

УДК 537.226.4

*Оригинальная статья*

**ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТОНКИХ  
СФЕРОЛИТОВЫХ ПЛЕНОК ЦТС, СФОРМИРОВАННЫХ  
ДВУХСТАДИЙНЫМ МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО  
МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ**

М.В. Старицын<sup>1</sup>, Д.А. Киселев<sup>2</sup>, В.П. Пронин<sup>3</sup>, А.Н. Крушельницкий<sup>3</sup>, С.В. Сенкевич<sup>3,4</sup>,  
Е.Ю. Каптелов<sup>4</sup>, И.П. Пронин<sup>4</sup>

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

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет  
«МИСиС»  
119049 Москва, Ленинский пр., 4

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет  
им. А.И. Герцена»  
191186, Санкт-Петербург, Наб. реки Мойки, 48

<sup>4</sup>ФГБУН «Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии  
наук»  
194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26  
petrovich@mail.ioffe.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.196

**Аннотация:** В работе приводятся результаты экспериментальных исследований микроструктуры и пьезоэлектрических свойств тонких пленок цирконата-титаната свинца, характеризующихся либо островковой структурой радиально-лучистых сферолитов, расположенных в низкотемпературной пироклорной матрице, либо блочной однофазной сферолитовой структурой, отличающейся размерами блоков. Изменение размера блоков в пределах 10-50 мкм достигалось вариацией расстояния от мишени до подложки в диапазоне 30-70 мм, приводящей к изменению температуры разогрева подложки в установке высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени при осаждении пленок на «холодную» подложку платинированного кремния. Температура последующего отжига для кристаллизации фазы перовскита составляла 550°C для островковых пленок и 580°C для однофазных пленок. Методами растровой электронной микроскопии обнаружены аномальные зависимости поворота ростовой оси с ростом линейных размеров сферолитов, достигающих величины 1,2 град/мкм, и других микроструктурных параметров тонких пленок. Причиной наблюдавшихся явлений являлись латеральные механические напряжения, возникающие в процессе твердотельной трансформации из фазы пироклора в фазу перовскита, сопровождающейся изменением плотности пленок. При растягивающих напряжениях порядка предела упругости это приводило к появлению дополнительных внутриблоковых большеугловых границ. Методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика изучено поведение латеральной поляризации и показано, что растягивающие механические напряжения в сферолитах приводят к ориентации вектора латеральной поляризации в радиальном направлении.

*Ключевые слова:* тонкие пленки цирконата-титаната свинца, фазовая трансформация пироклор-перовскит, сферолитовая микроструктура, дифракция отраженных электронов, силовая микроскопия пьезоотклика.

## **1. Введение**

В последнее время наибольшее внимание исследователей приковано к разработке и изучению новых тонкопленочных материалов на основе твердых растворов нитридов ( $(Sc, Al)N$ ) и оксидов ( $(Hf, Zr)O_2$ ), проявляющих уникальные сегнетоэлектрические свойства, технологии приготовления которых совместимы с кремниевой микроэлектроникой [1-4]. Вместе с тем, продолжаются исследования и совершенствование уже традиционных тонкопленочных материалов на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца ( $(PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  или ЦТС), которые характеризуются аномально высокими пьезоэлектрическими параметрами в области морфотропной фазовой границы (МФГ) и которые до сих пор остаются основными материалами современной пьезотехники [5-8].

Одной из актуальных проблем, касающихся тонких пленок ЦТС, является изучение свойств пленок, отличающихся сферолитовой микроструктурой [9-10]. Большой интерес к сферолитам вызван выявлением природы кристаллизации сферолитовых структур, широко распространенных как в природе, так и в искусственно синтезированных материалах [11-13]. В полярных материалах основное внимание сейчас уделено изучению тонкопленочных сферолитовых кварцевых и перовскитовых структур. В первом случае исследования направлены на миниатюризацию кварцевых осцилляторов, тонкие пленки которых кристаллизуются из аморфной фазы в виде радиально-лучистой сферолитовой структуры [14-15]. Во втором случае интерес связан с выявлением природы аномальных изменений сигнала второй оптической гармоники, параметров кристаллической решетки и микроструктуры при вариации линейных размеров сферолитовых блоков в тонких пленках ЦТС [9-10,16]. В [16] было высказано предположение, что причиной подобных аномалий является возникновение сильных механических напряжений в тонких пленках при их кристаллизации из аморфной (или пирохлорной) фазы в фазу перовскита, сопровождающейся изменением плотности фаз. Целью настоящей работы являлось более детальное исследование связи радиально-лучистой сферолитовой микроструктуры и физических параметров тонких пленок ЦТС.

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

Изготовление и структурная характеристика исследуемых образцов подробно изложена в [10, 16, 17]. Пленки формировались в два этапа. На первом этапе методом магнетронного ВЧ распыления они осаждались на платинированную кремниевую подложку, а на втором – отжигались на воздухе для кристаллизации фазы перовскита. Изучались два типа тонких пленок: двухфазные, в которых отдельные сферолитовые перовскитовые

островки располагались в низкотемпературной пироклорной матрице – температура отжига таких пленок составляла 550°C (а); однофазные пленки, полученные при температуре отжига 580°C (б).

Для варьирования размера сферолитовых блоков (или концентрации центров зародышеобразования) изменялось расстояние от мишени до подложки  $d$  в интервале 30-70 мм. При неизменной подводимой мощности к магнетрону температура разогрева подложки газовой плазмой изменялась в диапазоне ~90-160°C. Это позволяло варьировать средний размер сферолитовых блоков в пленках в диапазоне ~10-50 мкм (см. Таблица 1).

Таблица 1. Изменение микроструктурных и физических параметров сферолитовых тонких пленок ЦТС при вариации расстояния мишень-подложка.

Расстояние от мишени до подложки $d$ , мм	30	40	50	60	70
Температура подложки, °C	161	152	137	117	92
Средняя площадь блока, мкм <sup>2</sup>	770	590	430	215	220
Интенсивность второй оптической гармоники, отн. ед.	264	548	466	37	28
Отклонение ростовых осей от средней ориентации внутри блока, град.	30	45	25	10	6,0

Микроструктура тонких пленок изучалась с помощью растрового электронного микроскопа Lyra3 Tescan. Для исследования топографии поверхности пленок использовался атомно-силовой микроскоп Ntegra Prima (НТ-МДТ СИ), а латеральные пьезоэлектрические свойства были получены в режиме силовой микроскопии пьезоотклика.

### **3. Экспериментальные результаты и их обсуждение**

На рис. 1 а, б, в показаны карты кристаллографических ориентаций ростовых осей, нормальных к поверхности образца, полученные в режиме дифракции отраженных (рассеянных) электронов (ДОЭ), для пленок, отличающихся размерами сферолитовых блоков. Радиальное изменение цветовых оттенков в каждом из блоков свидетельствует об изменении ориентации (повороте) ростовой оси по мере радиального разрастания сферолитов. Подобные повороты ростовых осей характерны для радиально-лучистых сферолитов, в частности, для кварцевых пленок при их кристаллизации из аморфной фазы, в которых скорости поворота составляли ~0,5-0,7 град/мкм [14-15]. В пленках ЦТС скорости поворота варьировались в больших пределах, от долей градуса на микрон до ~1,2 град/мкм. Как правило, наблюдались линейные зависимости угла поворота осей с увеличением радиуса сферолита (см. рис. 2). Рис. 3

отражает схематичный поворот ростовой оси при разрастании сферолита в плоскости пленки. Поворот ростовой оси происходит симметрично относительно центра сферолита. На рис. 1 г, д, е представлены карты распределения углов отклонений осей, а рис. 1 ж, з, и – гистограммы распределения величин отклонения от средней ориентации. Усредненные по площади карт величины среднеугловых отклонений, которые можно рассматривать как критерий изменения средней скорости поворота ростовых осей, представлены в Таблице 1.

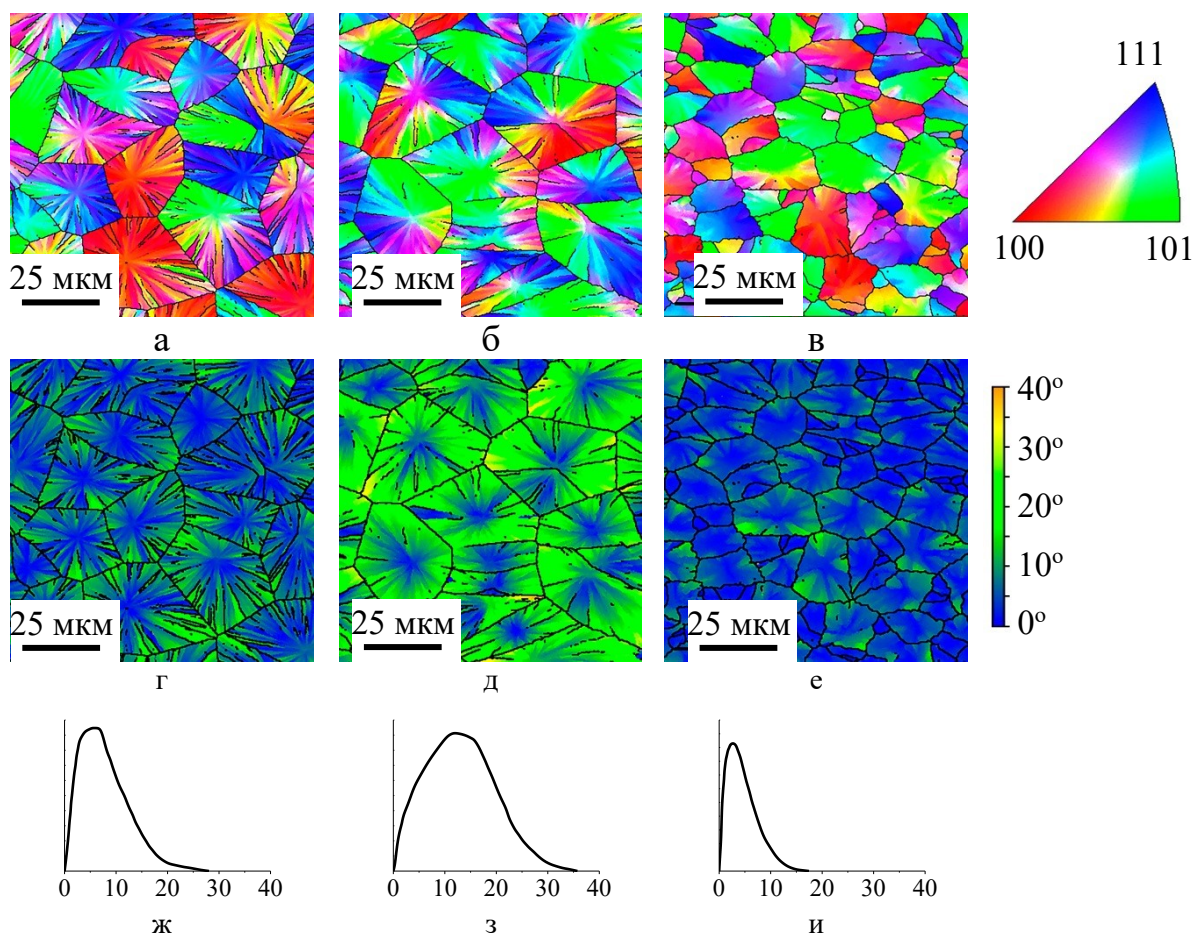


Рис. 1. Карты кристаллографических ориентаций ростовых осей (а, б, в), карты распределения отклонения ростовых осей от средней ориентации в блоке (г, д, е) и гистограммы распределения отклонения ростовых осей от средней ориентации по величине угла отклонения (ж, з, и) в пленках, осажденных при  $d = 30, 40$  и  $60$  мм, соответственно.

Анализ результатов, представленных на рис. 1 и в Таблице 1, свидетельствует о том, что с ростом размера сферолитовых блоков скорость поворота осей существенно возрастает, достигает максимума в пленках, осажденных при  $d = 40$  мм, а затем (при  $d = 30$  мм) существенно снижается. При этом, как видно из рис. 1 и Таблицы 1, средний размер

блоков в последних двух пленках различается незначительно. Тем не менее, их микроструктура существенно различается из-за появления в пленках, осажденных при  $d = 30$  нм, дополнительных внутриблоковых большеугловых границ. Появление таких границ может быть связано с релаксацией латеральных механических напряжений, вызванных изменением плотности фаз при фазовой трансформации перовскит, которые в пленках, осажденных при  $d = 40$  нм, достигают величин, близких к пределу упругости (пределу прочности).

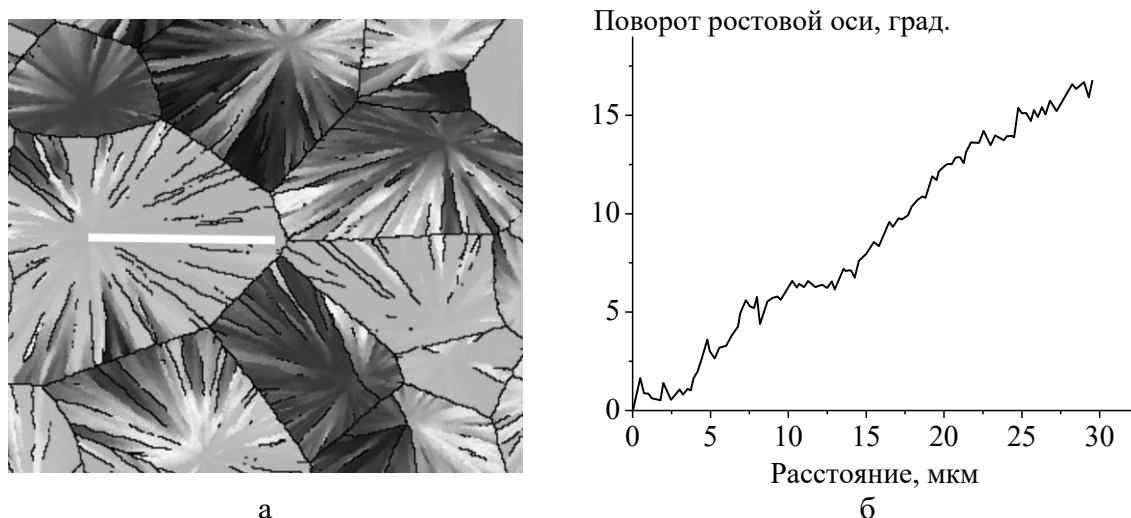


Рис. 2. Карта кристаллографических ориентаций ростовых осей относительно нормали к поверхности (а) и изменение угла ростовой оси к нормали к поверхности (б) по линии, изображенной на рис. 2 а для тонкой пленки, осажденной при  $d = 30$  нм.

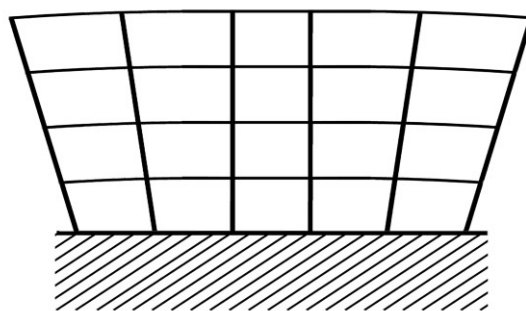


Рис. 3. Схема деформации кристаллических ячеек при повороте ростовой оси в сферолитовом островке по диаметральному сечению.

Для самой простой оценки предельных механических напряжений, можно использовать формулу для деформации цилиндра, вызванной поворотом ростовой оси

$$\varepsilon = \text{grad}\varphi \times \frac{t}{2}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  – относительная деформация,  $\varphi$  – угол поворота ростовой оси в

радианах,  $t$  – толщина тонкой пленки [11]. Расчет для пленки, осажденной при  $d = 40$  мкм, дает величину  $\varepsilon \sim 0,5\%$ , (где  $\text{grad}\varphi = 1,2 \times \frac{1}{57}$  рад/мкм = 0,021 рад/мкм,  $t = 0,5$  мкм). Растягивающие механические напряжения ( $\sigma = E_y \times \varepsilon$ ) оцениваются величиной  $\sim 580$  МПа, где  $E_y$  – модуль Юнга составляет  $\sim 115$  ГПа [18]. Согласно [19] для тонких пленок ЦТС предел прочности в условиях растягивающих механических сил оценивается как  $510 \pm 35$  МПа. Таким образом, расчетные значения (580 МПа) неплохо согласуются с экспериментально определенной величиной предела прочности. Тем не менее, можно полагать, что реальные значения предела упругости в тонких пленках, при котором происходит формирование большеугловых границ (т.е., макроскопических структурных нарушений) могут быть существенно выше.

Латеральный пьезоэлектрический отклик в пленках измерялся в контактном режиме на частоте  $\sim 150$  кГц, площадь сканирования составляла  $80 \times 80$  мкм. Наиболее характерные результаты были получены на отдельных сферолитовых островках (см. рис. 4). Светлый оттенок на изображении латеральной моды (см. рис. 4 а) говорил об ориентации вектора латеральной поляризации влево, а темный оттенок – вправо, в противоположном направлении. Распределение сигнала по горизонтальному срезу АБ свидетельствовало о том, что в центре сферолита латеральная поляризация была близка к нулю, а при отклонении от центра сигнал резко возрастал, а затем плавно увеличивался по мере движения к периферии островка (рис. 4,б). Направление поляризации при сканировании через центр островка изменялось на противоположное. Таким образом, величина и направление латеральной поляризации оказываются симметричными относительно центра сферолита.

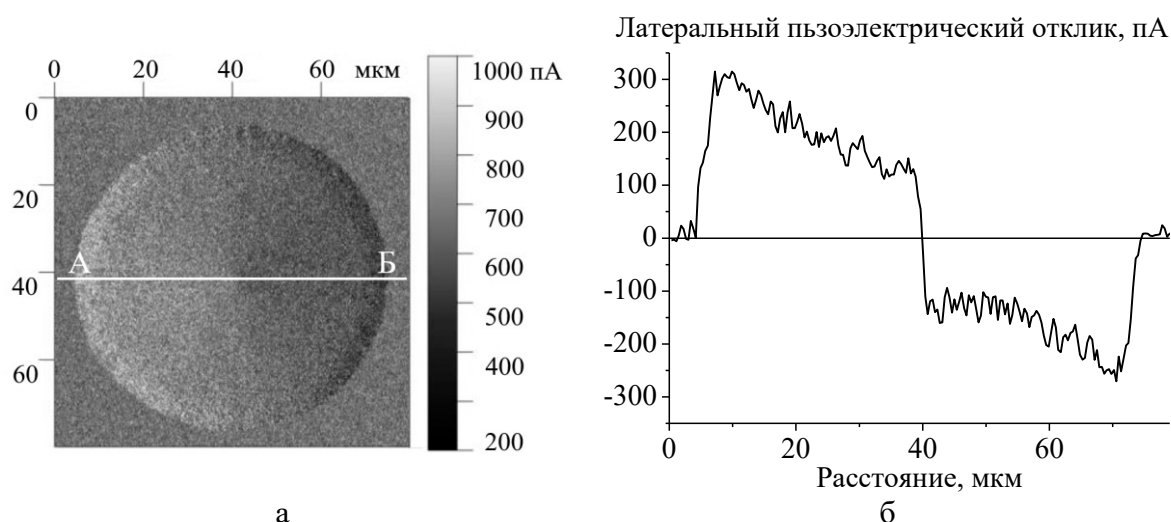


Рис. 4. Изображение латерального пьезоэлектрического отклика сферолитового островка в пирохлорной матрице (а) и профиль сигнала по линии АБ (б).

Возникновение радиальной латеральной поляризации, схематично изображенной на рис. 5, ранее в литературе практически не обсуждалось. Объяснение к ее возникновению может быть связано с формированием объемного отрицательного заряда (электронов) на глубоких ловушках вблизи интерфейса перовскит-пирохлор, которые возникают при трансформации кристаллической структуры, приводя к появлению сильных механических напряжений и, как следствие, многочисленных пор [20]. Радиальные механические напряжения в сферолитах приводят к переориентации сегнетоэлектрических диполей в радиальном направлении (с точностью до  $180^\circ$ ), а поле объемного заряда – к реориентации сегнетоэлектрических диполей в направлении вектора электрического поля. Аналогичная схема использовалась для объяснения возникновения самополяризованного состояния в тонких пленках ЦТС [21, 22]. Таким образом, наличие латеральной поляризации в сферолитах означает, что интерфейсы перовскитовых сферолитов оказываются заряженными отрицательным зарядом. Аналогично, в однофазных блочных сферолитовых пленках отрицательно заряженными оказываются границы блоков.

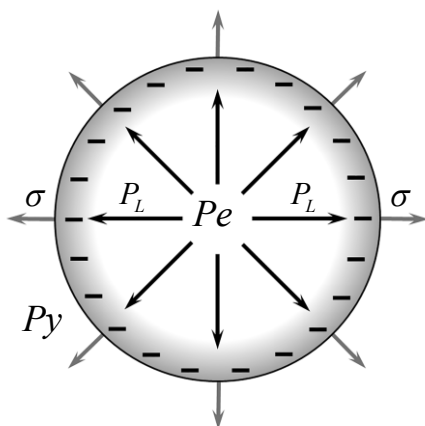


Рис. 5. Схематическое изображение радиальной ориентации латеральной поляризации  $P_L$  в сферолитовом перовскитовом  $Pe$  островке в пирохлорной матрице  $Py$  с отрицательно заряженной границей под действием растягивающих латеральных механических напряжений  $\sigma$ .

Из данных Таблицы 1 видно, что наблюдается корреляция в изменении величины сигнала оптической гармоники и среднего размера сферолитовых блоков. Можно полагать, что подобная корреляция связана с увеличением латеральных механических напряжений, при достижении определенных значений которых происходит реориентация сегнетоэлектрических диполей в направлении, коллинеарном с механическими напряжениями. Однако для подтверждения этого

предположения требуется проведение дальнейших исследований.

#### 4. Заключение

Проведенные исследования показали, что изменение размера сферолитовых блоков в тонких пленках ЦТС приводит к появлению сильных латеральных механических напряжений, достигающих величин предела упругости пленок, и внутриблоковых границ, что сопровождается изменением скорости поворота ростовых осей, аномальным изменением сигнала второй оптической гармоники и, как следствие, величины латеральной поляризации. Исследование латерального пьезоотклика в пленках показало, что границы сферолитов отрицательно заряжены, а вектор латеральной поляризации в них радиально ориентирован в направлении от центра сферолита к его границам.

*Работа поддержана внутренним грантом РГПУ им. А.И. Герцена (проект № 25 ВН).*

#### Библиографический список:

1. **Mikolajick, T.** Next generation ferroelectric materials for semiconductor process integration and their applications / T. Mikolajick, S. Slesazek, H. Mulaosmanovic et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2021. – V. 129. – I. 10. – Art. № 100901. – 21 p. DOI: 10.1063/5.0037617.
2. **Wall, J.M.** Sputtering process of  $Sr_{x}Al_{1-x}N$  thin films for ferroelectric applications / J.M. Wall, F. Yan // *Coatings*. – 2023. – V. 13. – I. 1. – Art. № 54. – 18 p. DOI: 10.3390/coatings13010054.
3. **Naito, K.** The ferroelectric orthorhombic phase formation of  $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  thin films on (-201)  $\beta$ -Ga $2$ O $3$  substrate by atomic layer deposition / K. Naito, K. Yamaguchi, T. Yoshimura, N. Fujimura // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2023. – V. 62. – № SM. – P. SM1018-1-SM1018-5. DOI: 10.35848/1347-4065/ace917.
4. **Zhang, H.** Engineering of electromechanical oxides by symmetry breaking / H. Zhang, M. Vasiljevic, A. Bergne et al. // *Advanced Materials Interfaces*. – 2023. – V. 10. – I. 18. – Art. № 2300083. – 22 p. DOI: 10.1002/admi.202300083.
5. **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.
6. **Bretos, I.** Active layers of high-performance lead zirconate titanate at temperatures compatible with silicon nano- and microelectronic devices / I. Bretos, R. Jiménez, M. Tomczyk et al. // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – Art. № 20143. – 14 p. DOI: 10.1038/srep20143.
7. **Song, L.** Toward low-temperature processing of lead zirconate titanate thin films: advances, strategies, and applications / L. Song, S. Glinsek, E. Defay // *Applied Physics Reviews*. – 2021. – V. 8. – I. 4. – Art. № 041315. – 37 p. DOI: 10.1063/5.0054004.
8. **Ma, Y.** Synthesis, microstructure and properties of magnetron sputtered lead zirconate titanate (PZT) thin film / Y. Ma, J. Song, X. Wang et al. // *Coatings*. – 2021. – V. 11. – I. 8. – Art. № 944. – 22 p. DOI: 10.3390/coatings11080944.
9. **Елшин, А.С.** Нелинейно-оптическая диагностика поликристаллических тонких плёнок цирконата-титаната свинца / А.С. Елшин, И.П. Пронин, С.В. Сенкевич, Е.Д. Мишина // *Письма в журнал технической физики*. – 2020. – Т. 46. – Вып. 8. – С. 32-35. DOI: 10.21883/PJTF.2020.08.49306.18142.
10. **Старицын, М.В.** Изменение структуры субмикронных пленок ЦТС при тонком варьировании состава в области морфотропной фазовой границы / М.В. Старицын, М.Л. Федосеев, Е.Ю. Каптелов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 400-410. DOI: 10.26456/pcascnm/2021.13.400.
11. **KolosoV, V.Yu.** Transmission electron microscopy studies of the specific structure of crystals formed by phase transition in iron oxide amorphous films / V.Yu. KolosoV, A.R. Thöln // *Acta Materialia*. – 2000. – V. 48. – I. 8. – P. 1829-1840. DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00471-1.
12. **Shtukenberg, A.G.** Spherulites / A.G. Shtukenberg, Y.O. Punin, E. Gunn, B. Kahr // *Chemical Reviews*.



- 2012. – V. 112. – I. 3. – P. 1805-1838. DOI: 10.1021/cr200297f.
13. Sun, W. Growth mechanism and microstructures of Cu<sub>2</sub>O/PVP spherulites / W. Sun, W. Zhou // Royal Society of Chemistry Advances. – 2022. – V. 12. – I. 31. – P. 20022-20028. DOI: 10.1039/d2ra03302j.
14. Lutjes, N.R. Spherulitic and rotational crystal growth of Quartz thin films / N.R. Lutjes, S. Zhou, J. Antoja-Lleonart et al. // Scientific Reports – 2021. – V. 11. – I. 1. – Art. № 14888. – 12 p. DOI: 10.1038/s41598-021-94147-y.
15. Musterman, E.J. Curved lattices of crystals formed in glass / E.J. Musterman, V. Dierolf, H. Jain // International Journal of Applied Glass Science. – 2022. – V. 13. – I. 3. – P. 402-419. DOI: 10.1111/ijag.16574.
16. Старицын, М.В. Микроструктура сферолитовых тонких пленок цирконата-титаната свинца / М.В. Старицын, В.П. Пронин, И.И. Хинич и др. // Физика твердого тела. – 2023. – Т. 65. – Вып. 8. – С. 1368-1374. DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56155.140.
17. Старицын, М.В. Сегнетоэлектрические свойства тонких пленок цирконата-титаната свинца, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления, в области морфотропной фазовой границы / М.В. Старицын, М.Л. Федосеев, Д.А. Киселев и др. // Физика твердого тела. – 2023. – Т. 65. – Вып. 2. – С. 296-301. DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54305.531.
18. Nazeer, H. Compositional dependence of the Young's modulus and piezoelectric coefficient of (110)-oriented pulsed laser deposited PZT thin films / H. Nazeer, M.D. Nguyen, Ö.S. Sukas et al. // Journal of Microelectromechanical Systems. – 2015. – V. 24. – I. 1. – P. 166-173. DOI: 10.1109/JMEMS.2014.2323476.
19. Yagnamurthy, I. Mechanical and ferroelectric behavior of PZT-based thin films / I. Yagnamurthy, I. Chasiotis, J. Lambros et al. // Journal of Microelectromechanical Systems. – 2011. – V. 20. – I. 6. – P. 1250-1258. DOI: 10.1109/JMEMS.2011.2167666.
20. Тентилова, И.Ю. Образование микропор в пленках цирконата-титаната свинца / И.Ю. Тентилова, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин, В.Л. Уголков // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – Вып. 11. – С. 1269-1273.
21. Afanasjev, V.P. Polarization and self-polarization in thin PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (PZT) films / V.P. Afanasjev, A.A. Petrov, I.P. Pronin et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2001. – V. 13. – № 39. – P. 8755-8763. DOI: 10.1088/0953-8984/13/39/304.
22. Пронин, И.П. Вклад механических напряжений в самополяризацию тонких сегнетоэлектрических пленок / И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, А.В. Гольцев, В.П. Афанасьев // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – Вып. 9. – С. 1685-1690.

#### References:

1. Mikolajick T., Slesazeck S., Mulaosmanovic H. et al. Next generation ferroelectric materials for semiconductor process integration and their applications, *Journal of Applied Physics*, 2021, vol. 129, issue 10, art. № 100901, 21 p. DOI: 10.1063/5.0037617.
2. Wall J.M., Yan F. Sputtering process of Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N thin films for ferroelectric applications, *Coatings*, 2023, vol. 13, issue 1, art. no. 54, 18 p. DOI: 10.3390/coatings13010054.
3. Naito K., Yamaguchi K., Yoshimura T., Fujimura N. The ferroelectric orthorhombic phase formation of Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> thin films on (-201) β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate by atomic layer deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2023, vol. 62, issue 1, art. no. SM, pp. SM1018-1-SM1018-5. DOI: 10.35848/1347-4065/ace917.
4. Zhang H., Vasiljevic M., Bergne A. et al. Engineering of electromechanical oxides by symmetry breaking, *Advanced Materials Interfaces*, 2023, vol. 10, issue 18, art. no. 2300083, 22 p. DOI: 10.1002/admi.202300083.
5. Izyumskaya N., Alivov Y.-I., Cho S.-J. et al. Processing, structure, properties, and applications of PZT thin films, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2007, vol. 32, issue 3-4, pp. 111-202. DOI: 10.1080/10408430701707347.
6. Bretos I., Jiménez R., Tomczyk M. et al. Active layers of high-performance lead zirconate titanate at temperatures compatible with silicon nano- and microelectronic devices, *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, art. no. 20143, 14 p. DOI: 10.1038/srep20143.
7. Song L., Glinsek S., Defay E. Toward low-temperature processing of lead zirconate titanate thin films: advances, strategies, and applications, *Applied Physics Reviews*, 2021, vol. 8, issue 4, art. № 041315, 37 p. DOI: 10.1063/5.0054004.
8. Ma Y., Song J., Wang X. et al. Synthesis, microstructure and properties of magnetron sputtered lead zirconate titanate (PZT) thin film, *Coatings*, 2021, vol. 11, issue 8, art. № 944, 22 p. DOI: 10.3390/coatings11080944.
9. Elshin A.S., Pronin I.P., Senkevich S.V., Mishina E.D. Nonlinear optical diagnostics of thin polycrystalline lead zirconate titanate films, *Technical Physics Letters*, 2020, vol. 46, issue 4, pp. 385-388. DOI: 10.1134/S1063785020040215.
10. Staritsyn M.V., Fedoseev M.L., Kaptelov E.Yu. et al. Изменение структуры субмикронных пленок TsTS при

tonkom var'irovaniy sostava v oblasti morfotropnoj fazovoj granitsy [Structure changing of submicron PZT films with a fine variation of the composition corresponding to morphotropic phase boundary], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2021, issue 13, pp. 400-410. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.400. (In Russian).

11. Kolosov V.Yu., Thölen A.R., Transmission electron microscopy studies of the specific structure of crystals formed by phase transition in iron oxide amorphous films, *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, issue 8, pp. 1829-1840/ DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00471-1.

12. Shtukenberg A.G., Punin Y.O., Gunn E, Kahr B. Spherulites, *Chemical Reviews*, 2012, vol. 112, issue 3, pp. 1805-1838. DOI: 10.1021/cr200297f.

13. Sun W., Zhou W., Growth mechanism and microstructures of Cu<sub>2</sub>O/PVP spherulites, *RSC Advances*, 2022, vol. 12, issue 31, pp. 20022-20028. DOI: 10.1039/d2ra03302j.

14. Lutjes N.R., Zhou S., Antoja-Lleonart J. et al. Spherulitic and rotational crystal growth of Quartz thin films *Scientific Reports*, 2021, vol. 11, issue 1, art. № 14888, 12 p. DOI: 10.1038/s41598-021-94147-y.

15. Musterman E.J., Dierolf V., Jain H., Curved lattices of crystals formed in glass, *International Journal of Applied Glass Science*, 2022, vol. 13, issue 3, pp. 402-419. DOI: 10.1111/ijag.16574.

16. Staritsyn M.V., Pronin V.P., Khinich I.I. et al. Mikrostruktura sferolitovykh tonkikh plenok cirkonata titanata svinca [Microstructure of spherulitic lead zirconate-titanate thin films], *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State], 2023, vol. 65, issue 8, pp. 1368-1374. DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56155.140. (In Russian).

17. Staritsyn M.V., Fedoseev M.L., Kiselev D.A. et al. Ferroelectric properties of lead zirconate titanate thin films obtained by RF magnetron sputtering near the morphotropic phase boundary, *Physics of the Solid State*, 2023, vol. 65, issue 2, pp. 290-295. DOI: 10.21883/PSS.2023.02.55414.531.

18. Nazeer H., Nguyen M.D., Sukas Ö.S. et al. Compositional dependence of the Young's modulus and piezoelectric coefficient of (110)-oriented pulsed laser deposited PZT thin films, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2015, vol. 24, issue 1, pp. 166-173. DOI: 10.1109/JMEMS.2014.2323476.

19. Yagnamurthy I., Chasiotis I., Lambros J. et al. Mechanical and ferroelectric behavior of PZT-based thin films, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2011, vol. 20, issue 6, pp. 1250-1258. DOI: 10.1109/JMEMS.2011.2167666.

20. Tentilova I.Yu., Kaptelov E.Yu., Pronin I.P. Ugol'kov V.L. Micropore formation in lead zirconate titanate films, *Inorganic Materials*, 2012, vol. 48, issue 11, pp. 1136-1140. DOI: 10.1134/S0020168512110155.

21. Afanasjev V.P., Petrov A.A., Pronin I.P. et al. Polarization and self-polarization in thin PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (PZT) films, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001, vol. 13, no. 39, pp. 8755-8763. DOI: 10.1088/0953-8984/13/39/304.

22. Pronin I.P., Kaptelov E.Yu., Gol'tsev A.V., Afanas'ev V.P. The effect of stresses on self-polarization of thin ferroelectric films, *Physics of the Solid State*, 2003, vol. 45, issue 9, pp. 1768-1773. DOI: 10.1134/1.1611249.

*Original paper*

**PECULIARITIES OF THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF THIN  
SPHERULITIC PZT FILMS FORMED BY A TWO-STAGE RADIO-FREQUENCY  
MAGNETRON DEPOSITION METHOD**

M.V. Staritsyn<sup>1</sup>, D.A. Kiselev<sup>2</sup>, V.P. Pronin<sup>3</sup>, A.N. Krushelnitsky<sup>3</sup>, S.V. Senkevich<sup>3,4</sup>,  
E.Yu. Kaptelov<sup>4</sup>, I.P. Pronin<sup>4</sup>

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

<sup>2</sup>*NUST MISIS, Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*Herzen University, Saint Petersburg, Russia*

<sup>4</sup>*Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia*

10.26456/pcascnn/2023.15.196

**Abstract:** The paper presents the results of experimental studies of the microstructure and piezoelectric properties of thin lead zirconate-titanate films characterized by either an island structure of radially radiant spherulites located in a low-temperature pyrochlore matrix or a block single-phase spherulitic structure with different linear block sizes. Changing the size of the blocks within 10-50 μm was achieved by varying the distance from the target to the substrate in the range of 30-70 mm, leading to a change in the heating temperature of the substrate in the radio-frequency magnetron sputtering of a ceramic target during film deposition on a «cold» platinized silicon substrate. The temperature of subsequent annealing for the crystallization of the perovskite phase was 550°C for island films and 580°C for single-phase films. Scanning electron microscopy methods have revealed

anomalous dependences of the rotation of the growth axis with the growth of the linear dimensions of spherulites, reaching a value of 1,2 deg/ $\mu\text{m}$ , and other microstructural parameters of thin films. The observed phenomena were caused by lateral mechanical stresses arising during the solid-state transformation from the pyrochlore phase to the perovskite phase, accompanied by a change in the density of the films. At tensile stresses of the order of the elastic limit, this led to the appearance of intra-block high-angle boundaries. The behavior of lateral polarization was studied by the method of force microscopy of the piezoelectric response and it was shown that tensile mechanical stresses in spherulites lead to the orientation of the lateral polarization vector in the radial direction.

*Keywords: lead zirconate-titanate thin films, pyrochlore-perovskite phase transformation, spherulite microstructure, piezoresponse force microscopy.*

*Старицын Михаил Владимирович – инженер 3 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» им. И.В. Горькина»*

*Киселев Дмитрий Александрович – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, заведующий лабораторией физики оксидных сегнетоэлектриков, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

*Пронин Владимир Петрович – д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры теоретической физики и астрономии, ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена»  
Крушельницкий Артемий Николаевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры методики обучения физике, ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена»*

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

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

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

*Mikhail V. Staritsyn – engineer, NRC «Kurchatov institute» – CRISM «Prometey»*

*Dmitry A. Kiselev – Ph. D., Senior Researcher, Head of the Laboratory of Physics of Oxide Ferroelectrics, NUST MISIS*

*Vladimir P. Pronin –Dr. Sc., Docent, Professor of the Department of Theoretical Physics and Astronomy, Herzen University*

*Artemy N. Krushelnitsky – Ph. D., Docent, Department of Methods of Teaching Physics, Herzen University*

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

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

*Igor P. Pronin – Dr. Sc, Senior Researcher (rank), Leading Researcher (job title), Ioffe Institute*

Поступила в редакцию/received: 05.09.2023; после рецензирования/reviced: 10.10.2023; принята/accepted: 12.10.2023.