

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS  
OF THE STUDY OF CLUSTERS,  
NANOSTRUCTURES AND  
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY  
IZUČENIÂ KLASTEROV,  
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:**

**<https://www.physchemaspects.ru>**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

*Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*

*Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственной  
университет, 2021

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ СУБМИКРОННЫХ ПЛЕНОК ЦТС ПРИ ТОНКОМ ВАРЬИРОВАНИИ СОСТАВА В ОБЛАСТИ МОРФОТРОПНОЙ ФАЗОВОЙ ГРАНИЦЫ

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

<sup>1</sup>НИЦ «Курчатовский институт» – ФГУП Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» им. И.В. Горынина  
191015, Россия, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49

<sup>2</sup>ФГБУН «Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН»  
194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26  
Petrovich@mail.ioffe.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.400

**Аннотация:** В работе обсуждаются возможности тонкого варьирования состава субмикронных сегнетоэлектрических пленок твердых растворов цирконата-титаната свинца, соответствующих области морфотропной фазовой границы. Варьирование состава осуществлялось путем изменения расстояния от мишени до подложки в диапазоне 30–70 мм в установке высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени при осаждении пленок на «холодную» подложку платинированного кремния. Это позволило изменять состав осаждаемых пленок (т.е., элементное соотношение атомов  $Zr$  и  $Ti$ ) в диапазоне 0–1,5% при сохранении однофазности сформированных перовскитовых пленок в процессе отжига при 580°C. При этом пленки характеризовались элементной неоднородностью состава по толщине, достигающей нескольких процентов. Толщина тонких слоев цирконата-титаната свинца составляла 500 нм. Исследовались изменения микроструктуры и параметров кристаллической решетки. Изменения состава пленок сопровождалось существенными изменениями характера сферолитовой микроструктуры и ростовой текстуры. Был обнаружен резкий скачок квазикубического параметра кристаллической решетки, причиной которого может являться фазовая трансформация сегнетоэлектрической фазы – от ромбоэдрической модификации к двухфазному состоянию, предположительно состоящему из моноклинной и тетрагональной модификаций.

**Ключевые слова:** твердые растворы цирконата-титаната свинца, тонкие пленки, морфотропная фазовая граница, тонкое варьирование состава, микроструктура.

### 1. Введение

Керамические твердые растворы цирконата-титаната свинца ( $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  или ЦТС) были впервые синтезированы в начале 50-х годов прошлого столетия [1-2]. Дальнейшие исследования показали, что в узкой области концентраций ( $x=0,52-0,54$ ) наблюдаются аномально высокие значения диэлектрической проницаемости, электромеханических, пироэлектрических и ряда других физических характеристик [3-4]. Эту область концентраций, в которой с ростом « $x$ » наблюдалась замена ромбоэдрической ( $R$ ) модификации сегнетоэлектрической фазы на тетрагональную ( $T$ ), принято называть морфотропной фазовой границей (МФГ). С конца 60-х годов, по мере совершенствования керамических технологий и модификации твердых растворов ЦТС, они становятся

основными материалами пьезотехники, и остаются таковыми по настоящее время.

Несмотря на широкое использование ЦТС керамики в различных практических приложениях, природа аномальных физических характеристик остается не вполне ясной и по-прежнему вызывает споры. Одной из наиболее популярных версий является предположение о существовании между  $R$ - и  $T$ -фазами моноклинной ( $M$ ) сегнетоэлектрической модификации, с которой, как показали расчеты, могут быть связаны наблюдаемые эффекты [5-6]. Высокоточные рентгеноструктурные исследования, проведенные авторами с использованием синхротронного рентгеновского излучения, выявили наличие  $M$ -фазы при низких температурах. Область устойчивости  $M$ -фазы сужалась с ростом температуры, а выше комнатной температуры наблюдалось сосуществование с  $T$ -фазой (см. рис. 1).

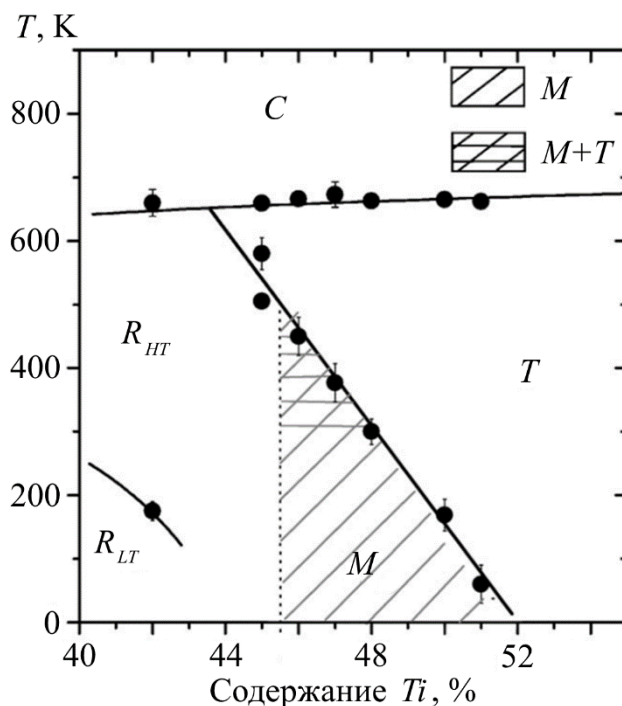


Рис. 1. Фазовая диаграмма твердых растворов  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  в окрестности МФГ.  $C$  – кубическая фаза,  $T$  – тетрагональная фаза,  $R$  – ромбоэдрическая фаза,  $M$  – моноклинная фаза [6].

В последнее время, с развитием тонкопленочных технологий, совместимых с кремниевой технологией, твердые растворы ЦТС, полученные в виде пленок субмикронных или микронных толщин, находят все более широкое применение в элементах неразрушаемой памяти ( $FRAM$ ), устройствах микроэлектромеханики ( $MEMS$ ), инфракрасной ( $IR$ ) техники, СВЧ-электронике, мультиферроиках и т. д. [7-15]. Физические

свойства тонких пленок могут существенно отличаться от их объемных аналогов, что связано с особенностью технологии осаждения пленок, которые могут, в частности, приводить к сегрегации атомов по толщине слоя, возрастающей ролью интерфейсов при уменьшении толщин осажденных слоев, а также с воздействием на них кремниевой подложки и нижележащих подслоев. Последние могут оказывать на тонкий слой ЦТС как химическое, так и механическое воздействия. Механическое воздействие выражается в виде линейных и нелинейных механических напряжений, которые могут приводить не только к сдвигу положения МФГ на концентрационной диаграмме, но и к ее размытию [16-17]. Величина этих напряжений зависит как от типа подложки и подслоев, так и от используемой технологии формирования сегнетоэлектрических пленок [18-19].

В этой связи, для оптимизации состава и максимизации физических свойств тонких сегнетоэлектрических пленок в каждом конкретном случае необходимо использовать методы, позволяющие тонко варьировать элементный состав ЦТС слоев в пределах области МФГ. Одним из таких методов является метод высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления керамической мишени, который позволяет вариацией давления рабочего газа существенно изменять в широких пределах состав сегнетоэлектрических твердых растворов  $(Ba, Sr)TiO_3$ . Физическая причина таких изменений связана с изменением режима термализации распыленных атомов мишени в газовой плазме [20-21]. Аналогичные эксперименты, проведенные при распылении керамической мишени ЦТС, показали, что при вариации давления рабочей газовой смеси  $80\%Ar + 20\%O_2$  в диапазоне 2–8 Па можно было изменять элементное соотношение атомов  $Zr$  и  $Ti$  в пределах 0–2,5% [22-23]. Однако недостатком полученных результатов являлось снижение содержания свинца ниже стехиометрического соотношения при уменьшении давления рабочего газа, что приводило к появлению и увеличению доли несегнетоэлектрической пироклорной фазы в пленках.

В этой связи, целью настоящей работы являлось изучение влияния вариации расстояния мишень-подложка в диапазоне 30–70 мм на изменение состава и микроструктуры субмикронных тонких пленок ЦТС, осажденных методом ВЧ магнетронного распыления.

## **2. Приготовление образцов и методы исследования**

Тонкие пленки ЦТС осаждались на платинированные кремниевые подложки при низких температурах. Состав распыляемой стехиометрической мишени соответствовал области МФГ. Толщина осажденных слоев составляла ~500 нм. Кристаллизация в фазу перовскита

проводилась на воздухе в печи при температуре  $580^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа. Расстояние мишень-подложка (« $d$ ») изменялось в диапазоне 30–70 мм. Во всех случаях осаждение пленок проводилось при одной мощности магнетрона и давлении рабочего газа 8 Па. Геометрия взаимного расположения керамической мишени и подложки представлена на рис. 2. Для получения пленок одной толщины изменялось время осаждения – от 1 часа (при  $d=30$  мм) до 3,5 часов (при  $d=70$  мм). Как следствие, температура подложки за счет её разогрева плазмой уменьшалась с  $\sim 160$  до  $\sim 90^{\circ}\text{C}$ .

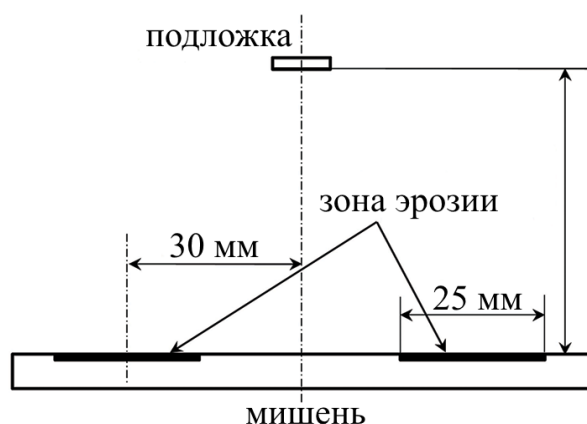


Рис. 2. Схема взаимного расположение мишени и подложки в камере ВЧ магнетронного распыления.

Микроструктурные изображения поверхности образцов были получены с применением метода дифракции отраженных электронов (ДОЭ) и других методов, реализованных на базе растровой электронной микроскопии *LYRA3 (Tescan)*. Состав пленок определялся методом электронно-зондового рентгеновского микроанализа с использованием энерго-дисперсионной приставки *X-Max (Oxford Instruments)*. Энергия зондирующего электронного пучка составляла 12 кэВ. Кристаллическая структура образцов контролировалась методом рентгеноструктурного анализа  $\theta-2\theta$  (*Rigaku Ultima IV*).

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Изменения состава осажденных пленок и пленок, подвергнутых высокотемпературному отжигу, при вариации расстояния мишень-подложка (« $d$ ») представлены на рис. 3, кривые 1 и 2, соответственно. Характер кривой 1 с ростом « $d$ » для аморфных слоев свидетельствует о монотонном снижении содержания атомов титана в пользу увеличения содержания атомов циркония примерно с 48,5% до 47%, т.е., общее снижение концентрации атомов титана составляло  $\sim 1,5\%$ . Кривая 2,

отражающая состав перовскитовых пленок, отожженных при 580°C, говорит о том, что содержание атомов титана в верхней части пленок снижается на 1,5–2%. Сам же характер кривой 2 повторяет в целом поведение кривой 1.

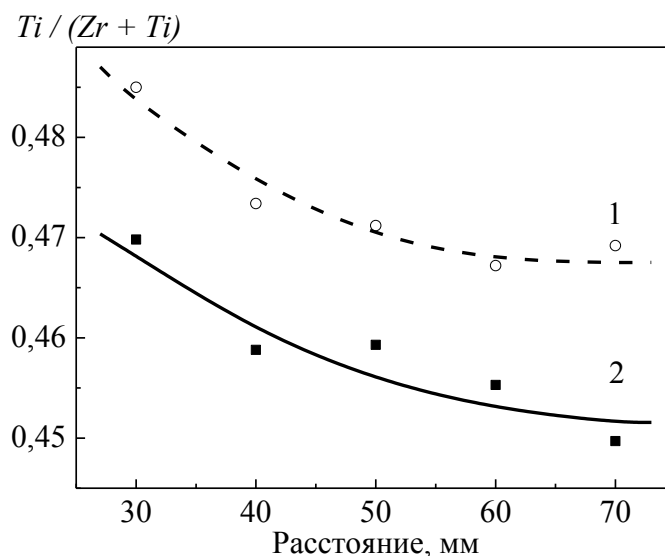


Рис. 3. Изменения относительного содержания атомов титана в пленках ЦТС при изменении расстояния от мишени до подложки. Кривые соответствуют: 1 – аморфной фазе, 2 – перовскитовой фазе.

Изменение элементного соотношения атомов  $Zr$  и  $Ti$  в зависимости от расстояния мишень-подложка (см. рис. 3, кривая 1), с одной стороны, показывает возможности тонкого варьирования состава тонких пленок ЦТС в предположении, что распределение атомов  $Zr$  и  $Ti$  по толщине тонких слоев, осажденных при низких температурах подложки, является равномерным. С другой стороны, наблюдаемое различие в кривых 1 и 2, по всей видимости, является отражением частичной сегрегации атомов циркония и титана по толщине образцов в ходе кристаллизации фазы перовскита [24]. Поскольку температура кристаллизации фазы перовскита несколько ниже у твердых растворов ЦТС с большим содержанием титана, диффузия титана в направлении нижнего интерфейса свидетельствует о том, что зародышеобразование и рост фазы перовскита происходит вблизи нижнего интерфейса пленки.

Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что все образцы, подвергнутые высокотемпературному отжигу, кристаллизовались в фазе перовскита (см. рис. 4 а). Наличие рефлексов с различными индексами Миллера свидетельствовали о том, что пленки характеризовались поликристаллической структурой, с преимущественной ростовой текстурой  $\langle 110 \rangle$ . Рис. 4 б отражает изменение положения рефлекса (200) при изменении расстояния от мишени до подложки.

Изменение расстояния от мишени до подложки приводило к изменению степени текстурированности тонких пленок, выраженному в виде отношения интенсивности рефлексов (100) и (110) (см. рис. 5). С ростом « $d$ » интенсивность рефлекса (110) заметно возрастала относительно других рефлексов, отображенных на дифрактограмме (см. рис. 4 а).

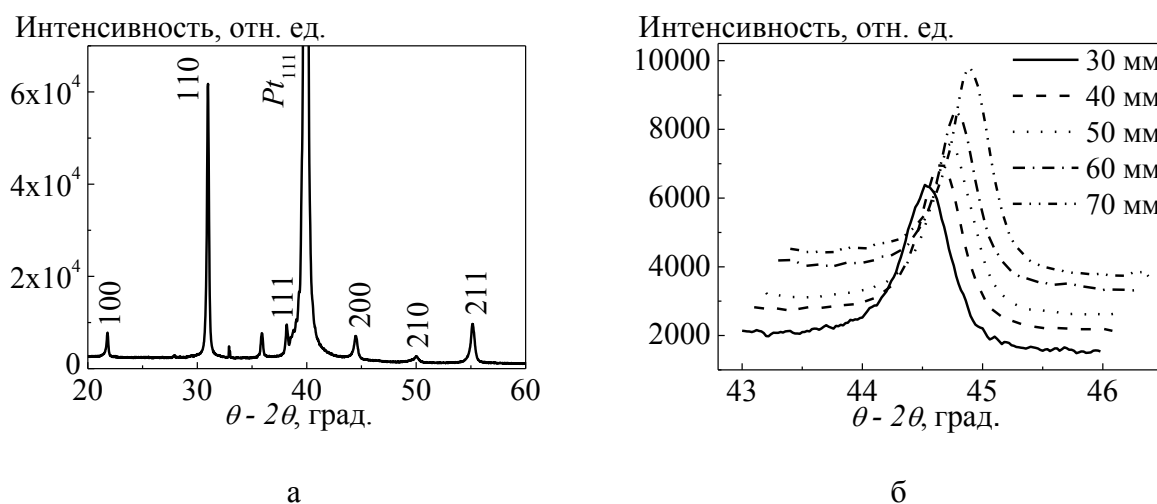


Рис. 4. Рентгенограмма ( $\theta-2\theta$ ) перовскитовой пленки ЦТС, осажденной при расстоянии мишень-подложка 70 мм (а), и изменение положения рефлекса (200) в пленках, осажденных при варьировании расстояния мишень-подложка (б).

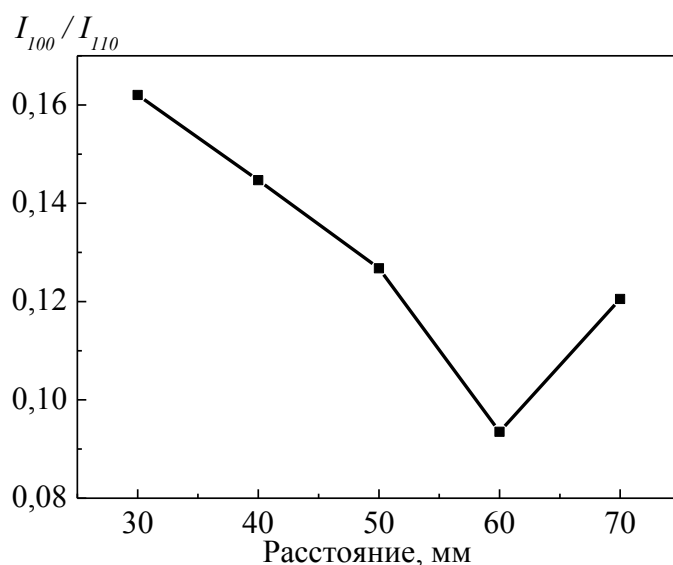


Рис. 5. Изменение соотношения интенсивности рентгеноструктурных рефлексов  $I_{100}/I_{110}$  в зависимости от расстояния мишень-подложка.

Используя данные рентгеноструктурного анализа по изменению углового сдвига рефлекса (200) был рассчитан квазикаубический параметр кристаллической перовскитовой решетки тонких пленок при изменении их



состава (см. рис. 6). Хорошо видно, что с увеличением содержания атомов циркония (т.е., с увеличением расстояния мишень-подложка) в твердом растворе наблюдается резкое увеличение размера параметра решетки.

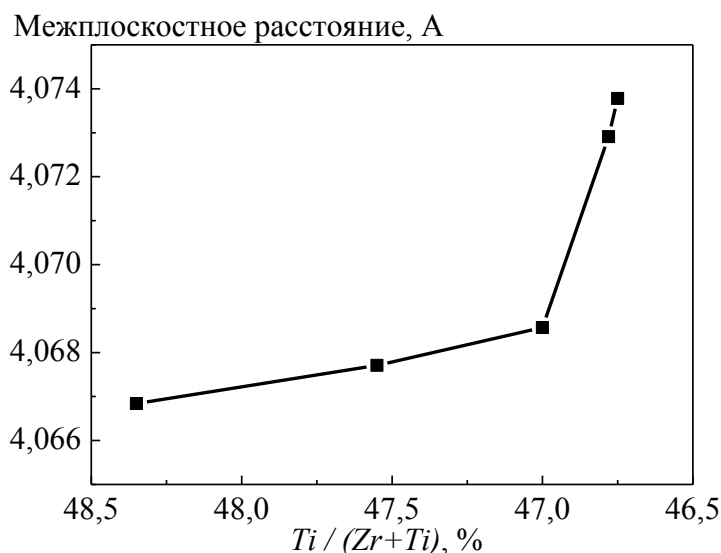


Рис. 6. Изменение параметра квазикубической перовскитовой решетки, рассчитанное по смещению рефлекса (200) в зависимости от элементного соотношения атомов  $Ti$  и  $Zr$  (и расстояния от мишени до подложки).

Такой скачок, скорее всего, является проявлением фазовой трансформации между разными модификациями сегнетоэлектрической фазы – например,  $T$ -фазы при большем содержании атомов титана в  $R$ -фазу при меньшем содержании атомов титана. Однако, с учетом того, что расщепления рентгеноструктурных рефлексов обнаружить не удалось, нельзя исключать варианта, что левая часть графика может отражать и сосуществование фаз, либо  $R$ - и  $T$ -фаз, либо, как это отображено на рис. 1,  $M$ - и  $T$ -фаз.

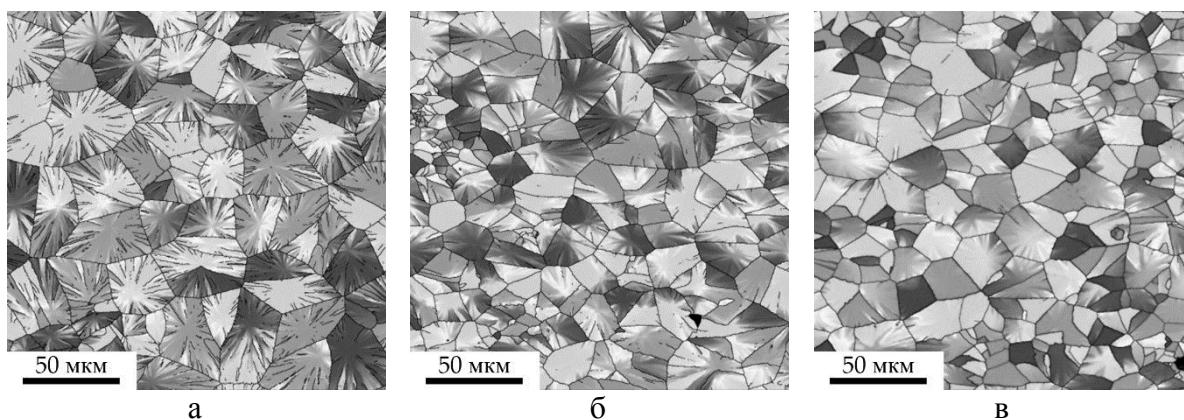


Рис. 7. ДОЭ-карты, построенные относительно нормального направления оси  $Z$  для перовскитовых пленок ЦТС, осадженных при расстояниях от мишени до подложки  $d$ : а – 30 мм, б – 50 мм, в – 70 мм.

Рис. 7 отражает сферолитовый характер микроструктуры тонких пленок, состоящий из блоков размером 10–50 мкм лучистого типа. Высокая концентрация лучиков была особенно заметна в образцах, осажденных при  $d=30$  и 40 мм. Размер характерных для этих пленок сферолитовых блоков, которых составлял 30–50 мкм, заметно уменьшался в пленках, осажденных при больших значениях « $d$ ». Данные о распределении кристаллографических ориентировок по поверхности, полученные методом ДОЭ для пленок, осажденных при трех расстояниях мишень-подложка – 30, 50 и 70 мм, соответствуют различным оттенкам серого цвета. Светло-серый, серый и темносерый цвета соответствуют ростовым ориентациям типа  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$ . Соотношение этих текстур соответствовало данным рентгеноструктурного анализа, приведенным на рис. 5.

#### **4. Заключение**

Тонкое варьирование состава субмикронных пленок ЦТС, соответствующих области морфотропной фазовой границы, осуществлялось путем изменения расстояния мишень-подложка в вакуумной камере установки ВЧ магнетронного распыления. Проведенные исследования показали, что вариацией расстояния в диапазоне 30–70 мм можно изменять состав осаждаемых пленок (элементное соотношение атомов  $Zr$  и  $Ti$ ) в диапазоне 0–1,5%. Было обнаружено, что при изменении состава пленок происходит резкий скачок параметра кристаллической решетки, причиной которого может являться фазовая трансформация сегнетоэлектрической фазы – от ромбоэдрической модификации к двухфазному состоянию, предположительно состоящему из моноклинной и тетрагональной модификаций. Изменение состава тонких пленок сопровождалось изменением характера сферолитовой микроструктуры и ростовой текстуры. Для большего понимания происходящих процессов в изучаемых пленках требуется проведение комплекса электрофизических исследований.

*Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования – соглашение № 13.ЦКП.21.0014 (075-11-2021-068). Уникальный идентификационный номер RF-2296.61321X0014.*

#### **Библиографический список:**

1. **Shirane, G.** Phase transitions in solid solutions of  $PbZrO_3$  and  $PbZrO_3$  (II). X-ray study / .G. Shirane, K. Suzuki, A. Takeda // Journal of Physical Society of Japan. – 1952. – V. 7. – № 1. – P. 12-18. DOI:

10.1143/JPSJ.7.12.

2. **Shirane, G.** Crystal structure of  $Pb(Zr-Ti)O_3$  / G. Shirane, K. Suzuki // Journal of Physical Society of Japan. – 1952. – V. 7. – № 3. – P. 333. DOI: 10.1143/JPSJ.7.333.

3. **Яффе, Б.** Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе; перевод с англ. М.М. Богачихина и др.; под ред. Л.А. Шувалова. – М.: Мир, 1974. – 288 с.

4. **Xu, Y.** Ferroelectric materials and their applications / Y. Xu. – North Holland, Amsterdam, London, New York, Tokyo: Elsevier Science Publishers, 1991. – XIV, 391 p.

5. **Noheda, B.** A monoclinic ferroelectric phase in the  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  solid solution / B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane et al. // Applied Physics Letters. – 1999. – V. 74. – I. 14. – P. 2059-2061. DOI: 10.1063/1.123756.

6. **Cox, D.E.** Low-temperature phases in  $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ : A neutron powder diffraction study / D.E. Cox, B. Noheda, G. Shirane // Physical Review B. – 2005. – V. 71. – I. 13. – P. 134110-1-134110-10. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.134110.

7. **Scott, J.F.** Ferroelectric memories / J.F. Scott, C.A. Paz de Araujo // Science. – 1989. – V. 246. – I. 4936. – P. 1400-1405. DOI: 10.1126/science.246.4936.1400.

8. **Воротилов, К.А.** Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. – М.: Энергоатомиздат, 2011. – 175 с.

9. **Whatmore, R.W.** Ferroelectrics, microsystems and nanotechnology / R. W. Whatmore // Ferroelectrics. – 1999. – V. 225. – I. 1. – P. 179-192. DOI: 10.1080/00150199908009126.

10. **Trolier-McKinstry, S.** Thin film piezoelectrics for MEMS / S. Trolier-McKinstry, P. Muralt // Journal of Electroceramics. – 2004. – V. 12. – I. 1-2. – P. 7-17. DOI: 10.1023/B:JECR.0000033998.72845.51.

11. **Bruchhaus, R.** Optimized PZT thin films for pyroelectric IR detector arrays / R. Bruchhaus, D. Pitzer, M. Schreiter et al. // Journal of Electroceramics. – 1999. – V. 3. – I. 2. – P. 151-162. DOI: 10.1023/A:1009995126986.

12. **Muralt, P.** Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films / P. Muralt // Reports on Progress in Physics. – 2001. – V. 64. – № 10. – P. 1339-1388. DOI: 10.1088/0034-4885/64/10/203.

13. **Izyumskaya, N.** Processing, structure, properties, and applications of PZT thin films / N. Izyumskaya, Y.-I. Alivov, S.-J. Cho et al. // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2007. – V. 32. – I. 3-4. – P. 111-202. DOI: 10.1080/10408430701707347.

14. **Burdin, D.A.** Nonlinear magneto-electric effects in ferromagnetic-piezoelectric composites / D.A. Burdin, D.V. Chashin, N.A. Ekonomov et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – V. 358. – P. 98-104. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.01.062.

15. **Eerenstein, W.** Multiferroic and magnetoelectric materials / W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott // Nature. – 2006. – V. 442. – P. 759-765. DOI: 10.1038/nature05023.

16. **Ogawa, T.** Controlling the crystal orientations of lead titanate thin films / T. Ogawa, A. Senda, T. Kasanami // Japan Journal of Applied Physics. – 1991. – V. 30. – № 9S. – P. 2145-2148. DOI: 10.1143/JJAP.30.2145.

17. **Gruverman, A.** Mechanical stress effect on imprint behavior of integrated ferroelectric capacitors / A. Gruverman, B. J. Rodriguez, A. I. Kingon et al. // Applied Physics Letters. – 2003. – V. 83. – I. 4. – P. 728-730. DOI: 10.1063/1.1593830.

18. **Spierings, G.A.C.M.** Stresses in  $Pt/Pb(Zr,Ti)O_3/Pt$  thin-film stacks for integrated ferroelectric capacitors / G.A.C.M. Spierings, G.J.M. Dormans, W.G.J. Moors et al. // Journal of Applied Physics. – 1995. – V. 78. – I. 3. – P. 1926-1933. DOI: 10.1063/1.360230.

19. **Пронин, И.П.** Вклад механических напряжений в самополяризацию тонких сегнетоэлектрических пленок / И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, А.В. Гольцев и др. // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – Вып. 9. – С. 1685-1690.

20. **Вольпяс, В.А.** Термализация атомных частиц в газах / В.А. Вольпяс, А.Б. Козырев // Журнал теоретической и экспериментальной физики. – 2011. – Т. 140. – Вып. 1. – С. 196-204.

21. **Вольпяс, В.А.** Ионно-плазменное осаждение оксидных пленок с измененным стехиометрическим составом: эксперимент и моделирование / В.А. Вольпяс, А.В. Тумаркин, А.К. Михайлов и др. // Письма в журнал технической физики. – 2016. – Т. 42. – Вып. 14. – С. 87-93.

22. **Pronin, I.P.** Formation mechanisms and the orientation of self-polarization in PZT polycrystalline thin films / I.P. Pronin, S.A. Kukushkin, V.V. Spirin et al. // Materials Physics and Mechanics. – 2017. – V. 30. – № 1. – P. 20-34.

23. **Вольпяс, В.А.** Изменение элементного состава тонких пленок цирконата-титаната свинца в процессе ионно-плазменного осаждения: эксперимент и моделирование / В.А. Вольпяс, А.Б. Козырев, А.В. Тумаркин и др. // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. – Вып. 7. – С. 1282-1286. DOI: 10.21883/FTT.2019.07.47838.388.

24. Calame, F. Growth and properties of gradient free sol-gel lead zirconate titanate thin films / F. Calame, P. Muralt // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V. 90. – I. 6. – P. 062907-1-062907-3. DOI: 10.1063/1.2472529.

**References:**

1. Shirane G., Suzuki K., Takeda A. Phase transitions in solid solutions of  $PbZrO_3$  and  $PbZrO_3$  (II). X-ray study. X-ray study, *Journal of Physical Society of Japan*, 1952, vol. 7, no. 1, pp. 12-18. DOI: 10.1143/JPSJ.7.12.
2. Shirane G., Suzuki K. Crystal structure of  $Pb(Zr-Ti)O_3$ , *Journal of Physical Society of Japan*, 1952, vol. 7, no. 3, pp. 333. DOI: 10.1143/JPSJ.7.333
3. Jaffe B., Cook W.R., Jaffe H. *Piezoelectric Ceramics*. London, New York, Academic Press, 1971, 328 p.
4. Xu Y. *Ferroelectric materials and their applications*. North Holland, Amsterdam, London, New York, Tokyo, Elsevier Science Publishers, 1991, XIV, 391 p.
5. Noheda B., Cox, D. E., Shirane G. et al. A monoclinic ferroelectric phase in the  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  solid solution, *Applied Physics Letters*, 1999, vol. 74, issue 14, pp. 2059-2061. DOI: 10.1063/1.123756
6. Cox D.E., Noheda B., Shirane G. Low-temperature phases in  $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ : A neutron powder diffraction study, *Physical Review B*, 2005, vol. 71, issue 13, art. no. 134110-1-134110-10. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.134110.
7. Scott J.F., Paz de Araujo C.A. Ferroelectric memories, *Science*, 1989, vol. 246, issue 4936, pp.1400-1405. DOI: 10.1126/science.246.4936.1400.
8. Vorotilov K.A., Mukhortov V.M, Sigov A.S. *Integrirovannye segnetoelektricheskie ustrojstva* [Integrated ferroelectric devices]. Moscow: Energoatomizdat Publ., 2011, 175 p. (In Russian).
9. Whatmore R.W. Ferroelectrics, microsystems and nanotechnology, *Ferroelectrics*, 1999, vol. 225, issue 1, pp. 179-192. DOI: 10.1080/00150199908009126.
10. Trolrier-McKinstry S., Muralt P. Thin film piezoelectrics for MEMS, *Journal of Electroceramics*. 2004, vol. 12, issue 1-2, pp. 7-17. DOI: 10.1023/B:JECR.0000033998.72845.51.
11. Bruchhaus R., Pitzer D., Schreiter M. et al. Optimized PZT thin films for pyroelectric IR detector arrays. *Journal. of Electroceramics*, 1999, vol. 3, issue 2, pp. 151-162. DOI: 10.1023/A:1009995126986
12. Muralt P. Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films, *Reports on Progress in Physics*, 2001, vol. 64, no. 10, pp. 1339-1388. DOI: 10.1088/0034-4885/64/10/203.
13. Izyumskaya N., Alivov Y.-I., Cho S.-J. et al. Processing, structure, properties, and applications of PZT thin films. *Critical Reviews in Solid State Materials Sciences*, 2007, vol. 32, issue 3-4, pp. 111-202. DOI: 10.1080/10408430701707347.
14. Burdin D.A., Chashin D.V., Ekonomov N.A. et al. Nonlinear magneto-electric effects in ferromagnetic-piezoelectric composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, vol. 358, pp. 98-104. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.01.062.
15. Eerenstein W., Mathur N.D., Scott J.F. Multiferroic and magnetoelectric materials, *Nature*, 2006, vol. 442, pp. 759-765. DOI: 10.1038/nature05023.
16. Ogawa T., Senda A., Kasanami T. Controlling the crystal orientations of lead titanate thin films, *Japan Journal of Applied Physics*, 1991, vol. 30, no. 9S, pp. 2145-2148. DOI: 10.1143/JJAP.30.2145.
17. Gruverman A., Rodriguez B.J., Kingon A.I. et al. Mechanical stress effect on imprint behavior of integrated ferroelectric, *Applied Physics Letters*, 2003, vol. 83, issue 4, pp. 728-730. DOI: 10.1063/1.1593830.
18. Spierings G.A.C.M., Dormans G.J.M., Moors W.G.J. et al. Stresses in  $Pt/Pb(Zr,Ti)O_3/Pt$  thin-film stacks for integrated ferroelectric capacitors, *Journal of Applied Physics*, 1995, vol. 78, issue 3, pp. 1926-1933. DOI: 10.1063/1.360230.
19. Pronin I.P., Kaptelov E.Yu., Gol'tsev A.V. et al. The effect of stresses on self-polarization of thin ferroelectric films, *Solid State Physics*, 2003, vol. 45, issue 9, pp.1768-1773. DOI: 10.1134/1.1611249.
20. Volpyas V.A., Kozyrev A.B. Thermalization of atomic particles in gases, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2011, vol. 113, issue 1. pp. 172-179. DOI: 10.1134/S1063776111060227.
21. Volpyas V.A., Tumarkin A.V., Mikhailov A.K. et al. Ion plasma deposition of oxide films with graded-stoichiometry composition: Experiment and simulation. *Technical Physics Letters*, 2016, vol. 42, issue 7, pp. 758-760. DOI: 10.1134/S1063785016070300.
22. Pronin I.P., Kukushkin S.A., Spirin V.V. et al. Formation mechanisms and the orientation of self-polarization in PZT polycrystalline thin films, *Materials Physics and Mechanics*, 2017, vol. 30, №1, pp. 20-34.
23. Vol'pyas V.A., Kozyrev A.B., Tumarkin A.V. et al. The element composition variation in lead zirconate titanate upon the ion-plasma deposition: experiment and simulation, *Physics of the Solid State*, 2019, vol. 61, issue 7, pp. 1223-1227. DOI: 10.1134/S1063783419070308.

24. Calame F., Muralt P. Growth and properties of gradient free sol-gel lead zirconate titanate thin films, *Applied Physics Letters*, 2007, vol. 90, issue 6, pp. 062907-1-062907-3. DOI: 10.1063/1.2472529.

*Original paper*

**STRUCTURE CHANGING OF SUBMICRON PZT FILMS WITH A FINE VARIATION OF  
THE COMPOSITION CORRESPONDING TO MORPHOTROPIC PHASE BOUNDARY**

M.V. Staritsyn<sup>1</sup>, M.L. Fedoseev<sup>1</sup>, E.Yu. Kaptelev<sup>2</sup>, S.V. Senkevich<sup>2</sup>, I.P. Pronin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*NRC «Kurchatov Institute» – CRISM «Prometey», Saint Petersburg, Russia*

<sup>2</sup>*Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.400

**Abstract:** The paper discusses the possibility of a fine variation in the composition of submicron ferroelectric films of lead zirconate titanate solid solutions corresponding to a morphotropic phase boundary. Composition was varied by changing the distance from the target to the substrate in the range of 30–70 mm in an installation for radio-frequency magnetron sputtering of a ceramic target, in which films deposition occurred on a «cold» platinized silicon substrate. This made it possible to change the composition of the deposited films (i.e., the elemental ratio of Zr and Ti atoms) in the range of 0–1,5% while maintaining the single-phase perovskite films annealed at 580 °C. In this case, the films were characterized by elemental inhomogeneity of the composition over the thickness, reaching several percents. The thickness of thin lead zirconate titanate layers was 500 nm. Changes in the microstructure and crystal lattice parameters were studied. The change in the composition of the films was accompanied by significant changes in the nature of the spherulite microstructure and growth texture. A sharp jump in the quasi-cubic crystal lattice parameter was discovered, which may be caused by the phase transformation of the ferroelectric phase - from the rhombohedral modification to the two-phase state, presumably consisting of monoclinic and tetragonal modifications.

*Keywords:* lead zirconate titanate solid solutions, thin films, morphotropic phase boundary, fine variation in composition, microstructure.

*Старицын Михаил Владимирович – инженер 3 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»*

*Федосеев Михаил Леонидович – инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»*

*Кaptelev Евгений Юрьевич – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»*

*Senkevich Станислав Викторович – к.ф.-м.н., научный сотрудник, ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»*

*Пронин Игорь Петрович – д.ф.-м.н., старший научный сотрудник, ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»*

*Mikhail V. Staritsyn – Engineer, NRC «Kurchatov Institute»– CRISM «Prometey»*

*Mikhail L. Fedoseev – Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – CRISM «Prometey»*

*Evgeny Yu. Kaptelev – Ph. D., Senior Researcher, Ioffe Institute*

*Stanislav V. Senkevich – Ph. D., Researcher, Ioffe Institute*

*Igor P. Pronin – Dr. Sc., Senior Researcher, Ioffe Institute*

Поступила в редакцию/received: 09.09.2021; после рецензирования/reviced: 06.10.2021; принята/accepted 09.10.2021.