

На правах рукописи

ТЕНТИЛОВА
Ирина Юрьевна

РЕЛАКСАЦИЯ УПРУГОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ПРЕВРАЩЕНИИ ПЛЕНОК
ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА ИЗ ФАЗЫ ПИРОХЛОРА В
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ФАЗУ ПЕРОВСКИТА

01.02.04. - механика деформируемого твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург 2013

Работа выполнена в Федеральном Государственном Бюджетном Учреждении
Науки Институте проблем машиноведения РАН.

- Научный руководитель:** – доктор физико-математических наук,
профессор, Кукушкин Сергей Арсеньевич
- Официальные оппоненты:** – доктор физико-математических наук,
профессор, Веттегрень Виктор Иванович
– кандидат физико-математических наук,
Шушпанников Павел Сергеевич
- Ведущая организация:** – Санкт-Петербургский Государственный
Университет (СПбГУ)

Защита состоится «_____» сентября 2013г. в _____ часов на заседании
Диссертационного совета Д 002.075.01 при Федеральном Государственном
Бюджетном Учреждении Науки Институте проблем машиноведения РАН по адресу:
г. Санкт-Петербург, Большой проспект В.О., 61

С диссертацией можно ознакомиться в Диссертационном совете Д 002.075.01
Институт Проблем Машиноведения РАН по адресу: г. Санкт-Петербург, Большой
проспект В.О., 61

Автореферат разослан «_____» августа 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук

В. В. Дубаренко

Актуальность темы. Тонкие пленки сегнетоэлектрических материалов, в настоящее время, широко применяются в быстродействующих элементах статической и динамической памяти, в микро-электро-механических системах (MEMS), инфракрасной технике (ИК), в СВЧ-электронике, пьезотехнике и других современных высокотехнологических устройствах [1]. Основными сегнетоэлектрическими материалами, используемыми в большинстве микросхем и приборов, являются твердые растворы цирконата-титаната свинца $Pb(Ti,Zr)O_3$ (ЦТС). Широкое применение соединений цирконата-титаната свинца связано с тем, что керамические сегнетоэлектрики, приготовленные на основе соединений $Pb(Ti,Zr)O_3$ (ЦТС) или твердых растворов этих веществ с различными добавками, обладают рядом, весьма важных достоинств по сравнению с сегнетоэлектрическими материалами других видов. Так, например, переключение поляризации в пленках толщиной 5-500 нм, изготовленных на основе $Pb(Ti,Zr)O_3$, возможно осуществить весьма малыми, по сравнению с другими сегнетоэлектриками, электрическими полями. Пленки ЦТС можно наносить на полупроводниковые подложки различными, причем весьма дешевыми методами. Соединения $Pb(Ti,Zr)O_3$, как правило, не теряют своих сегнетоэлектрических свойств, при их нанесении, как на кристаллические, так и на керамические подложки.

Такие сегнетоэлектрические параметры пленок как диэлектрическая проницаемость, поляризация, коэрцитивное поле и др., в первую очередь, определяются технологическими условиями синтеза пленок и природой материала подложки. Кристаллографическая природа, физико-химические и механические свойства подложки оказывают существенное влияние на структуру и, соответственно, на сегнетоэлектрические характеристики пленок. Технология получения сегнетоэлектрических пленок ЦТС, на подложках, параметры которых не совпадают с параметрами пленки, включает в себя ряд этапов. Первым этапом синтеза сегнетоэлектрических пленок ЦТС является получение аморфного, неупорядоченного слоя, состоящего из смеси оксидов. Следующим этапом является отжиг выращенного аморфного слоя с целью превращения его в сегнетоэлектрическую кристаллическую фазу. Этот процесс наиболее ответственен в технологии изготовления сегнетоэлектриков. Именно на этом этапе происходят основные структурные и химические превращения, затрагивающие всю основу первоначальной пленки

сегнетоэлектрика. На этапе высокотемпературного отжига первоначально аморфная структура пленок, состоящих из смеси оксидов, под воздействием температуры, механических напряжений, возникающих между подложкой и пленкой, химических реакций между внешней кислородсодержащей средой и пленкой, превращается в сегнетоэлектрическую перовскитовую фазу, обладающую нужными сегнетоэлектрическими характеристиками и параметрами. Стадия превращения аморфной фазы в перовскитовую фазу представляет как с фундаментальной, так и с практической точек зрения наиболее интересный и важный этап фазовой трансформации. На этой стадии происходят процессы твердофазного превращения многокомпонентной неупорядоченной фазы оксидов свинца, титана и циркония в поликристаллическую сегнетоэлектрическую фазу нового соединения цирконата-титаната свинца. Комплексное исследование фазовых превращений в столь сложных системах, в которых наряду с химическими превращениями с возможным изменением валентности атомов, составляющих основу пленки, происходит и релаксация механической упругой энергии, до настоящего времени не проводилось [2]. В связи с этим, целью настоящей работы является всестороннее исследование, включающее в себя исследования как механических, так и физических процессов, протекающих при фазовом превращении пироклорной фазы в перовскитовую сегнетоэлектрическую фазу.

Целью настоящей диссертационной работы является исследование релаксации упругой энергии при синтезе сегнетоэлектрических пленок с целью получения их с заданными параметрами и свойствами. Основными анализируемыми объектами данной работы являются пленки ЦТС, выращенные на кремниевых, ситалловых и сапфировых подложках. В соответствии с целью работы решались следующие **задачи исследования:**

1. Исследование термодинамических процессов, протекающих при фазовом превращении аморфных оксидсодержащих слоев в сегнетоэлектрические пленки ЦТС.
2. Установление закономерностей формирования зародышей новой фазы ЦТС и зародышей усадочных пор при превращении оксидсодержащих слоев в сегнетоэлектрические пленки и слои.
3. Исследование изменения механических модулей, таких как, поверхностная твердость, модуль Юнга, модуль сдвига, модуль всестороннего

объемного сжатия и поверхностное натяжение в процессе фазового перехода от оксидсодержащих слоев в перовскитовый слой на подложках кремния, ситалла и сапфира методом наноиндентирования.

4. Исследование эволюции оптических характеристик пленок в процессе фазового перехода от аморфной фазы к фазе перовскита с помощью метода оптической эллипсометрии и установление связи между оптическими параметрами и механическими свойствами слоев.

Достоверность и убедительность полученных в работе выводов обеспечивалась повторяемостью и воспроизводимостью экспериментальных результатов и согласованием предложенных в работе теоретических моделей с экспериментальными данными.

Научная новизна и защищаемые положения.

1. Механизм релаксации упругих напряжений за счет зарождения и роста усадочных микропор в объеме пленок ЦТС.

2. Установление закономерностей изменения поверхностной твердости, модуля Юнга, модуля сдвига, модуля всестороннего объемного сжатия и поверхностного натяжения оксидсодержащих аморфных пленок, выращенных на подложках кремния, ситалла и сапфира в процессе их фазового превращения в перовскитовую фазу ЦТС.

3. Исследование фазовых превращений, протекающих в системе соединений на ранних стадиях методом спектральной эллипсометрии.

Результаты, составляющие основу диссертации, получены впервые, что и определяет их научную новизну.

Научную и практическую значимость работы представляет единый, теоретический и экспериментальный анализ фазовых превращений, протекающих как при синтезе, так и при отжиге сегнетоэлектрических пленок ЦТС (цирконат-титанат свинца $Pb(Ti,Zr)O_3$).

Апробация результатов диссертационной работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на IV Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании» (г. Иваново, 2010), XXXIX Международной конференции IPME RAS «Advanced Problems in Mechanics» (Репино, 2011), всероссийской конференции

по физике сегнетоэлектриков ВКС-19 (Москва, 2011), 11 Международной конференции «Films and Coating - 2013» (Санкт-Петербург, 2013).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 3 статьях в журналах перечня ВАК и 4 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав основного текста и заключения – всего 104 страницы, в том числе 42 рисунка. Список цитируемой литературы состоит из 112 наименований. Общий объем диссертации - 116 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель работы и основные положения, выносимые на защиту. Приводится также краткое изложение материалов по главам.

В первой главе приводится обзор работ, посвященных кристаллической структуре и фазовым состояниям свинецсодержащих твёрдых растворов $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$. Обсуждаются вопросы взаимосвязи кристаллического строения и диэлектрических параметров тонких сегнетоэлектрических пленок. Рассматриваются особенности синтеза тонких пленок ЦТС, полученных различными методами и их свойства. Определяются цели и постановка задачи данной работы.

Во второй главе описывается методика приготовления оксидсодержащих слоев $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$. Описывается экспериментальная установка высокочастотного магнетронного распыления (ВЧ-магнетронное распыление), при помощи которой напылялись оксидсодержащие слои $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$. Обосновывается выбор состава мишени. Описываются технологические параметры, при которых производился синтез пленок, а именно, мощность ВЧ разряда, состав и давление газовой смеси, температура нагрева подложек и скорость роста пленок. В этой же главе экспериментально и теоретически выявлен новый микроскопический механизм фазовых превращений, протекающих в процессе отжига оксидсодержащих слоев $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ и их последовательного превращения вначале в пироклорную не сегнетоэлектрическую фазу, а затем в сегнетоэлектрическую фазу перовскита.

В настоящей работе мы осаждали первоначальный слой, содержащий оксиды титана, циркония и свинца на кремниевые, ситалловые и сапфировые подложки с предварительно нанесенным платиновым нижним электродом. Напыление осуществлялось в вакуумной установке ВЧ-магнетронного распыления типа «ОНИКС». В качестве мишени использовались керамические пластины состава $0.46\text{ZrO}_2+0,54\text{TiO}_2+0,1\text{PbO}$. Состав мишени соответствует твердому раствору с ромбоэдрической структурой, примыкающему к морфотропной фазовой границе, где пьезоэлектрические свойства ЦТС достигают максимальных значений. Толщина оксидосодержащих слоев составляла 0.3-0.5 μm , температура осаждения составляла 150°C . Подложкой служила $\langle 100 \rangle$ -ориентированная кремниевая пластина с последовательно сформированными на ней слоями двуокиси кремния (SiO_2) толщиной около 500 нм и платины толщиной 80 нм (рис 1).

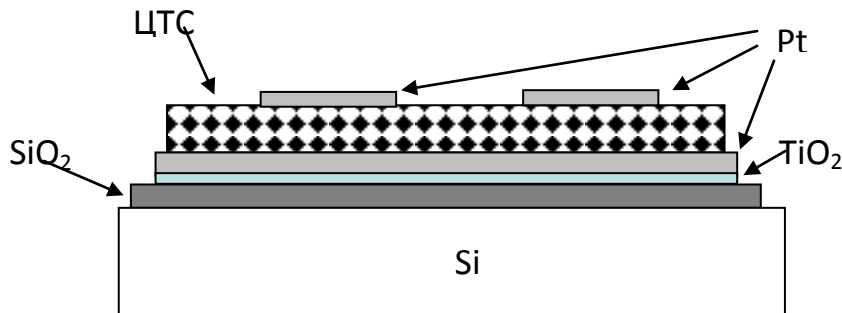


Рис.1. Схема тонкопленочной структуры для исследований диэлектрических характеристик.

Pt (электрод), $d = 80 - 150$ нм, ЦТС, $d = 300 \div 500$ нм

Следующим этапом синтеза оксидосодержащих пленок был их отжиг. Высокотемпературный отжиг пленок проводился «на воздухе» в муфельной печи, предназначенной для отжига свинецсодержащих материалов. В ходе отжига при температуре порядка $\sim 450^\circ\text{C}$ происходило образование не сегнетоэлектрической пироклорной структуры. При температуре порядка $\sim 540-580^\circ\text{C}$ происходила фазовая трансформация

путем образования и разрастания отдельных зародышей перовскитовой фазы в низкотемпературной пироклорной матрице (рис.2). В работе И.П. Пронина с соавторами [3] было обнаружено, что в процессе фазового превращения пироклор-

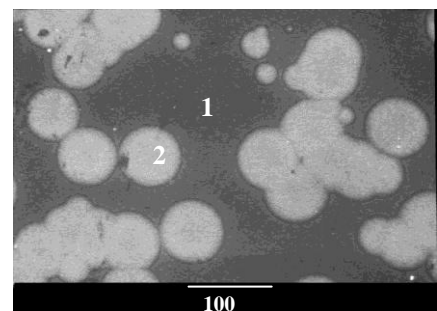


Рис.2. РЭМ изображение пленок ЦТС:

1 — фаза пироклора, 2 — фаза перовскита

перовскит при температуре порядка 540-550°C происходит усадка фазы перовскит, сопровождающаяся уменьшением ее объема. Было высказано предположение [3], что возможной причиной усадки может являться разница в плотностях фаз пироклор-перовскит. Таким образом, в связи с этим, нами было решено исследовать термодинамические характеристики перехода фазы пироклор в перовскитовую фазу с помощью метода синхронного термического анализа и проследить за эволюцией химического состава слоев $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ в процессе отжига.

Измерения термохимических характеристик на разных стадиях фазового превращения приводились на установке STA 429 CD немецкой фирмы NETZSCH в атмосфере кислорода и в инертной атмосфере аргона. При отжиге в атмосфере кислорода получили, что в интервале температур от 430 до 500°C происходит изменение энтальпии системы. При этом суммарная масса системы плавно увеличивается примерно на 0,05 мг и не наблюдается никаких значимых термических эффектов (рис.3, кривые 3). При исследовании фазовых превращений в инертной атмосфере аргона наблюдается отсутствие изменения энтальпии и массы системы (рис.3, кривые 2). Это связано с тем, что фазовые превращения в пленках напрямую зависят от присутствия кислорода.

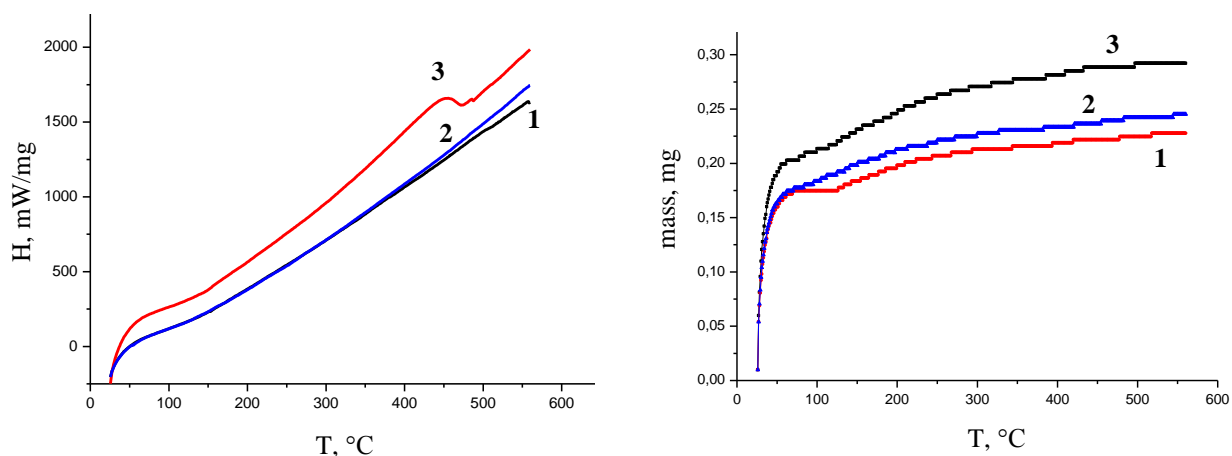
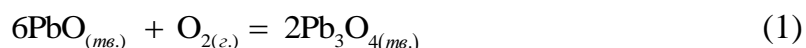


Рис.3. Кривые изменения энтальпии и массы системы для стадии нагревания образца с покрытием ЦТС до температуры 560°C, 1) в вакууме 2) в инертной атмосфере аргона 3) в атмосфере кислорода

Поскольку в процессе отжига слоев $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ в атмосфере кислорода происходит усадка фазы перовскита и изменение энтальпии и массы системы, мы предположили, что процесс протекает с изменением структуры пленки, а именно,

изменяется степень окисления оксидов, входящих в состав пленки. С помощью квазихимического подхода нами было доказано, что изменение энтальпии при отжиге пленок ЦТС в атмосфере кислорода связано с удалением атомов свинца и кислорода из узлов решетки и образованием нейтральных вакансий в пленках ЦТС. Этот процесс сопровождается химическими реакциями между внешней кислородсодержащей средой и пленкой, а именно, происходит доокисление оксида свинца в объеме пленок ЦТС по химической реакции:



Плотность пленки при фазовом переходе пироклор–перовскит возрастает на ~10%. Доокисление оксида свинца изменяет объем фаз пироклор-перовскит, что приводит к усадке пленки ЦТС.

Проведено сравнение полученных теоретических результатов с экспериментальными данными и показано их качественное соответствие.

Третья глава посвящена исследованию механизмов релаксации растягивающих напряжений. Доказывается теоретически и экспериментально, что данные напряжения приводят к зарождению усадочных микропор в объеме пленок ЦТС. Определяются термодинамические условия образования микропор, и вычисляется их критический размер. Получено характерное соотношение между критическим размером зародыша перовскитовой фазы и радиусом микропоры, при котором происходит отслоение фазы перовскита от материнской фазы пироклора. При помощи растровой микроскопии и рентгеноструктурного анализа экспериментально доказывается образование пор усадки, определяется элементный состав образующихся в процессе превращения пленок.

Из результатов диссертации Главы 2 следует, что процесс фазового превращения из пироклорной фазы в фазу перовскита в сегнетоэлектрических пленках ЦТС сопровождается изменением плотностей фаз и выделением скрытой теплоты фазового перехода. В этом случае, поскольку одна из фаз уменьшается в объеме, в матрице пироклора возникают упругие напряжения. Эти напряжения должны быть “сброшены” системой, т.е. должен быть канал их релаксации. В противном случае, подобного рода напряжения могут привести к торможению фазового превращения и переходу системы в метастабильное состояние, что следует из термодинамики. Одним из таких каналов релаксации упругих напряжений при

переходе пироклор-перовскит является механизм образования и роста микропор.

В работе [4] было показано, что микропоры образуются и растут за счет присутствия в кристалле дополнительных по отношению к равновесным вакансий. Поскольку в процессе фазового превращения пироклор – перовскит происходит усадка пленки, сопровождающаяся уменьшением ее объема, в объеме пленок ЦТС возникают растягивающие упругие механические напряжения. Эти механические напряжения создают избыточную концентрацию вакансий в объеме пленок. Эта концентрация вакансий приводит к флуктуационному зарождению микропор в материнской фазе пироклора.

На рис. 4 представлены типичные РЭМ-изображения тонких пленок ЦТС в режиме вторичных электронов. Видно, что поверхностная структура

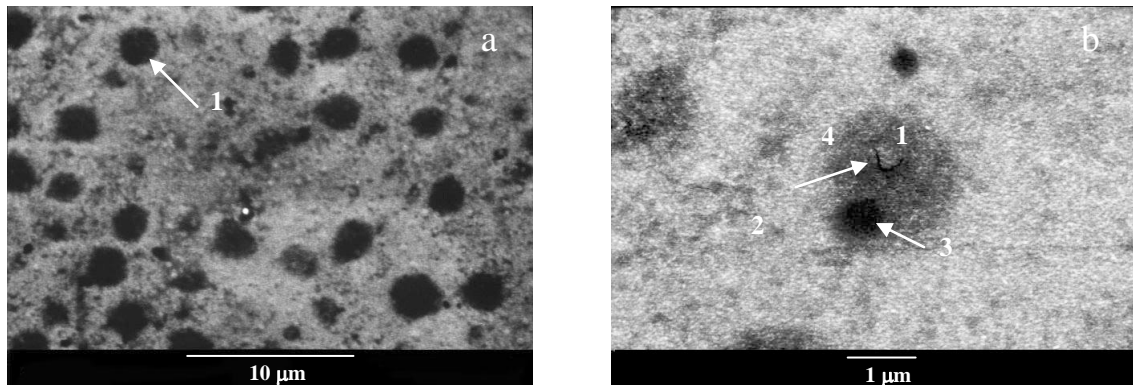


Рис.4. РЭМ изображения пленок ЦТС в режиме отбора вторичных электронов, 1 – поры, 2 – участок без пор, 3 – микропоры, 4 – трещина

пленок ЦТС имеет выраженный рельеф и содержит поры (рис. 4а). С ростом температуры отжига (при 550 - 560°C) наблюдаются рост пор и их слияние-коалесценция. При этом, как было показано в работе [3], происходит усадка пленки ЦТС. На рис. 4б показана область поры в материнской фазе пироклора. Видно, что в области поры присутствуют микропоры. Сливаясь, микропоры превращаются в трещины. Процесс слияния пор напоминает образование рубца в процессе заживления раны.

Расчет упругих напряжений, возникающих из-за разности плотностей в зародыше и матрице, основан на модели несовпадающих сфер [5,6]. Итак, рассмотрим процесс зарождения фазы перовскита в материнской фазе пироклора. Предположим, что пленка расположена на цилиндрической подложке радиуса R , а сам зародыш новой фазы, также имеющий форму цилиндра, имеет радиус поперечного сечения r_0 .

Пусть толщины пленки и зародыша одинаковы и равны H . Предположим, что радиус зародыша значительно меньше радиуса матрицы $R \gg r_0$, что находится в строгом соответствии с данными эксперимента (в нашем случае их размеры отличаются более чем на два порядка). Тогда, согласно классическому подходу механики деформированного твердого тела, мы можем пренебречь краевыми эффектами на границе зародыш - пленка и считать формально, что толщина зародыша бесконечно велика. Это дает нам право использовать двумерную теорию упругости для оценок упругих напряжений, возникающих при анализе зарождения фазы перовскита в тонких пленках ЦТС. Тогда, для вычислений упругих напряжений, возникающих в матрице, воспользуемся формулами, полученными в работах [5], связывающие деформации и напряжения:

$$\begin{aligned}\sigma_{rr} &= 2\mu^m \frac{\partial U}{\partial r} = -2\mu^m \frac{Y\varepsilon(r_0)^2}{r^2} \\ \sigma_{\varphi\varphi} &= 2\mu^m \frac{U}{r} = 2\mu^m \frac{Y\varepsilon(r_0)^2}{r^2}\end{aligned}\quad (3)$$

где σ_{rr} , $\sigma_{\varphi\varphi}$ - радиальные и тангенциальные компоненты напряжения в матрице, μ^m - модуль сдвига матрицы, U - радиальная компонента смещения матрицы относительно ненапряженного состояния, Y - коэффициент аккомодации, ε - относительное увеличение радиуса при превращении старой фазы в новую, r_0 - радиус части подложки, которая еще не превратилась в новую фазу, $r_0(1+Y\varepsilon)$ - радиус зародыша новой фазы, который образовался из «вытянутого» куска старой фазы, радиуса r_0 и находится внутри старой фазы. Коэффициент Y показывает, как изменяется ε при изменении объема зародыша новой фазы: $Y = K^n/K^n + \mu^m$, где K^n - модуль всестороннего объемного сжатия зародыша новой фазы, μ^m - модуль сдвига матрицы.

Для вычисления радиуса критического зародыша микропоры воспользуемся формулой, полученной в работе [4]:

$$R_{cr}^v = \frac{2\gamma}{\sigma_m} \quad (4)$$

где σ_m - нормальная компонента тензора упругих напряжений в твердом теле, γ - поверхностное натяжение на границе «пора – внутренний объем кристалла».

Растягивающие упругие напряжения в матрице можно оценить по формуле (3). Поскольку $\varepsilon = V^n - V^m / 2V^n$ - разница в объеме на атом в новой фазе и матрице, то упругие напряжения в матрице при $r : r_0$ равны:

$$\sigma_{rr} = 2\mu^m Y \varepsilon \quad (5)$$

где μ^m - модуль сдвига матрицы, Y - коэффициент аккомодации.

Таким образом, с учетом формул (4, 5), зависимость критического радиуса микропоры от величины возникающего напряжения при $\sigma_n : \sigma_{rr}$ можно переписать в виде:

$$R_{cr}^v = \frac{\gamma}{\mu^m Y \varepsilon} \quad (6)$$

Для нахождения величин растягивающих упругих напряжений в матрице и критических размеров усадочных пор в объеме пленок ЦТС нужны физические характеристики пленок ЦТС: модуль сдвига, модуль всестороннего объемного сжатия и поверхностное натяжение для фаз пироклор – перовскит. В настоящее время величины этих характеристик отсутствуют в справочниках. В связи с этим, их значения были найдены с помощью энергетического подхода. Данный подход заключается в вычислении энергии атомизации E_l , на основе которой и вычисляются механические константы μ^m , K^n и γ . Этот подход был развит в работах В.В. Зуева [6], который нашел общую связь между E_l и иными термическими, прочностными, электрическими и другими свойствами. Зависимости модуля сдвига, модуля всестороннего объемного сжатия и поверхностного натяжения фаз пироклора и перовскита от удельной объемной энергии атомизации:

$\mu^m = 1,02E_v$, $K^n = 2,04E_v$, $\gamma = 0,02E_v$, где E_v - удельная объемная энергия атомизации фазы пироклора и фазы перовскита ($E_v^{mp} = 37,07 \text{ kJ/cm}^3$, $E_v^{nep} = 71,78 \text{ kJ/cm}^3$).

Таким образом, механические характеристики μ^m , K^n и γ имеют следующие порядки величин: модуль сдвига фазы пироклор $\mu^m = 3,78 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$, модуль всестороннего объемного сжатия фазы перовскита $K^n = 1,46 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$, поверхностное натяжение «пора – фаза пироклор»

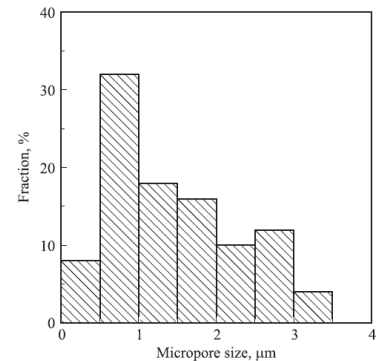


Рис.5. Гистограмма распределения пор по размерам в объеме матрицы ЦТС

$\gamma: 0,7 \frac{J}{m^2}$, что вполне разумно. Согласно формуле (5) упругие напряжения в матрице порядка $\sigma_{rr}: 1,5 \cdot 10^6 N/m^2$ должны приводить к образованию микропор в матрице пленки ЦТС критического размера $R_{cr}^V = 0,9 \cdot 10^{-6} m$, что несколько меньше среднего радиуса, вычисленного из экспериментальных данных (рис.5). Это подтверждает нашу модель, поскольку на стадии зародышеобразования критический радиус, как правило, меньше среднего (равного $1,3 \cdot 10^{-6} m$). Возникновение одной микропоры в объеме пленки ЦТС уменьшает напряжения в матрице до величины порядка $\sigma_{rr}: 0,016 \cdot 10^6 N/m^2$.

Четвертая глава посвящена экспериментальному исследованию механических свойств тонких сегнетоэлектрических пленок ЦТС методом наноиндентирования. Сложность определения механических параметров пленок связана с тем, что их физико-механические свойства сильно отличаются от макроскопических, объемных систем. В связи с этим, их нельзя, “напрямую” определять из справочников. Недопустимо и проводить простую линейную экстраполяцию макропараметров на наномасштабный уровень. Поэтому были проведены экспериментальные исследования механических свойств различных фаз пленок ЦТС, сформированных на кремневой, ситалловой и сапфировой подложках, методом наноиндентирования. Исследования проводились на установке NanoTest 600 фирмы Micro Materials Ltd, UK. В главе приведены данные по поверхностной твердости пленок ЦТС на различных подложках по кривым индентирования во всем диапазоне нагрузок. Экспериментально определен модуль упругости Юнга по максимальной глубине внедрения индентора в пленку ЦТС. Проведено сравнение полученных аналитических и экспериментальных данных. Показано их хорошее качественное соответствие.

Для нахождения поверхностной твердости по кривым индентирования во всем диапазоне нагрузок мы использовали подход, развитый в работе [7]:

$$H_{нов}^{ИБ} 65,27^\circ = \frac{F}{26,96877 * h^2} \quad (7)$$

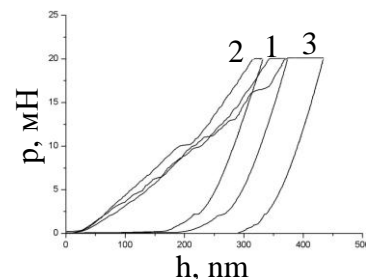


Рис.6. Кривые индентирования различных фаз пленок ЦТС: 1 – аморфная фаза, 2 – фаза пирохлора, 3 – фаза перовскита

В результате обработки кривых индентирования (рис.6) по формуле (7) были получены зависимости твердости от глубины внедрения индентора для различных фаз пленок ЦТС на кремневой подложке во всем диапазоне нагрузок (рис.7).

Как видно из рис. 7 кривые поверхностной твердости эквидистанты. Отмечается значительный размерный эффект (ISE, Indentation Size Effects) – резкое повышение твердости с уменьшением глубины внедрения.

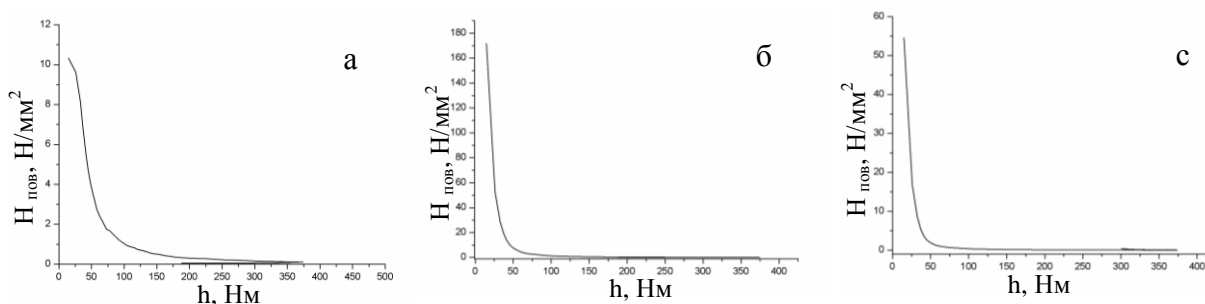


Рис.7. Зависимость поверхностной нанотвердости различных фаз пленок ЦТС от глубины внедрения индентора в материал: а-аморфная фаза, б – фаза пироклора, с – фаза перовскита

Необходимо отметить, что в процессе фазового превращения из аморфной неупорядоченной фазы в фазу пироклора значения твердости увеличиваются от 0.03Н/мм^2 до 0.09Н/мм^2 (рис. 8). Это связано с процессом кристаллизацией не сегнетоэлектрической фазы пироклора. При фазовом переходе пироклор-

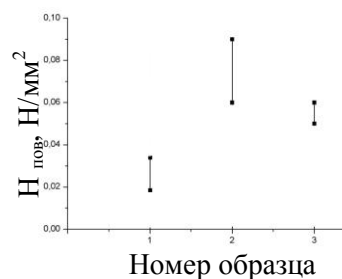


Рис.8. Значение твердости при наноиндентировании (верхняя точка) и поверхностной твердости (нижняя точка) при максимальной нагрузке: 1 – аморфная фаза, 2 –

перовскит твердость пленок ЦТС уменьшается от 0.09Н/мм^2 до 0.06Н/мм^2 . По нашему мнению, уменьшение твердости пленок, содержащих фазу перовскита, связано с возникновением микропор в объеме пленок, как было показано в Главе 3. Образование микропор можно проследить и на кривой индентирования (рис. 6, кривая 3). В (8) было обнаружено, что из всех возможных причин образования скачков на кривой индентирования наиболее вероятным является присутствие концентраторов напряжений, а именно микропор. Следовательно, процесс индентирования осуществляется либо в фазу, не содержащую поры, либо индентор попадает непосредственно в микропору. Этот процесс и отображается на кривой

индентирования появлением скачков.

Данный результат хорошо подтверждается экспериментальными

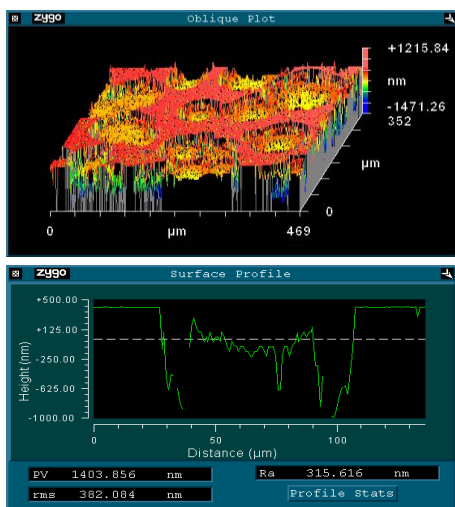


Рис.9. Рельеф и профилограмма поверхности фаз пирохлора и перовскита

исследованиями, полученными профильным методом (рис. 9). На верхней части рис. 9 хорошо видно фазу перовскита (круглые углубления) и окружающие их усадочные поры. Поверхность таких пленок имеет неоднородности с масштабами от 0,1 мкм до 1 мкм.

На рис. 10 приведены зависимости твердости от глубины внедрения индентора для пленок ЦТС на ситалловой и сапфировой подложках во всем диапазоне нагрузок.

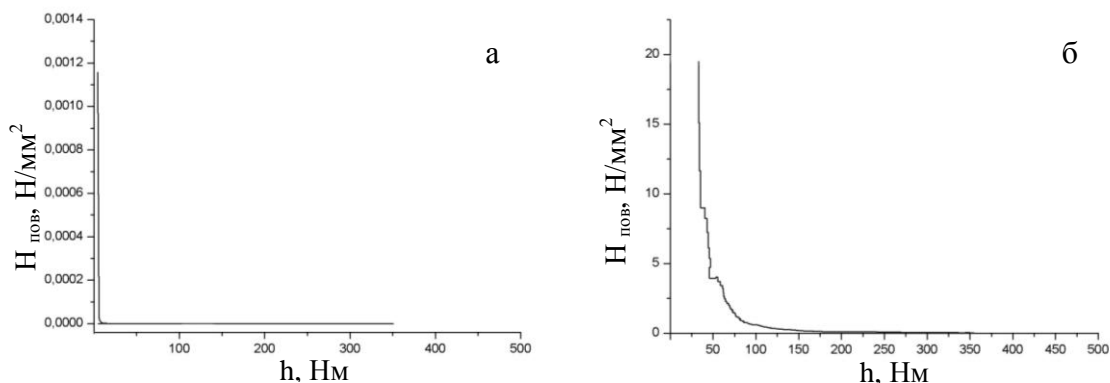


Рис.10. Зависимость поверхностной нанотвердости пленок ЦТС на ситалловой (а) и сапфировой (б) подложках от глубины внедрения индентора в материал

Значение твердости для пленки ЦТС на ситалловой подложке составляет 0.0004 Н/мм^2 (рис.10а), что на два порядка ниже, чем для пленки ЦТС на кремниевой подложке (0.06 Н/мм^2). Мы связываем это с тем, что ситалл имеет более рыхлую структуру, чем кремний и содержит поры. Таким образом, фаза перовскита, напыленная на ситалл, может проникать в эти поры подобно застежке на молнии. Поверхностная твердость пленок ЦТС на кремниевой и сапфировой подложке имеют близкие значения порядка 0.06 Н/мм^2 и 0.03 Н/мм^2 соответственно (рис. 7, рис. 10б).

На рис. 11 показаны значения твердости при индентировании (верхняя точка) и поверхностной твердости (нижняя точка) при максимальной нагрузке для пленок ЦТС для всех исследуемых образцов. Видно, что данные об измеренной твердости, полученные методом наноиндентирования, эквивалентны данным, полученным расчетным путем.

Модуль упругости Юнга E_r определялся по максимальной глубине внедрения индентора в пленку ЦТС [9]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_I^2}{E_I}, \quad (8)$$

где ν_s – коэффициент Пуассона образца материала, ν_I – коэффициент Пуассона индентора (0,07); E_s – модуль упругости Юнга образца; E_I – модуль упругости Юнга индентора (в эксперименте $E_I=1141$ ГПа) (10).

Производилось несколько наноиндентирований при одних и тех же начальных условиях и смещении образца после каждого внедрения индентора. На рис. 12 представлены графики приведенного модуля упругости в зависимости от числа проведенных измерений N на образце. Для сравнения теоретического и экспериментальных значений модуля упругости необходимо знать справочное значение модуля упругости для фазы перовскита. Однако, величина этой характеристики в настоящее время неизвестна. В связи с этим, мы использовали энергетический подход, описанный в результатах диссертации Главы 3. Зависимость модуля Юнга фазы перовскита мы оценивали по его зависимости от удельной объемной энергии атомизации:

$$E = 1.77E_v^{1.1} \quad (9)$$

где E_v - удельная объемная энергия атомизации фазы перовскит ($E_v^{nep} = 71,78 \text{ kJ/cm}^3$). Таким образом, определяемый нами модуль упругости фазы перовскита оказался равным $E = 194$ ГПа.

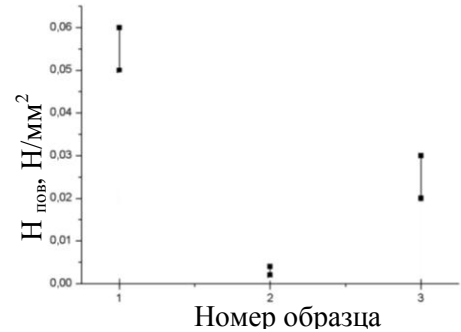


Рис.11. Значение твердости при наноиндентировании (верхняя точка) и поверхностной твердости (нижняя точка) при максимальной нагрузке пленок ЦТС на различных подложках: 1 - кремний, 2 –ситалл,3 –сапфир

На рис. 12 представлены зависимости среднего модуля упругости для пленок ЦТС на кремниевой, ситалловой и сапфировой подложках. Видно, что значения модуля упругости пленок ЦТС на кремниевой и сапфировой подложках имеют одинаковый порядок и близки к теоретически рассчитанному модулю упругости для фазы перовскита пленок ЦТС. Значения модуля упругости пленок ЦТС на ситалловой подложке в несколько раз ниже, что связано, по нашему мнению, с пористостью ситалла. Как известно, пористость влияет на модуль упругости материала, а именно, чем выше пористость, тем меньше модуль упругости [9]. Таким образом, значения модуля упругости, полученные методом индентирования, эквивалентны значению модуля упругости, рассчитанного с помощью энергетического подхода.

В пятой главе приводятся структурно-оптические характеристики фазовых переходов пироклор-перовскит. Исследования проводились с использованием метода спектральной эллипсометрии на эллипсометре J.P.Woollam, имеющий спектральный диапазон 0.7 – 6.5 eV. Анализ пленок проводился до и после их отжига, т.е. до и после фазового превращения оксидсодержащих аморфных слоев в фазу пироклора, а затем в фазу перовскита. Получена серия новых оптических констант пленок ЦТС, выращенных методом ВЧ-магнетронного распыления. Измерения оптических констант в пленках ЦТС имеют важное фундаментальное значение для исследования механических деформаций, возникающих при отжиге пленок. Остаточные деформации, не сrelaxировавшие в процессе превращения пироклорной фазы в фазу перовскита могут оказывать существенное негативное влияние на сегнетоэлектрические характеристики пленок ЦТС.

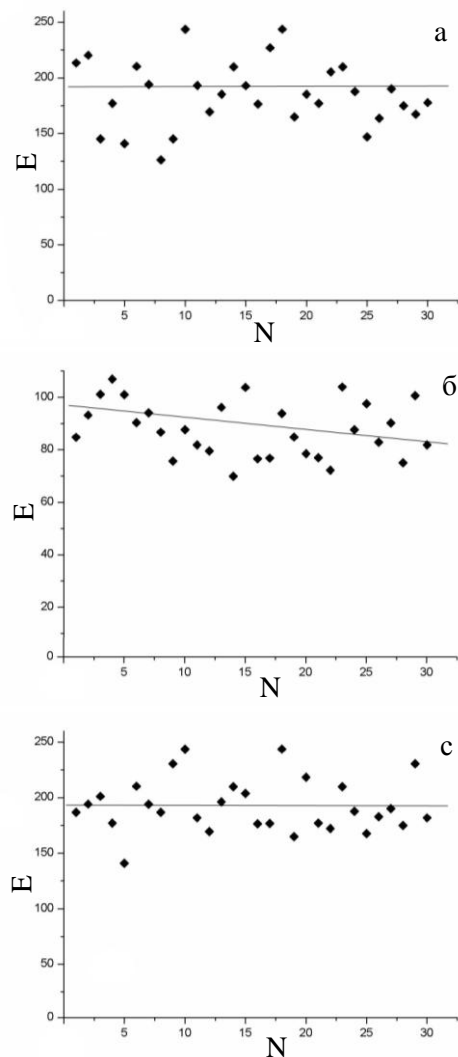


Рис.12. Зависимость приведенного модуля упругости пленок ЦТС на различных подложках от числа проведенных экспериментов N: а – кремний, б – ситалл, с – сапфир

На рис. 13а представлены действительные ϵ_1 части диэлектрической функции, на рис. 13б представлены мнимые ϵ_2 части диэлектрической функции в процессе фазового превращения из оксидсодержащих слоев в фазу перовскита (кривая 1, 2, 3) и кристаллической структуры отожженных пленок ЦТС, полученных магнетронным методом напыления, описанных в работе [10] (кривая 4). Спектры отражения (поглощения) аморфной фазы (кривая 1) и фазы пирохлора (кривая 2) весьма схожи, но после отжига до температуры порядка $\sim 480^\circ\text{C}$ происходит смещение кривых 2 в сторону больших энергий и незначительное уменьшение интенсивности коэффициентов отражения (поглощения). Этот процесс показывает, что в пленках ЦТС произошло небольшое смещение атомов на доли элементарной ячейки. Мы предполагаем, что это связано с изменением структуры и состава пленок ЦТС, а именно с явлением промежуточной кристаллизации оксидсодержащих слоев в не сегнетоэлектрическую фазу пирохлора в пленках ЦТС.

Значение коэффициента поглощения фазы пирохлора (кривая 2) существенно отличается от значения коэффициента поглощения фазы

перовскита пленок ЦТС после отжига до температуры 580°C (кривая 3, рис.13). В [12] показано, что в окрестности структурного фазового перехода практически все физические свойства твердых тел (диэлектрические, упругие, оптические, пьезоэлектрические и др.) ведут себя аномально: изменяются скачком, проходят через максимум. Этот результат исследования показывает, что фазовый переход пирохлор – перовскит сопровождается перемещением атомов на большие расстояния и радикальной перестройкой структуры. В диссертации Глава 2 было доказано, что при

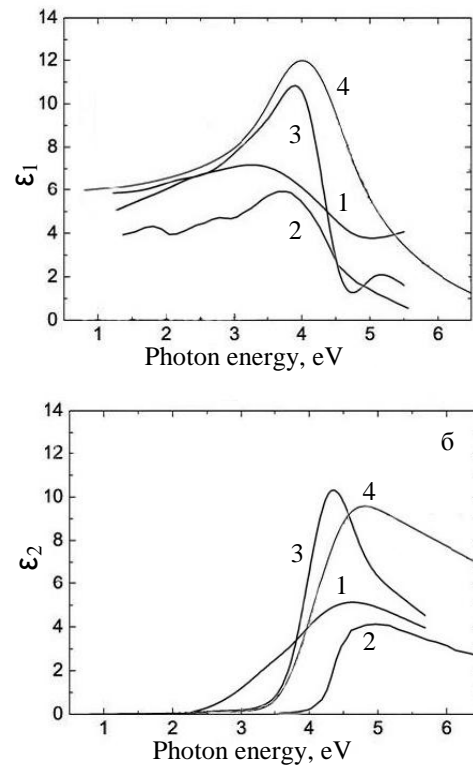


Рис.13. Действительная (а) и мнимая (б) части диэлектрической функции различных фаз пленок ЦТС ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$): 1 – аморфная фаза ($x=0,46$), 2 – фаза пирохлора ($x=0,46$), 3 – фаза перовскита пленок ($x=0,46$), 4 – фаза перовскита ($x=0,56$)

фазовом превращении пироклор-перовскит происходит изменение плотностей фаз пироклора и перовскита, и как следствие, изменение их удельных объемов, что подтверждает наш результат исследования.

Значение коэффициента отражения фазы пироклора (кривая 2) существенно отличается от значения коэффициента отражения фазы перовскита пленок ЦТС после отжига до температуры 580°C (кривая 3, рис. 13). Во-первых, максимальное значение коэффициента отражения показывает изменение структуры и свойств пленок ЦТС при фазовом превращении из не сегнетоэлектрической фазы пироклора в фазу перовскита, во-вторых, показывает наличие линейного упругооптического эффекта в пленках ЦТС. Упругооптический эффект заключается в том, что в материалах под действием упругих механических напряжений изменяется показатель преломления вещества. Показатель преломления среды изменяется пропорционально механической деформации вещества. В свою очередь, показатель преломления среды связан со значением коэффициента отражения формулой:

$$R = \frac{(n-1)}{(n+1)^2} \quad (10)$$

где R – коэффициент отражения материала, n – показатель преломления материала. Таким образом, коэффициент отражения растет с увеличением показателя преломления [11]. В результатах диссертации Глава 3 мы показали, что в процессе фазового превращения из пироклорной фазы в перовскитовую фазу в объеме пленок ЦТС возникают упругие механические напряжения. Поскольку показатель преломления изменяется пропорционально возрастающим упругим механическим напряжениям пленок и связан с коэффициентом отражения формулой (10) можно сделать вывод, что существенные отличия коэффициента отражения фаз пироклора и перовскита подтверждает нашу модель [12].

При сравнении зависимостей диэлектрических функций пленок ЦТС после отжига (рис.13, кривые 3) с данными, полученными в [11] (рис.13 кривые 4) можно увидеть, что форма и интенсивность диэлектрических функций совпадает.

Таким образом, впервые получена серия оптических характеристик для пленок ЦТС до и после отжига, что имеет как самостоятельный интерес в области изучения упругих свойств пленок ЦТС, так и показывает, что метод спектральной эллипсометрии может быть широко применим для исследования фазовых превращений.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Предложен механизм релаксации упругих напряжений за счет зарождения и роста усадочных микропор в объеме пленок ЦТС.
2. Рассчитана и экспериментально подтверждена критическая величина растягивающего напряжения в объеме пленок ЦТС, при котором происходит интенсивное зарождение усадочных микропор.
3. Методом наноиндентирования получены значения поверхностной твердости, модуля Юнга, модуля сдвига, модуля всестороннего объемного сжатия и поверхностного натяжения на подложках кремния, ситалла и сапфира.
4. Впервые показана возможность изучения фазового перехода в пленках ЦТС от аморфной фазы к фазе перовскита с помощью метода оптической эллипсометрии и установление связи между оптическими параметрами и механическими свойствами слоев.

Публикации. Основные положения диссертации отражены в следующих работах:

1. Тентилова, И.Ю. Особенности процесса кристаллизации тонких сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца / И.Ю. Тентилова, С.А. Кукушкин, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин, В.Л. Уголков // ПЖТФ. – 2011. – Т.37. – №4. – С.37-43.
2. Тентилова, И.Ю. Механизм фазового превращения пироклорной фазы в перовскитовую в пленках цирконата-титаната свинца на кремниевых подложках / С.А. Кукушкин, И.Ю. Тентилова, И.П. Пронин // ФТТ. – 2012. – Т.54. – № 3. – С. 571-575.
3. Тентилова, И.Ю. Особенности зарождения микропор в процессе формирования сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца / И.Ю. Тентилова, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин, В.Л. Уголков // Неорган. Материалы. 2012. – Т.48. – №11. – С.1269-1273.

Список цитируемой литературы

1. Polla, D.L. Microelectromechanical systems based ferroelectric thin films / D.L. Polla // Microelectron. – 1995. – V.29. – P.51-58.

2. Сигов, А.С. Сегнетоэлектрические тонкие пленки в микроэлектронике / А.С. Сигов // СОВ. – 1996. – №10. – С. 83-91.
3. Пронин, И.П. Особенности кристаллизации поликристаллических тонких пленок PZT, сформированных на подложке Si/SiO₂/Pt / И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, В.А. Климов, Н.В. Зайцева, Т.А. Шаплыгина, В.П. Пронин, С.А. Кукушкин // ФТТ. – 2010. – Т.52. – № 1. – С.124.
4. Кукушкин, С.А. Начальные стадии хрупкого разрушения твердых тел / С.А. Кукушкин // Успехи механики. – 2003. – Т.2. – С.1-24.
5. Mott, N.F. The theory of transformations in metals and alloys / N.F. Mott, F.R.N. Nabarro // Proc. Phys. Soc. – 1940. – V.52. – P.86.
6. Зуев, В.В. Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных материалов / В.В. Зуев, Л.Н. Поцелуева, Ю.Д. Гончаров. – Санкт – Петербург, 2006. – 139 с.
7. Мощенок, В.И. Новые методы определения нано – и микротвердости материалов / В.И. Мощенок, М.М. Ляховицкий, И.В. Дощечкина, И.Е. Кухарева, А.Г. Кольцов // Вестник ХНАДУ. – 2009. – №6. – С.76-81.
8. Головин, Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроразмерах, тонких приповерхностных слоях и пленках / Ю.И. Головин // ФТТ. – 2008. – Т.50. – №12. – С.2113-2140.
9. Вахрушев, А.В. Экспериментальное исследование модуля упругости Юнга и твердости микрочастиц железа методом индентирования / А.В. Вахрушев, А.В. Шушков, А.А. Шушков // Химическая физика и мезоскопия. – 2009. – Т.11. – №12. – С.258-262.
10. Izyumskaya, N. Processing, structure, properties, and applications of PZT thin films / N. Izyumskaya, Y.-I. Alivov, S.-J. Cho, H. Morkoç, H. Lee, Y.-S. Kang // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2007. – V.32. – P.111-202.
11. Швец, В.А. Эллипсометрия – прецизионный метод контроля тонкопленочных структур с субнанометровым разрешением / В.А. Швец, Е.В. Спесивцев, С.В. Рыхлицкий, Н.Н. Михайлов // РН. – 2009. – Т.4. – №3-4. – С.72-84.
12. Пойзнер, Б.Н. Когерентная и нелинейная оптика: учебное пособие / Б.Н. Пойзнер. – Томск, 1998. – 31 с.