

ФИЗИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И НАНОЭЛЕКТРОНИКА

УДК 621.315.592

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ
В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ ПЕРОВСКИТНОГО ТИПА**

Н. В. Мухин, к.т.н., доцент, с.н.с. кафедры фотоники СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт Петербург, Россия; nikolay.mukhin@bk.ru

М. В. Руденко, н.с. лаборатории нанофотоники БГУИР, Минск, Белоруссия; rudmash@gmail.com

Н. В. Гапоненко, д.ф.-м.н., профессор, лаборатория нанофотоники БГУИР, Минск, Белоруссия; nik@nano.bsuir.edu.by

Т. В. Гординская, студент кафедры фотоники СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт Петербург, Россия; gordinskaya_tatyana@mail.ru

А. В. Ермачихин, к.ф.-м.н., доцент, с.н.с. кафедры МНЭЛ РГРТУ, Рязань, Россия; al.erm@mail.ru

В. Г. Литвинов, к.ф.-м.н., доцент кафедры МНЭЛ РГРТУ, Рязань, Россия; vglit@yandex.ru

Изложены обобщенные модельные представления, описывающие процесс образования дисперсных включений новых фаз различного стехиометрического состава на границах раздела в поликристаллических пленках многокомпонентных сегнетоэлектрических оксидов за счет процессов объемной диффузии, зернограничной сегрегации и взаимодействия с подложкой. Целью работы является экспериментальное изучение процессов образования включений «примесных» фаз в сегнетоэлектрических оксидах на примере поликристаллических пленок цирконата титаната свинца и танталата стронция висмута.

Ключевые слова: границы раздела, сложные оксиды, поликристаллические пленки, фазообразование, нестехиометрия.

DOI: 10.21667/1995-4565-2019-67-1-115-125

Введение

Сложные сегнетоэлектрические оксиды перовскитного типа и их твердые растворы представляют большой интерес для современной электроники [1], в частности для устройств памяти [2], пьезоэлектрических микроэлектромеханических систем [3, 4], устройств на поверхностных и объемных акустических волнах [5-7], сенсорных устройств [8], биосовместимых систем [9, 10] и др. При получении твердых растворов на основе сегнетоэлектрических перовскитов можно синтезировать материал с широким диапазоном свойств [11]. Наиболее востребованными составами являются твердые растворы титаната бария стронция, танталата стронция висмута, цирконата титаната свинца и др. [12].

Как известно, образование бездефектных твердых растворов перовскитов возможно при выполнении ряда условий, сформулированных в

[13]: условия баланса и совместимости валентностей, геометрических ограничений на ионные радиусы синтезируемых химических элементов, условие гетеровалентности катионов и ограничения на предельные деформации межатомных химических связей. На практике реализуются анион (катион) дефицитные структуры. Сложные сегнетоэлектрические оксиды демонстрируют способность к весьма существенным, а главное, значимым для формирования свойств отклонениям состава от стехиометрического [14, 15]. Как одно из следствий при формировании поликристаллических перовскитоподобных сегнетоэлектрических оксидов может наблюдаться образование «примесных» фаз.

При получении поликристаллических сегнетоэлектрических оксидов включения «примесных» фаз на внутренних (границы зерен) и внешних (поверхность и интерфейсы с другими слоями) границах раздела исследуемых материа-

лов описывались в работах [16-25]. Так, в [16] в пленках $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$, сформированных магнетронным распылением, обнаружены «примесные» фазы Sr_2TiO_4 , $Sr_4Ti_3O_{10}$ и $Sr_3Ti_2O_7$. В [17] при исследовании формирования перовскитной керамики на основе $BaTiO_3$ и $Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ наблюдали включения фаз $BaTiO_3:TiO_2$, $BaTi_2O_5$, $BaTiO_4$, Ba_2TiO_4 , Bi_2O_3 , $Bi_4Ti_3O_{12}$, $BaBiO_3$. В [18] в составе образцов $MgSiO_3$ наблюдали включения фаз MgO , SiO_2 . В [19] при формировании слоистых структур $BiFeO_3/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ на границе раздела обнаруживали фазу Fe_2O_3 . В [20] при получении керамических образцов $Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}$ обнаружено, что увеличение концентрации оксида свинца в целях компенсации его ухода приводит к образованию включений «примесной» фазы $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$. В [21] в тонких пленках $Bi_2SrTa_2O_9$ были обнаружены включения побочных фаз силицидов висмута. В [11, 22-25] изучались включения побочной фазы оксида свинца в пленках $Pb(Zr,Ti)O_3$. Как правило, они представляют собой дисперсные выделения оксидной фазы на границах зерен [2, 25].

Наличие «примесных» фаз в сегнетоэлектрических пленках оказывает влияние на электрофизические характеристики структур, может привести к значительному долговременному старению и деградации активных сегнетоэлектрических слоев. С другой стороны, проблема выделения силицидных и оксидных фаз, требует проведения фундаментальных исследований в области применения рассматриваемых сегнетоэлектрических слоев в составе многослойных структур.

Целью настоящей работы являлось изучение процессов образования включений «примесных» фаз в сегнетоэлектрических оксидах за счет процессов объемной диффузии, зернограничной сегрегации и взаимодействия с подложкой. Данная работа является продолжением исследований [26-31].

Исследуемые образцы и технология их получения

Были сформированы тонкопленочные структуры на основе $Bi_2SrTa_2O_9$ и $Pb(Zr,Ti)O_3$ по зольгель технологии. Общей особенностью данных составов является сравнительно высокая летучесть оксидов висмута и свинца, что может приводить к дефициту этих компонентов в составе формируемой сегнетоэлектрической пленки в ходе высокотемпературной кристаллизации. Чтобы избежать потери висмута и свинца, в процессе синтеза в раствор добавляют их некоторый избыток.

Для синтеза золь-гелей танталат стронция висмута

(SBT) использовали этанолтантала ($Ta(OC_2H_5)_5$) в качестве пленкообразователя, уксуснокислые соли стронция ($Sr(CH_3COO)_2 \cdot 1/2H_2O$), одноосновного ацетата висмута ($BiOCH_3COO$) и уксусную кислоту в качестве растворителя. Для стабилизации золь-гелей в течение длительного времени и предотвращения быстрого гелеобразования в золи в качестве стабилизатора в различном соотношении добавляли ацетилацетон и ацетон. Концентрация стабилизатора и самого золь-геля непосредственно влияет на время жизни золь-геля. Использование ацетона в качестве стабилизатора золь-геля позволяет контролировать скорость гелеобразования путем изменения концентрации стабилизатора и обеспечивает хорошую адгезию к поверхности подложки. Концентрация золь-геля также влияет на адгезию к поверхности, что напрямую связано с качеством и однородностью пленок. Избыток висмута в золь-гелях составлял 5 %, 10 % и 15 %. Время, в течение которого золь является пригодным для использования, составляет 1 неделю, после чего интенсивно идет процесс гелеобразования, в результате образуется желеподобный гель белого цвета. Золи наносили на подложки монокристаллического кремния и структуры кремний/ TiO_2 /Pt методом центрифугирования. Скорость центрифугирования составила 2700 об/мин. Для изготовления нижнего электрода конденсаторной структуры кремний/ TiO_2 /Pt на подложках кремния формировались слои оксида титана и платины с последующей термообработкой в атмосфере кислорода при температуре не ниже 450 °С в течение 30 мин. После нанесения каждого слоя образцы подвергались термообработке при температуре 200 °С. Затем следовала окончательная высокотемпературная термообработка в течение 40 минут при температурах 700 °С и 800 °С. Данные температуры были выбраны для исследования фазообразования ввиду того, что наименьшая температура, при которой можно легко наблюдать образование фазы танталат стронция висмута, составляет 700 °С. Для изготовления конденсаторной структуры формировались верхние электроды из никеля квадратной формы со стороной 0,8 мм. Окончательно сформированный SBT локально подвергался химическому травлению в растворе на основе соляной кислоты с помощью фотолитографии для формирования контакта к нижнему электроду для проведения электрических измерений.

Приготовление пленкообразующих растворов цирконата-титаната свинца (PZT) по золь-гель технологии осуществлялось смешением

расчетных количеств компонентов при избытке свинца. Соотношение компонент Zr/Ti в растворе составляло 48/52. В данном методе ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2$ готовился методом твердофазного синтеза при комнатной температуре с применением абсолютных реагентов: PbO , уксусного ангидрида и затравочного количества уксусной кислоты, при этом конечная концентрация пленкообразующего раствора в расчете на сумму алкоколятов Ti и Zr составляла 0,25 М. Пленки PZT формировались на подложках со следующей структурой: Pt / Ti / SiO_2 / Si. Пленкообразующий раствор PZT наносился на нижний электрод методом послойного (использовалось 6 слоев) центрифугирования со скоростью 3000 об/мин с промежуточной сушкой при температуре 400°C. Завершающая термообработка производилась при температуре 600°C.

Экспериментальные результаты

Результаты рентгенофазового анализа тонких пленок SBT, сформированных на кремниевых подложках, представлены на рисунке 1. Кристаллическая структура соответствует фазе танталата стронция висмута $Bi_2SrTa_2O_9$. Кристаллическая решетка имеет орторомбическую структуру с параметрами элементарной ячейки $a = 5,51415 \text{ \AA}$, $b = 5,51415 \text{ \AA}$, $c = 25,0322 \text{ \AA}$. Для синтеза пленок использовались золи с концентрацией оксидов 32 мг/мл. Пленки SBT, полу-

ченные при температуре 700 °C из золь с избыточной концентрацией висмута 5 и 15 % (рисунк 2, а, з), содержат соединения висмута с кремнием, в частности силицид висмута. Вариацией режимов формирования пленок были подобраны условия, при которых удалось избежать образование «примесных» фаз не наблюдалось: путем увеличения температуры термообработки до 800 °C и снижения избыточной концентрации висмута до 5 % (рисунк 2, б).

РЭМ-изображения пленок SBT приведены на рисунке 2. Толщины пленок SBT после термообработки при температурах 700 °C и 800 °C составили ~120 и 110 нм. Незначительное уменьшение толщины пленки, вероятно связано с уплотнением пленки при повышении температуры.

Полученные пленки PZT имели поликристаллическую структуру. Результаты рентгеноструктурного анализа (рисунк 3) показали, что основной объем в пленках PZT занимала сегнетоэлектрическая фаза перовскита с тетрагональной решеткой и периодами: $a = 4,028 \text{ \AA}$, $c = 4,066 \text{ \AA}$. При избытке свинца 0 и 5 мол. % в исходном пленкообразующем растворе интенсивность рефлекса 111 значительно превышала интенсивности других рефлексов PZT, что говорит о высокой степени текстурированности полученных пленок PZT в направлении [111]. Данный результат указывает на ориентирующее воздействие нижнего электрода из Pt на пленку PZT.

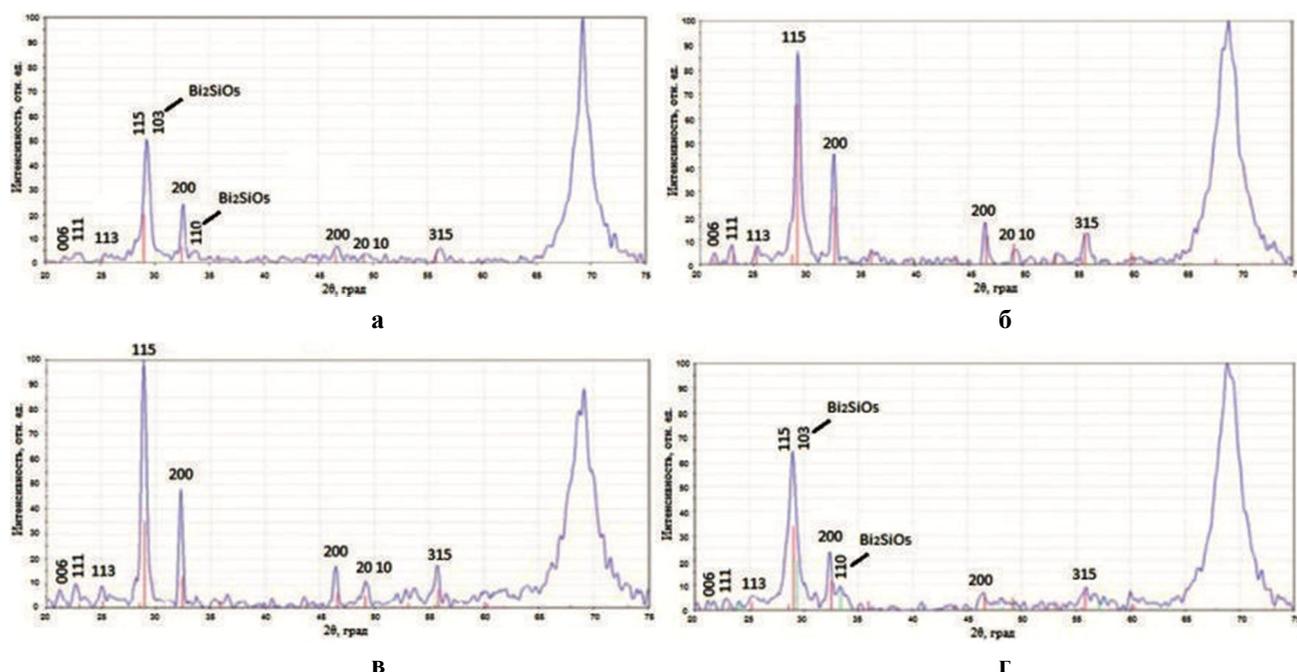


Рисунок 1 – Дифрактограммы пленок SBT, полученных из золь с избыточной концентрацией висмута 15 мол. % при температуре 700 °C (а), с избыточной концентрацией 5 мол. % при температуре 800 °C (б), с избыточной концентрацией 15 мол. % при температуре 800 °C (в), с избыточной концентрацией 5 мол. % при температуре 700 °C (г)

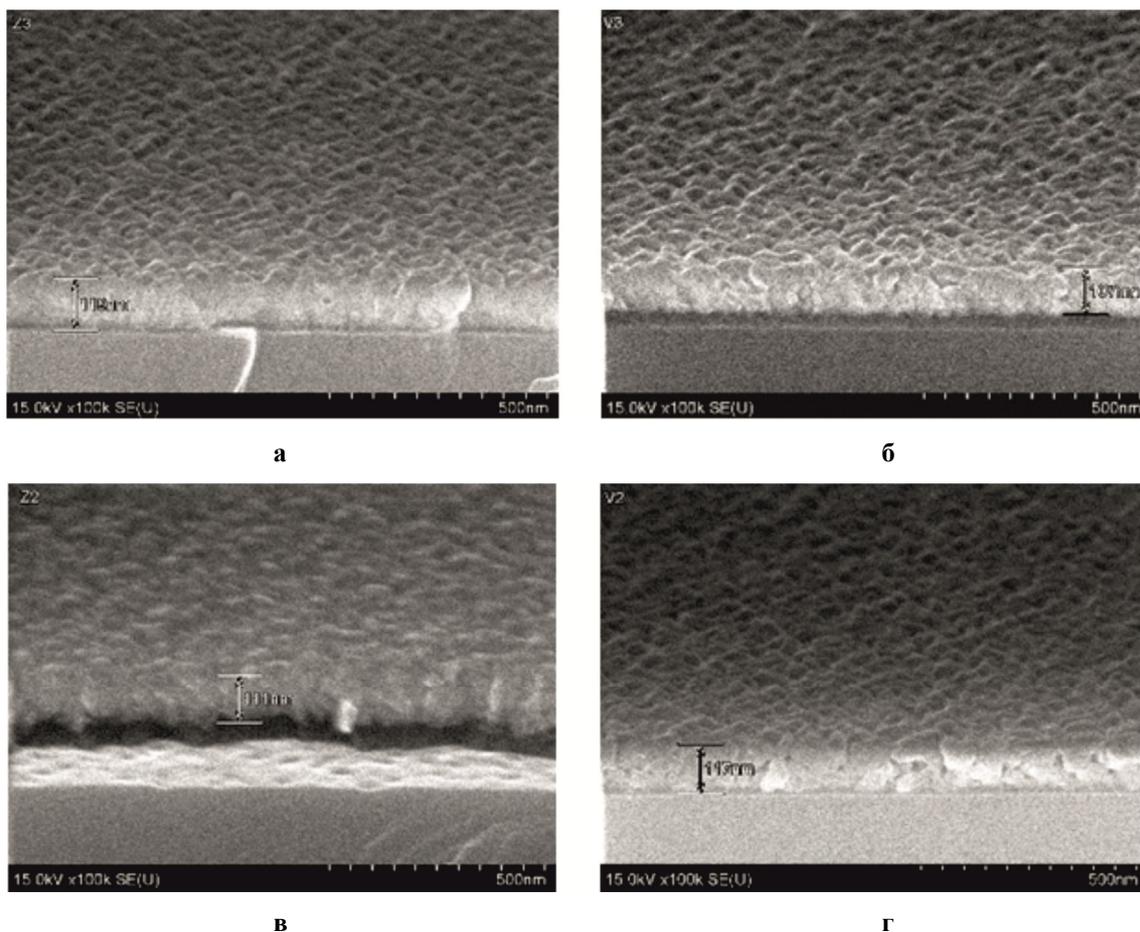


Рисунок 2 – РЭМ-изображения пленок SBT, полученных из золь с избыточной концентрацией висмута 15 мол. % при температуре 700 °С (а), с избыточной концентрацией 5 мол. % при температуре 800 °С (б), с избыточной концентрацией 15 мол. % при температуре 800 °С (в), с избыточной концентрацией 5 мол. % при температуре 700 °С (г)

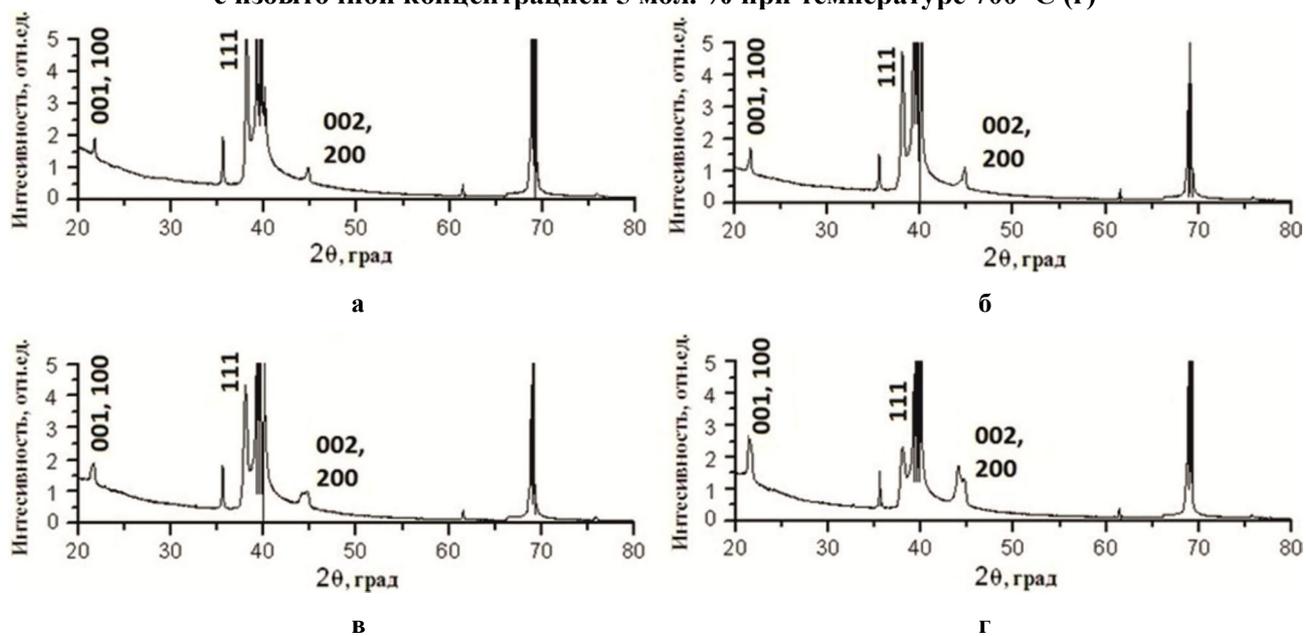


Рисунок 3 – Рентгенограммы пленок PZT, полученных из пленкообразующих растворов с избыточным содержанием свинца: 0 мол. % (а), 5 мол. % (б), 15 мол. % (в) и 30 мол. % (г)

При увеличении избытка свинца в пленкообразующем растворе до 15 мол. % размер зерен уменьшался. Параметры тетрагональной решетки a и c изменялись в сторону их увеличения. При исследовании многослойных структур с пленками PZT, полученными из раствора с 30 мол. % избыточного свинца, также наблюдалось дальнейшее уменьшение среднего размера зерен. Сравнительный анализ интенсивностей пиков от фаз перовскита показал наличие второй компоненты текстуры в направлении $[100]$. При этом интенсивность рефлекса 111 значительно уменьшалась. При избыточном содержании свинца более 30 % в пленкообразующем растворе методом просвечивающей электронной микроскопии в пленках PZT были обнаружены дисперсные выделения фазы оксида свинца. На рисунке 4 построена экспериментальная гистограмма функции распределения дисперсных включений оксида свинца по размерам, полученная по результатам обработки изображений, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии [25, 32]. Размер включений составлял от 3 до 10 нм.

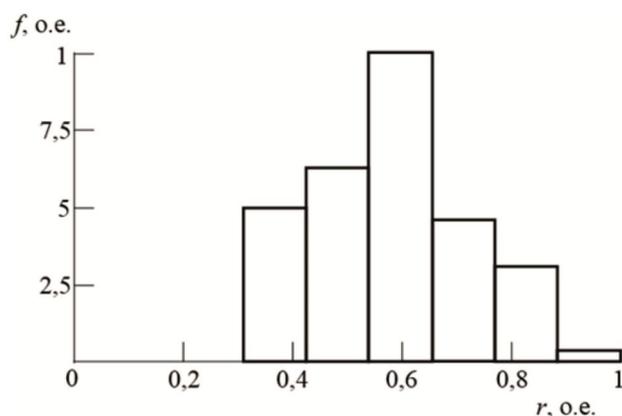


Рисунок 4 – Экспериментальная гистограмма функции распределения дисперсных включений оксида свинца по размерам в пленках PZT с избыточным содержанием сверхстехиометрического свинца 30 % в исходном пленкообразующем растворе

Подобраны условия, при которых введение избыточного содержания Pb в PZT и Bi в SBT не приводит к образованию «примесных» фаз. Наилучшие результаты для пленок SBT получены при избыточной концентрации висмута 5 % и термообработке при 800°C в течение 40 минут, а для пленок PZT – при избыточной концентрации свинца 5 % и термообработке при 600°C в течение 40 минут.

Модельные представления

Рассмотрим модель процесса высокотемпературной обработки поликристаллического пе-

ровскитового оксида. В случае пленок PZT нас будут интересовать процессы на межзеренных границах, а в случае пленок SBT – граница раздела SBT/Si, где в первом случае образуются межзеренные включения фаз PbO_δ , а во втором – $Bi_\gamma SiO_\delta$, где γ и δ – коэффициенты нестехиометрии. Представим такую межзеренную границу либо границу раздела как однородный изотропный слой толщиной l , как твердый раствор, в котором растворены частицы различных сортов. При пересыщении такого твердого раствора по некоторым компонентам, возможен его диффузионный распад с выделением новой фазы.

Ограничимся рассмотрением случая, когда преобладающим типом разупорядочения является беспорядок по Шоттки. Данный случай наиболее типичен для многих сегнетоэлектрических оксидов при не слишком низких давлениях кислорода [14, 15].

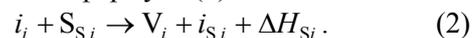
Тепловое воздействие приводит к процессу частичного распада зерна поликристаллической пленки с уходом из него наиболее активного катиона A на поверхность зерна S с образованием вакансии в объеме зерна:



где A_A – атом в своей позиции в зерне поликристаллической пленки; $S_{S,A}$ – свободное место на периферии зерна, которое может быть занято атомами сорта A; V_A – вакансия в объеме зерна в узле атомов сорта A; $A_{S,A}$ – атом A, вышедший на границу зерна, ΔH_{SA} – тепловой эффект реакции.

Реакция (1) может быть обратимой, если в формируемый материал заложен избыток компонента A [14, 27]. Под частицами сорта A ниже будем понимать атомы Pb в случае пленок PZT либо атомы Bi в случае пленок SBT. На границе зерна атомы A могут вступать в реакцию с другими i -ми атомами, образуя выделения новой фазы.

Доставку атомов i -го сорта в зону реакции можно записать в виде квазихимической реакции, аналогичной формуле (2):



Уравнения диффузии атомов i -го сорта в межзеренной границе, рассматриваемой как однородный изотропный слой толщиной l [33], вокруг выделения новой фазы, с учетом диффузионных потоков атомов из глубины зерна к границе, запишем в виде:

$$\frac{\partial C_i^S}{\partial t} = D_i^S \Delta C_i^S + \frac{J_i}{l}, \quad (3)$$

где C_i^S – концентрация частиц i -го сорта в межзеренной границе (либо границе раздела), D_i^S – коэффициент диффузии частиц i -го сорта в гра-

нице, J_i – диффузионный поток частиц из объема к границе.

Процесс образования выделений новой фазы на межзеренной границе (границе раздела) запишем в виде следующей системы уравнений:

$$\frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} W_{n,n+1} \times \left[\frac{\partial f(n,t)}{\partial n} + \frac{1}{T} \frac{\partial \Phi}{\partial n} f(n,t) \right] + I_{\text{coll}}, \quad (4)$$

$$\text{где } I_{\text{coll}} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \left[w_f(n-\tilde{n}, \tilde{n}) f(n-\tilde{n}, t) f(\tilde{n}, t) - w_f(n, \tilde{n}) f(n, t) f(\tilde{n}, t) \right] d\tilde{n}.$$

$$C_i^S(0) + v_i \int_0^{n_{\text{max}}} f(n,0) n dn = C_i^S(t) + v_i \int_0^{n_{\text{max}}} f(n,t) n dn. \quad (5)$$

$$\frac{l}{L} [C_i^S(t) - C_i^S(0)] = [C_{Vi}(x=L,t) - C_{Vi}(x=0)] \times \left[1 - \exp\left(-2\sqrt{\frac{D_i t}{\pi L^2}}\right) \right]. \quad (6)$$

$$\frac{C_i^S(t)}{1 - \sum_k^N C_k^S(t)} = [N_i^{\text{ls}} - C_{Vi}(x=L,t)] \times \exp\left[\frac{1}{T} \left(\Delta H_{Si} + \sum_k^N U_{ik} C_k^S(t) \right) \right]. \quad (7)$$

Уравнение (2) представляет собой уравнение непрерывности частиц в пространстве размеров [34] (в данной форме записи структурных элементов – n), где $f(n,t)$ – функция распределения ансамбля межзеренных выделений новой фазы в пространстве размеров; $W_{n,n+1}$ – вероятность перехода в единицу времени структурного элемента из межзеренного пространства на растущую частицу; $\partial \Phi / \partial n$ – изменение термодинамического потенциала системы «частица, содержащая n структурных элементов, межзеренное пространство» при переходе структурного элемента из межзеренного пространства на растущую частицу. I_{coll} – интеграл столкновений, в котором $w_f(n, \tilde{n})$ – относительный эффективный объем, в котором зародыши n взаимодействуют с зародышами \tilde{n} . Линейный размер r выделений определяется числом структурных элементов и элементарным объемом $\Omega_S = \sum_i v_i \Omega_i$, приходящимся на один структурный элемент: $r = (n \Omega_S)^{1/3}$. Здесь Ω_i – объемы на входящий в состав структурного элемента атом в твердом растворе,

v_i – соответствующие стехиометрические коэффициенты соединения. Граничные условия для уравнения непрерывности (4) имеют вид:

$$f(n \rightarrow 0, t) \rightarrow \prod_i [C_i^S(t)]^{v_i}, f(n > 1, t = 0) \rightarrow 0.$$

Формула (5) представляет собой уравнения материального баланса частиц i -го сорта на границе зерен. Первое слагаемое в левой части уравнения (5) есть начальное концентрационное пересыщение; второе – количество частиц, входящих в дисперсные выделения новой фазы в начальный момент времени. Первое слагаемое в правой части уравнения (5) описывает пересыщение в текущий момент времени, а второе – долю молекул, перешедших в частицы выделений. Величина n_{max} ограничена шириной межзеренного пространства (l).

Уравнения (6) описывают сегрегацию атомов i -го сорта между объемом и межзеренным пространством [35]. C_{Vi} – концентрация вакансий по атомам i -го сорта в объемных материалах; D_i – их коэффициент диффузии. L – размер зерна, l – характерная ширина межзеренного пространства ($L \gg l$). Начальные и конечные условия для уравнения (6) определяются из закона сохранения масс для равновесных концентраций вакансий в зерне:

$$\prod_i [C_i^S(t)]^{v_i} a_{\text{ph}} = k(T), \quad (8)$$

где a_{ph} – активность дисперсных выделений новой фазы; $k(T)$ – константа равновесия.

Выражения (7) – уравнение изотермы Ленгмюра для атомов на границе зерен [35]. N_i^{ls} – число узлов i -го сорта в решетках материалов; U_{ik} – потенциалы парных взаимодействий частиц на границе зерен. Фактически соотношение (5) играет роль граничных условий к уравнению (4), описывающую сегрегацию атомов.

Изменение термодинамического потенциала в уравнении (4) находится по формуле:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = \mu^S - \sum_i \mu_i + \frac{8}{3} \pi \sigma a_S^2 n^{-1/3},$$

где μ^S – химический потенциал на молекулу в дисперсном выделении новой фазы; μ_i – химический потенциал атомов i -го сорта в твердом растворе; σ – поверхностная энергия частицы, a_S – размер молекулы.

Вероятность перехода атомов на частицу новой фазы равна:

$$W_{n,n+1} = \frac{3}{a^2} \left(\sum_i \frac{1}{a_i D_i \tilde{C}_i^S} \right)^{-1} \left(\frac{\Omega_S}{\Omega} \right)^{2/3} n^{2/3},$$

где \tilde{C}_i^S – концентрация атомов i -го сорта у поверхности частицы новой фазы; a_i – коэффици-

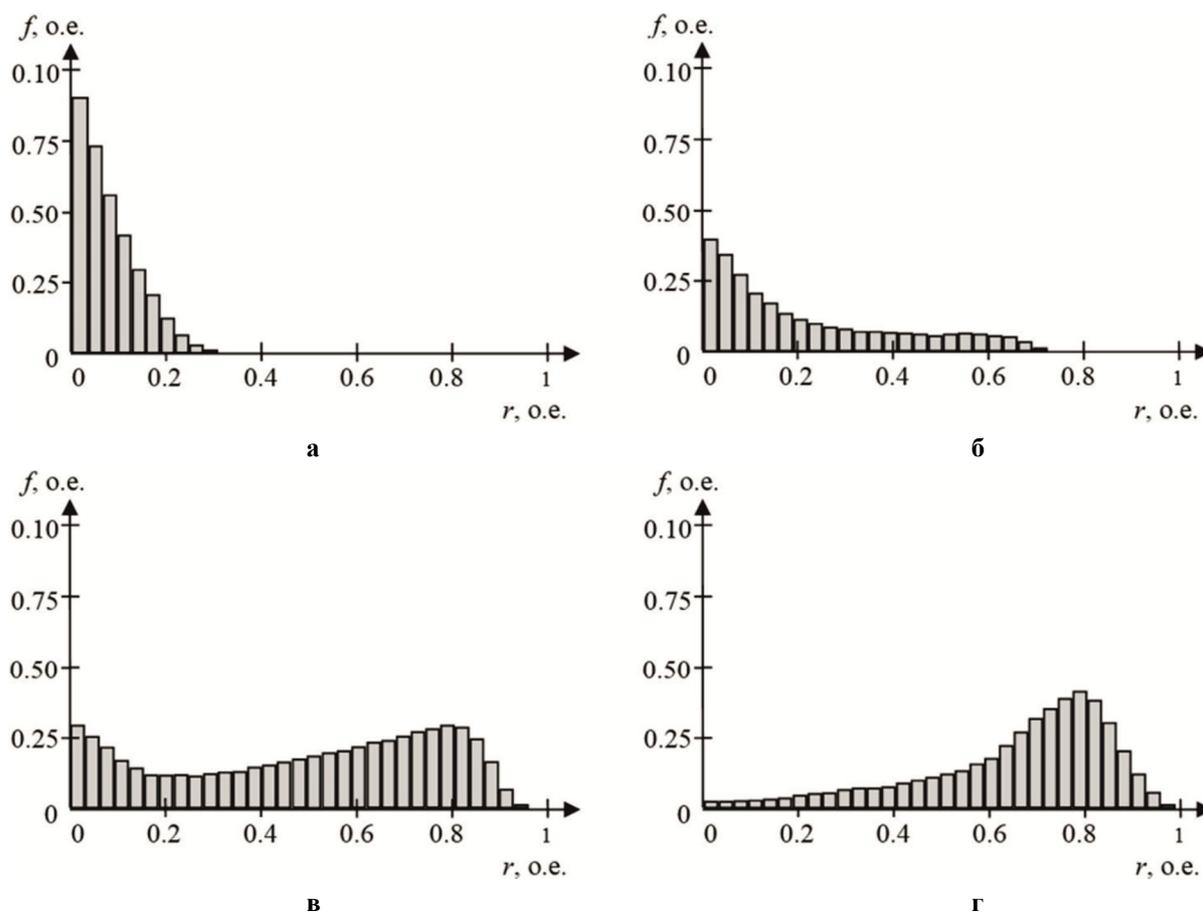


Рисунок 5 – Моделирование эволюции функции распределения дисперсных включений новой фазы по размерам с увеличением времени процесса: начальное распределение (а), через τ (б), 2τ (в), 3τ (г)

ент прилипания, имеющий значения в пределах от нуля до единицы; Ω_s/Ω – отношение элементарного объема молекулы к элементарному объему первой координационной сферы для твердого раствора с характерным линейным размером a .

Результаты моделирования

Система (4)-(7) решалась методом конечных разностей по неявной схеме, для каждого временного слоя совместное решение уравнений достигалось путем выполнения итерационных процедур по методу последовательных приближений (похожий алгоритм описан в работе [36]). Для этого была специально разработана программа для ЭВМ. Параметры брались из работ [14, 15, 37].

Из рисунке 5 видно, что на начальном этапе процесса на границах зерен преобладают выделения новой фазы докритических размеров, затем с увеличением времени термообработки происходит укрупнение включений. Варьируя температурно-временные условия обработки, можно управлять процессами фазообразования в поликристаллических пленках. В случаях, показанных на рисунках 5, а и б, пленка не будет иметь дефицит по активному компоненту, но

при этом в ней не сформирована «примесная» фаза, что является оптимальными условиями для формирования поликристаллических пленок PZT и SBT.

Заключение

Проведено экспериментальное изучение процессов образования включений «примесных» фаз в сегнетоэлектрических оксидах на примере поликристаллических пленок PZT и SBT. Подобраны условия, при которых введение сверхстехиометрического Pb в PZT и Bi в SBT не приводит к образованию «примесных» фаз.

Изложены обобщенные модельные представления, описывающие процесс образования дисперсных включений примесных фаз различного стехиометрического состава на границах зерен в поликристаллических пленках сегнетоэлектрических оксидов. Общность подхода позволяет распространить модель на другие системы многокомпонентных сегнетоэлектрических поликристаллических материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-52-04127 Бел_мол_а) и БРФФИ (№ T17PM-122) в рамках совместного Российско-Белорусского гранта.

Библиографический список

1. Рабе К. М., Анна Ч. Г., Трискона Ж. М. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 440 с.
2. Воротилов К. А., Мухортов В. М., Сигов А. С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства: Монография. / под ред. А.С. Сигова. М.: Энергоатомиздат, 2011, 175 с.
3. Smith G. L., Pulskamp J. S., Sanchez L. M., Potrepka D. M., Proie R. M., Ivanov T. G., Rudy R. Q., Nothwang W. D., Bedair S. S., Meyer C. D., Polcawich R. G. PZT-Based Piezoelectric MEMS Technology // Journal of the American Ceramic Society, 2012, vol. 95, p. 1777.
4. Серегин Д. С., Воротилов К. А., Сигов А. С., Зубкова Е. Н., Абдуллаев Д. А., Котова Н. М., Вишневецкий А. С. Формирование и свойства пористых пленок цирконата-титаната свинца // Физика твердого тела, 2015, том 57, вып. 3. С. 487-490.
5. Schmidt M.-P., Oseev A., Lucklum R., Zubtsov M., Hirsch S. SAW based phononic crystal sensor, technological challenges and solutions // Microsystem Technologies, 2016, vol. 22, Issue 7, pp 1593-1599.
6. Lucklum R., Zubtsov M., Oseev A., Schmidt M.-P., Hirsch S., Hagemann F. Towards a SAW based phononic crystal sensor platform. Joint European Frequency and Time Forum and International Frequency Control Symposium, EFTF/IFC 2013, Article number 6702207, pp. 69-72.
7. Kozyrev A., Mikhailov A., Ptashnik S., Petrov P. K., Alford N. Selective normal mode excitation in multilayer thin film bulk acoustic wave resonators // Applied Physics Letters, 2014, vol. 105, 162910(1-3) p.
8. Aman A., Majcherek S., Hirsch S., Schmidt B. Microwave emission from lead zirconate titanate induced by impulsive mechanical load // Journal of Applied Physics, 2015, vol. 118, 164105(1-7) p.
9. Fomin A., Dorozhkin S., Fomina M., Koshuro V., Rodionov I., Zakharevich A., Petrova N., Skaptsov A. Composition, structure and mechanical properties of the titanium surface after induction heat treatment followed by modification with hydroxyapatite nanoparticles // Ceramics International, 2016, vol. 42, Iss. 9, pp. 10838-10846.
10. Fomin A. A., Steinhauer A. B., Rodionov I. V., Petrova N. V., Zakharevich A. M., Skaptsov A. A., Gribov A. N. Nanostructure of Composite Bioactive Titania Coatings Modified with Hydroxyapatite in Medical Titanium Implants // Biomedical Engineering, 2013, Vol. 47, no. 3, pp. 138-141.
11. Алтынников А. Г. и др. Технология, свойства и применение сегнетоэлектрических пленок и структур на их основе / под ред. В. П. Афанасьева, А. Б. Козырева. СПб.: ООО «Техномедиа». Изд-во «Элмор», 2007. 248 с.
12. Александров К. С., Безносиков Б. В. Перовскиты. Настоящее и будущее. (Многообразие парафаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 231 с.
13. Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
14. Приседский В. В. Нестехиометрические сегнетоэлектрики AIBVO_3 . монография. Донецк: Изд-во Ноулидж, 2011. 268 с.
15. Sanjeev A., Ramesh R. Point defect chemistry of metal oxide heterostructures. Ann. rev. of materials research. 1998, vol. 28, pp. 463-499.
16. Тумаркин А. В., Альмяшев В. И., Разумов С. В., Гайдуков М. М., Гагарин А. Г., Алтынников А. Г., Козырев А. Б. Структурные свойства пленочного титаната бария-стронция в зависимости от технологических условий роста // Физика твердого тела, 2015, том 57, вып. 3. С. 540-544.
17. Triamnak N., Brennecke G. L., Brown-Shaklee H. J., Rodriguez M. A., Cann D. P. Phase Formation Of $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ Perovskite Ceramics // Journal Of The Ceramic Society Of Japan, 2014, vol. 122, no. 1424, pp. 260-266.
18. Hirose K., Lay T. Discovery of Post-Perovskite and New Views on the Core-Mantle Boundary Region // Elements, 2008, vol. 4, pp. 181-186.
19. Arredondo M., Ramasse Q.M., Bogle K., Nagarajan V. Chemistry of the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiFeO}_3$ Interface in BiFeO_3 Thin Film Heterostructures. Materials, 2010, vol. 3, pp. 5274-5282.
20. Cavalheiro A. A., Barrionuevo S. M., Bruno J. C Effect of PbO excess on the formation of lead magnesium niobate perovskite by the columbite method // Mater Chem phys, 2004, vol. 84, pp. 107-111.
21. Руденко М. В., Гапоненко Н. В. Зависимость структуры и морфологии танталата стронция висмута от температуры термообработки // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сборник трудов IX Международной конференции. 7-10 июля 2014 года. СПб.: Издательство Политехнического университета, 2014, с. 292-293.
22. Петров А. А. Гетерофазные границы раздела в поликристаллических пленках и структурах на их основе СПб: ЗАО «Инсанта» / Изд-во «Литера», 2008. 196 с.
23. Сенкевич С. В., Пронин И. П., Каптелов Е. Ю., Сергеева О. Н., Ильин Н. А., Пронин В. П. Влияние оксида свинца на диэлектрические характеристики гетерогенных пленок $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3 + \text{PbO}$, полученных двухстадийным способом // Письма в ЖТФ, 2013, т. 39, вып. 8. с. 86-94.
24. Делимова Л. А., Юферев В. С., Грехов И. В., Петров А. А., Федоров К. А., Афанасьев В. П. Тонкопленочный конденсатор $\text{M}/\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3/\text{M}$ как поляризационно-чувствительный фотоэлемент // ФТТ. 2009. Т. 51, № 6. С. 1149-1153.
25. Жигалина О. М., Воротилов К. А., Хмеленин Д. Н., Сигов А. С. Структурные особенности пленок цирконата-титаната свинца, сформированных методом химического осаждения из растворов с различным содержанием свинца // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 11. С. 17-22.
26. Афанасьев В. П., Воротилов К. А., Мухин Н. В. Влияние условий синтеза на свойства поликристаллических пленок ЦТС нестехиометриче-

ских составов // Физика и химия стекла, 2016. Т. 42. № 3. С. 410-419.

27. Мухин Н. В. Модель диффузии собственных дефектов в пленках цирконата-титаната свинца при термообработке на воздухе // Физика и химия стекла, 2014. Т. 40. № 2. С. 327-333.

28. Мухин Н. В. Кинетика образования зерно-границных включений оксида свинца в пленках цирконата-титаната свинца // Физика и химия стекла, 2016. Т. 42. № 1. С. 89-96.

29. Воротилов К. А., Мухин Н. В. Влияние условий формирования пленок PZT с разным содержанием свинца на их сегнетоэлектрические свойства // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. М.: МГТУ МИРЭА, 2014. Ч. 3. С. 185-188.

30. Afanasjev V. P., Chigirev D. A., Mukhin N. V., Petrov A. A. Formation and Properties of PZT-PbO Thin Heterophase Films. *Ferroelectrics*, 2016, Vol. 496, Issue 1, pp. 170-176.

31. Агафонова Д. С., Козырев А. Б., Мухин Н. В., Редька Д. Н., Еланская К. Г., Руденко М. В., Осев А., Хирш З. Примесные фазы в поликристаллических пленках сегнетоэлектрических оксидов перовскитного типа на основе $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ и $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ //

Физика и химия стекла, 2018. Т. 44. № 1. С. 24-31.

32. Воротилов К. А., Мухин Н. В. Особенности дефектообразования в нестехиометрических наноразмерных пленках ЦТС при их формировании золь-гель методом // Наноматериалы и наноструктуры - XXI век. 2014. № 3. С. 18-22.

33. Коропов А. В. Морфологическая устойчивость двумерного выделения новой фазы, расположенного на межзеренной границе // Журнал технической физики, 2011, т. 81, вып. 12. С. 83-88.

34. Кукушкин С. А., Слезов В. В. Дисперсионные системы на поверхности твердых тел (эволюционный подход) механизмы образования тонких пленок. СПб.: Наука, 1996. 304 с.

35. Слезов В. В., Давыдов Л. Н., Рогожкин В. В. Кинетика сегрегации примеси на границах зерен в поликристаллах. II. Концентрированный раствор // ФТТ. 1998. Т. 40. № 2. С. 251-253.

36. Иванова Т. Б., Васькин В. В. Обобщенная модель кинетики образования новой фазы // Вестник удмуртского университета. Компьютерные науки. 2009. Вып. 2. С. 110-117.

37. Извозчиков В. А., Тимофеев О. А. Фотопроводящие окислы свинца в электронике. Л.: Энергия, 1979. 144 с.

UDC 621.315.592

INVESTIGATION OF INTER-PHASE BOUNDARIES IN POLYCRYSTALLINE FILMS OF FERROELECTRIC OXIDES OF PEROVSKITE TYPE

N. V. Mukhin, Ph.D. (Tech.), associate professor, senior researcher, LETI, Saint Petersburg, Russia; nikolay.mukhin@bk.ru

M. V. Rudenko, researcher, BSUIR, Minsk, Belarus; rudmash@gmail.com

N. V. Gaponenko, Dr. Sc. (Phys. and math.), full professor, BSUIR, Minsk, Belarus; nik@nano.bsuir.edu.by

T. V. Gordinskaya, student, LETI, Saint Petersburg, Russia; gordinskaya_tatyana@mail.ru

A. V. Ermachikhin, Ph.D. (Phys. and math.), associate professor, senior researcher, RSREU, Ryazan, Russia; al.erm@mail.ru

V. G. Litvinov, Ph.D. (Phys. and math.), associate professor, RSREU, Ryazan, Russia; vglit@yandex.ru

Generalized model concepts describing the formation of dispersed inclusions of new phases of different stoichiometric composition at the interfaces in polycrystalline films of multicomponent ferroelectric oxides due to the processes of bulk diffusion, grain boundary segregation and interaction with the substrate are described. The aim of the work is an experimental study of the formation of inclusions of «impurity» phases in ferroelectric oxides on the example of polycrystalline films of lead titanate zirconate and strontium bismuth tantalate.

Key words: interfaces, complex oxides, polycrystalline films, phase formation, nonstoichiometry.

DOI: 10.21667/1995-4565-2019-67-1-115-125

References

1. Rabe K. M., Anna Ch. G., Triskona Zh. M. *Fizika segnetoelektrikov: sovremennyy vzglyad* / per. s angl. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2011. 440 p.

2. Vorotilov K. A., Mukhortov V. M., Sigov A. S. *Integrirovannyye segnetoelektricheskiye ustroystva: Monografiya.* / Pod red. A. S. Sigova. M.: Energoatomizdat, 2011, 175 p.

3. Smith G. L., Pulskamp J. S., Sanchez L. M., Potrepka D. M., Proie R. M., Ivanov T. G., Rudy R. Q., Nothwang W. D., Bedair S. S., Meyer C. D., Polcawich R. G. PZT-Based Piezoelectric MEMS Technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, vol. 95, 1777 p.
4. Seregin D. S., Vorotilov K. A., Sigov A. S., Zubkova Ye. N., Abdullayev D. A., Kotova N. M., Vishnevskiy A. S. Formirovaniye i svoystva poristykh plenok tsirkonata-titanata svintsya. *Fizika tverdogo tela*, 2015, vol. 57, vyp. 3, pp. 487-490.
5. Schmidt M.-P., Oseev A., Lucklum R., Zubitsov M., Hirsch S. SAW based phononic crystal sensor, technological challenges and solutions. *Microsystem Technologies*, 2016, vol. 22, Issue 7, pp. 1593-1599.
6. Lucklum R., Zubitsov M., Oseev A., Schmidt M.-P., Hirsch S., Hagemann F. Towards a SAW based phononic crystal sensor platform. *Joint European Frequency and Time Forum and International Frequency Control Symposium*, EFTF/IFC 2013, Article number 6702207, pp. 69-72.
7. Kozyrev A., Mikhailov A., Ptashnik S., Petrov P. K., Alford N. Selective normal mode excitation in multilayer thin film bulk acoustic wave resonators. *Applied Physics Letters*, 2014, vol. 105, 162910(1-3) p.
8. Aman A., Majcherek S., Hirsch S., Schmidt B. Microwave emission from lead zirconate titanate induced by impulsive mechanical load. *Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 118, 164105(1-7) p.
9. Fomin A., Dorozhkin S., Fomina M., Koshuro V., Rodionov I., Zakharevich A., Petrova N., Skaptsov A. Composition, structure and mechanical properties of the titanium surface after induction heat treatment followed by modification with hydroxyapatite nanoparticles. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, Iss. 9, pp. 10838-10846.
10. Fomin A. A., Steinhauer A. B., Rodionov I. V., Petrova N. V., Zakharevich A. M., Skaptsov A. A., Gribov A. N. Nanostructure of Composite Bioactive Titania Coatings Modified with Hydroxyapatite in Medical Titanium Implants. *Biomedical Engineering*, 2013, vol. 47, no. 3, pp. 138-141.
11. Altynnikov A. G. i dr. *Tekhnologiya, svoystva i primeneniye segnetoelektricheskikh plenok i struktur na ikh osnove / pod red. V. P. Afanas'yeva, A. B. Kozyreva*. SPb.: OOO «Tekhnimedia». Izd-vo «Elmor», 2007. 248 p.
12. Aleksandrov K. S., Beznosikov B. V. *Perovskity. Nastoyashcheye i budushcheye*. (Mnogoobraziye parafaz, fazovyye prevrashcheniya, vozmozhnosti sinteza novykh soyedineniy). Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2004. 231 p.
13. Fesenko Ye. G. *Semeystvo perovskita i segnetoelektrichestvo*. M.: Atomizdat, 1972. 248 p.
14. Prisedskiy V. V. *Nestekhiometricheskiye segnetoelektriki AIIIVVO₃*. Monografiya. Donetsk: Izd-vo Noulidzh, 2011. 268 p.
15. Sanjeev A., Ramesh R. *Point defect chemistry of metal oxide heterostructures*. Ann. rev. of materials research. 1998, vol. 28, pp. 463-499.
16. Tumarkin A. V., Al'myashev V. I., Razumov S. V., Gaydukov M. M., Gagarin A. G., Altynnikov A. G., Kozyrev A. B. *Strukturnyye svoystva plenochnogo titanata bariya-strontsiya v zavisimosti ot tekhnologicheskikh usloviy rosta*. *Fizika tverdogo tela*, 2015, vol. 57, vyp. 3, pp. 540-544.
17. Triamnak N., Brennecka G. L., Brown-Shaklee H. J., Rodriguez M. A., Cann D. P. Phase Formation Of BaTiO₃-Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ Perovskite Ceramics. *Journal Of The Ceramic Society Of Japan*, 2014, vol. 122, no. 1424, pp. 260-266.
18. Hirose K., Lay T. *Discovery of Post-Perovskite and New Views on the Core-Mantle Boundary Region*. Elements, 2008, vol. 4, pp. 181-186.
19. Arredondo M., Ramasse Q. M., Bogle K., Nagarajan V. *Chemistry of the Fe₂O₃/BiFeO₃ Interface in BiFeO₃ Thin Film Heterostructures*. Materials, 2010, vol. 3, pp. 5274-5282.
20. Cavalheiro A. A., Barrionuevo S. M., Bruno J. C Effect of PbO excess on the formation of lead magnesium niobate perovskite by the columbite method. *Mater Chem phys*, 2004, vol. 84, pp. 107-111.
21. Rudenko M. V., Gaponenko N. V. Zavisimost' struktury i morfologii tantalata strontsiya vismuta ot temperatury termoobrabotki. *Amorfnyye i mikrokristallicheskiye poluprovodniki: sbornik trudov IX Mezhdunarodnoy konferentsii. 7-10 iyulya 2014 goda*. SPb.: Izdatel'st-vo Politekhnicheskogo universiteta, 2014, pp. 292-293.
22. Petrov A. A. *Geterofaznyye granitsy razdela v polikristallicheskikh plenokakh i strukturakh na ikh osnove*. SPb: ZAO «Insanta». Izd-vo «Litera», 2008. 196 p.
23. Senkevich S. V., Pronin I. P., Kaptelov Ye. Yu., Sergeeva O. N., Il'in N. A., Pronin V. P. *Vliyaniye oksida svintsya na dielektricheskiye kharakteristiki geterogenykh plenok Pb(Zr,Ti)O₃ + PbO, polu-chenykh dvukhstadiynym sposobom*. Pis'ma v ZHTF, 2013, vol. 39, vyp. 8. pp. 86-94.
24. Delimova L. A., Yuferev V. S., Grekhov I. V., Petrov A. A., Fedorov K. A., Afanas'yev V. P. *Tonkoplenny kondensator M/Pb(Ti,Zr)O₃/M kak polyarizatsionno-chuvstvitel'nyy fotoelement*. FTT. 2009, vol. 51, no 6, pp. 1149-1153.
25. Zhigalina O. M., Vorotilov K. A., Khmelelin D. N., Sigov A. S. Strukturnyye osobennosti plenok tsirkonata-titanata svintsya, sformirovannykh metodom khimicheskogo osazhdeniya iz rastvorov s razlichnym soderzhaniyem svintsya. *Nano- i mikrosi-stemnaya tekhnika*. 2008, no. 11, pp. 17-22.
26. Afanas'yev V. P., Vorotilov K. A., Mukhin N. V. Vliyaniye usloviy sinteza na svoystva polikristallicheskikh plenok TSTS nestekhiometricheskikh sostavov. *Fizika i khimiya stekla*, 2016, vol. 42. no. 3, pp. 410-419.
27. Mukhin N. V. Model' diffuzii sobstvennykh defektov v plenokakh tsirkonata-titanata svintsya pri termoobrabotke na vozdukh. *Fizika i khimiya stekla*, 2014, vol. 40, no. 2, pp. 327-333.
28. Mukhin N. V. Kinetika obrazovaniya zernogranichnykh vklucheniye oksida svintsya v plenokakh tsirkonata-titanata svintsya. *Fizika i khimiya stekla*, 2016, vol. 42, no. 1, pp. 89-96.
29. Vorotilov K. A., Mukhin N. V. Vliyaniye usloviy formirovaniya plenok PZT s raznym soderzhaniyem svintsya na ikh segnetoelektricheskiye svoystva.

Fundamental'nyye problemy radioelektronnogo priborostroyeniya. M.: MGTU MIREA, 2014. CH. 3, pp. 185-188.

30. **Afanasjev V. P., Chigirev D. A., Mukhin N. V., Petrov A. A.** Formation and Properties of PZT-PbO Thin Heterophase Films. *Ferroelectrics*, 2016, vol. 496, Issue 1, pp. 170-176.

31. **Agafonova D. S., Kozyrev A. B., Mukhin N. V., Red'ka D. N., Yelanskaya K. G., Rudenko M. V., Oseyev A., Khirsh Z.** Primesnyye fazy v polikristal-licheskikh plenках segnetoelektricheskikh oksidakh perovskitnogo tipa na osnove BiSrTa₂O₉ i Pb(Zr,Ti)O₃ // *Fizika i khimiya stekla*, 2018, vol. 44, no. 1, pp. 24-31.

32. **Vorotilov K. A., Mukhin N. V.** Osobennosti defektoobrazovaniya v nestekhiometricheskikh nanorazmernykh plenках TSTS pri ikh formirovanii zol'-gel' metodom. *Nanomaterialy i nanostruktury – XXI vek*. 2014, no. 3, pp. 18-22.

33. **Koropov A. V.** Morfologicheskaya ustoychivost' dvumernogo vydeleniya novoy fazy, raspolozhennogo na mezhzherennoy granitse. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 2011, vol. 81, vyp. 12, pp. 83-88.

34. **Kukushkin S. A., Slezov V. V.** *Dispersionnyye sistemy na poverkhnosti tverdykh tel (evolyutsionnyy podkhod) mekhanizmy obrazovaniya tonkikh plenok*. SPb.: Nauka. 1996, 304 p.

35. **Slezov V. V., Davydov L. N., Rogozhkin V. V.** *Kinetika segregatsii primesi na granitsakh zeren v polikristallakh. II. Kotsentrirovannyi rastvor* // FTT. 1998, vol. 40, no. 2, pp. 251-253.

36. **Ivanova T. B., Vas'kin V. V.** Obobshchennaya model' kinetiki obrazovaniya novoy fazy. *Vestnik udmurtskogo univesiteta. Komp'yutornyye nauki*. 2009, Vyp. 2, pp. 110-117.

37. **Izvozhnikov V. A., Timofeyev O. A.** *Fotoprovodyashchiye okisly svintsa v elektronike*. L.: Energiya, 1979, 144 p.