

УДК 539.25; 537.9

на правах рукописи

Хмеленин Дмитрий Николаевич

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ  
ПЛЕНОК ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2013 г.

Работа выполнена в лаборатории электронной микроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук (ИК РАН).

Научный руководитель: **Жигалина Ольга Михайловна**, доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии ИК РАН.

Официальные оппоненты: **Клечковская Вера Всеволодовна**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующая лабораторией электронографии ИК РАН.

**Аронин Александр Семенович**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела Российской академии наук.

Ведущая организация: Институт металловедения и физики металлов Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина»

Защита диссертации состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 года в \_\_ч. \_\_ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, по адресу 119333, г. Москва, Ленинский пр-т, д.59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИК РАН.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета Д 002.114.01  
кандидат физико-математических наук

В.М. Каневский

## **Общая характеристика работы**

### **Актуальность темы.**

В последнее время системы для комплексного исследования структуры и химического состава плёнок, тонких слоёв, объектов наноразмерной величины, в первую очередь, электронные микроскопы, являются необходимыми инструментами для создания и развития современной микро- и наноэлектроники [1]. Методы электронной микроскопии являются одновременно как методами исследования наноструктурных объектов, так и средством контроля и управления качеством изделий, элементами которых являются плёнки, полученные различными способами [2-4]. Так, например, структура плёнок системы Fe-Zr-N, получаемых магнетронным напылением, зависит от условий получения и определяет фазово-структурное состояние при последующем отжиге. В этой связи, изучение влияния параметров напыления на формирующуюся структуру и её эволюцию при последующем отжиге с помощью методов электронной микроскопии, позволяет получать плёночный материал с заданными магнитными свойствами, поскольку они, как известно, чрезвычайно чувствительны к малейшим изменениям в структуре.

Метод химического осаждения из растворов и, в частности, золь-гель метод, широко используется в последние годы для формирования тонких слоёв многокомпонентных оксидов, обеспечивая сохранение стехиометрического соотношения элементов и относительно низкотемпературный режим формирования оксидных фаз, например, в случае плёнок титаната-цирконата свинца и титаната бария-стронция [5]. В связи с высокой скоростью диффузии химических элементов плёнки и слоёв металлизации, в ходе последующего отжига наблюдается образование нежелательных фаз в нижележащих слоях гетероструктуры. Задачей отжига при формировании слоёв является достижение оптимальной кристаллической структуры плёнки и её электрофизических параметров при минимальной температуре термообработки. В связи с этим, применение нетрадиционных методов отжига, таких как лазерный, может решить задачу формирования структуры отдельных слоев многослойных композиций на основе сегнетоэлектриков, а электронная микроскопия – визуализировать эти изменения.

Изменение механических напряжений и кристаллической (а, следовательно, и доменной) структуры в плёнках, а также ориентирующее воздействие подложки

оказывают сильное влияние на магнитоэлектрический эффект, сегнетоэлектрическую поляризацию и намагниченность. Физические свойства многослойных гетеросистем на основе плёнок мультиферроиков также почти полностью определяются их кристаллической структурой. Феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) является практически единственным материалом, как с сегнетоэлектрическим, так и с антиферромагнитным упорядочением уже при комнатной температуре, что очень важно для практического применения мультиферроиков. Таким образом, получение данных о структуре таких плёнок методами электронной микроскопии – это способ преодоления проблем, препятствующих или сдерживающих их применение на практике.

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

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

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

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

– влияние легирования лантаном на оптимизацию структурного состояния плёнок мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$ , полученных методом химического осаждения из растворов на подложках  $\text{Si-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Pt}$ ;

– установление корреляции между структурой плёнок и их физическими свойствами.

**Научная новизна работы** заключается в том, что впервые методами электронной микроскопии исследованы процессы кристаллизации и структурные

изменения плёнок  $\text{PbZr}_{0,48}\text{Ti}_{0,52}\text{O}_3$  (ЦТС), полученных методом химического осаждения из раствора в широком интервале температур 550-900°C. Эти данные сопоставлены со структурными изменениями плёнок ЦТС после лазерного отжига.

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

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

### **Практическая значимость работы.**

Интеграция активных диэлектрических материалов (в том числе пленок ЦТС/ТБС и мультиферроиков) с технологиями микроэлектронного производства открыла возможность создания нового поколения элементной базы современной электроники, основанного на нелинейных физических эффектах. Огромный потенциал данного направления нашёл отражение в появлении нового междисциплинарного направления «интегрированные сегнетоэлектрики» объединяющего исследование новых материалов, физики сегнетоэлектрических структур и процессов их интеграции с полупроводниковыми технологиями [6]. В индустрии такие важные области применения, приводящие к концентрации значительных финансовых и интеллектуальных ресурсов, принято называть «killer-application». Однако сегнетоэлектрическая память по уровню интеграции едва достигает 1/1000 от достигнутых промышленностью показателей. Причиной этого явились существенные проблемы интеграции новых материалов. Это направление очень привлекательно и в возрождающейся отечественной электронной промышленности, так как сегодня речь идёт о производстве схем, рынок которых определяется не достижением рекордных показателей по минимальным топологическим размерам, а совокупностью ноу-хау в области формирования сегнетоэлектрического модуля. Причём, освоение этих элементов технологического процесса позволяет строить на их основе целые линейки различных устройств, в которых сегнетоэлектрический эффект является системообразующим – от запоминающих устройств до микроэлектромеханических систем и устройств СВЧ-

диапазона. Таким образом, данное направление может стать одним из важнейших в области создания конкурентоспособных отечественных производств, а также стойких к экстремальным воздействиям устройств специального назначения.

Магнитомягкие плёнки системы Fe-Zr-N [7] с нанокompозитной структурой, состоящей из наноразмерных зёрен ферромагнитной фазы на основе  $\alpha$ -Fe, дисперсноупрочнённой наночастицами немагнитной твёрдой фазы ZrN, способны обеспечить недостижимый на других плёночных материалах уникальный комплекс магнитных и механических свойств, требующийся для применения плёнок различной толщины в миниатюрных устройствах перспективной микроэлектроники.

#### **Личный вклад диссертанта.**

Автор лично принимал участие во всех этапах работы: подготовка образцов для исследования методами просвечивающей электронной микроскопии, получение микрофотографий структур, обработка и анализ результатов, написание статей, написание и оформление публикаций по теме диссертации.

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

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

2. Результаты электронно-микроскопических и РФА исследований процессов кристаллизации, фазового состава, текстурообразования плёнок ЦТС, полученных методом химического осаждения из растворов на подложках Si-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Pt, после отжига при температуре 550-900°C.

3. Структурные превращения в плёнках ЦТС (цирконат-титанат свинца) и ТБС (титаната бария–стронция) на подложках Si-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Pt после лазерного отжига по данным электронной микроскопии.

4. Результаты электронно-микроскопических и РФА исследований процессов кристаллизации плёнок мультиферроиков  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{BiFeO}_3$ , легированных лантаном, полученных методом химического осаждения из растворов, на подложках Si-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Pt.

## **Апробация работы**

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

Российских конференциях и симпозиумах по электронной микроскопии (Черноголовка, 2008, 2010, 2011, 2012), XVIII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков: ВКС – XVIII – 2008 (С. Петербург), ВКС–XIX–2011 (Московская обл.), X международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов » (ODPO-10, Ростов-на-Дону, Лоо), Международной научно-практической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» Intermatic-2009, Intermatic-2010, Intermatic-2011, Intermatic-2011 (Москва, 2009, 2010, 2011, 2012), 16th International Microscopy Congress (IMC-16), Sapporo, Japan, 10 th Multinational Congress on Microscopy (MCM2011) 2011, Urbino, Italy.

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

## **Публикации**

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

## **Структура и объём диссертации**

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

## **Содержание работы**

**Во введении** приводится общая характеристика работы: показана актуальность темы исследований, сформулированы цели, представлены положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна, показана практическая ценность полученных результатов, приведены сведения об апробации работы.

**В первой главе** приведён обзор литературы по теме диссертационной работы. Описаны области применения различных сегнетоэлектрических и ферромагнитных плёнок, особенности способов их получения, формирования кристаллической структуры и проблемы связанные с этим.

**Во второй главе** рассмотрены методики получения плёнок, описываемых далее в работе и методы их исследования. Плёнки сегнетоэлектриков и мультиферроиков получали методом химического осаждения из растворов с последующей сушкой и изотермической кристаллизацией в интервале температур 500-900°C (рис.1) на кафедре Физики конденсированного состояния факультета Электроники МГТУ МИРЭА [5]. Лазерный отжиг плёнок сегнетоэлектриков проводился с помощью эксимерного Kr-F лазера на установке «Гарпун» (ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН) к.ф.-м.н. И.Г. Лебо.

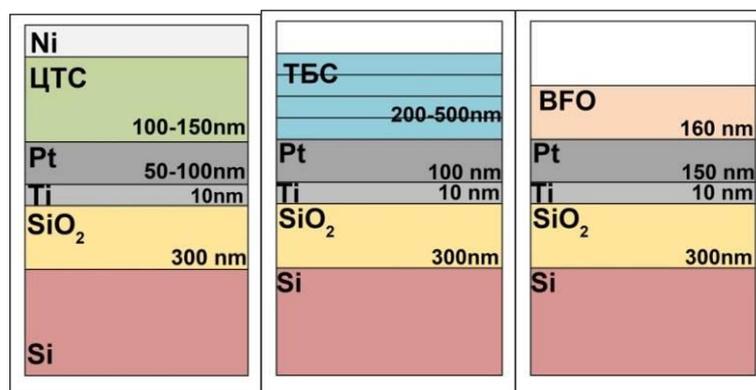


Рис.1. Схемы многослойных композиций на основе плёнок ЦТС, ТБС и BFO.

Получение методом реактивного магнетронного распыления и изотермической отжиг магнитомягких плёнок проводили в ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН). Исследование структуры композиций на основе плёнок проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ), просвечивающе-растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с широкоугловым детектором тёмного поля (STEM-NAADF), электронной дифракции, энергодисперсионного анализа (ЭДА) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) на микроскопах FEI Tecnai G<sup>2</sup>30ST (ИК РАН), FEI Tecnai F20 (Eindhoven, Голландия) и FEI Titan 80-300 (НИЦ «Курчатовский институт»). Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили в виде поперечных срезов и образцов «в плане» методами ионного травления и

фокусированным ионным пучком (ФИП). Дифрактограммы для установления фазового состава и преимущественной ориентации слоёв композиций были получены в ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П.Бардина» на дифрактометре Rigaku к.ф.-м.н. Н.Б. Дьяконовой.

Для обработки и анализа полученных изображений использовали программы Gatan Digital Micrograph, TIA, ImageScope и JEMS.

**В третьей главе** представлены результаты электронно-микроскопических исследований структуры магнитомягких плёнок  $Fe_{80-78}Zr_{10}N_{10-12}$  толщиной 0,7 и 1,8 мкм и её эволюции после отжига при  $T=200^\circ, 500^\circ, 600^\circ$  и  $650^\circ C$  с выдержкой 1 час.

Фазовый состав плёнок после напыления представлен пересыщенным твёрдым раствором Zr и N в  $\alpha$ -Fe с ОЦК-решёткой и нитридом ZrN с ГЦК-решёткой. В более тонкой плёнке концентрация Zr и N в твёрдом растворе выше. При отжиге ( $T=200,500^\circ C$ ) с повышением температуры уменьшается степень пересыщения твёрдого раствора, при этом Zr и N образуют соединение ZrN.

Фильтрация ЭМВР-изображений позволила выделить отдельные кристаллиты ОЦК-фазы и показать, что она характеризуется разнорзернистостью, а её зёрна соприкасаются друг с другом без аморфных прослоек (рис.2).

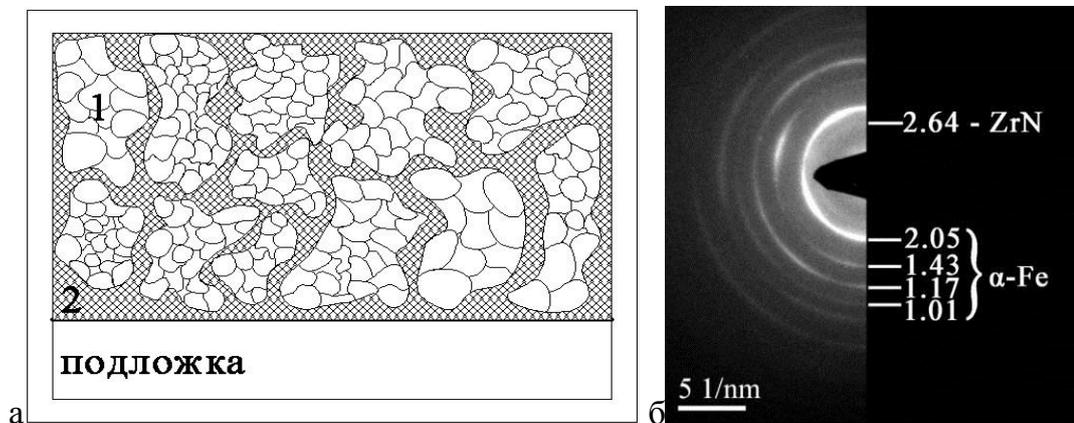


Рис.2. Структура плёнок  $Fe_{80-78}Zr_{10}N_{10-12}$  в исходном состоянии: а) схема структуры (1-конгломераты частиц ОЦК-фазы на основе  $\alpha$ -Fe, 2-ZrN); б) дифракционная картина.

Структура плёнок толщиной 0,7 мкм и 1,8 мкм, сформировавшаяся при  $500^\circ C$ , характеризуется как структура нанокомпозита, где среди кристаллитов размером 3-5 нм ферромагнитной ОЦК-фазы на основе  $\alpha$ -Fe располагаются наноразмерные частицы твёрдой, термодинамически стабильной фазы ZrN. В этом интервале температур отжига плёнки обладают уникальным сочетанием физико-механических

свойств: индукция насыщения  $B_s=1.85$  Тл, коэрцитивная сила  $H_c=24$  А/м, твёрдость  $H=15$  ГПа. Свойства измерены в ИМЕТ РАН.

Наблюдаются различия в динамике роста кристаллитов в плёнках различной толщины. Снижение среднего размера зерна при увеличении температуры отжига до  $T=500^\circ\text{C}$  в плёнке толщиной 0,7 мкм происходит из-за зарождения новых кристаллитов, в том числе кристаллитов фазы ZrN. В плёнке толщиной 1,8 мкм с повышением температуры отжига происходит незначительный рост зерна наряду с изменением химического состава фаз, при этом для всех состояний размер кристаллитов в плёнках толщиной 1,8 мкм в 1,5 раза больше. Нанокристаллическая структура характеризуется разнотернистостью, которая с повышением температуры отжига усиливается и проявляется в большей степени в плёнках толщиной 1,8 мкм. Средний размер зерна, степень разнотернистости и количество столбчатых скоплений больше в плёнках толщиной 1,8 мкм. При росте плёнки в процессе магнетронного напыления температура её поверхности в несколько раз выше температуры подложки. Таким образом, в поперечном сечении устанавливается градиент температуры, величина которого зависит от толщины плёнки, что приводит к формированию слоёв, различающихся по структуре и фазовому составу.

Структурные исследования показали, что перераспределение и снижение концентрации азота в плёнках проходило в три этапа. На первом этапе (до  $T=200^\circ\text{C}$ ) N выделялся из решётки  $\alpha\text{-Fe}$  с образованием нитрида ZrN и оставался в плёнке, на втором этапе (до  $T=500^\circ\text{C}$ ) снижение концентрации N связано с его выходом из плёнки в процессе отжига, третий этап ( $T=600\text{-}650^\circ\text{C}$ ) – стадия активного взаимодействия с подложкой.

Формирование диффузионных слоёв на межфазной границе “плёнка-подложка”, как и остальные процессы фазообразования в исследованных плёнках, определяется несколькими факторами: термодинамическими, кинетическими и структурными. При этом плёнки находятся в метастабильном состоянии, имеют нанокристаллическую структуру с очень большой площадью границ раздела и дефектов кристаллического строения. Подложка, как известно, играет очень важную роль при формировании структуры любых плёнок. В таких условиях диффузионные процессы протекают значительно быстрее.

Данные ЭДА и СХПЭЭ (рис.3) свидетельствуют о неоднородном распределении железа, циркония, азота, кислорода и протекании при отжиге на межфазной границе диффузионных процессов в многокомпонентной системе Fe-Zr-N-O-Si, приводящих к образованию сложного диффузионного слоя.

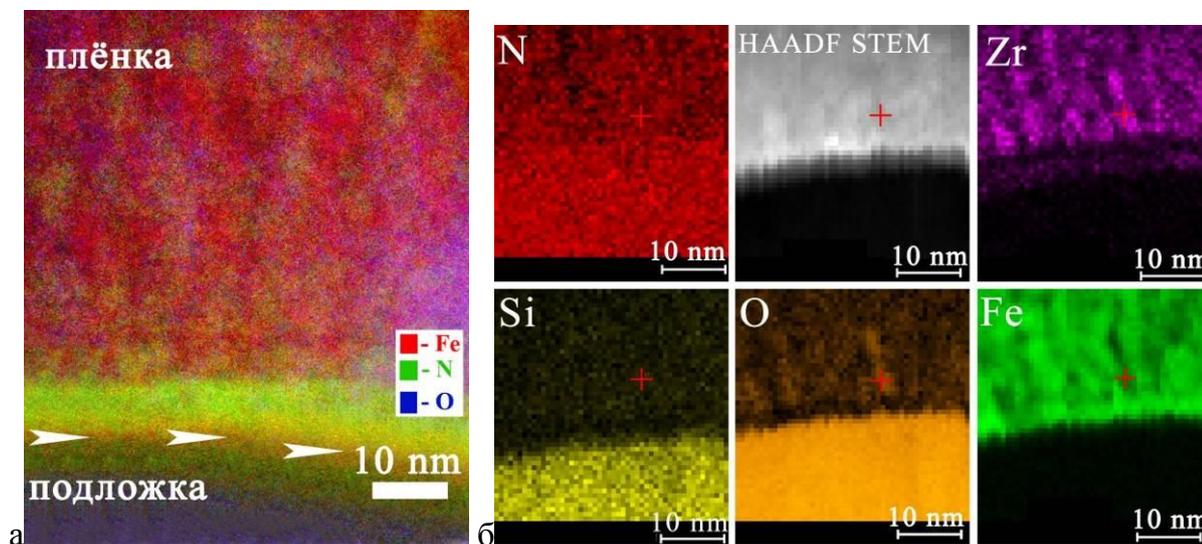


Рис.3. Распределение химических элементов в приграничной области плёнка-подложка: а) СХПЭЭ-карта; б) ЭДА-карты и HAADF STEM изображение.

В приграничной области плёнки толщиной 1,8 мкм обнаружены фазы  $\alpha$ -Fe, ZrN, ZrO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Fe и Fe<sub>x</sub>N (рис.4). Образованию фазы  $\gamma$ -Fe (рис.5) с периодом решётки ГЦК-фазы  $a=3,6\text{\AA}$ , намного превышающим период ОЦК-фазы  $a=2.866\text{\AA}$ , очевидно способствует фактор соответствия межплоскостных расстояний в кристаллических решётках ZrO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Fe. Процессы образования  $\gamma$ -Fe могут стимулировать также растягивающие напряжения, достигающие значения 1500 МПа, возникающие в плёнке после отжига при T=600-650°C.

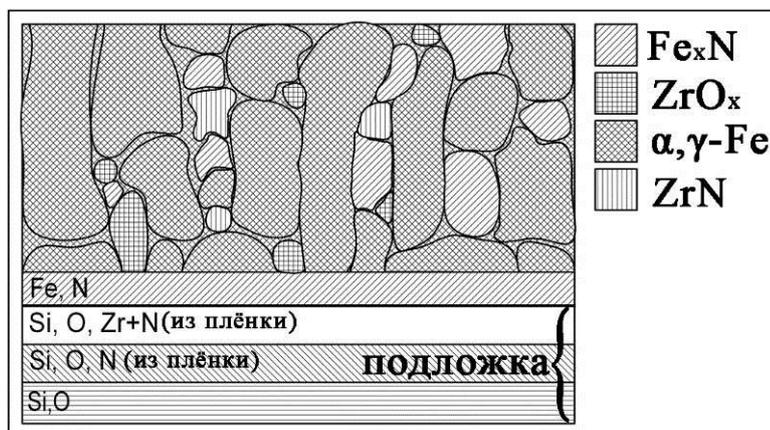


Рис.4. Схема структуры плёнки вблизи границы раздела плёнка-подложка.

Наблюдаемые в исследованных плёнках эффекты значительного увеличения растворимости Zr и N в  $\alpha$ -Fe и уменьшения величины периода кристаллической

ОЦК-решётки  $\alpha$ -Fe, несомненно, связаны с нанокристаллическим состоянием материала, в формировании свойств и структуры которого основную роль играют зернограничные области.

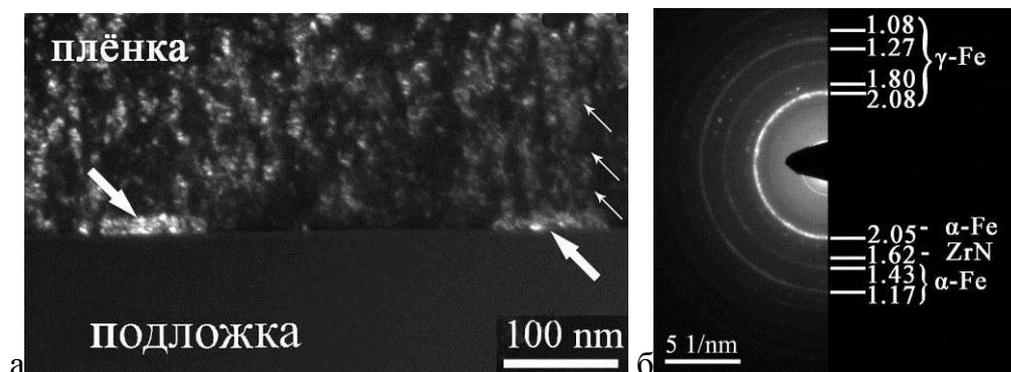


Рис.5. Структура плёнки толщиной 0,7 мкм после отжига при  $T=650^{\circ}\text{C}$ : а) ТП-изображение поперечного среза, толстыми стрелками показаны кристаллы  $\alpha$ -Fe, а тонкими – столбчатые скопления кристаллитов; б) дифракционная картина.

Образование немагнитных фаз ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_x\text{N}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\gamma$ -Fe) в процессе термообработки, с одной стороны, приводит к снижению магнитомягких свойств плёнок, с другой стороны, указанные нанofазы (оксиды и нитриды) улучшают механические характеристики плёнки, приводя к улучшению её прочности и износостойкости, что очень важно при использовании этих плёнок, например, для головок магнитной записи.

**В главе 4** рассматривается влияние различных видов отжига на структуру сегнетоэлектрических плёнок ЦТС и ТБС. В первой части главы показаны результаты исследований микроструктуры и электрофизических свойств тонких сегнетоэлектрических плёнок ЦТС ( $\text{PbZr}_{0.48}\text{TiO}_{0.52}\text{O}_3$ ), сформированных методом центрифугирования на подложках Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si.

Показано, что в тонких плёнках ЦТС зарождение зёрен перовскита (Pе) происходит при температуре  $550^{\circ}\text{C}$ , при этом зерна округлой формы прорастают от поверхности платины, наследуя ее ориентацию {111}, на половину толщины плёнки. Разупорядоченные перовскитные зерна (на порядок меньшего размера) вместе с частицами пирохлора (Pу) 2-15 нм формируются также в объёме плёнки (рис.6).

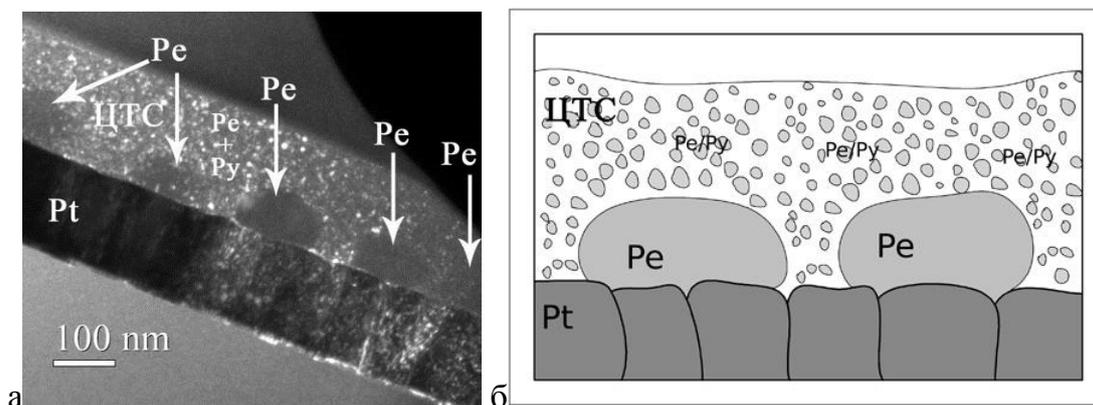


Рис. 6. Структура поперечного среза композиции ЦТС-Pt-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> после отжига при T=550°C: а) ТП изображение; б) схема структуры.

После отжига при T=600°C зёрна перовскита прорастают на всю толщину плёнки (рис.7), количество пироклорной фазы существенно уменьшается и при T=700°C практически исчезает, в то же время наблюдается увеличение доли зёрен перовскита с ориентацией {100}, которая после отжига при T=900°C становится доминирующей (рис.7). Основной причиной переориентации зёрен Pe фазы является активация диффузионных процессов в нижних слоях металлизационной системы композиций, несмотря на малую толщину адгезионного слоя TiO<sub>2</sub> (10-15нм).

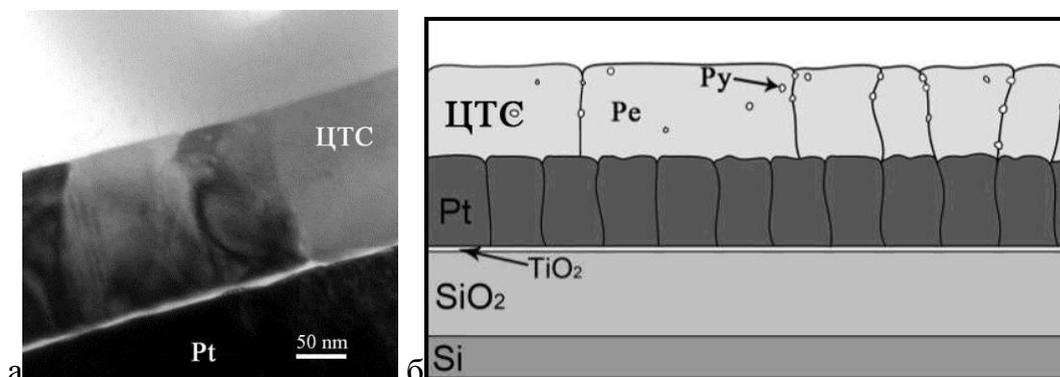


Рис. 7. Микрофотографии поперечного среза композиции ЦТС-Pt-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> после отжига при T = 600°C: а) изображение столбчатых зёрен Pe; б) схема структуры.

На рис.8 представлено изображение поперечного среза после отжига при T=900°C, приготовленного методом ФИП, и соответствующая схема структуры. В слое Pt по границам зёрен хорошо видны светлые включения (жёлтые квадраты), содержащие Ti и O, как показывают ЭД-спектры.

С ростом температуры кристаллизации наблюдается формирование типичных поляризационных сегнетоэлектрических свойств, связанное с завершением формирования кристаллической структуры. Максимум остаточной поляризации наблюдается при отжиге  $600^{\circ}\text{C}$  и составляет  $27 \text{ мкКл/см}^2$ , в то же время значение диэлектрической проницаемости образцов увеличивается вплоть до температуры кристаллизации  $750^{\circ}\text{C}$  и составляет 658. Измерения проводили в МГТУ МИРЭА при амплитуде испытательного синусоидального напряжения  $\sim 6 \text{ В}$  на частоте  $100 \text{ Гц}$ . На рис. 8г показаны усреднённые петли гистерезиса каждого из образцов

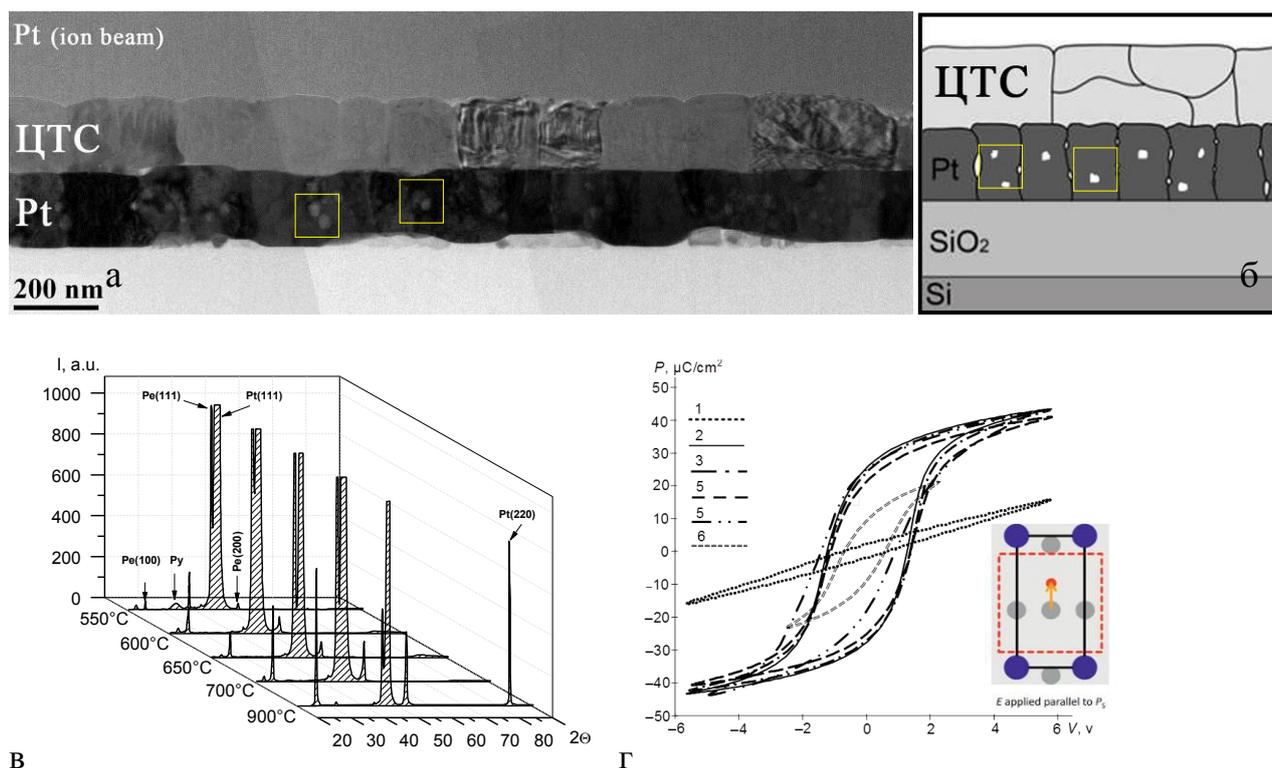


Рис.8. Микрофотографии поперечного среза композиции ЦТС-Pt-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> после отжига при  $T = 900^{\circ}\text{C}$ : а) изображение столбчатых зёрен Ре; б) схема структуры; в) дифрактограммы плёнок ЦТС и Pt слоя; г) графики зависимостей остаточной поляризации  $P_r$  от напряжения  $U$  для плёнок ЦТС, кристаллизованных при различных температурах: 1- $550^{\circ}\text{C}$ ; 2- $600^{\circ}\text{C}$ ; 3- $650^{\circ}\text{C}$ ; 4- $700^{\circ}\text{C}$ ; 5- $750^{\circ}\text{C}$ ; 6- $900^{\circ}\text{C}$ .

Во второй части главы представлены результаты исследования воздействия лазерного отжига на структуру плёнок ЦТС и ТБС. На пластинах Si-SiO<sub>2</sub>(300 нм)-Ti(10 нм)-Pt(100нм) диаметром 100 мм методом химического осаждения из растворов были сформированы плёнки титаната бария-стронция Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>. Луч лазера фокусировался на участке пластины диаметром до 1 см. В этой области вырезали образцы для исследования структуры.

ПЭМ-изображение структуры плёнки ТБС после лазерного отжига с энергией пучка  $0,36 \text{ Дж/см}^2$  представлено на рис.9. В плёнке видны кристаллы размером 3-5 нм в основном округлой формы, которые растут от платиновой подложки в приграничной области Pt-ТБС, либо зарождаются в толще плёнки.

Так как в исходном состоянии плёнка была аморфной, можно предположить, что образование мелких кристаллов, как и в первом случае, было инициировано воздействием лазера с энергией  $0,26-0,36 \text{ Дж/см}^2$ . необходимо отметить, что лазерный отжиг не привёл к изменению механизма кристаллизации плёнок ТБС. Как и в случае изотермического отжига, по-прежнему преобладает гетерогенное зарождение в объёме плёнки, а не на Pt слое, как в случае ЦТС.

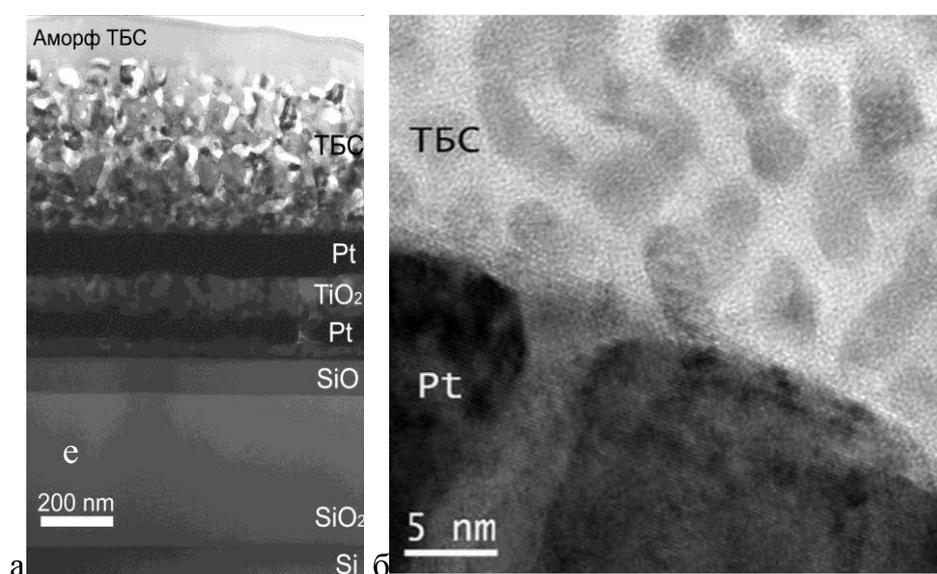


Рис.9. Микрофотографии структура поперечного среза ТБС- Pt-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> после лазерного отжига с энергией лазера  $0,36 \text{ Дж/см}^2$ : а) общий вид поперечного среза ТБС-Pt после лазерного отжига; б) изображение с высоким разрешением приграничной области ТБС-Pt.

Предварительно кристаллизованные плёнки ТБС после лазерного отжига обнаруживают слоистую столбчатую кристаллическую структуру. При этом верхний слой каждого образца был аморфным. Толщина аморфного слоя увеличивалась от 10-30 нм до 200 нм при увеличении энергии пучка лазера от  $0,57 \text{ Дж/см}^2$  до  $1,85 \text{ Дж/см}^2$ .

Воздействие лазера с энергией  $0,18 \text{ Дж/см}^2$  на аморфную плёнку ЦТС не вносит принципиальных изменений в её структуру: плёнка в основном остаётся аморфной, в ней появляются поры размером 2-10 нм, которые также присутствуют и в Pt слое. При

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

Таким образом, мощности пучка было недостаточно для инициализации процесса кристаллизации перовскита. При увеличении энергии лазера до 0,25-0,3 Дж/см<sup>2</sup> в структуре плёнки выделяются три зоны: верхняя аморфная, средняя – смесь мелких кристаллов Рu и Рe размером до 20 нм, нижняя (шириной 60-80 нм) также аморфная (рис.10а,б).

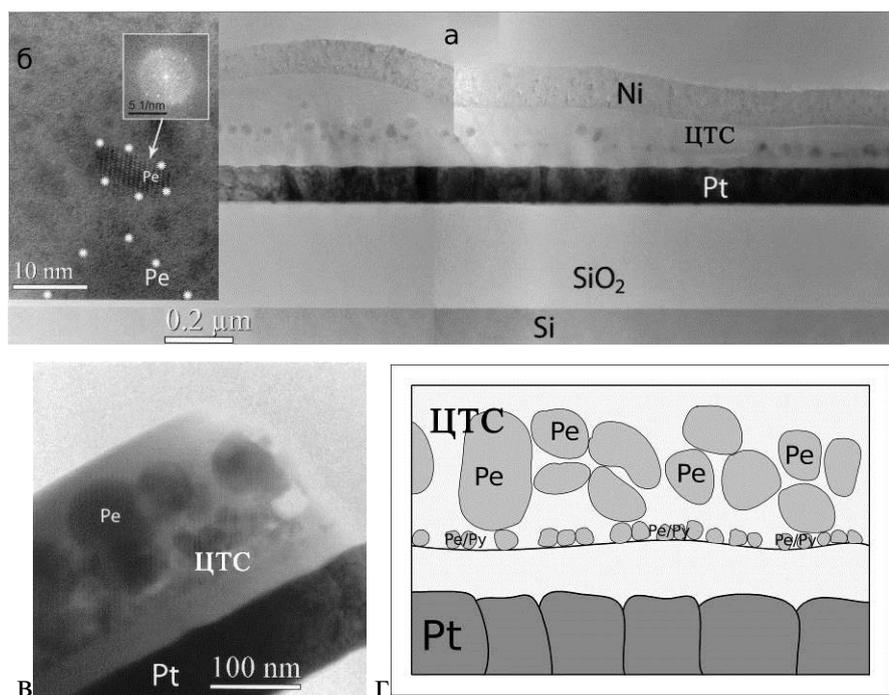


Рис.10. Структура плёнок ЦТС после лазерного отжига: а) общий вид плёнки после отжига с энергией лазера  $P=0.3$  Дж/см<sup>2</sup>; б) ВРЭМ-изображение кристалла Рe и Фурье-дифрактограмма; в) ПЭМ-изображение плёнки после отжига с энергией лазера  $P=0.35$  Дж/см<sup>2</sup>; г) схема структуры плёнки.

Отжиг плёнки с максимальной энергией лазера приводит к образованию перовскитных шарообразных зёрен размером от 10 до 120 нм (рис.10 в,г). Кристаллический слой распространяется почти на всю толщину плёнки. Зёрна зарождаются в объёме плёнки в отличие от изотермического отжига, где зёрна Рe зарождаются преимущественно на поверхности Рt электрода.

**В главе 5** приведены результаты исследования структуры и фазового состава тонких плёнок ВFO и ВFO, легированных лантаном, после отжига в интервале температур 500-700°С.

ПЭМ-исследования, анализ картин электронной дифракции, а также РФА показали, что температура начала кристаллизации ромбоэдрической  $\text{BiFeO}_3$  фазы составляет  $500^\circ\text{C}$ , однако бóльшая часть плёнки ещё остаётся аморфной. При увеличении температуры отжига до  $600\text{-}650^\circ\text{C}$  в структуре плёнки появляются дополнительные фазы. На рис. 11а представлено STEM HAADF изображение (светлый контраст свидетельствует о повышенном содержании химических элементов с бóльшим атомным номером, чем в матрице), карты распределения Bi, Fe и O соответственно (рис.11. б-г), а также ЭД-спектры (рис.11д,е), полученные от светлых включений (красный квадрат) и от матрицы (зелёный треугольник).

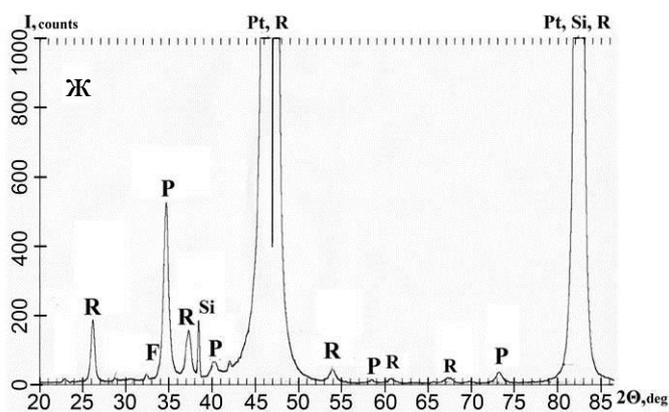
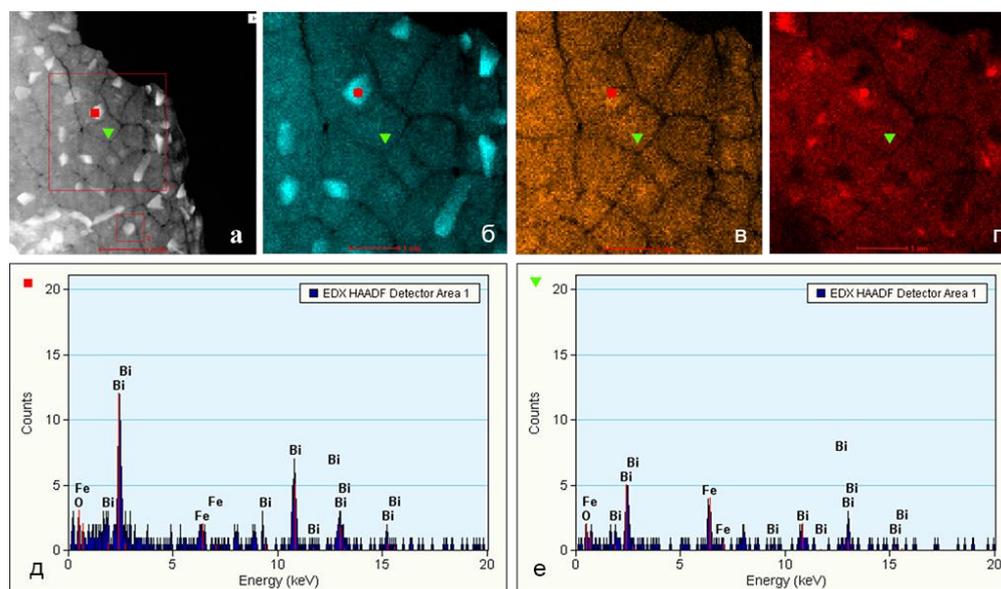


Рис.11. Структура плёнки BFO после отжига при  $T=650^\circ\text{C}$ : а) HAADF STEM изображение; б-г) EDX-карты распределения химических элементов Bi, Fe и O; д-е) ЭД-спектры; ж) рентгенограмма (R – фаза BFO с ромбоэдрической решёткой, F – фаза  $\text{Bi}_{3.43}\text{Fe}_{0.57}\text{O}_6$ , P – фаза  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ).

Эти данные свидетельствуют о присутствии фазы, обогащённой висмутом, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа: на рентгенограмме плёнки присутствуют пики от трёх фаз: ромбоэдрической  $\text{BiFeO}_3$ , ромбической  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , и кубической  $\text{Bi}_{3.43}\text{Fe}_{0.57}\text{O}_6$  (рис. 11ж). Эти данные о структуре плёнок BFO, полученных

химическим осаждением из растворов, объясняют низкий уровень их физических свойств, учитывая тот факт, что они определяются только фазой ВФО с ромбической решёткой.

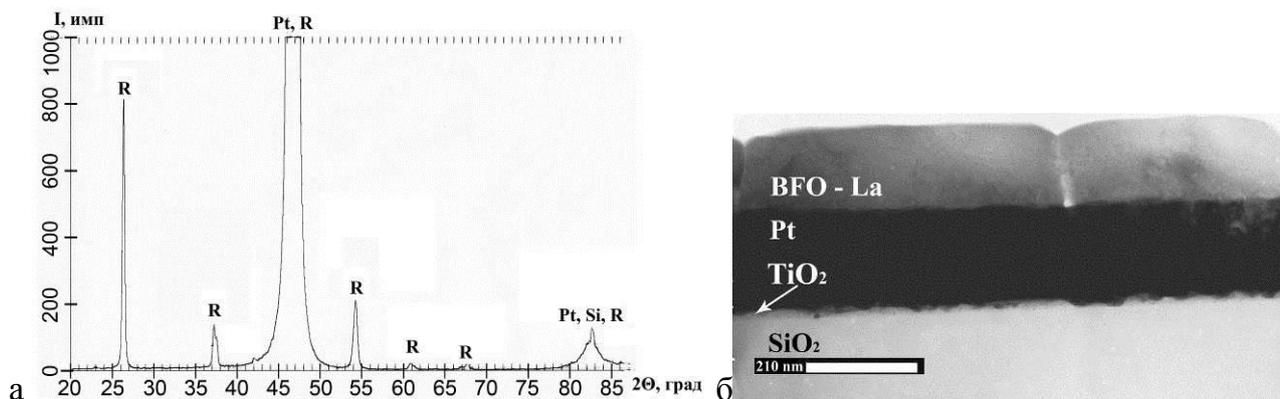


Рис.12. Структура плёнки ВФО(La) после отжига при  $T=650^{\circ}\text{C}$ :

а) рентгенограмма, б) светлопольное ПЭМ-изображение поперечного среза.

Присутствие лантана в структуре плёнки ВФО(La) приводит к увеличению температуры начала кристаллизации ромбоэдрической фазы до  $550^{\circ}\text{C}$ , при этом плёнка остаётся однофазной до температур отжига  $700^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, легирование плёнок лантаном способствует термической стабильности ромбоэдрической фазы.

## Выводы

1. Методами АЭМ и РФА проведено исследование процессов кристаллизации композиций ЦТС/ТБС-Pt-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Si, полученных методом химического осаждения из растворов, после изотермического и лазерного отжига:

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

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

- установлено, что кристаллизация плёнок ЦТС в процессе лазерного отжига происходит с образованием кристаллов Pe и Py, их объёмная доля определяется

энергией лазера и количеством импульсов, в отличие от изотермического отжига, зарождение и рост сферических кристаллов Re происходят в объёме плёнки;

- установлено, что воздействие лазерного пучка с энергией 0,26-0,36 Дж/см<sup>2</sup> инициирует процесс кристаллизации плёнок ТБС во всём объёме, а в случае предварительно кристаллизованной плёнки при энергии лазера 0,57-1,85 Дж/см<sup>2</sup>, локализуется в верхних слоях, что приводит к их аморфизации. Морфология зёрен и состав внутренних слоёв композиций практически не изменяются.

2. Установлено, что фазовый состав плёнок Fe<sub>80-78</sub>Zr<sub>10</sub>N<sub>10-12</sub>, полученных реактивным магнетронным напылением на подложках из жаропрочного стекла, представлен пересыщенным твёрдым раствором Zr и N в α-Fe и нитридом ZrN с ГЦК-решёткой, в плёнках толщиной 0,7 мкм степень пересыщения твёрдого раствора выше чем в плёнках толщиной 1,8 мкм. При отжиге (T=200, 500°C) в плёнке уменьшается степень пересыщения твёрдого раствора и образуются фазы ZrN, Fe<sub>x</sub>N и γ-Fe (T=600, 650°C). На границе плёнка-подложка вследствие встречной диффузии азота и кислорода образуются переходный слой переменного состава (около 20 нм) и дополнительные наноразмерные фазы ZrO<sub>2</sub> и Fe<sub>x</sub>N (x=2,4).

3. Показано, что структура плёнок Fe<sub>80-78</sub>Zr<sub>10</sub>N<sub>10-12</sub> представлена зёрнами (d<sub>ср</sub>=3-5 нм), часть которых образует столбчатые скопления, формирующиеся в направлении роста плёнки. Средний размер зерна, разнотернистость и количество столбчатых скоплений больше в плёнках толщиной 1,8 мкм. Наблюдаемые различия структуры и фазового состава плёнок 0,7 и 1,8 мкм обусловлены существованием и разницей температурного градиента, возникающего в процессе напыления и обеспечивающего условия для более полного протекания диффузионных процессов в более толстых плёнках. Оптимальные физико-механические свойства плёнок проявляются после отжига при T=500°C.

4. Проведено исследование структуры и фазового состава тонких плёнок ВFO и ВFO(La) после отжига при T=500-700°C. Установлено, что температура начала кристаллизации ромбоэдрической фазы ViFeO<sub>3</sub> составляет 500°C. При повышении температуры отжига появляются несегнетоэлектрические фазы Vi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> и Vi<sub>3,43</sub>Fe<sub>0,57</sub>O<sub>6</sub>. Легирование лантаном повышает температуру кристаллизации до 550°C и предотвращает образование нежелательных фаз до T=700°C.

### **Список цитируемой литературы**

1. Ramesh R., Aggarwal S., Auciello O. Science and technology of ferroelectric films and heterostructures for non-volatile ferroelectric memories // *Materials Science and Engineering*. — 2001. — Vol. 32. — P. 191-236.
2. Фульц Б., Хау Дж. М. Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия материалов. — Москва : Техносфера, 2011. — 905 с.
3. Справочник по микроскопии для нанотехнологии / Под ред. Яо Нан, Ван Чжун Лин. — Москва : Научный мир, 2011. — 712 с.
4. Zou Xiaodong, Hovmoller Sven, Oleynikov Peter *Electron crystallography, electron microscopy and electron diffraction*. — Oxford University Press, 2012. — 332 p.
5. Воротилов К. А., Мухортов В. М., Сигов А. С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства.. — Москва : Энергоатомиздат, 2011.
6. Izyumskaya N., Alivov Ya., Morkoç H. Oxides, Oxides, and More Oxides: High-κ Oxides, Ferroelectrics, Ferromagnetics, and Multiferroics. // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. — 2009. — Vol. 34, Issue 3-4.
7. Шефтель Е. Н. Новый класс магнитно-мягких нанокристаллических пленок Fe-тугоплавкий нитрид: роль параметров структуры в формировании магнитных свойств // *Перспективные материалы*. — Суздаль, 2007. — С. 1-6.

### **Список публикаций по теме диссертации.**

1. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Воротилов К.А., Сигов А. С., Васильев В.А., Лебо И.Г., Зворыкин В.Д. Электронная микроскопия структурных изменений в плёнках титаната бария-стронция после лазерного отжига. // *Нано- и микросистемная техника*. — 2007.— № 10. — С. 2-5.
2. Жигалина О.М., Воротилов К.А., Хмеленин Д.Н., Сигов А.С. Структурные особенности плёнок цирконата-титаната свинца, сформированных методом химического осаждения из растворов с различным содержанием свинца. // *Нано- и микросистемная техника*. — 2008. — №11.— С. 17-22.
3. Жигалина О.М., Воротилов К.А., Хмеленин Д.Н., Сигов А.С. Структура плёнок, полученных химическим осаждением из растворов на подложках из поликора. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 2008. — №9. — С. 3-8.

4. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Воротилов К.А., Сигов А.С., Лебо И.Г. Электронная микроскопия структуры композиций ТБС\_Pt-Ti-SiO<sub>2</sub>-Si после лазерного отжига // ФТТ — 2009. — т.51, — вып.7. — С.1398-1399.

5. Zhigalina O.M., Vorotilov K.A., Khmelenin D.N., Sigov A.S., Gainutdinov R.V.//Correlation grain and domain structures in PZT thin films. // Integrated Ferroelectrics. — 2009— V.106. — Issue 1. — P.70-80.

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

7. Жигалина О.М., Котова Н.М., Васильев В.А., Воротилов К.А., Хмеленин Д.Н., Мазитов А.А., Серёгин И.С., Дьяконова Н.Б. // Структура плёнок BiFeO<sub>3</sub> : La, синтезированных методом химического осаждения из растворов //Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. — 2010. — Т. 10. — №1-2. — С. 25-29.

8. Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Воротилов К.А., Котова Н.М., Мазитов А.А., Серёгин И.С., Дьяконова Н.Б. Структура и фазовый состав плёнок BFO(La), синтезированных методом химического осаждения из растворов // Физика твёрдого тела. — 2012. — том 54. — вып. 5. — С. 937-938.

9. Хмеленин Д.Н., Жигалина О.М., Воротилов К.А., Лебо И.Г. Кристаллизация плёнок титаната-цирконата свинца с помощью лазерного отжига // Физика твёрдого тела. — 2012. — том 54. — вып. 5. — с. 839-841.

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

Жигалина О.М., Хмеленин Д.Н., Шефтель Е.Н., Усманова Г.Ш., Васильев А.Л. Просвечивающая электронная микроскопия плёнок Fe<sub>88</sub>Zr<sub>10</sub>N<sub>11</sub> // Международная научно-техническая конференция Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения 14-17 ноября «INTERMATIC-2011» Москва, МИРЭА, — С. 45-52.

### Список тезисов конференций:

1. Zhigalina O. M., Vorotilov K. A., Sigov A. S., Khmelinin D. N., Kumskov A. S. Visualization of grain morphology in BST films by TEM // 16th International Microscopy Congress (IMC-16). — Sapporo, Japan, 2006. — P. 1364-2006.
2. Жигалина О. М., Хмеленин Д. Н., Воротилов К. А., Сигов А. С., Васильев А. Л., Лебо И. Г., Зворыкин В. Д., Левченко А. О., Устиновский Н. Н. Влияние лазерного отжига на структуру композиций ТБС-Pt-Ti-SiO<sub>2</sub>-Si. // Материалы IV Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», (Intermatic- 2006). — Москва : МИРЭА, 2006 Ч.2. — P. 12-14.
3. Жигалина О. М., Хмеленин Д. Н., Воротилов К. А., Сигов А. С., Лебо И. Г. Технологические возможности лазерного термоотжига для формирования сегнетоэлектрических плёнок титаната бария-стронция. // Материалы V Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (Intermatic-2007). — Москва, 2007. Ч.2.. — С. 20-23.
4. Жигалина О. М., Хмеленин Д. Н., Сигов А. С., Васильев А. Л., Лебо И. Г., Зворыкин В. Д., Левченко А. О., Устиновский Н. Н. Электронная микроскопия структуры композиций ТБС-Pt-Ti-SiO<sub>2</sub>-Si после лазерного отжига. // Десятый международный симпозиум «порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-10. — Ростов-на-дону, п. Лоо, 2007. Ч.III. — С. 173.
5. Жигалина О. М., Хмеленин Д. Н., Воротилов К. А., Гайнутдинов Р. В., Васильев В. А., Сигов А. С. Электронная микроскопия гетероструктур титаната-цирконата свинца. // XXII Российская конференция по электронной микроскопии. — Черногоровка, 2008. — С. 166.
6. Жигалина О. М., Хмеленин Д. Н., Воротилов К. А., Сигов А. С., Лебо И. Г. Электронная микроскопия сегнетоэлектрических плёнок после лазерного отжига. // XXII Российская конференция по электронной микроскопии. — Черногоровка, 2008. — С. 167.
7. Жигалина О. М., Хмеленин Д. Н., Кускова А. Н., Воротилов К. А., Сигов А. С., Carlsson A. Электронная микроскопия композиций на основе сегнетоэлектриков // Первые московские чтения по проблемам прочности материалов, посвящённые 85-

летию со дня рождения проф. В.Л. Инденбома и 90-летию со дня рождения проф. Л.М. Утевского. — Москва, 2009. — С. 74.

8. Zhigalina O. M., Khmelenin D. N., Sheftel E. N., Usmanova G. Sh., Carlsson A. (S)TEM/EELS characterization of phase and structural state in Fe<sub>88</sub>Zr<sub>10</sub>N<sub>11</sub> ferromagnetic films. // Abstracts of Microscopy Conference. — Austria, Graz, 2009. — Vol. 3. — P. 457.

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

10. Хмеленин Д. Н., Жигалина О. М., Шефтель Е. Н., Усманова Г. Ш., Carlsson A. Просвечивающая электронная микроскопия эволюции структуры плёнок Fe<sub>88</sub>Zr<sub>10</sub>N<sub>11</sub> после отжига // XXIII Российская конференция по электронной микроскопии. — Черноголовка, 2010. — С. 43-44.

11. Жигалина О. М., Хмеленин Д. Н., Васильев В. А., Воротилов К. А., Котова Н. М., Мазитов А. А., Серегин И. С. Структура и фазовый состав плёнок BiFeO<sub>3</sub>:La, сформированных методом химического осаждения из растворов // XIX Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. — Москва, 2011. — С. 187..

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

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