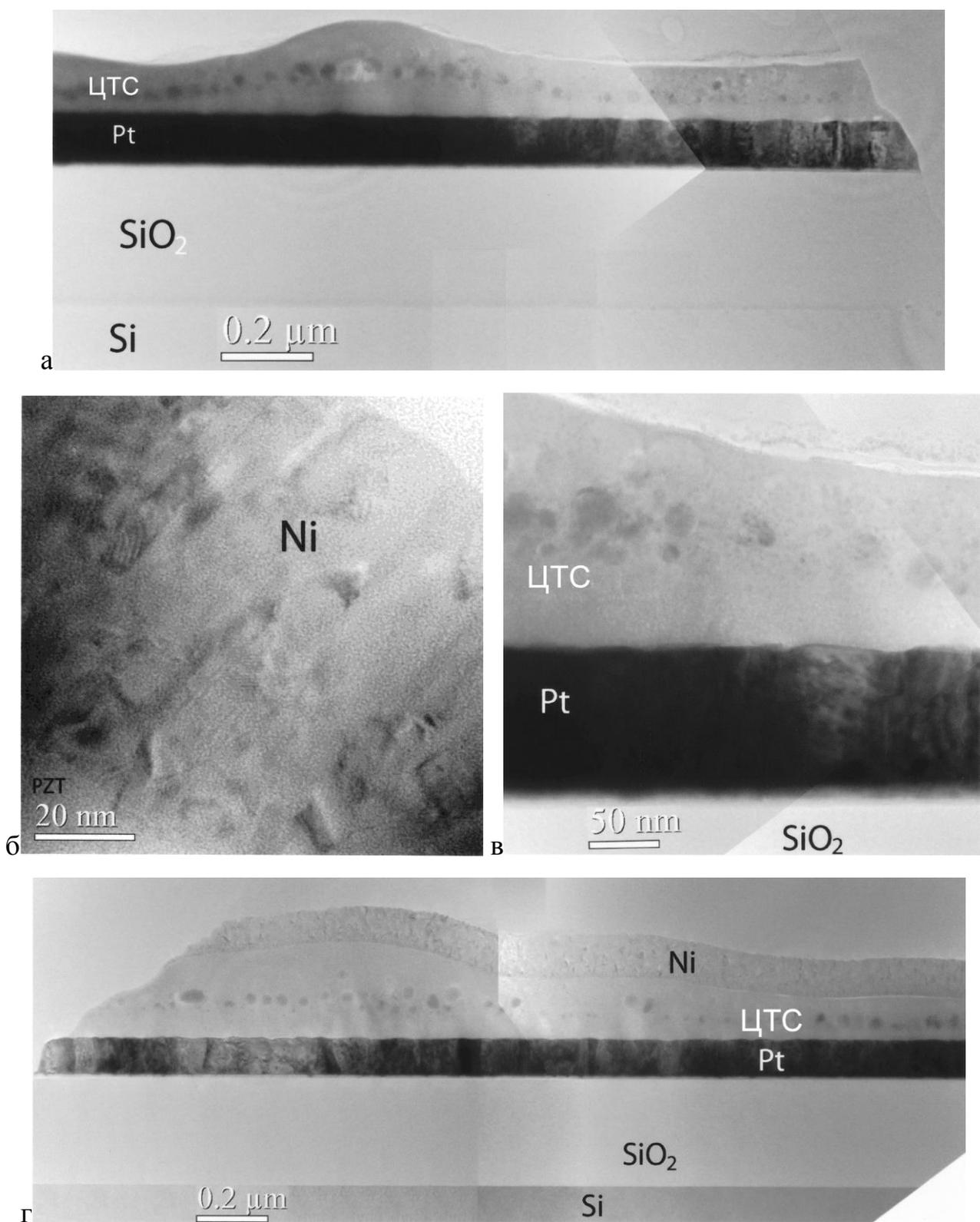


Рис.62. Структура поперечного среза после лазерного отжига. Энерговклад 0,3 Дж/см², число импульсов 500.

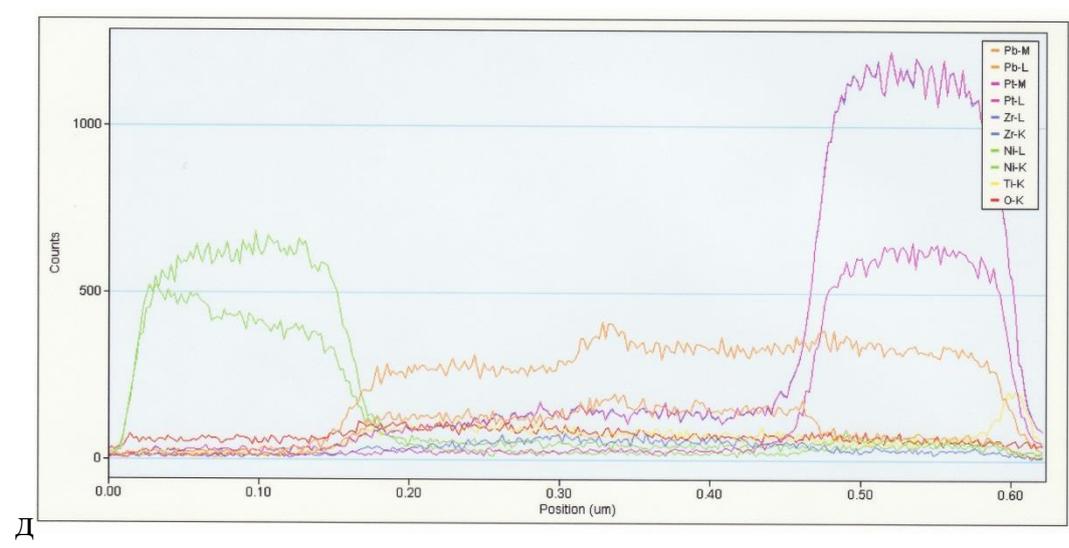
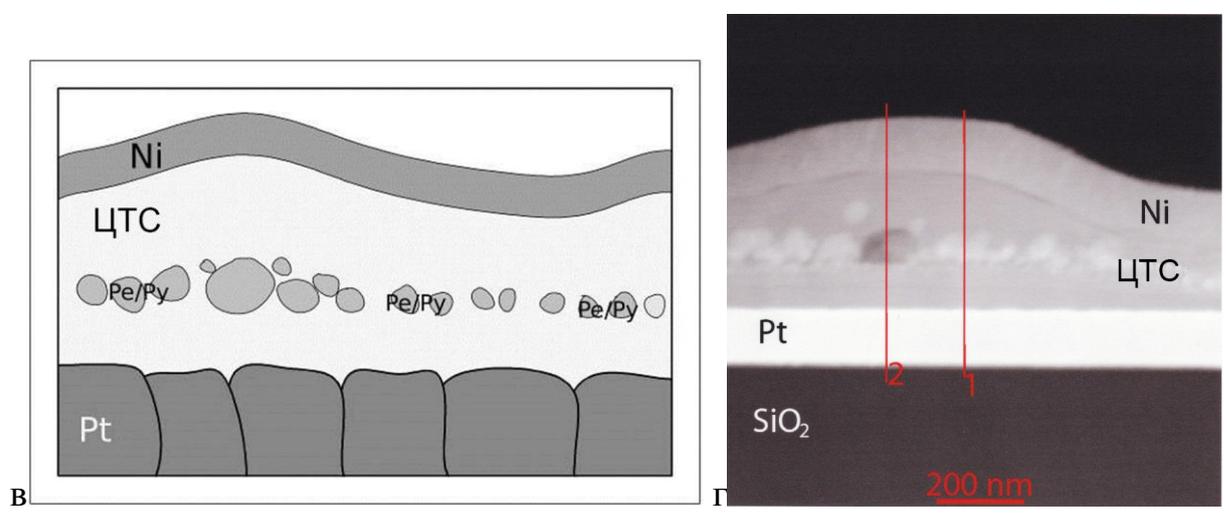
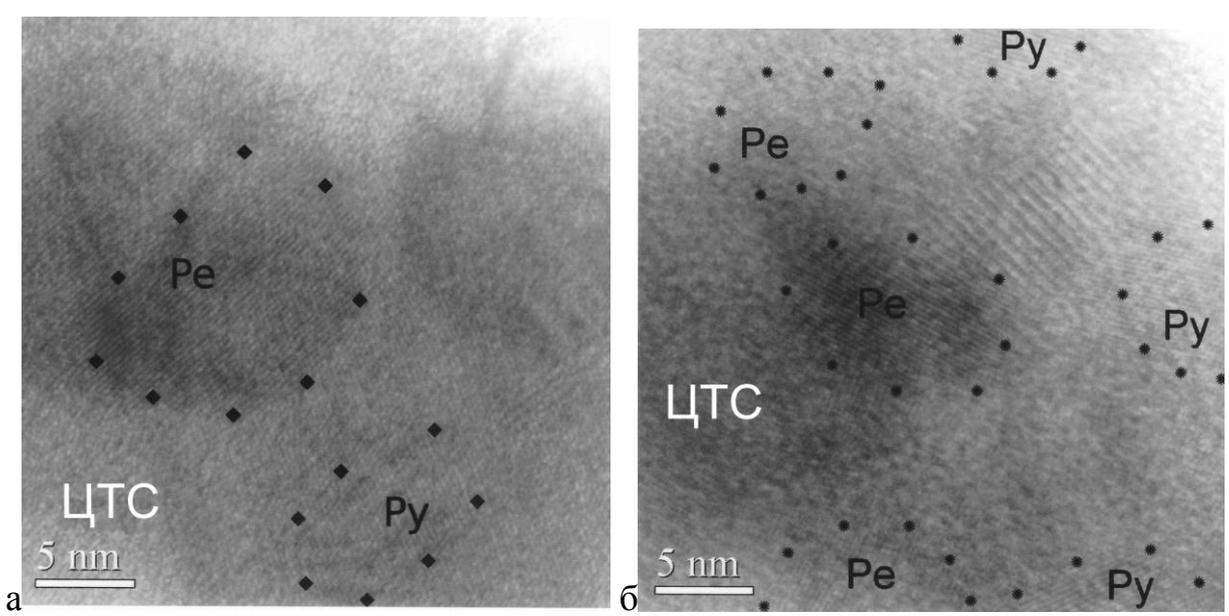


Рис. 63. Структура поперечного среза после лазерного отжига. Энерговклад $0,3 \text{ Дж/см}^2$, число импульсов 500.

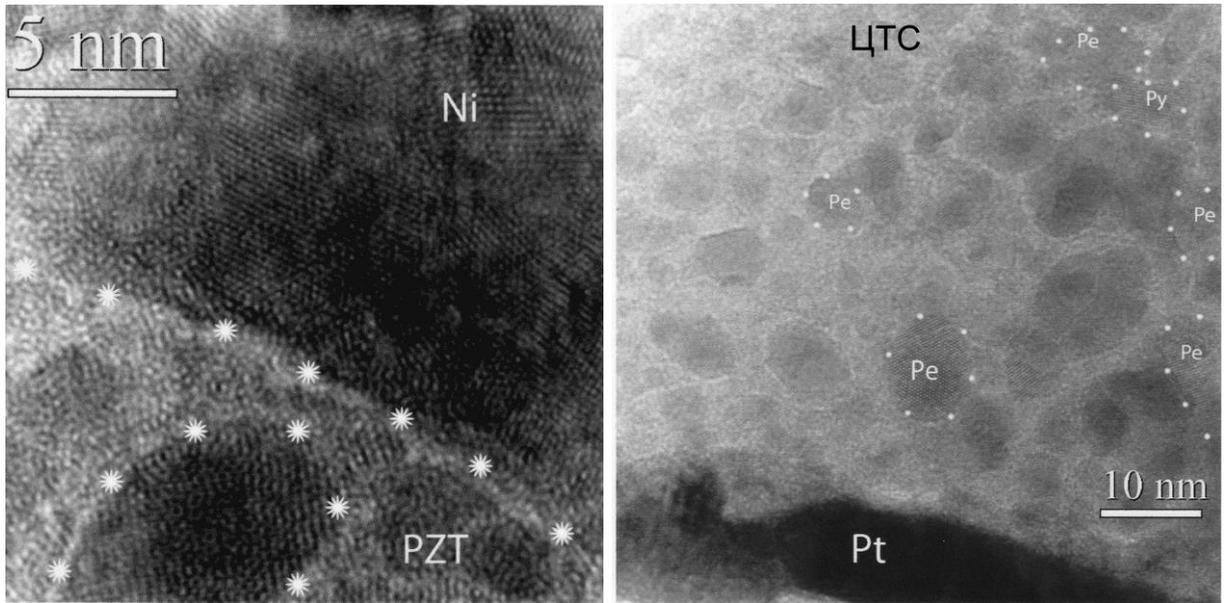


Рис. 64. Структура поперечного среза после лазерного отжига. Энерговклад $0,35 \text{ Дж/см}^2$, число импульсов 100.

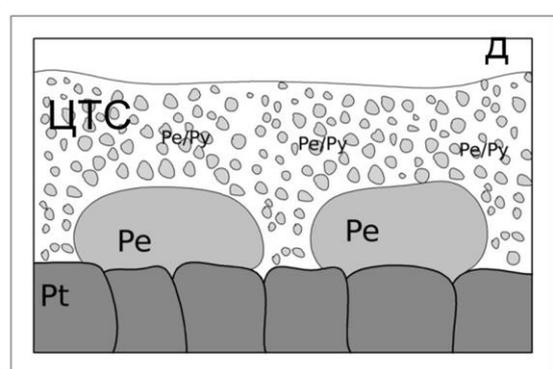
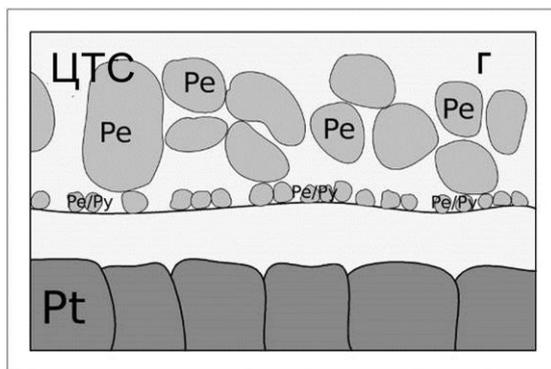
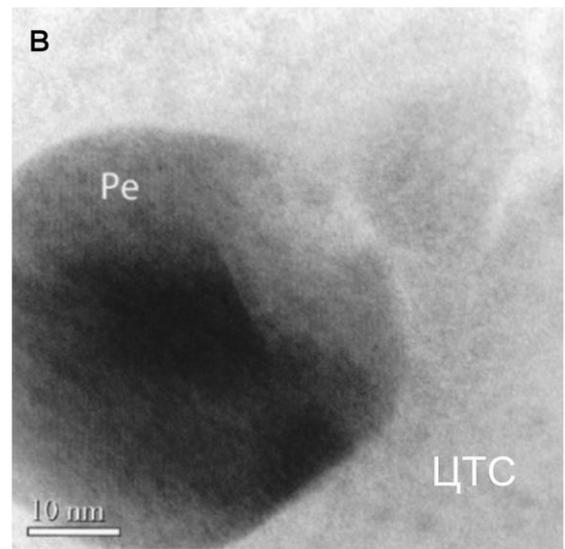
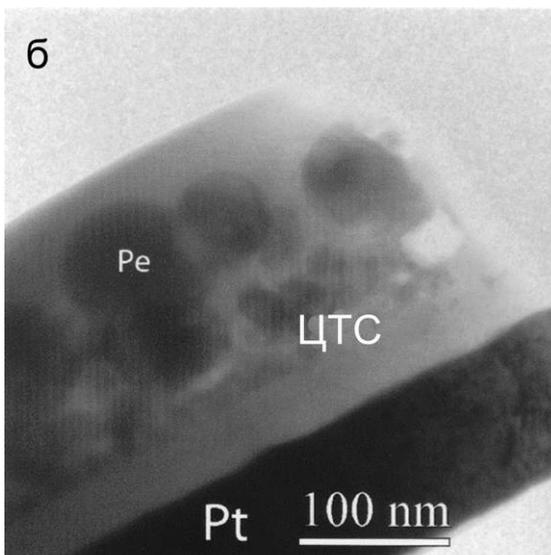
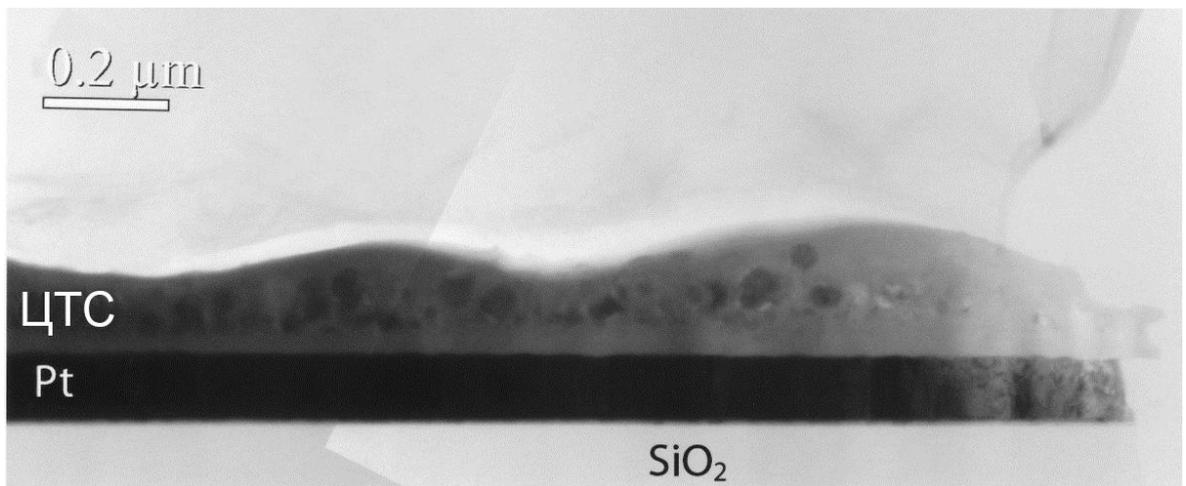


Рис.65. Структура плёнок ЦТС после лазерного отжига с энерговкладом $P=0,35 \text{ Дж/см}^2$: а) общий вид; б) ПЭМ-изображение кристалла Pe; в,г) схематическое изображение структуры плёнок после лазерного и изотермического отжигов.

В таблице 10 представлены сравнительные характеристики структуры плёнок ЦТС после применения различных режимов лазерного отжига

Таблица 10. Сравнительные характеристики структуры плёнок ЦТС после лазерного отжига.

Энерговклад, Дж/см ² / Длительность импульса, мс	Общая толщина плёнки, нм / Толщина кристаллического слоя, нм	Размеры кристаллов и пор, нм / Соотношение фаз Ре:Ру
0,18 / 500	Постоянная, 180 нм / кристаллического слоя нет	Кристаллов нет, поры 2-10 нм
0,25 / 500	Практически постоянная, 180-190 нм / 60-90 нм	Кристаллы и поры 5-10 нм / 1:2
0,35 / 100	Переменная, 120-180 нм / 60 нм	Кристаллы 5-15 нм, поры 2- 10 нм / 1:1
0,3 / 500	Переменная, 120-180 нм / 50-60 нм	Кристаллы 5-50 нм, поры 2- 5 нм / зерна перовскита округлой формы размером до 50 нм
0,35 / 500	Переменная, 120-180 нм / 80-160 нм	Кристаллы 10-120 нм, поры 10-40 нм / зерна перовскита округлой формы размером до 120 нм

Таким образом, показано, что воздействие сфокусированного лазерного пучка с энерго- вкладом 0,18-0,35 Дж/см² приводит к инициализации процесса кристаллизации плёнок. Установлено, что кристаллизация плёнок ЦТС в процессе лазерного отжига происходит с образованием кристаллов Ре/Ру [133]. Показано, что в отличие от изотермического отжига, где преобладает зарождение на слое Рт электрода, кристаллизация и рост сферических кристаллов Ре происходит в объёме плёнки. Размер кристаллов Ре фазы увеличивается при увеличении энергии лазерного пучка от 10 до 120 нм. Таким образом, учитывая изменения структуры, приведённые в таблице, для полной кристаллизации плёнок ЦТС необходимо увеличение количества импульсов.

Глава 5. Структурные превращения в плёнках мультиферроиков на основе ВFO

5.1. Структура плёнок ВFO

На рис. 66 представлены результаты структурных исследований плёнок ВFO после отжига при температуре $T=500$ °С. Электронно-микроскопические изображения поперечного среза композиций свидетельствуют о том, что плёнка ВFO имеет толщину 160-170 нм, плотно прилегает к подложке, отслоений на межфазной границе плёнка/платина не наблюдается. Толщина слоя платины составляет 150-160 нм, адгезионного слоя диоксида титана 30-50 нм.

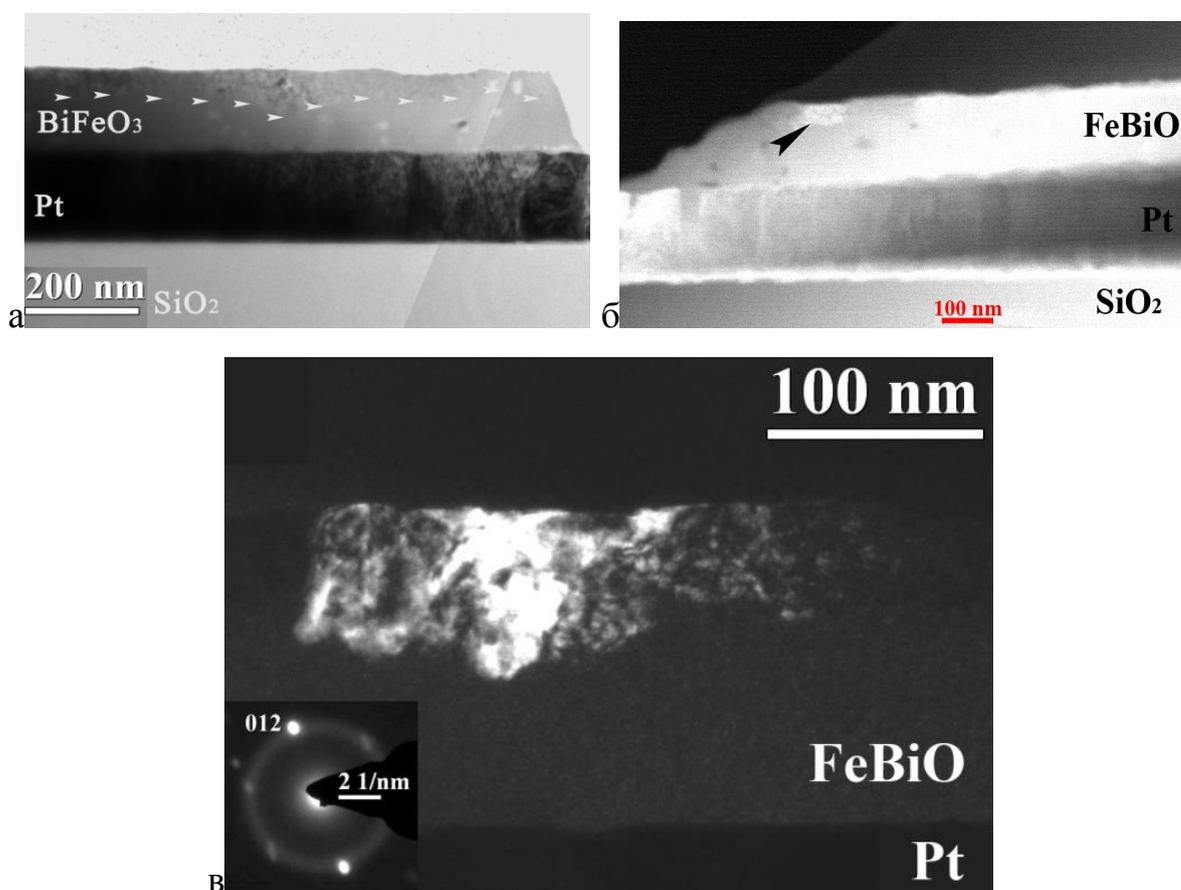


Рис.66. Микрофотографии поперечного среза композиций FeBiO₃-Pt-SiO₂-Si после отжига при $T=500$ °С: а) светлопольное изображение (стрелками обозначена граница кристаллическое состояние – аморфная фаза); б) HAADF STEM-изображение; в) темнопольное изображение и соответствующая микродифракционная картина, полученная от плёнки.

Электронно-микроскопические исследования методом тёмного поля, анализ картин электронной дифракции, а также рентгенофазовый анализ показали (рис.67), что плёнка в основном остаётся аморфной. На темнопольных изображениях видны кристаллы только в верхней части плёнки, которые на некоторых участках прорастают на 1/3-1/2 её толщины. На соответствующей электронограмме видны отдельные рефлексы от кристаллов на фоне аморфного гало, на рентгеновской дифрактограмме – пики малой высоты. Расчёт дифрактограмм показал, что рефлексы соответствуют межплоскостным расстояниям фазы BiFeO_3 имеющей ромбоэдрическую кристаллическую решётку. Основные характеристики структуры этой фазы представлены в таблице 11.

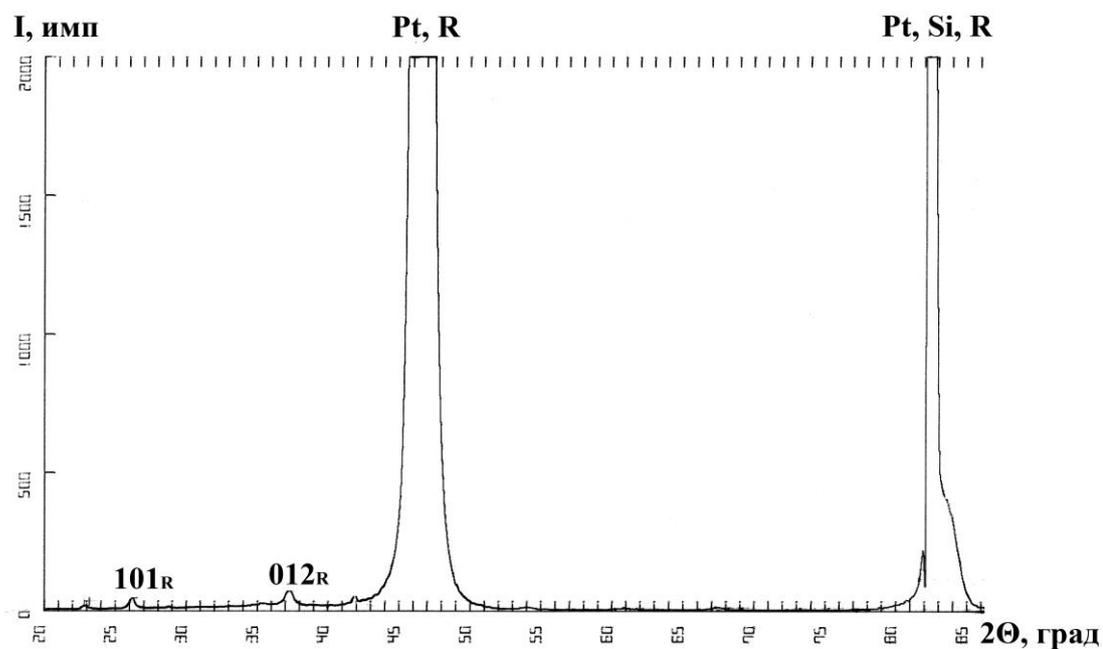
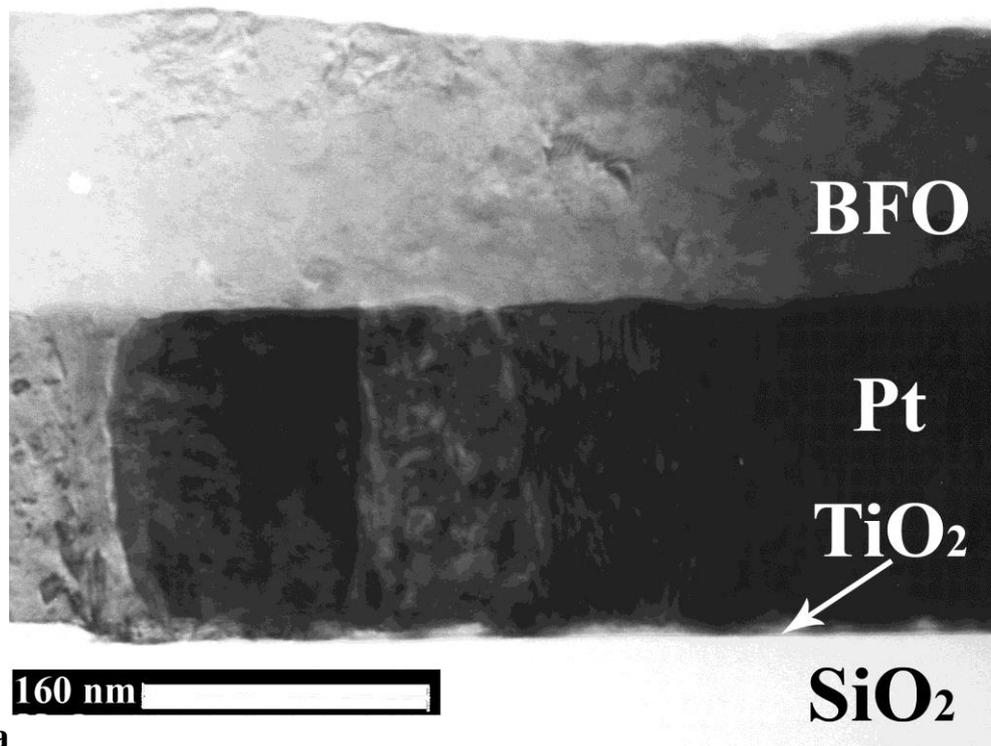


Рис.67. Рентгенограмма, полученная от образца после отжига при $T=500^\circ\text{C}$. Слабые пики $(101)_R$; $(012)_R$ от ромбоэдрической фазы.

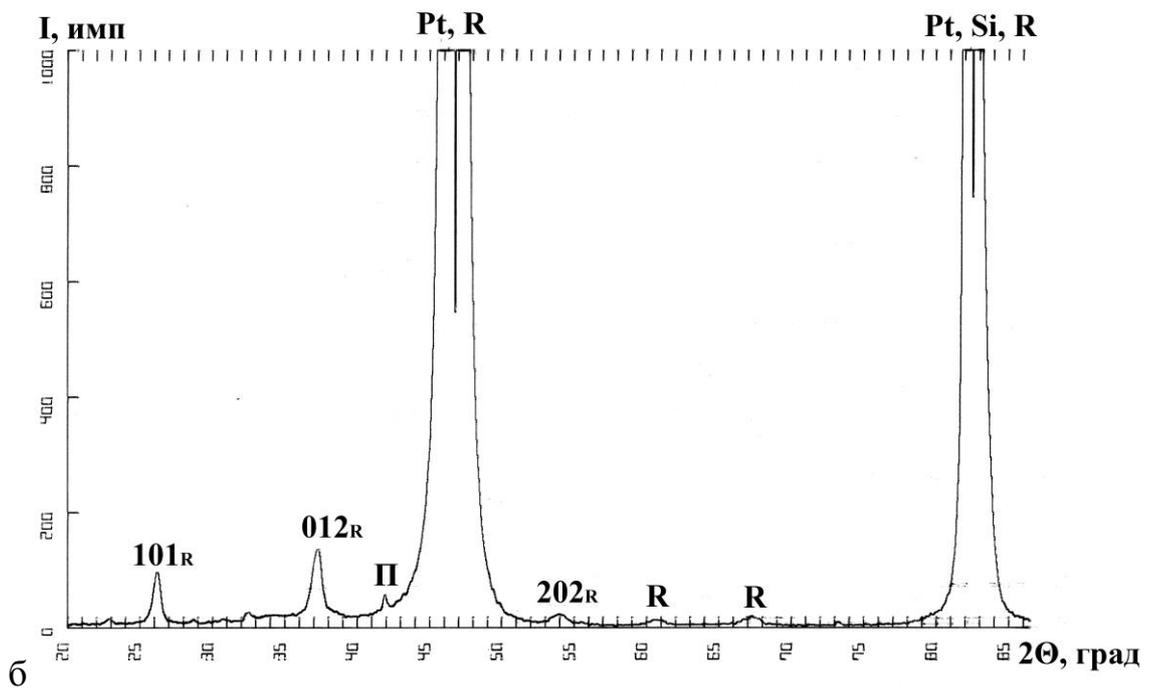
Табл. 11. Структурные характеристики фазы BiFeO₃, в соответствии с картотекой JCPDS- International Center for Diffraction Data.

<p>14-018: BiFeO₃ Bismuth Iron Oxide Molecular Weight: 312.83; Volume(CD): 186.87 Dx: 8.390 Dm: 8.310 S.G.: R$\bar{3}m$ (166); Cell Parameters: a=5.58 b=c=6.93 SS/FOM: F26=21 (0.042,29) 1/lor: Rad: CuKα Lambda: 1.5418 Filter: Ni Ref: Zaslavskii, Tutov, Proc. Acad. Sci. USSR (Chem. Sec.15,1257 (1961))</p>														
d(Å)	int-f	h	к	l	d(Å)	int-f	h	к	l	d(Å)	int-f	h	к	l
3.9500	80	1	0	1	1.6160	50	1	2	2	1.2020	6	2	0	5
2.8100	100	0	1	2	1.6100	25	3	0	0	1.1930	10	2	2	3
2.7900	95	1	1	0	1.4080	14	0	2	4	1.1400	8	0	4	2
2.3100	14	0	0	3	1.3950	14	2	2	0	1.1040	8	1	2	5
2.2780	40	0	2	1	1.3330	4	0	1	5	1.0940	8	3	2	1
1.9800	60	2	0	2	1.3230	4	3	0	3	1.0680	14	1	1	6
1.7780	40	1	1	3	1.3160	20	1	3	1	1.0600	14	1	3	4
1.7640	20	2	1	1	1.2560	18	2	1	4	1.0550	14	4	1	0
1.6300	25	1	0	4	1.2500	18	3	1	2					

На рис.68 представлено ПЭМ- изображение поперечного среза многослойной композиции после отжига при температуре в T=550°C и соответствующая дифрактограмма. По сравнению с отжигом при T=500° C высота пиков, соответствующих ромбоэдрической фазе, заметно возросла, что свидетельствует об увеличении её количества в плёнке. Судя по электронно-микроскопическому изображению, кристаллы этой фазы присутствуют во всем объёме плёнки.



а



б

Рис.68 ПЭМ-изображение поперечного среза, после отжига при $T=550^\circ\text{C}$ (а) и соответствующая рентгенограмма (б) (П – подложка, R – ромбоэдрическая фаза).

В нижнем слое (тёмный контраст) хорошо видны зерна Pt, которые имеют столбчатую форму, их ширина составляет 100-150 нм. В теле зёрен наблюдается контраст, характерный для включений или дефектов кристаллического строения.

После отжига при температуре $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, плёнка имеет кристаллическую структуру во всём объёме. Размеры отдельных кристаллитов составляют 10-30 нм.

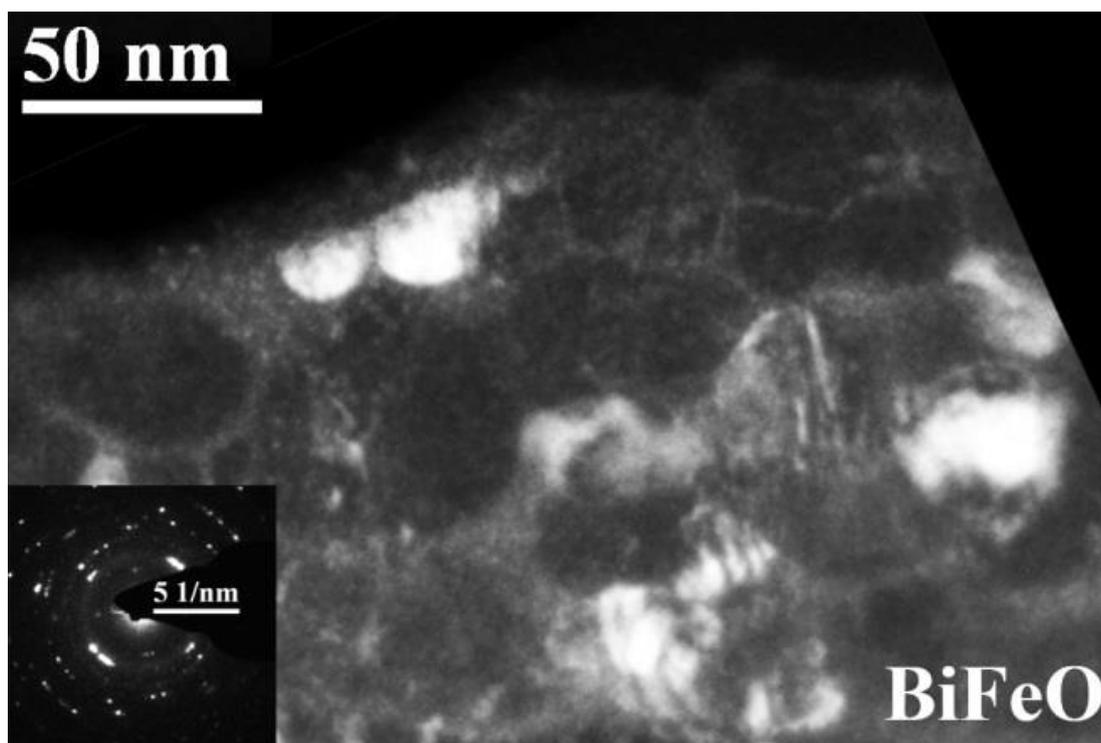


Рис.69. ПЭМ-изображение структуры поперечного среза плёнки. Отжиг $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$: а) СП-изображение; б) ТП-изображение и дифракционная картина.

После отжига при температуре $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$ на рентгенограммах присутствуют пики от трёх фаз: ромбоэдрической BiFeO_3 , ромбической $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и кубической $\text{Bi}_{3.43}\text{Fe}_{0.57}\text{O}_6$ с периодом решётки 5.5097 \AA (рис.70). Основные характеристики структуры этих фаз представлены в таблицах 12 и 13 соответственно. Структурные характеристики фаз представлены в таблицах 12, 13. Необходимо отметить, что пик, обозначенный как F (соответствующий углу $2\Theta=32,5^{\circ}$), появляется уже после отжига при $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

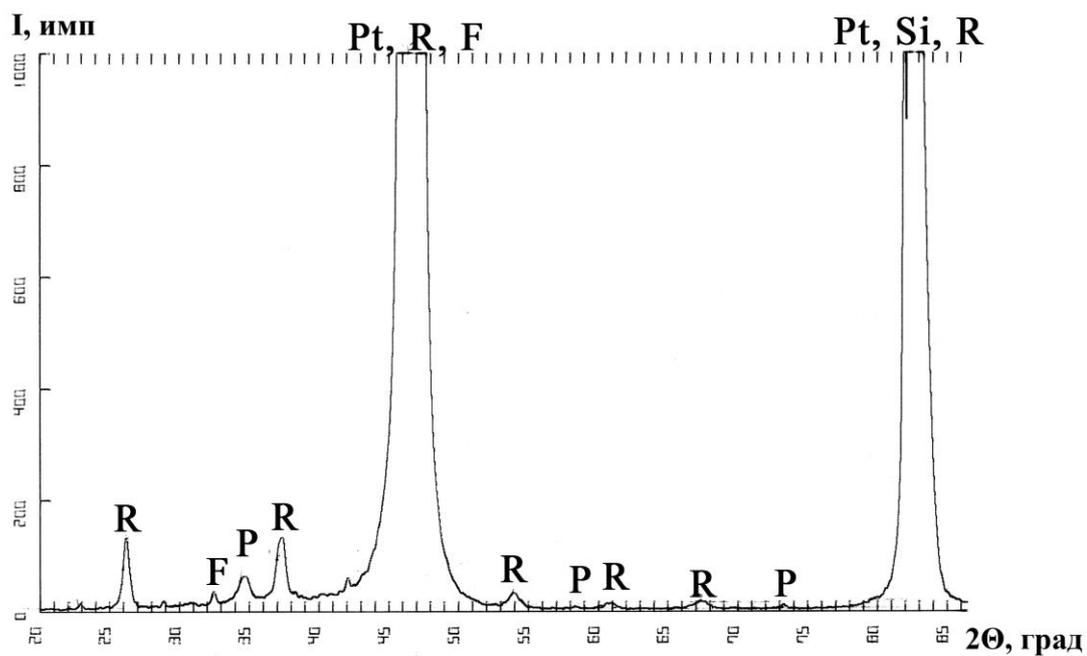


Рис.70. Рентгенограмма, полученная от образца после отжига при $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (R – фаза ВFO с ромбоэдрической решёткой, F – фаза $\text{Vi}_{3.43}\text{Fe}_{0.57}\text{O}_6$, P – фаза $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ с ромбической решёткой)

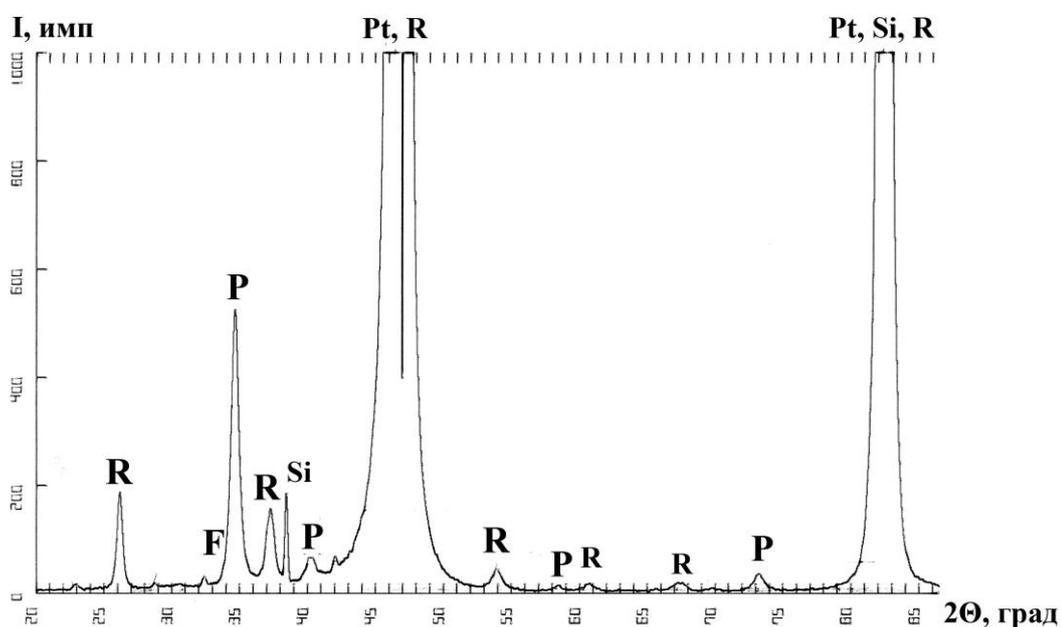
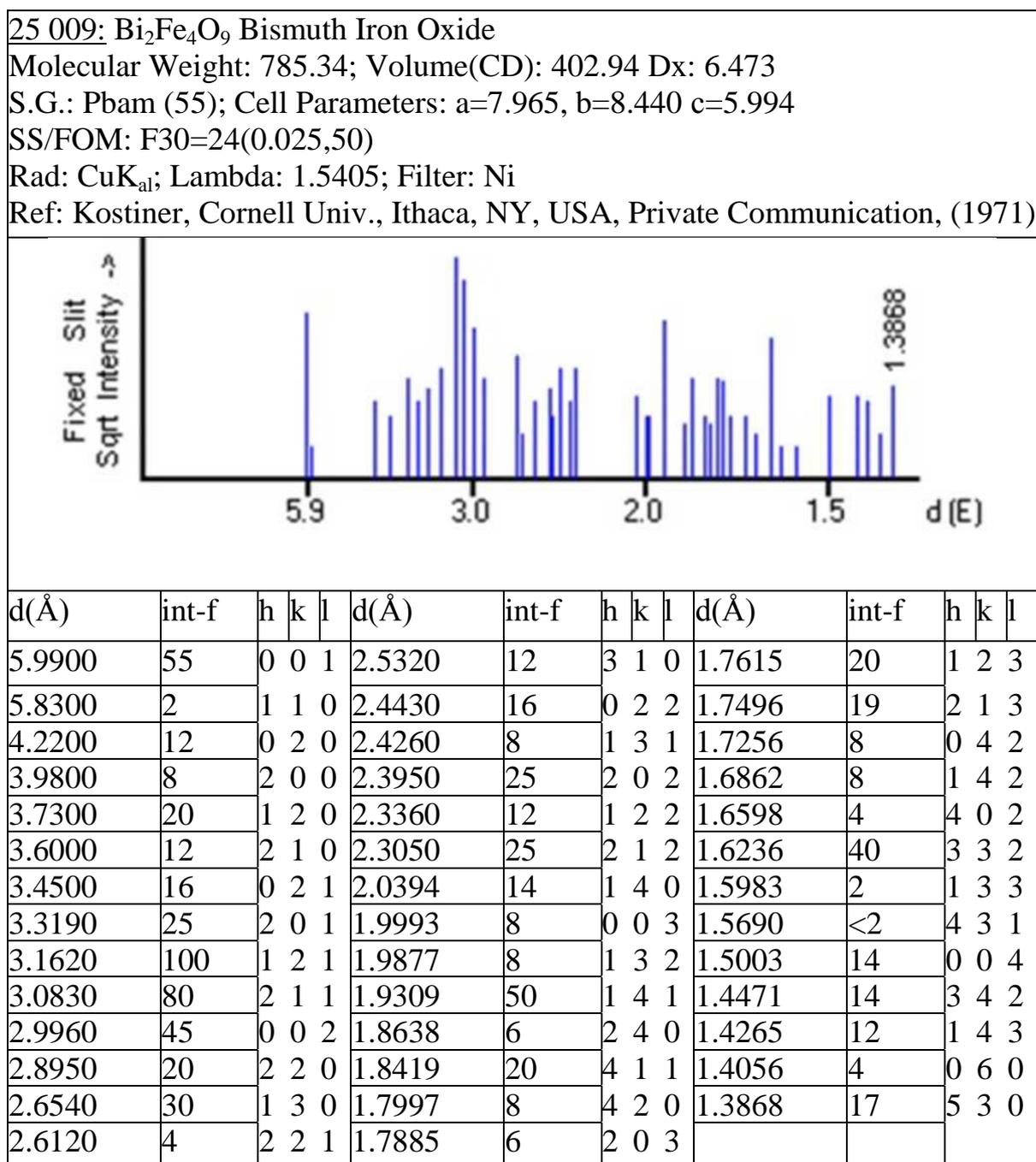


Рис.71. Рентгенограмма, полученная от образца после отжига при $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (R – фаза ВFO с ромбоэдрической решёткой, F – фаза $\text{Vi}_{3.43}\text{Fe}_{0.57}\text{O}_6$, P – фаза $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$).

Табл. 12. Структурные характеристики фазы $\text{Bi}_{3.43}\text{Fe}_{0.57}\text{O}_6$, в соответствии с картотекой JCPDS- International Center for Diffraction Data.

<p>43-0184: $\text{Bi}_{3.43}\text{Fe}_{0.57}\text{O}_6$ Bismuth Iron Oxide Molecular Weight: 844.63; Volume(CD): 167.26 Dx: 8.386; S.G.: $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (225) Cell Parameters: a=b=c5.509 SS/FOM:F10=134(0075,10) l/lcor: 9.1 Rad: CuKα; Lambda: 1.54064 Filter: Ni d-sp: diffractometer Ref: Delicat, U., Muench, E., Troemel, M., Institut fur Anorganische Chemie, Frankfurt, Germany, ICDD Grant-in-Aid, (1992)</p>														
d(Å)	int-f	h	κ	l	d(Å)	int-f	h	κ	l	d(Å)	int-f	h	κ	l
3.1810	100	1	1	1	1.5900	5	2	2	2	1.1248	2	4	2	2
2.7550	31	2	0	0	1.3770	1	4	0	0	1.0603	1	5	1	1
1.9480	27	2	2	0	1.2640	4	3	3	1					
1.6610	21	3	1	1	1.2320	2	4	2	0					

Табл. 13. Структурные характеристики фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, в соответствии с картотекой JCPDS- International Center for Diffraction Data.



Количество фазы с ромбической (R) решёткой возрастает при повышении температуры отжига плёнки. После отжига при $T=650^\circ\text{C}$ эта фаза, судя по интенсивности пиков на рентгенограмме, доминирует в объёме плёнки. При этом структура плёнки представляет собой следующее: крупные зёрна произвольной формы и различной ориентации, размером 0,5-1,5 мкм с пористыми границами (рис.72 а,б).

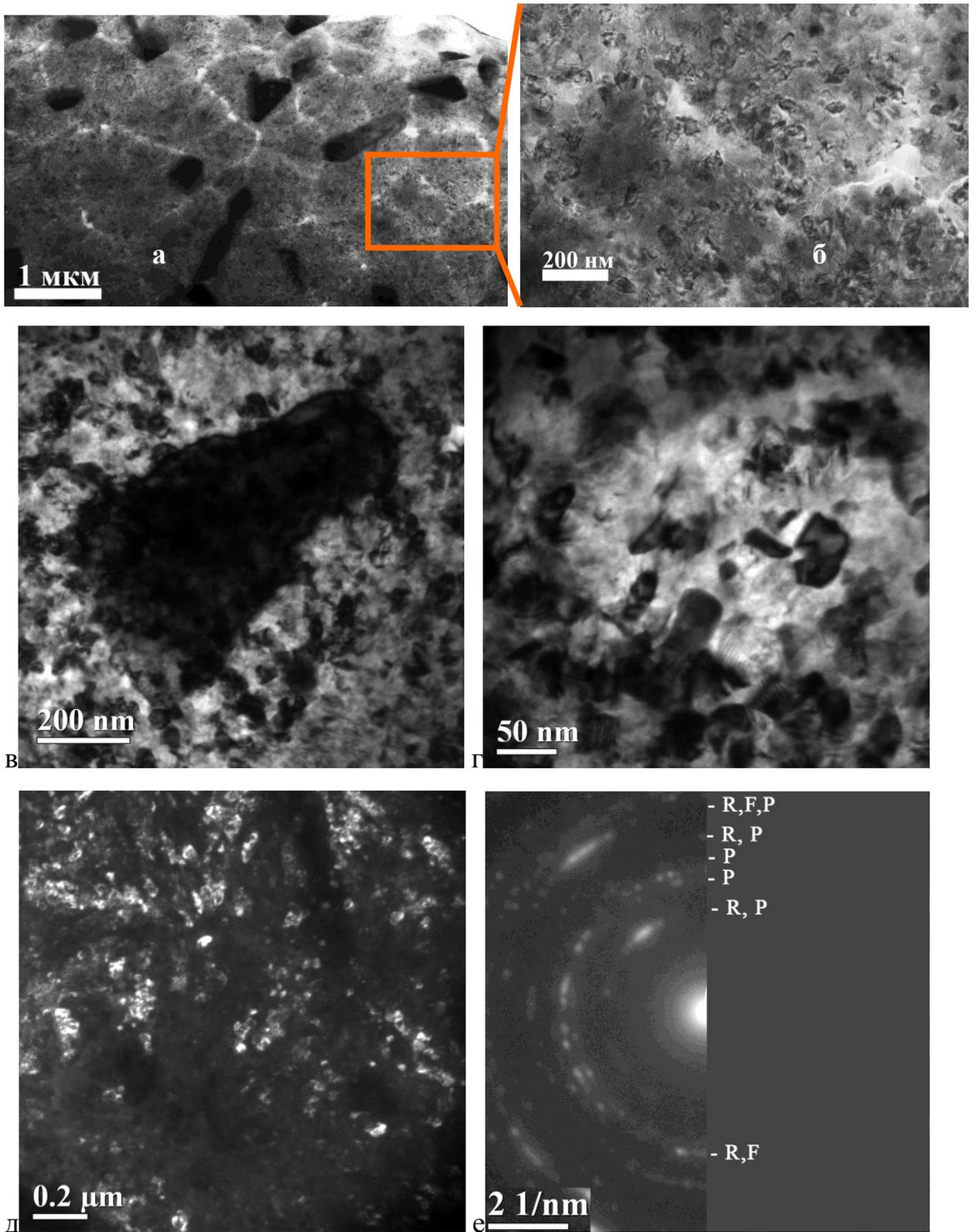


Рис.72. ПЭМ-изображения структуры плёнки ВFO в плане после отжига при $T=650^{\circ}\text{C}$: а) общий вид; б) изображение с большим увеличением; в) увеличенное изображение частицы фазы $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$; г) СП-изображение образца «в плане»; г) ТП-изображение образца «в плане»; д) микродифракционная картина.

На границах и в теле этих зёрен на СП ПЭМ изображениях видны тёмные включения. Размером 0,1-0,5 мкм. Морфология включений различна: частицы вытянутой формы, округлой, треугольной (рис. 72а). При больших увеличениях хорошо видно, что внутри крупных зёрен располагаются более мелкие, размером 20-50 нм (рис. 72 б). Эти мелкие зёрна также могут обнаруживать тёмный контраст, как и большие частицы (рис. 72 в,г). На темнопольных изображениях эти частицы располагаются равномерно по всей площади зёрен.

Анализ дифракционной картины выявил присутствие двух фаз: ВFO с ромбоэдрической решёткой и $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ с ромбической решёткой. Учитывая характер электронограммы (кольцевая), можно сделать вывод, что зёрна обеих фаз – мелкие, (при этом присутствие третьей фазы с кубической решёткой не исключается). Размер кристаллитов увеличивается незначительно с ростом температуры отжига и при $T=650^\circ\text{C}$ составляет 20-50 нм. При этом многие зерна имеют правильную равноосную форму, на границах тройные стыки образуют углы $120-140^\circ$.

На рис. 73 представлено STEM-изображение, полученное с использованием широкоугольного детектора тёмного поля от области, где неоднородность имеет более светлый контраст, что в данном случае свидетельствует о повышенном содержании химических элементов с более высоким атомным номером, чем в матрице. Для получения более подробной информации об этих областях, были сняты спектры и получены карты распределения химических элементов в данной области. На рис. 73 представлены карты распределения Vi, Fe и O соответственно, а также спектры, полученные от светлой области (красный квадрат) и от матрицы (зелёный треугольник). По данным энерго-дисперсионного анализа можно сделать вывод, что светлые области имеют повышенное содержание висмута, и, возможно кислорода, по сравнению с матрицей, что также подтверждает расчёты рентгенофазового анализа по выявлению фаз $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Vi}_{3.43}\text{Fe}_{0.57}\text{O}_6$. Таким образом, учитывая данные рентгеноструктурного анализа, ПЭМ, HAADF STEM и EDX, можно сделать заключение об эволюции структуры плёнки при отжиге: на начальных этапах кристаллизации при низкой температуре отжига (550°C) из

раствора образовались большие матричные зёрна ромбоэдрической фазы, разделённые пористыми границами и крупные частицы фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. При увеличении температуры отжига ($600\text{-}650^\circ\text{C}$) в теле зёрен проходил дополнительный распад с образованием мелких зёрен вторичных несегнетоэлектрических фаз $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{3.43}\text{Fe}_{0.57}\text{O}_6$.

Следовательно, структура плёнки, полученной химическим осаждением из растворов, оказалась нестабильной по отношению к термическому воздействию. Плёнка не является однофазной, в её структуре присутствуют несегнетоэлектрические вторичные фазы.

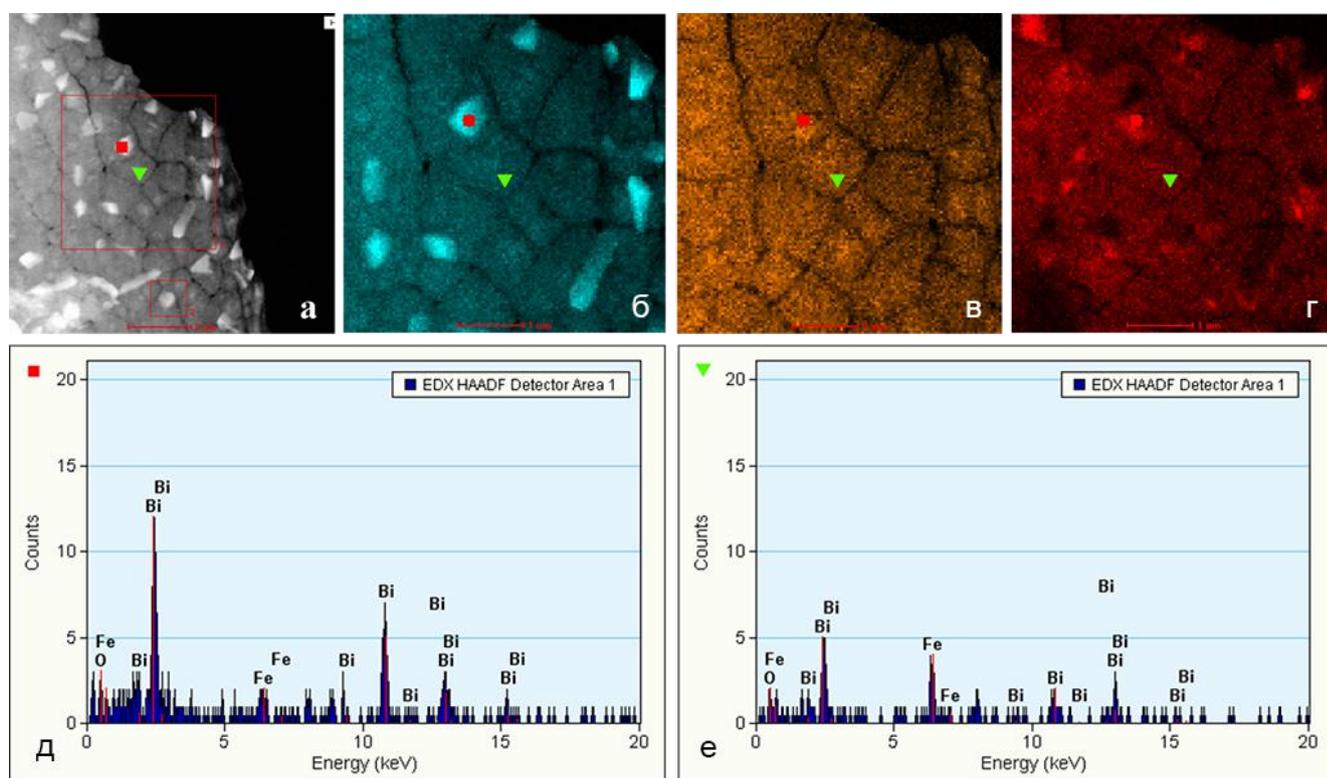


Рис. 73. HAADF STEM изображение (а), EDX – карты распределения химических элементов (б-Ві, в-Fe, г-О) и спектры (д-е), полученные от плёнки, отожжённой при температуре 650°C .

Эти особенности структуры объясняют неудачи при попытке измерений электрофизических свойств данных композиций.

5.2. Структура плёнок ВFO, легированных лантаном

На рис. 74 представлены изображения структуры поперечных срезов, и образцов в плане, откуда видно, что отжиг при температуре 500°C не приводит даже к частичной кристаллизации плёнок. Плёнка остаётся аморфной как в объёме, так и в области границы ВFO/Pt [134]. На дифракционной картине видно аморфное гало и рефлексы от зёрен платины. Как и в предыдущем случае, плёнка ВFO(La) плотно прилегает к подложке, имеет толщину 160-170 нм. Области светлого контраста, которые видны на изображениях срезов и на образцах в плане, являются пораами, которые образовались в процессе формирования плёнок, на предварительных стадиях. Размер пор составляет 10-150 нм, рис.75.

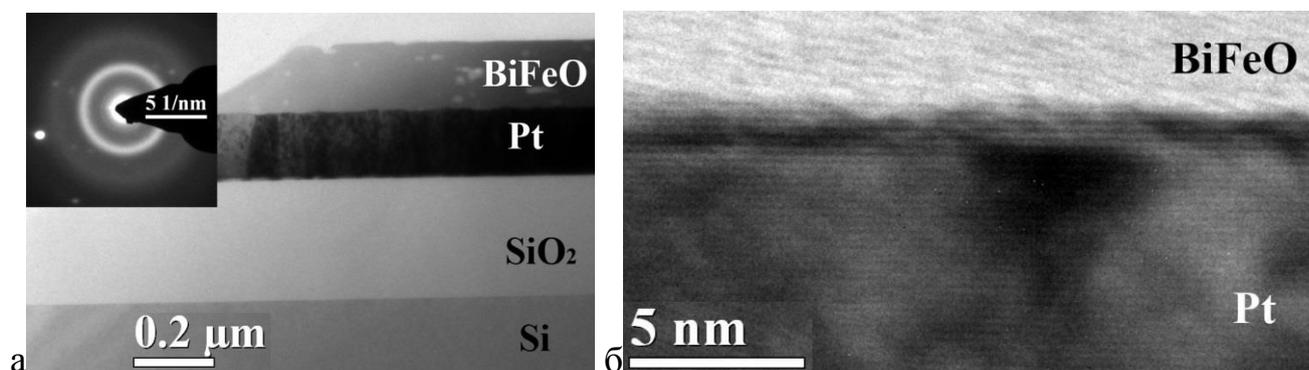


Рис.74. ПЭМ-изображение поперечного среза композиций FBO(La)-SiO₂-Si: а) СП-изображение и соответствующая микродифракционная картина, полученная от плёнки; б) ВРЭМ-изображение границы раздела плёнка/платина.

На темнопольных изображениях, полученных при большом увеличении, видны мелкие светлые области, размером 0,5 нм, которые свидетельствуют о том, что процесс кристаллизации начинается с образования ближнего порядка (кластеров) одновременно во всём объёме плёнки. При этом кристаллов ромбоэдрической фазы, в отличие от плёнки ВFO, на поверхности или межфазной границе не обнаружено. На рентгенограмме присутствует только широкое аморфное гало и пики от зёрен платины.

На рис. 76, представлены изображения структуры плёнок, отожжённых при T=550°C. На изображении поперечного среза в области плёнки виден

характерный контраст, свидетельствующий о наличии кристаллической структуры (рис. 76а,б). Это подтверждается и соответствующей дифракционной картиной (рис. 76в). Темнопольное изображение отдельного зерна приведено на рис. 76 б.

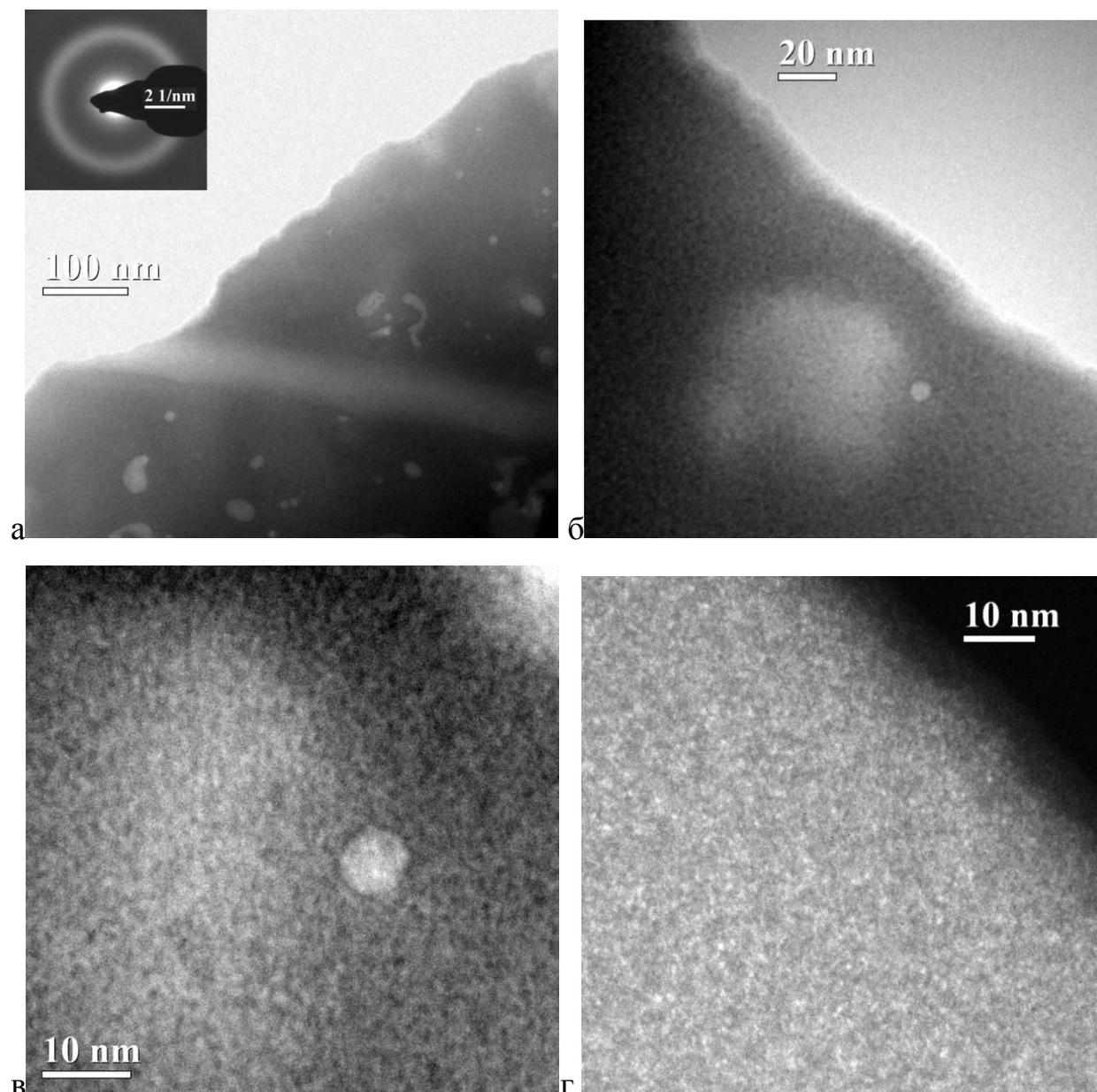


Рис.75. ПЭМ-изображения в плане структуры плёнки ВFO(La), отожжённой при $T=500^{\circ}\text{C}$: а) общий вид и дифракционная картина; б) увеличенное изображение пор большого (~100нм) и малого (~8 нм) размеров; в,г) светлопольное и темнопольное ВРЭМ-изображения участка плёнки.

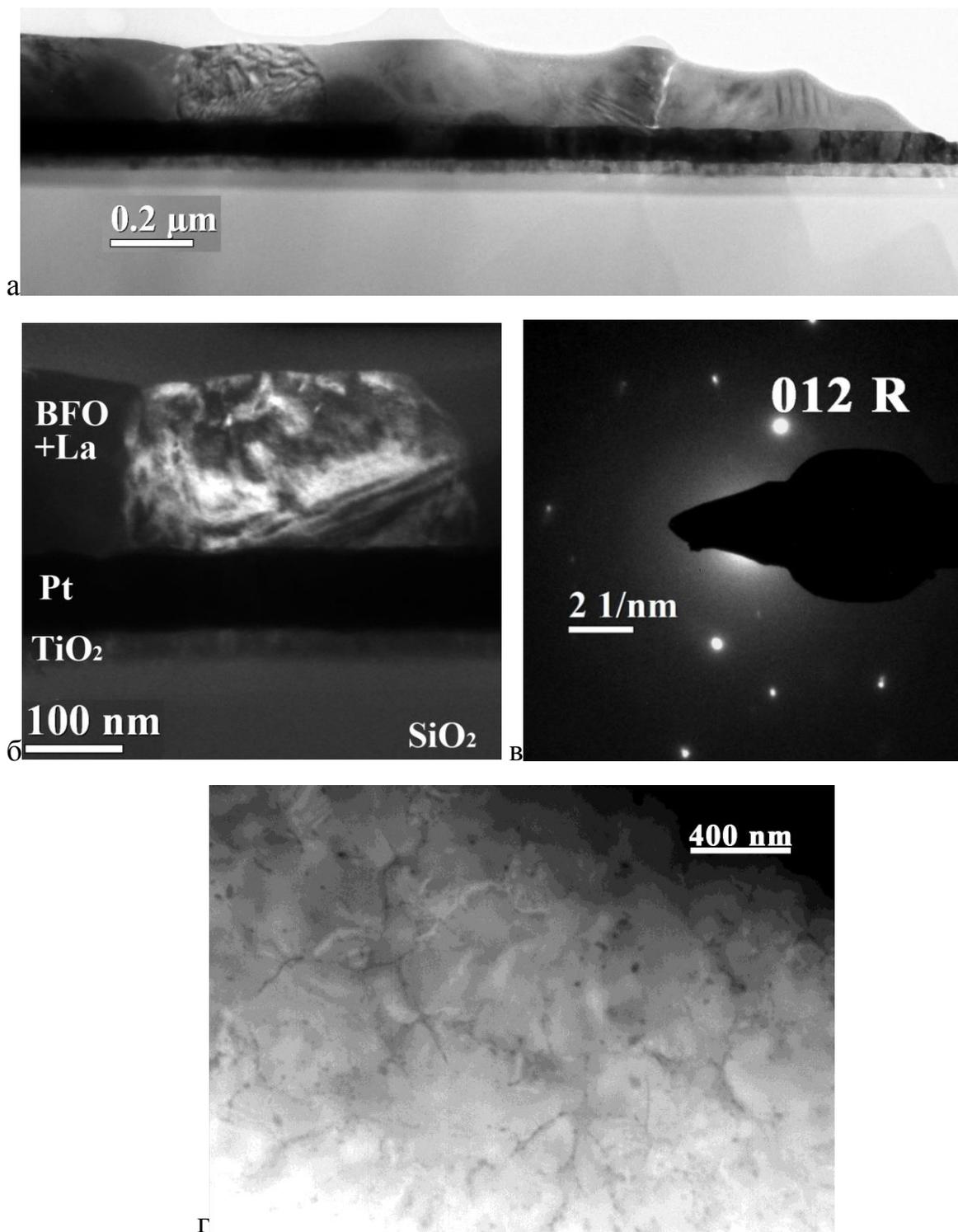


Рис.76 ПЭМ изображения плёнки BFO(LA), после отжига при $T=550^{\circ}\text{C}$:
 а) общий вид – поперечный срез; б, в) темнопольное изображение отдельного зерна плёнки и соответствующая микродифракционная картина;
 г) ПЭМ-изображение структуры плёнки в плане.

По границам зёрен кристаллитов располагаются поры. Зёрна имеют столбчатую форму и прорастают на всю толщину плёнки. Размер зёрен, измеренный по изображениям в плане, составляет доли мкм (рис. 76г). Необходимо отметить, что данная металлизационная система ($\text{Pt-TiO}_2\text{-SiO}_2$) обладает хорошей термической стабильностью: как видно из рис.76 границы слоёв Pt и адгезионного слоя TiO_2 ровные, а слои сохраняют постоянную толщину.

На рентгенограмме от плёнки, отожжённой при $T=600^\circ\text{C}$ (рис.77), присутствуют пики только ромбоэдрической фазы. В отличие от плёнок ВFO без лантана, пиков, соответствующих фазе, обогащённой висмутом не наблюдается. Необходимо отметить, что в данном состоянии наблюдается значительное увеличение высоты пика (101) ромбоэдрической фазы, что свидетельствует об увеличении количества зёрен с такой ориентацией. Структура плёнки принципиально не изменяется и представляет собой столбчатые зёрна, размером 0.3-0.5 мкм с порами по границам. Зёрна имеют произвольную форму (рис. 78а-в), размер зёрен – 0,3-0,4 мкм.

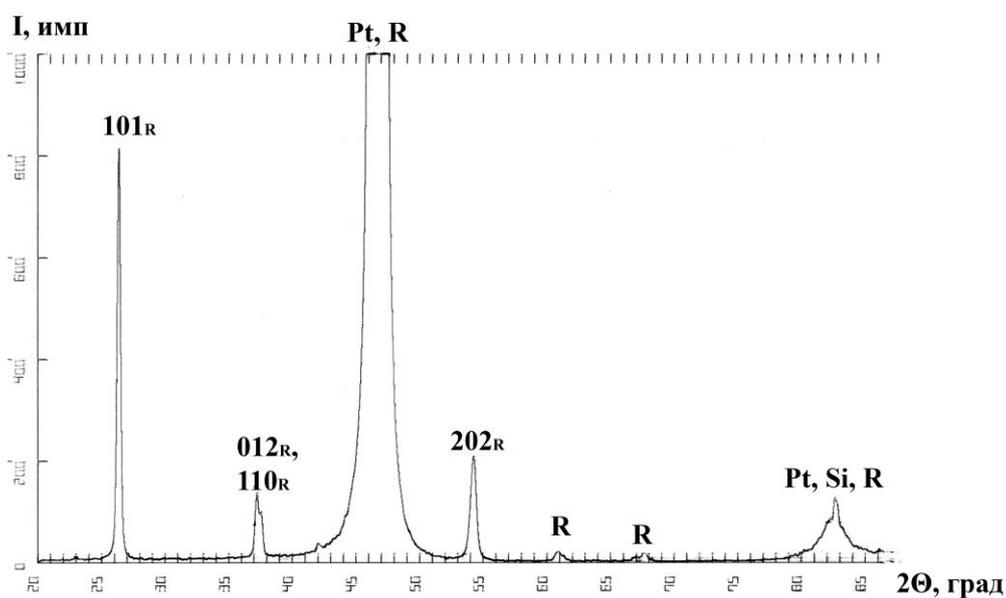


Рис.77. Рентгенограмма, полученная от многослойной структуры Fe-Vi-O-La после отжига при $T=600^\circ\text{C}$. Плёнка кристаллизуется с образованием ромбоэдрической фазы.

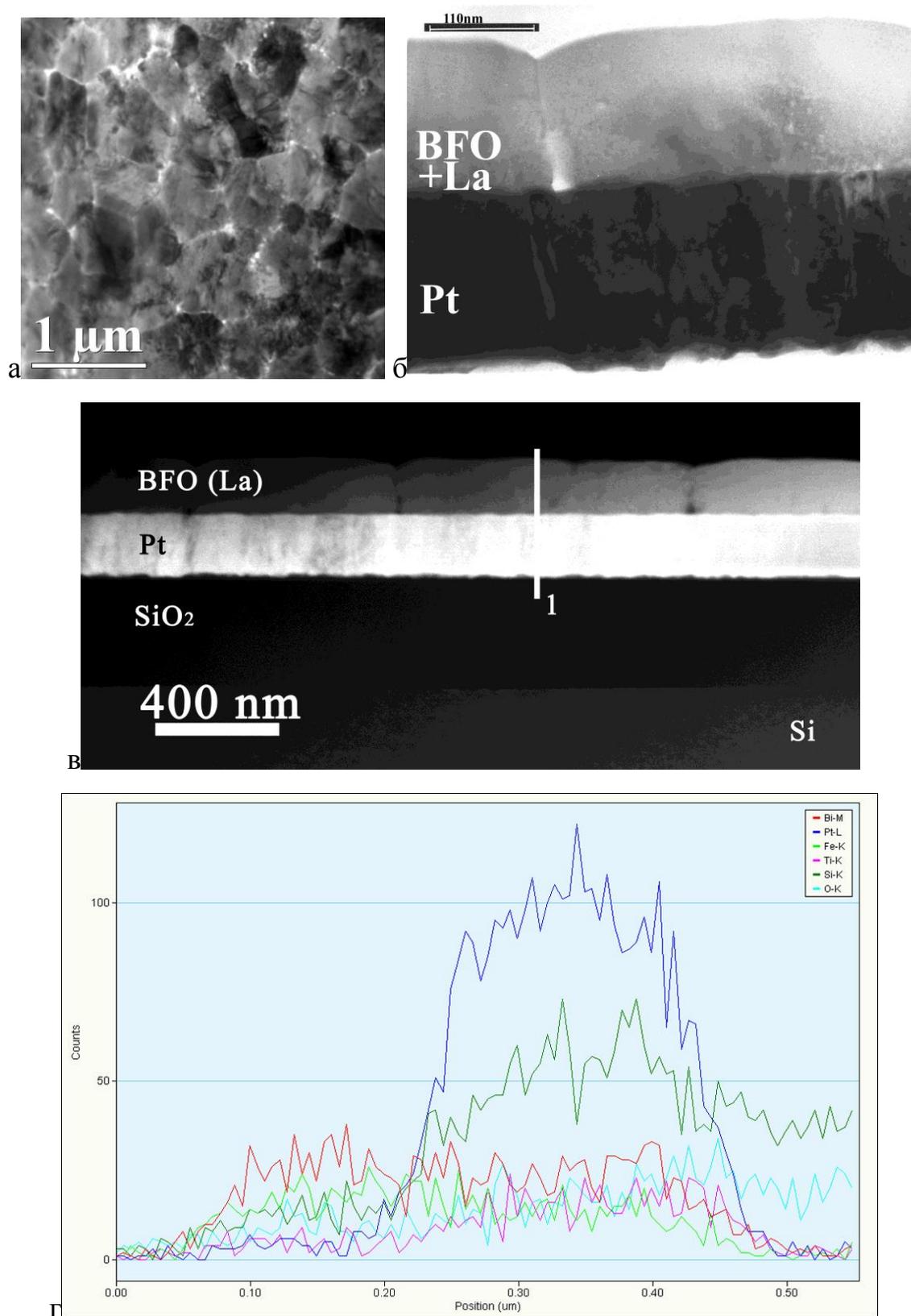


Рис.78. ПЭМ изображения поперечного среза плёнки BFO(LA), после отжига при $T=600^{\circ}\text{C}$: а) ПЭМ-изображение структуры плёнки «в плане», б) ПЭМ-изображение поперечного среза. в, г) HAADF-STEM изображение поперечного среза и профиль распределения химических элементов вдоль линии 1.

EDX-анализ распределения химических элементов в поперечном сечении плёнки показал, что висмут и железо в процессе отжига диффундируют вглубь слоя платины из плёнки, а кремний и титан - из подложки.

По данным рентгенофазового и электронно-микроскопического анализа после отжига при $T=650^{\circ}\text{C}$ плёнка также кристаллизуется с образованием только ромбоэдрической фазы, рис.79.

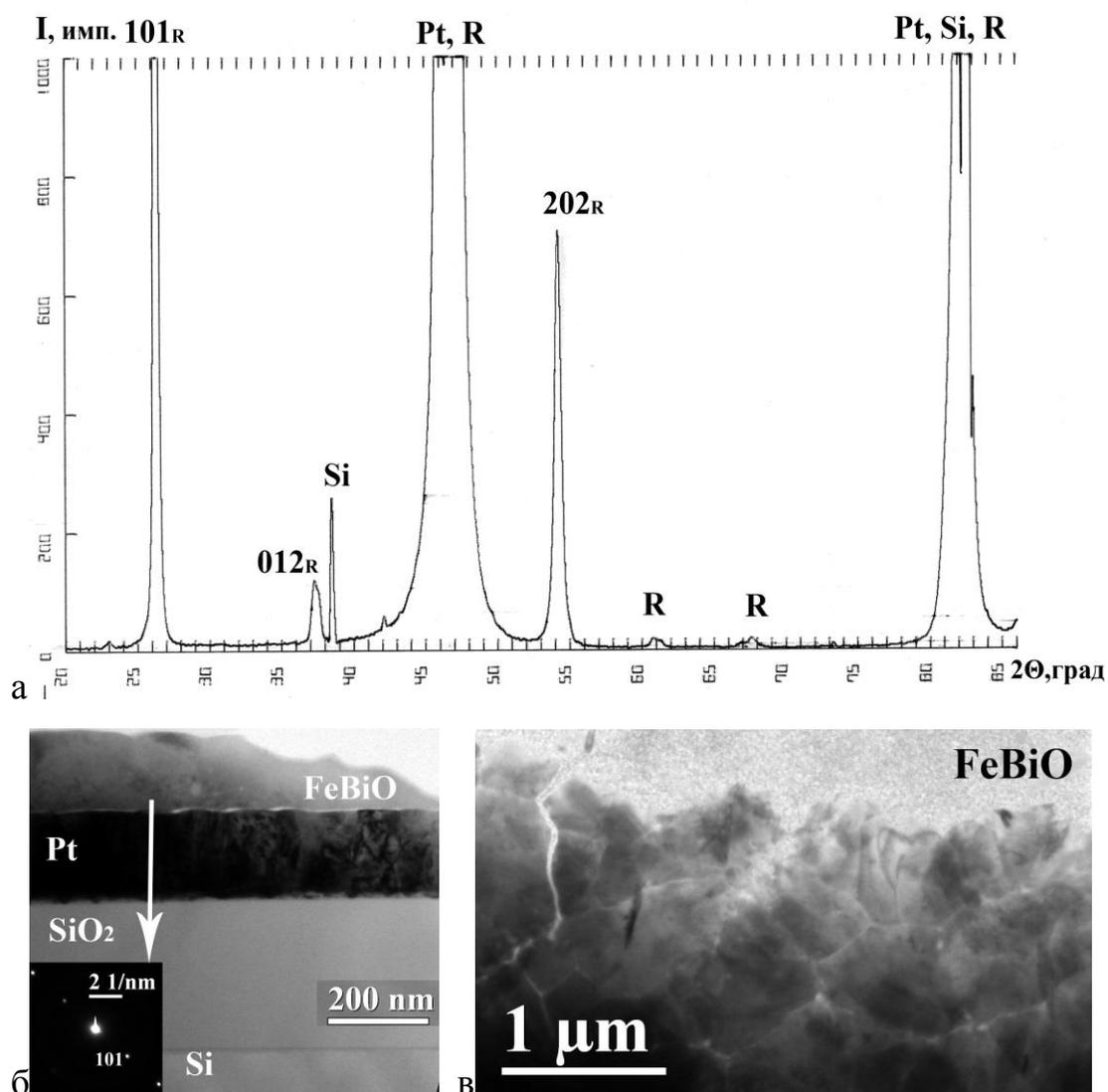


Рис.79 Структура плёнки после отжига при $T=650^{\circ}\text{C}$: а) рентгенограмма; б) СП-изображение поперечного среза и соответствующая микродифракционная картина; в) изображение «в плане».

Интенсивность пика (101) в данном случае максимальна, неоднородности по висмуту не обнаружено. На изображениях в плане видно, что размер зёрен этой фазы намного больше, чем в плёнках без лантана в том же интервале температур отжига и составляет 0,2-0,3 мкм. Наблюдается также небольшое размытие слоёв, на границе Pt-TiO₂ в результате интенсификации диффузионных процессов при повышении температуры отжига.

Заключение

Проведено исследование структуры и фазового состава тонких плёнок ВFO и ВFO(La) в интервале температур отжига 500-700°C. Установлено, что температура начала кристаллизации ромбоэдрической фазы BiFeO₃ составляет 500°C. Размер зёрен составляет 20-50 нм после отжига при T=600-650°C. При повышении температуры отжига меняется фазовый состав плёнки – появляются фазы Bi₂Fe₄O₉ и Bi_{3,43}Fe_{0,57} O₆. Их количество возрастает с увеличением температуры отжига. Присутствие лантана в структуре плёнки приводит к увеличению температуры начала кристаллизации до 550°C, плёнка остаётся однофазной до T=700°C, размер зёрен составляет 0,3-0,5 мкм. Таким образом, легирование плёнок лантаном повышает температуру кристаллизации и предотвращает образование нежелательных фаз [135].

При температуре T=550°C выделяются крупные кристаллы первичной фазы Bi₂Fe₄O₉ на поверхности плёнки. При повышении температуры вырастают крупные зёрна перовскитной фазы BiFeO₃ при этом внутри зёрен происходит дополнительное выделение частиц Bi₂Fe₄O₉, более мелких по размеру. Этим объясняется большая разница размеров частиц этой фазы наблюдаемая на снимках [136].

Выводы

1. Методами АЭМ и РФА проведено исследование процессов кристаллизации композиций ЦТС/ТБС-Pt-TiO₂-SiO₂-Si, полученных методом химического осаждения из растворов, после изотермического и лазерного отжига:

- показано, что кристаллизация перовскита начинается при T=550°C с роста сферических зародышей, преимущественная ориентация которых {111} определяется Pt слоем, фазовый состав плёнок после отжига при T=550-650°C – перовскит (Pе) и пироклор (Pу), при T=700-900°C – только перовскит;

- при увеличении температуры отжига усиливается компонента текстуры перовскита {100}, которая становится доминирующей при T=900°C, что связано с усилением диффузионных процессов в слоях гетероструктуры, сохраняется высокая термическая стабильность структуры, наилучшие электрофизические свойства получены после отжига при T=650°C;

- установлено, что кристаллизация плёнок ЦТС в процессе лазерного отжига происходит с образованием кристаллов Pе и Pу, их объёмная доля определяется энергией лазера и количеством импульсов, в отличие от изотермического отжига, зарождение и рост сферических кристаллов Pе происходят в объёме плёнки;

- установлено, что воздействие лазерного пучка с энергией 0,26-0,36 Дж/см² инициирует процесс кристаллизации плёнок ТБС во всём объёме, а в случае предварительно кристаллизованной плёнки при энергии лазера 0,57-1,85 Дж/см², локализуется в верхних слоях, что приводит к их аморфизации. Морфология зёрен и состав внутренних слоёв композиций практически не изменяются.

2. Установлено, что фазовый состав плёнок Fe₈₀₋₇₈Zr₁₀N₁₀₋₁₂, полученных реактивным магнетронным напылением на подложках из жаропрочного стекла, представлен пересыщенным твёрдым раствором Zr и N в α-Fe и нитридом ZrN с ГЦК-решёткой, в плёнках толщиной 0,7 мкм степень пересыщения твёрдого раствора выше чем в плёнках толщиной 1,8 мкм. При отжиге (T=200, 500°C) в плёнке уменьшается степень пересыщения твёрдого раствора и образуются фазы ZrN, Fe_xN и γ-Fe (T=600, 650°C). На границе плёнка-подложка вследствие

встречной диффузии азота и кислорода образуются переходный слой переменного состава (около 20 нм) и дополнительные наноразмерные фазы ZrO_2 и Fe_xN ($x=2,4$).

3. Показано, что структура плёнок $Fe_{80-78}Zr_{10}N_{10-12}$ представлена зёрнами ($d_{cp}=3-5$ нм), часть которых образует столбчатые скопления, формирующиеся в направлении роста плёнки. Средний размер зерна, разнотернистость и количество столбчатых скоплений больше в плёнках толщиной 1,8 мкм. Наблюдаемые различия структуры и фазового состава плёнок 0,7 и 1,8 мкм обусловлены существованием и разницей температурного градиента, возникающего в процессе напыления и обеспечивающего условия для более полного протекания диффузионных процессов в более толстых плёнках. Оптимальные физико-механические свойства плёнок проявляются после отжига при $T=500^\circ C$.

4. Проведено исследование структуры и фазового состава тонких плёнок ВFO и ВFO(La) после отжига при $T=500-700^\circ C$. Установлено, что температура начала кристаллизации ромбоэдрической фазы $ViFeO_3$ составляет $500^\circ C$. При повышении температуры отжига появляются не сегнетоэлектрические фазы $Vi_2Fe_4O_9$ и $Vi_{3.43}Fe_{0.57}O_6$. Легирование лантаном повышает температуру кристаллизации до $550^\circ C$ и предотвращает образование нежелательных фаз до $T=700^\circ C$.

Литература

1. Ezhilvalavan S., Yseng Tseung Progress in the development of (Ba, Sr)TiO₃ (BST) Thin films for Gigabit DRAMS // Materials Chemistry and Physics. — 2000. — Vol. 65. — P. 227 – 248.
2. Gottmann J., Vosseler B., Kreutz E. W. Laser crystallisation during pulsed laser deposition of barium titanate thin films at low temperatures // Applied Surface Science. — 2002. — Vol. 197–198. — P. 831-838.
3. Knite M., Mezinskis G., Shebanovs L., Pedaja I., Stenberg A. CO₂-laser induced structure changes in PZT sol-gel films // Ferroelectrics. — 2003. — Vol. 286. — P. 321-326.
4. Воротилов К. А., Мухортов В. М., Сигов А. С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. — Москва : Энергоатомиздат, 2011.
5. Воротилов К. А., Сигов А. С. Перспективы технологий формирования сегнетоэлектрических гетероструктур для схем СЗУ // Материалы V Международной научно технической конференции INTERMATIC - 2007. — Москва, 2007. — P. 7-23.
6. Онищенко Е. Сегнетоэлектрическая память: состояние и перспективы // Бюллетень ПерстТ. — 2002. — №11. — С. 5 – 11.
7. Fujii E., Uchiyama K., First O. 0.18 μm SBT-Based Embedded FeRAM Technology with Hydrogen Damage Free Stacked Cell Structure // Integrated Ferroelectrics. — 2003. — Vol. 53. — P. 317-323.
8. Sacabe Y., Takeshima Y., Tanaka K. Multilayer Ceramic Capacitors with Thin (Ba,Sr)TiO₃ Layers by MOCVD // Journal of Electroceramics. — 1999. — Vol. 3. — P. 115-121.
9. Lee E-H., Sok J., Park S-J. Fabrication and characterization of electrically tunable high-T_c superconducting resonators incorporating barium strontium titanate as a tuning material // Supercond. Sci. Technol. — 1999. — 12. — P. 981–984.
10. Jin Xu, Wolfgang Menesklou, Ellen Ivers-Tiffée Processing and properties of BST thin films for tunable microwave devices // J.Europ. Ceram. Soc.. — 2004. — 24. — P. 1735 – 1739.

11. Шефтель Е. Н. Новый класс магнитно-мягких нанокристаллических пленок Fe-тугоплавкий нитрид: роль параметров структуры в формировании магнитных свойств // Перспективные материалы. — Суздаль, 2007. — С. 1-6.
12. Romankiw L. T. Future Needs in Magnetic Writing- Head Materials // J. Magn. Soc. of Japan. — 1997. — Vol. 21 Supplement, No.S2. — P. 439-431.
13. Dong Hyoun Kim, In Tak Nam, Yang Ki Hong The effect of underlayers on grain orientation and magnetic properties of barium-ferrite thin film // Materials Science. — 2003. — Vol. 21, no.1. — P. 65 – 72.
14. Kohmoto O. Recent Development of Thin Film Materials for Magnetic Heads // IEEE Trans. Magn.. — 1991. — Vol. 27, no.4. — P. 3640 – 3647.
15. Zeltser A. M., Jagielinski T. M. Thin film multilayers for magnetic heads // Scripta Metallurgica et Materialia. — 1994. — Vol. 30, no.6. — P. 677 – 682.
16. Kryder M. H. Magnetic thin films for data storage thin solid films. — 1992. — Vol. 216. — P. 174 – 180.
17. Бозорт Р. Ферромагнетизм. / перев. Б.Г. Пер. с англ. под ред. Кондорского Е.И. и Лившица. — Москва: Иностранная литература, 1956. — 784.
18. Акбашев А. Р. Поиск и исследование тонкопленочных материалов со свойствами мультиферроиков / 3 курс ФНМ ; МГУ. — Научный руководитель: д.х.н. Горбенко О.Ю..
19. Командин Г. А., Торгашев В. И., Волков А. А., Породников О. Е., Спектор И. Е., Буш А. А. Оптические свойства керамики BiFeO_3 в диапазоне частот 0.3–30 THz // Физика твердого тела. — 2010. — Т. 52, 4. — С. 684-692.
20. Смоленский Г. А., Юдин В. М., Шер Е. С., Столыпин Ю. Е. Антиферромагнитные свойства некоторых перовскитов. // ЖЭТФ. — 1962. — Т. 42, №9. — С. 877-880.
21. Сигов А. С. Сегнетоэлектрические тонкие пленки в микроэлектронике // Переплёт. — 1996.

22. Ramesh R., Aggarwal S., Auciello O. Science and technology of ferroelectric films and heterostructures for non-volatile ferroelectric memories. // *Materials Science and Engineering*. — 2001. — Vol. 32. — P. 191-236.
23. Pierson H. O. *Hand Book of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Application*. — Park Ridge, NJ : Noyes Publications, 1992.
24. Xiaorong Fu, Jinhua Li, Zhitang Song, Chenglu Lin Growth of highly (1 0 0) – oriented Zr-rich PZT thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates bu a simple sol-gel process // *Journal of Crystal Growth*. — 2000. — Vol. 220. — P. 82-87.
25. Solayappan N., Joshi V., DeVilbiss A., Bacon J., Cuchiario J., McMillan L. D., Paz de Araujo C. A. Chemical solution deposition (CSD) and characterization of ferroelectric and dielectric thin films // *Integrated Ferroelectrics*. — 1998. — Vol. 22. — P. 1-11.
26. Brinker C. J., Frye G. C., Hurd A. J., Ashley C. S. *Fundamentals of sol-gel dip coating* // *Thin Solid Films*. — 1991. — Vol. 201. — P. 97-108.
27. Strawbridge I., James P. F. The facrors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping // *J.Non-Cryst. Solids*. — 1986. — Vol. 86. — P. 381-393.
28. Taylor G. W., Burfoot J. C. *Polar Dielectrics and Their Applicatuios*. — Berkeley and Los Angeles : University of California Press, 1979.
29. Jaffe B., Cook W. R., Jaffe H. *Piezoelectric Ceramics*. — New York : Academic Press, 1970.
30. Lines M. E., Glass A. M. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. — Oxford : Clarendon Press, 1977.
31. Dwight Viehland, Jie-Fang Li, Xunhu Dai, Z. Xu Structural and Property Studies of high Zr-content Lead Zirconat Titanate // *J Phys. Cher Solids*. — 1996. — Vol. 57, n10. — P. 1545-1554.
32. Reaney Ian M., Brooks Keith, Klissurska Radosveta Use of Transmission Electron Microscopy for the Characterization of Rapid Thermally Annealed, Solution-Gel, Lead Zirconate Titanate Films // *J Am Ceram Soc*. — 1994. — Vol. 77. — P. 1209-1216.

33. Philips N. J. // *J Non-Cryst Solids*. — 1992. — Vol. 147. — P. 285.
34. Caruso R., de Sanctis O., Frattini A., Steren C. Synthesis of precursors for chemical solution deposition of PZT thin films // *Surface and Coatings Technology*. — 1999. — Vol. 122. — P. 44 – 50.
35. Darvish S. R., Rastogi A. C., Bhatnagar P. K. Influence of non-perovskite phases on ferroelectric and dielectric behavior of electron-beam deposited PZT thin films // *Thin Solid Films*. — 1999. — Vol. 346. — P. 108-115.
36. Schneller T., Waser R. Chemical modifications of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ precursor solutions and their influence on the morphological and electrical properties of the resulting thin films // *J Sol-Gel Sci Techn.* — 2000. — Vol. 42. — P. 337-352.
37. Subramanian M. A., Aravamudan G., Subba Rao G. V. Pyrochlores – A Review // *Prog. Solid St. Chem.* — 1983. — Vol. 15. — P. 55-143.
38. Wilkinson A. P., Speck J. S., Cheetham A. K., Natarajan S., Thomas J. M. // *J Chem Mater.* — 1994. — Vol. 6. — P. 750.
39. Lakeman C. D.E., Xu Z., Payne D. A. On the evolution of structure and composition in sol-gel-derived lead zirconate titanate thin layers // *J Mater. Res.* — 1995. — Vol. 10, No.8 Aug..
40. Kaewchinda D., Chairaug Sri T., Naksata M., Milne S. J., Brydson R. TEM characterisation of PZT films prepared by a diol route on platinised silicon substrates // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2000. — Vol. 20. — P. 1277-1288.
41. Tuttle B. A., Schwartz R. W. Solution Deposition of Ferroelectric Thin Films // *MRS Bulletin*. — 1996. — Vol. 21, №6. — P. 49.
42. Lemanov V. V., Smirnova E. P., Syrnikov P. P., Tarakanov E. A. Phase transitions and glasslike behavior in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ // *Phys. Rev.B*. — 1996. — Vol. 54. — P. 3151.
43. Широков В. Б. Феноменологическое описание фазовых состояний твердых растворов сложных окислов. — Ростов-на-Дону, 2009. —

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук.

44. Гуфан Ю. М., Сахаренко В. П. Термодинамическое описание кристаллов при фазовых переходах второго рода вблизи N – фазных точек // ЖЭТФ. — 1975. — Т. 69. — С. 1428..

45. Сперанская Е. И., Скориков В. М. О титанатах и ферритах висмута // Неорганические материалы. — 1967. — №2. — Р. 341-344.

46. Patel A. // Mater Res Soc S P. — 1992. — Vol. 243. — P. 67.

47. Tuttle B. A. // Sci Technology Elect. — 1995. — P. 117.

48. Miysaka Y., Matsubara S. // Proc. 7th International Symp. On the Applications, of Ferroelectrics, IEEE. — New York, 1991. — P. 121.

49. Horikawa T., Mikami N., Makita T., Tanimura J., Kataoka M., Sato K., Nunoshita N. Dielectric Properties of (Ba, Sr)TiO₃ Thin Films Deposited by RF Sputtering // Jpn. J. Appl. Phys.. — 1993. — Vol. 32. — P. 4126.

50. Lee W. J., Kim H. G., Yoon S. G. Microstructure dependence of electrical properties of (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ thin films deposited on Pt/SiO₂/Si // J. Appl. Phys. — 1996. — Vol. 80. — P. 5891.

51. Chen X., Kingon A. I., Mantese L., Auciello O., Hsieh K. Y. Characterization of conduction in PZT thin films produced by laser ablation deposition // Integrated Ferroelectrics. — 1993. — Vol. 3, 4. — P. 355-363.

52. Kuroiwa T., Tsunemine Y., Horikawa T., Makita T., Tanimura J., Mikami N., Sato K. Dielectric Properties of (Ba_xSr_{1-x})TiO₃ Thin Films Prepared by RF Sputtering for Dynamic Random Access Memory Application // Jpn. J. Appl. Phys.. — 1994. — Vol. 33. — P. 5187.

53. Kashibara K., Ito H., Tsukamoto K., Akasaka Y. Formation of PZT Films by MOCVD // Extended Abstracts of the 1991 International Conference on Solid State Devices and Materials, Yokogama 1991. — Tokyo, Japan, 1991. — P. 192.

54. Paek S. H., Won J. H., Lee K. S., Choi J. S., Park C. S. Electrical and Microstructural Degradation with Decreasing Thickness of (Ba, Sr)TiO₃ Thin Films

Deposited by RF Magnetron Sputtering // Jpn. J. Appl. Phys.. — 1996. — Vol. 35. — P. 5757.

55. Joo J. H., Jeon Y. C., Seon J. M., Oh K. Y., Roh J. S., Kim J. J. Effects of Post-Annealing on the Conduction Properties of Pt/(Ba, Sr)TiO₃/Pt Capacitors for Dynamic Random Access Memory Applications // Jpn. J. Appl. Phys.. — 1997. — Vol. 36. — P. 4382-4385.

56. Masuda Y., Baba A. Oxidation and Heat Treatment Effect on Crystal Structure and Electrical Conductivity of Ferroelectric Pb(Zr, Ti)O₃ Films // Jpn. J. Appl. Phys.. — 1996. — Vol. 35. — P. 5002.

57. Chen P. C., Miki H., Shimamoto Y., Matsui Y., Hiratani M., Fujisaka Y. Effects of Post-Annealing Temperatures and Ambient Atmospheres on the Electrical Properties of Ultrathin (Ba,Sr)TiO₃ Capacitors // Jpn. J. Appl. Phys.. — 1998. — Vol. 37. — P. 5112.

58. Lee J., Choi Y. C., Lee B. S. Effects of O₂/Ar Ratio and Annealing on the Properties of (Ba,Sr)TiO₃ Films Prepared by RF Magnetron Sputtering // Jpn. J. Appl. Phys.. — 1997. — Vol. 36. — P. 3644.

59. Fukuda Y., Numata K., Aoki K., Nishimura A., Fujihashi G., Okamura S., Ando S., Tsukamoto T. Effects of Postannealing in Oxygen Ambient on Leakage Properties of (Ba, Sr)TiO₃ Thin-Film Capacitors // Jpn. J. Appl. Phys.. — 1998. — Vol. 37. — P. L453.

60. Yoo D. C., Lee J. Y. Effects of post-annealing on the interface microstructure of (Ba,Sr)TiO₃ thin films // Journal of Crystal Growth. — 2001. — Vol. 224. — P. 251-255.

61. Hwang C. S., Vaudin M. D., Schenck P. K. Influence of the microstructure of Pt/Si substrates on textured growth of barium titanate thin films prepared by pulsed laser deposition // J. Mater. Res.. — 1998. — Vol. 13, 2. — P. 368.

62. Kim I. T., Chung S. J., Park S. J. Microstructure and Preferred Orientation of BaTiO₃ Thin Films on Pt/Ti/SiO₂/substrates Prepared by Ultrasonic Spraying Deposition // Jpn. J. Appl. Phys.. — 1997. — Vol. 36. — P. 5840.

63. Streiffer S. K., Basceri C., Kindon A. I., Lipa S., Bilodeau S., Carl R., VanBuskirk P. C. // Metal-organic Chemical Vapor Deposition of Electronic Ceramics II / ed. Desu S. B., Beach D. B., Van Buskirk P. C.. — Pittsburgh, 1996. — Vol. 415. — Materials Research Society Symposium Proceedings.
64. Sharma R. K., Chan N.-H., Smyth D. M. Solubility of TiO₂ in BaTiO₃ // J. Am. Ceram. Soc.. — 1981. — 8. — P. 448.
65. Witek S., Smyth D. M., Pickup H. Variability of the Sr/Ti Ratio in SrTiO₃ // J. Am. Ceram. Soc.. — 1984. — Vol. 67, 5. — P. 372.
66. Stemmer S., Streiffer S. K., Browning D. W., Basceri C., Kingon A. I. Grain Boundaries in Barium Strontium Titanate Thin Films: Structure, Chemistry and Influence on Electronic Properties // Interface Science. — 2000. — Vol. 8. — P. 209-221.
67. Hoffmann H. Magnetic properties of thin ferromagnetic films in relation to their structure // Thin Solid Films. — 1979. — Vol. 58. — P. 223 – 233.
68. Herzer G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets // IEEE Transactions on magnetics. — 1990. — Vol. 26, no.5. — P. 1397 – 1402.
69. Yamauchi K., Yoshizawa Y. Recent Development of Nanocrystalline soft Magnetic Alloys // Nanostuctured Mater.. — 1995. — Vol. 6. — P. 247 – 254.
70. McHenry M. E., Laughlin D. E. Nano-scale materials development for future magnetic applications // Acta Mater. — 2000. — Vol. 48. — P. 223-238.
71. Nago K., Sakakima H., Ihara K. Microstructures and Magnetic Properties of Fe-(Ta,Nb,Zr)-N Alloy Films // IEEE Transaction J. on Magn. in Japan.. — 1992. — Vol. 7, No.2. — P. 119-127.
72. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. — Москва : Издательский центр “Академия”, 2005. — 192 с.
73. Григорович В. К., Шефтель Е. Н. Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов. — Москва : Наука, 1980. — 305 с.
74. Акулов Н. С. Ферромагнетизм. — Москва : ОНТИ, 1939.

75. Лившиц Б. Г. Физические свойства металлов и сплавов. — Москва : Машгиз, 1959. — 352 с.

76. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure // J.Appl.Phys.. — 1988. — Vol. 64. — P. 6044-6046.

77. Gleiter H. Materials with ultrafine microstructures: retrospectives and perspectives // NanoStructured materials. — 1992. — Vol. 1. — P. 1-19.

78. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. I. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления // ФММ. — 1999. — Т. 88, №1. — С. 50-73.

79. Банных О. А., Шефтель Е. Н., Капуткин Д. К. Магнитострикция в магнитомягких нанокристаллических материалах на основе железа // Новые магнитные материалы микроэлектроники. Тезисы докладов XV всероссийской школы-семинара. — Москва : УРСС, 1996. — С. 70-71.

80. Lebo I. G., Kudryashov S. I., Vorotilov K. A., Sigov A. S., Zhigalina O. M., Zhitkova O. A., Zvorykin V. D. Laser annealing of ferroelectric thin films // International Conference on Lasers, Applications, and Technologies 2007: Laser-assisted Micro- and Nanotechnologies. — Minsk, Belarus, 2007. — Vol. 6732. — P. 1-9.

81. Соловьева Л. И., Обвинцева И. Е., Яновская М. И., Воротилов К. А., Васильев В. А. Сегнетоэлектрические пленки цирконата-титаната свинца, полученные золь-гель методом с использованием алкоголятов металлов // Неорганические материалы. — 1996. — Т. 32, № 7. — С. 866-874.

82. Yankovskya M. I., Oblintseva I. E., Solovyova L. I., Kovsman E. P., Vorotilov K. A., Vasilyev V. A. Alkoxy-derived ferroelectric PZT films: the effect of lead acetate dehydration techniques and lead content in the electrochemically prepared solution on the properties of the films // Integraten Ferroelectrics. — 1998. — Vol. 19. — P. 193-209.

83. Vorotilov K. A., Yanovskaya M. I., Dorokhova O. A. Effect of annealing conditions on alkoxy-derived PZT thin films. Microstructural and CV study // *Integrated Ferroelectrics*. — 1993. — Vol. 3. — P. 33-49.

84. Yanovskaya M. I., Solov'eva L. I., Kovsman E. P., Obvinzeva I. E., Vorotilov K. A., Turova N. Ya. Anodic dissolution of metals in methoxyethanol – a way to new precursors for sol-gel technology // *Integrated Ferroelectrics*. — 1994. — Vol. 4. — P. 275-279.

85. Lefevre M. J., Speck J. S., Schwartz R. W., Dimos D., Lockwood S. J. Microstructural development in sol-gel derived lead zirconate titanate thin films: The role of precursor stoichiometry and processing environment // *Journal of Materials Research*. — 1996. — Vol. 11, 8. — P. 2076 - 2084.

86. Maslennikov O. Yu., Gulyaev Yu. V., Musatov A. L., Ormont A. B., Stanislavchik K. V., Guzilovu I. A., Lamonov S. V., Kiselev N. A., Kukovitskiy E. F. Small-Sized X-ray tube with the field electron emitter on the base of carbon nanotubes // *IVEC 2006*. — Monterey, California, 2006.

87. Суздаев И. П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — Москва : КомКнига, 2006. — 592 с.

88. Iakovlev S., Solterbeck C. H., Kuhnke M., Es-Souni M. Multiferrois BiFeO₃ thin films processed via chemical solution deposition: structural and electrical characterization // *J. Applied Physics*. — 2005. — Vol. 97. — P. 094901.

89. Habouti S., Solterbeck C. H., Es-Souni M. UV assisted pyrolysis of solution deposited BiFeO₃ multiferroic thin films. Effects on microstructure and functional properties // *J. Sol-Gel Science and Technology*. — 2007. — Vol. 42. — P. 257 - 263.

90. Liu H., Xiuzhang W. Room temperature saturated polarization in BiFeO₃ film by a simple chemical solution deposition method // *J. Applied Physics*. — 2008. — Vol. 41. — P. 175411.

91. Uchida H., Ueno R., Nakaki R., Funakubo H., Koda S. Ion Modification for Improvement of Insulating and Ferroelectric Properties of BiFeO₃ Thin Films

Fabricated by Chemical Solution Deposition // Jpn. J. Appl. Phys. — 2005. — Vol. 44. — P. L561-L563.

92. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишев Н. П.. — Москва : Машиностроение, 2000.

93. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. — Москва : Техносфера, 2004. — 384 с.

94. Маренков Е. А. Справочник пробирера. — Москва : Госфиниздат, 1953. — 230 с.

95. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. — Москва : Мир, 1979.

96. Черепин В. Т., Васильев М. А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов: Справочник. — Киев : Наукова Думка, 1982. — 400 с.

97. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Под ред. Скотт В., Лав Г.. — Москва : Мир, 1986. — 352 с.

98. Гимельфарб Ф. А. Рентгеноспектральный микроанализ слоистых материалов. — Москва : Металлургия, 1986. — 151 с.

99. Баранова Л. А., Read F. H., Cubric D. Компьютерное моделирование шестиполюсных корректоров аберраций // Журнал технической физики. — 2009. — Т. 79, 7. — С. 85-91.

100. Scherzer O. Sphärische und chromatische Korrektur von Elektronenlinsen // Optik. — 1947. — Vol. 2. — P. 114–132.

101. Zach J., Haider M. Aberration correction in a low voltage SEM by a multipole corrector // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. — 1995. — Vol. 363, 1. — P. 316-325.

102. Жигалина О. М., Хмеленин Д. Н., Шефтель Е. Н., Усманова Г. Ш., Inoue M. Эволюция фазово-структурного состояния при отжиге пленок Fe-ZrN, полученных методом магнетронного напыления // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2010. — № 9. — С. 29-34.

103. Шефтель Е. Н., Утицких С. И., Иванов А. Н., Иноуе М., Фуджикава Р. Рентгеновские исследования влияния температуры отжига на фазово-структурное состояние пленок $Fe_{78}Zr_{10}N_{11}$, полученных магнетронным напылением. — ФММ, 2008. — Т. 105, № 5. — С. 1-6.

104. Musil J Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by magnetron sputtering. Nanostructured coatings / ed. Covaleiro A., De Hosson J. Th. M.. — New York : Springer Science+Business Media, LLC, 2006. — 407-463 p.

105. Шефтель Е. Н., Шалыгина Е. Е., Усманова Г. Ш., Утицких С. И., Мукашева М. А., Иноуе М., Фуджикава Р. Влияние отжига на магнитные свойства и микроструктуру нанокompозитных Fe-ZrN пленок // Письма в ЖТФ. — 2007. — Т. 33, 20. — С. 64-72.

106. Шефтель Е. Н., Банных О. А. Новый класс магнитомягких нанокристаллических пленок сплавов на основе Fe, дисперсно упрочненных фазами внедрения // Сб. трудов конференции Неделя металлов в Москве. — Москва, 2010. — С. 129-137.

107. Абросимова Г. Е., Аронин А. С. Особенности фазового расслоения при нагреве аморфного сплава $Fe_{90}Zr_{10}$ // Физика твёрдого тела. — 1998. — Т. 40, № 10. — С. 1769-1772.

108. Шефтель Е. Н., Блинова Е. Н., Усманова Г. Ш., Банных О. А., Глезер А. М., Крикунов А. И. Электронномикроскопическое исследование структуры магнитно-мягкого пленочного сплава Fe-8 ат.% Zr-N // ФММ. — 2001. — Т. 91, №5. — С. 482-485.

109. Shaginyan L. R., Kim Y. J., Han J. G., Britun N. V., Musil J., Belousov I. V. Novel model for film growth based on surface temperature developing during magnetron sputtering // Surface & Coatings Technology. — 2007. — Vol. 202. — P. 486–493.

110. National Institute of Standards and Technology (NIST) Phase Equilibria Diagrams. — American Ceramic Society (ACerS) ; American Ceramic Society (ACerS).

111. Li J. J., Hu L. F., Li F. Z., Li M. S., Zhoy Y. C. Variation of microstructure and composition of the Cr₂AlC coating prepared by sputtering at 370 and 500 °C // Surface & Coating Technology. — 2010. — Vol. 204. — P. 3838-3845.

112. Leite D. M. G., Li T., Devillers T., Schiaber Z. S., Lisboa-Filho P. N., Bonanni A., Dias da Silva J. H. Columnar microstructure of nanocrystalline Ga_{1-x}Mn_xN films deposited by reactive sputtering // Journal of Crystal Growth. — 2011. — Vol. 327, n. 1. — P. 209-214.

113. Gleiter H. Tuning the electronic structure of solids by means of nanometer-sized microstructures // Scripta materialia. — 2001. — Vol. 44. — P. 1161–1168.

114. Gleiter H., Fichtner M. Is the enhanced solubility in nanocomposites an electronic effect? // Scripta Materialia. — 2002. — Vol. 46. — P. 497-500.

115. Жигалина О. М., Хмеленин Д. Н., Шефтель Е. Н., Усманова Г. Ш., Inoue M. Эволюция фазово-структурного состояния при отжиге плёнок Fe-ZrN, полученных методом магнетронного распыления. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные, нейтронные исследования. — 2010. — № 9. — С. 29–34.

116. Жигалина О. М., Хмеленин Д. Н., Шефтель Е. Н., Усманова Г. Ш., Васильев А. Л., Карлссон А. Электронная микроскопия фазово-структурных превращений в магнитомягких нанокристаллических плёнках Fe-Zr-N. // Кристаллография. — 2013. — №2. — Т. 58. — С. 327-336.

117. Жигалина О. М., Хмеленин Д. Н., Серегин Д. С., Воротилов К. А., Сигов А. С. Влияние температуры отжига на структуру тонких пленок ЦТС // VIII Международная научно-техническая конференция INTERMATIC-2009. — Москва, 7-10 декабря 2009. — Т. 2. — С. 7-11.

118. Aoki K., Fukuda Y., Numata K., Nishimura A. Ferroelectric properties of crystalline-oriented lead-zirconate-titanates formed by sol-gel deposition technique // Japan Journal of Applied Physics. — 1995. — Vol. 34. — P. 746-751.

119. Zhigalina O. M., Burmistrova P. V., Vasiliev A. L., Roddatis V. V., Sigov A. S., Vorotilov K. A. Microstructure of PZT capacitor structures // *Ferroelectrics*. — 2003. — Vol. 286. — P. 311-320.

120. Tagantsev A. K., Gerra G. Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films // *Appl. Phys.* — 2006. — Vol. 100. — P. 051607.

121. *Ferroelectric Random Access Memories* / ed. Ishiwara H., Okuyama M., Arimoto Y.. — Berlin : Springer-Verlag, 2004. — Vol. 93. — *Topics Appl. Phys.*

122. Kobayashi T., Ichiki M., Tsaur J., Maeda R. Effect of multicoating process on the orientation and microstructure of lead zirconate titanate (PZT) thin films derived by chemical solution deposition // *Thin Solid Films*. — 2005. — Vol. 489. — P. 74-78.

123. Park J. H., Yoon S. H., Shen D., et al. Effects of preferred orientation on the piezoelectric properties of Pt/Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃/Pt thin Films grown by sol-gel process // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*. — 2009. — Vol. 20. — P. 366-373.

124. Chen S. Y. Texture evolution and electrical properties of oriented PZT thin films // *Materials Chemistry and Physics*. — 1996. — Vol. 45, №2. — P. 159-162.

125. Gong W., Li J. F., Chu X., Gui Z., Li L. Preparation and characterization of sol-gel derived (100)-textured Pb(Zr,Ti)O₃ thin films: PbO seeding role in the formation of preferential orientation // *Acta Materialia*. — 2004. — Vol. 52. — P. 2787-2793.

126. Alkoy E. M., Alkoy S., Shiosaki T. The effect of crystallographic orientation and solution aging on the electrical properties of sol-gel derived Pb(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O₃ thin films // *Ceramics International*. — 2007. — Vol. 33. — P. 1455-1462.

127. Kim S. H., Parka D. Y., Woo J. H., et al. Orientation effects in chemical solution derived Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ thin films on ferroelectric properties // *Thin Solid Films*. — 2002. — Vol. 416. — P. 264-270.

128. Жигалина О. М., Хмеленин Д. Н., Серегин Д. С., Воротилов К. А., Сигов А. С. Влияние температуры отжига на структуру тонких плёнок ЦТС. // VIII Международная научно-техническая конференция INTERMATIC-2009.. — Москва, 2009. — С. 7-11.

129. Жигалина О. М., Хмеленин Д. Н., Воротилов К. А., Сигов А. С., Васильев В. А., Лебо И. Г., Зворыкин В. Д., Левченко А. О., Устиновский Н. Н. Влияние лазерного отжига на структуру композиций ТБС – Pt – Ti – SiO₂ – Si // Материалы IV международной научно-технической конференции INTERMATIC – 2006. — 2006. — Т. 3. — С. 282 – 287.

130. Жигалина О. М., Хмеленин Д. Н., Воротилов К. А., Сигов А. С., Васильев В. А., Лебо И. Г., Зворыкин В. Д. Электронная микроскопия структурных изменений в плёнках титаната бария-стронция после лазерного отжига. // Нано- и микросистемная техника. — 2007. — №10(87). — С. 2-5.

131. Жигалина О. М., Хмеленин Д. Н., Воротилов К. А., Сигов А. С., Лебо И. Г. Электронная микроскопия структуры композиций ТБС-Pt-T-SiO₂-Si после лазерного отжига // ФТТ. — 2009. — Т. 51, 7. — С. 1398-1399.

132. Жигалина О. М., Хмеленин Д. Н., Воротилов К. А., Воротилов А. С., Лебо И. Г. Технологические возможности лазерного термоотжига для формирования сегнетоэлектрических пленок титаната бария-стронция // Материалы V Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения». — Москва : МИРЭА, 23–27 октября 2007. — С. 20-23. — Ч.2.

133. Хмеленин Д. Н., Жигалина О. М., Воротилов К. А., Лебо И. Г. Кристаллизация плёнок титаната-цирконата свинца с помощью лазерного отжига. // ФТТ. — 2012. — Т. 54, 5. — С. 839-841.

134. Zhigalina O. M., Khmelenin D. N., Vorotilov K. A., Kotova N. M., Mazitov A. A., Seregin I. S., D'yakonova N. B. Structure and phase composition of BiFeO₃: LA films synthesized by chemical deposition from solutions // Physics of the Solid State. — 2012. — Vol. 54, № 5. — P. 997-998.

135. Жигалина О. М., Котова Н. М., Васильев А. Л., Воротилов К. А., Хмеленин Д. Н., Мазитов А. А., Серегин И. С., Дьяконова Н. Б. Структура плёнок $\text{BiFeO}_3 : \text{La}$, синтезированных методом химического осаждения из растворов // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. — 2010. — Т. 10, № 1-2. — С. 25-29.

136. Жигалина О. М., Хмеленин Д. Н., Воротилов К. А., Котова Н. М., Мазитов А. А., Серегин И. С., Дьяконова Н. Б. Структура и фазовый состав плёнок $\text{BFO}(\text{La})$, синтезированных методом химического осаждения из растворов // *Физика твёрдого тела*. — 2012. — Т. 54, вып. 5. — С. 937-938.

137. Торгашев В. И., Широков В. Б., Прохоров А. С., Шувалов Л. А. Конкуренция ротационных и полярных искажений в перовскитах // *Кристаллография*. — 2005. — Т. 50. — С. 689.

138. Подгорный Ю. В., Серегин Д. С., Воротилов К. А. Точные измерения диэлектрической проницаемости тонких изолирующих пленок на полупроводниковых подложках // *Приборы*. — 2011. — №7 (133). — С. 30-39.

139. Подгорный Ю. В., Воротилов К. А. Особенности моделирования процесса переключения заряда в наноразмерных сегнетоэлектрических гетероструктурах // *Научно-технические технологии*. — 2011. — Т. 12, № 7. — С. 42-48.

140. Жигалина О. М., Бурмистрова П. В., Васильев А. Л., Роддатис В. В., Воротилов К. А., Сигов А. С. Электронная микроскопия СЭЗУ на основе многослойных структур $\text{SiO}_2\text{-Ti-Pt-ЦТС}$ // *Микроэлектроника*. — 2001. — №3. — С. 1-6.

141. Воротилов К. А., Котова Н. М., Сигов А. С., Жигалина О. М. Влияние метода синтеза пленкообразующего раствора на свойства пленок цирконата-титаната свинца // *Известия вузов. Сер. Физика*. — 2008. — № 11/2. — С. 87-92.

142. Zhigalina O. M., Vorotilov K. A., Sigov A. S., Kumskov A. S. Influence of crystallization process on structural state of CSD BST thin films // *Ferroelectrics*. — 2006. — Vol. 335. — P. 13 - 21.

143. Vorotilov K. A., Yanovskaya M. I., Turevskaya E. P., Sigov A. S. Sol-gel derived ferroelectric thin films: avenues for control of microstructural and electric properties // J. Sol-Gel Science and Technology. — 1999. — Vol. 16. — P. 109-118.

144. Haumont R, Bouvier P., Pashkin A., Rabia K., Frank S., Dkhil B., Crichton W. A., Kuntscher C. A., Kreisel J. Effect of high pressure on multiferroic BiFeO_3 // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 79. — P. 184110.

145. www.aviza.com/products/celsior.html.

146. Жигалина О. М., Котова Н. М., Васильев А. Л., Воротилов К. А., Хмеленин Д. Н., Мазитов А. А., Серегин И. С., Дьяконова Н. Б. Структура плёнок $\text{BiFeO}_3:\text{LA}$, синтезированных методом химического осаждения из растворов // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. — 2010. — Т. 10, № 1-2. . — С. 25-29.

147. Воротилов К. А., Сигов А. С. Перспективы технологий формирования сегнетоэлектрических гетероструктур для схем СЗУ // Материалы V Международной научно технической конференции INTERMATIC - 2007. — Москва, 2007. — С. 7-23.