

УДК 537.226.4

Оригинальная статья

Эффект каналирования электронов в кристаллической решетке лучистых сферолитов

М.В. Старицын¹, В.П. Пронин², И.И. Хинич², А.Н. Крушельницкий², С.В. Сенкевич^{2,3},
Е.Ю. Каптелов³, И.П. Пронин³

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

²ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им.
А.И. Герцена»

191186, Россия, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48

³ФГБУН «Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН»
194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26
pronin.v.p@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.289

Аннотация: В работе приводятся результаты исследования микроструктуры сферолитовых островков в тонких пленках цирконата-титаната свинца, отличающиеся либо неоднородным радиальным разворотом кристаллической решетки (радиально-лучистая микроструктура), либо однородным разворотом, позволяющим регистрировать Кикучи-линии электронного каналирования. Тонкие пленки цирконата-титаната свинца были получены двухстадийным методом высокочастотного магнетронного распыления керамической мишени: осаждением на «холодную» платинированные подложки кремния и ситалла с последующим высокотемпературным отжигом для получения островков перовскитовой фазы, окруженной матрицей низкотемпературной фазы пироклора. Для исследования поперечного среза была приготовлена ламель, исследование микроструктуры которой показало, что разворот кристаллической решетки в перовскитовом сферолите происходит равномерно по всей толщине, а не является проявлением приповерхностных эффектов. Было выявлено, что скорость разворота кристаллической решетки в сферолитах с радиально-лучистой структурой приблизительно в два раза меньше, чем в сферолитах с радиально-однородным разворотом; предложена модель поступательного разворота кристаллической решетки с образованием дислокаций и частичной релаксации механических напряжений; предположено, что скорость разворота решетки ограничивается пределом упругости материала тонкой пленки. Показано, что Кикучи изображения в сферолитовых островках, состоящих из кристаллических зерен, формируются при однородной ростовой текстуре и ориентационной корреляции зерен в плоскости пленки. Проведен анализ и расшифровка Кикучи линий электронного каналирования, что позволяет определять ориентацию плоскостей кристаллической решетки и ростовых осей в тонких пленках.

Ключевые слова: тонкие пленки цирконата-титаната свинца, сферолиты, радиально-лучистая микроструктура, электронное Кикучи каналирование.

1. Введение

В первые десятилетия XXI века резко возрос интерес к исследованию тонкопленочных материалов, отличающихся сферолитовой микроструктурой [1-12]. Это связано как с нарастающим использованием этих материалов в различных приложениях, в том числе, в

микроэлектронике и микроэлектромеханике, так и возрастающим интересом к механизмам образования таких поликристаллических структур, отличающихся большим разнообразием форм. Этому способствует бурное развитие методов исследования микро- и наноструктурных объектов, в том числе, рентгеноструктурного анализа, методов электронной, атомно-силовой и рамановской микроскопии.

Радиально-лучистая микроструктура относится к наименее исследованным сферолитовым формам [1-2]. Подобная микроструктура отчетливо наблюдается с использованием как оптических методов, так и методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) (в режиме обратно рассеянных электронов) и просвечивающей электронной микроскопии. В последнее время такие кристаллические структуры часто относят к так называемым ротационным кристаллам [3-6]. Это связано с тем, что радиальное разрастание сферолита сопровождается разворотом кристаллической решетки. Причина подобных разворотов связывается с механическими напряжениями, возникающими в результате кристаллизации тонких пленок из аморфного состояния, которая сопровождается изменением (увеличением) плотности материала. При этом градиент разворота изменяется от более чем сотни град/мкм в тонких пленках гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [3] и цирконата-титаната свинца-лантана ЦТСЛ) [4] до долей град/мкм в полярных пленках кварцев (SiO_2 , GeO_2) [5-6] и перовскитов (цирконат-титанат свинца $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ или ЦТС) [10-12]. В работе [9] предполагается, что подобное различие связано с масштабом (поперечными размерами) сферолитов – в первом случае их диаметр составлял порядка 1 мкм, во втором – десятки мкм.

Кроме того, там же, при изучении методами РЭМ сферолитовых островков полупроводниковых пленок оксида индия In_2O_3 с примесью кремния Si (InSiO -пленки), выращенных кристаллизацией из аморфной фазы, был получен неожиданный результат: вместо привычной радиально-лучистой (сферолитовой) микроструктуры проявляется изображение, напоминающее Кикучи-линии как результат электронного каналирования [9]. Этот результат свидетельствовал о монокристаллической структуре сферолитов. Анализ линий и узлов позволил идентифицировать кристаллические плоскости и индексы Миллера ростовой оси. Визуализация кристаллической решетки, согласно авторам, вызвана малоугловым кристаллическим ветвлением при росте сферолитов (с углом менее 3 градусов), в то время как больший угол ветвления приводит к некристаллическому ветвлению и образованию лучистой микроструктуры.

Анализ РЭМ картин тонких пленок, доступных в литературе, показал, что подобные изображения фиксировались и ранее, например, в

тонких пленках ЦТС, но не были идентифицированы [13]. В работе [14] линии Кикучи каналирования были обнаружены на сферолитовых объектах существенно большего размера, чем ранее: диаметр сферолитовых островков в тонких пленках ЦТС составлял 30-40 мкм. Было подтверждено, что в исследуемых сферолитовых островках наблюдался радиально-однородный разворот кристаллической решетки, при этом скорость разворота была на полтора порядка меньше, чем в *InSiO*-пленках, и составляла $\sim 0,7$ град/мкм. Вращение образца приводило к повороту РЭМ-изображения, что подтверждало предположение о реальности Кикучи каналирования в сферолитовых тонких пленках. Целью настоящей работы являлось сравнение сферолитовых островков в тонких пленках ЦТС, отличающихся радиально-лучистой микроструктурой и с картинами Кикучи каналирования, и выявление роли механических напряжений, приводящих к образованию таких микроструктур.

2. Приготовление образцов и методы исследования

Тонкие пленки ЦТС приготавливались двухстадийным методом ВЧ магнетронного распыления [8, 12]. Осаждение пленок проводилось при низкой температуре подложки, в качестве которой использовались платинированные пластины кремния и ситалла СТ-50. Толщина осажденных пленок на кремниевой подложке составляла 0,5 мкм (образец №1), на ситалловой подложке – 0,7 мкм (образец №2), Таблица 1. Для получения островковых перовскитовых сферолитов, окруженных низкотемпературной пироклорной фазой, пленки отжигались при температурах $\sim 540-560^\circ\text{C}$. Состав распыляемой керамической мишени соответствовал области морфотропной фазовой границы, где электромеханические и пьезоэлектрические параметры достигают максимальных значений. Для исследования поперечного среза тонкопленочной структуры изготавливалась ламель. Для этого сфокусированным пучком ионов галлия в выбранном участке поверхности образца проводилось ионное травление, а затем полученная заготовка обрабатывалась до толщины 100-150 нм.

Таблица 1. Сравнительные данные о параметрах сферолитов в тонких пленках ЦТС и *InSiO* и их механические характеристики.

	Диаметр островка, мкм	Толщина пленки, нм	Скорость разворота, град/мкм	Деформация, %	Модуль Юнга, ГПа	Механические напряжения, ГПа
Образец №1	38	500	0,4-0,8	0,18-0,35	115 [15]	200-400
Образец №2	40	700	1,2	0,5	115 [15]	580
<i>InSiO</i> [9]	1,6	30	20	0,5	140 [16]	740

Микроструктура тонких пленок изучалась с помощью растровых

электронных микроскопов Lyra 3 Tescan и EVO-40 Zeiss. Энергия зондирующего пучка составляла 12 кэВ. Электронные изображения были получены в режимах обратно рассеянных (отраженных) электронов и дифракции отраженных электронов.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 а, б приведены изображения, полученные в режиме обратно рассеянных электронов, двух островковых пленок ЦТС, рис. 1 а для образца №1 и рис. 1 б для образца №2. В первом случае формирование перовскитовых островков, расположенных в матрице низкотемпературной фазы пирохлора, приводило к возникновению радиально-лучистой микроструктуры, во втором – к визуализации Кикучи-линий.

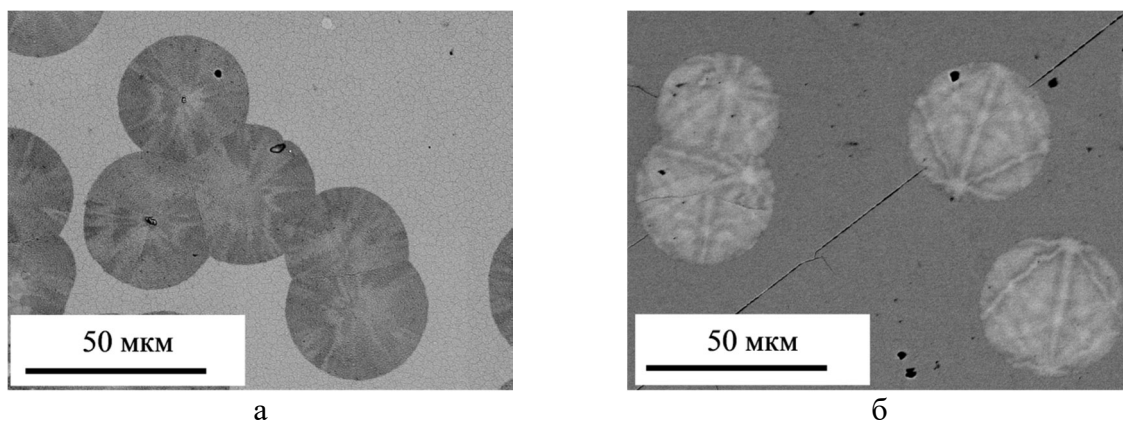


Рис. 1. РЭМ изображения островков перовскитовой структуры в тонких пленках ЦТС, сформированных на кремниевой (а) и ситалловой (б) подложках, в режиме обратно рассеянных электронов.

Обработка картин дифракции островков, дающая возможность поточно формировать ориентационные карты сферолитовых островков, позволила на их основе строить карты распределения углов разориентации в пределах каждого островка относительно его центра (GROD – grain reference orientation deviation), которые представлены на рис. 2 а, б. Видно, что следствием радиально-лучистой микроструктуры является радиально-неоднородный разворот кристаллической решетки, а Кикучи-линии характерны только для радиально-однородных разворотов. Зависимость скорости разворота в радиальных направлениях в обоих случаях была близка к линейной (см. рис. 2 б, г). В первом случае, для сферолита диаметром ~ 38 мкм, скорость разворота зависела от радиального направления и варьировалась в пределах 0,4-0,8 град/мкм (см. рис. 2 в, Таблицу 1). Во втором образце при радиально-однородном изменении угла разворота в сферолите диаметром ~ 40 мкм скорость разворота составляла $\sim 1,2$ град/мкм и в среднем была приблизительно в два раза выше, чем в первом образце (см. рис. 2 г, Таблицу 1).

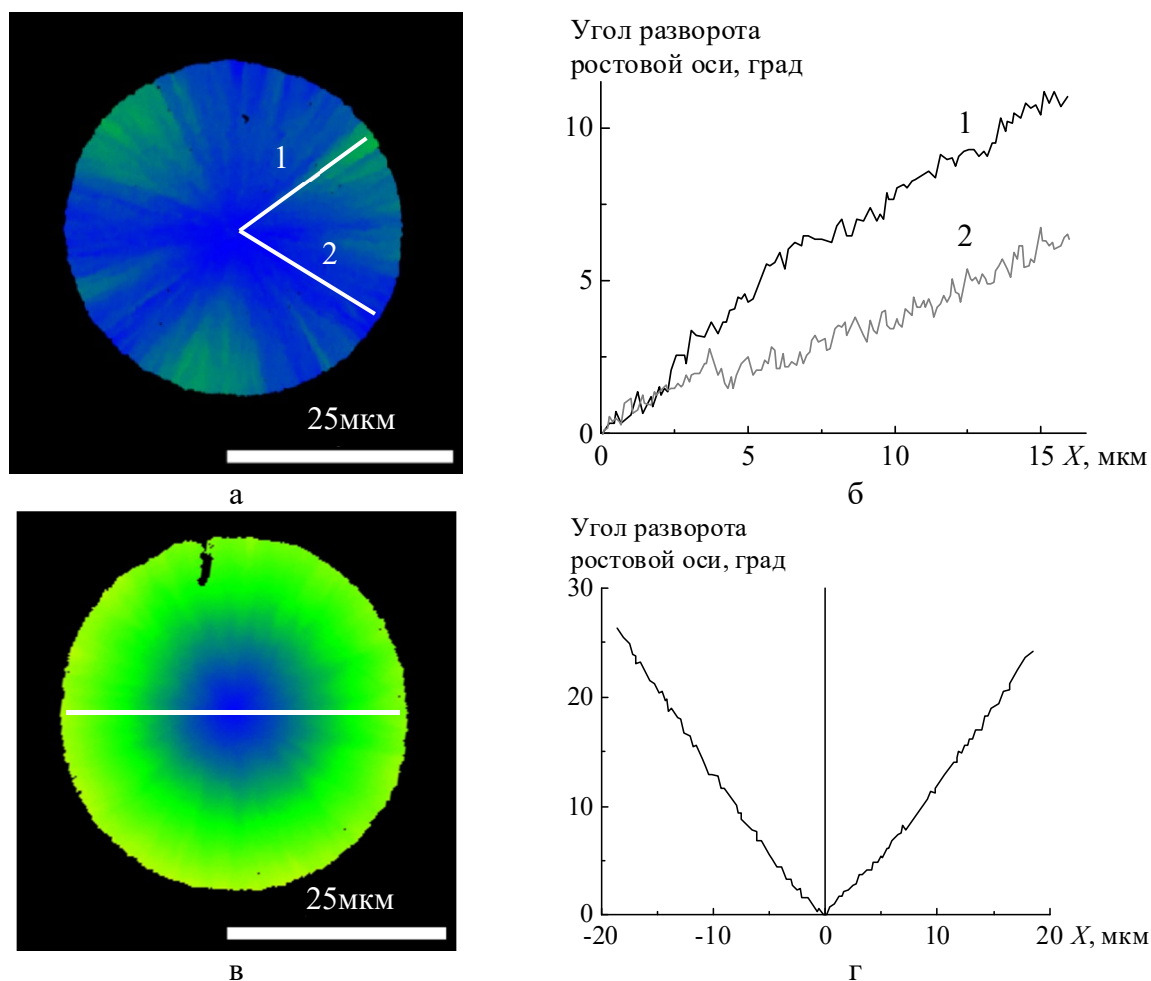


Рис. 2. Карты GROD сферолитов образцов №1 (а) и №2 (в) и углы разворота кристаллической решетки вдоль выделенных сечений (б, г).

Расчет механических напряжений с использованием формулы для деформации цилиндра [3, 11], связанной со скоростью разворота и толщиной, показал, что деформация и величина двумерных механических напряжений в первом образце, отличающемся радиально-лучистой структурой, были в среднем в два раза меньше, чем в образце с радиально-однородным разворотом решетки (см. Таблицу 1). Аналогичным образом были оценены величины деформации и механических напряжений в *InSiO*-пленках, основываясь на результатах, полученных в работе [9], где скорость разворота кристаллической решетки составляла ~ 20 град/мкм (см. Таблицу 1). Значения модулей Юнга для ЦТС и *InSiO*-пленок взяты из работ [15, 16]. Оказалось, что, несмотря на сильное отличие в скоростях разворота, механические напряжения оказываются довольно близкими к тем, что наблюдаются в перовскитовых островках ЦТС и близки к значениям предела упругости [17].

Для прояснения природы формирования сферолитовых пленок ЦТС

были выполнены поперечные сколы структуры ЦТС / Pt / TiO₂ / SiO₂ / Si и изготовлена ламель, вырезанная вдоль радиального направления перовскитового островка (см. рис. 3). На представленной карте, полученной методом дифракции отраженных электронов, видна подложка из монокристаллического кремния, подслои <111>-текстурированной платины и слой тонкой пленки ЦТС. Цветокодировка карт выполнена относительно макроскопического направления Z (см. рис. 3 б). Видно, что ориентация решетки плавно изменяется от одного края ламели к другому по всей толщине. Разворот кристаллической решетки в тонкой пленке носит объемный характер, и по обычно измеряемому методом растровой электронной микроскопии развороту решетки в приповерхностной области пленки можно судить о развороте решетки по всей толщине пленки.

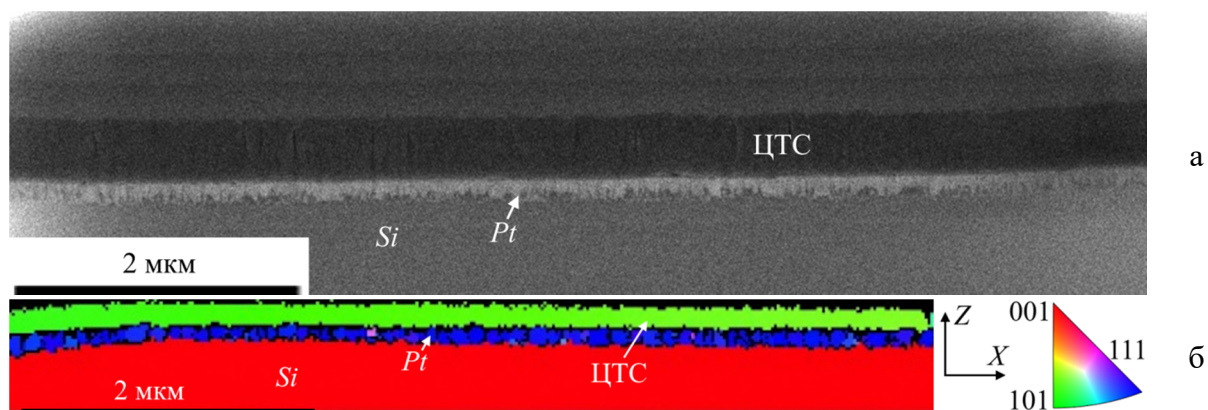


Рис. 3. Поперечный срез тонкопленочной сферолитовой структуры ЦТС (а) и ее карта кристаллографических ориентаций (б).

Для объяснения разворота кристаллической решетки при радиальном росте сферолитового островка на рис. 4 приведена качественная модель. Кристаллизация плотной перовскитовой фазы из аморфной (или промежуточной фазы пироклора) сопровождается возникновением растягивающих сил в плоскости пленки. Это приводит к появлению (краевых) дислокаций, приводящих к частичной или полной релаксации механических напряжений, и к поступательному развороту кристаллической решетки по мере радиального роста островка. Характерная длина, на которой накапливаются механические напряжения, достигающие предела упругости (пластичности) пленки, оценивается величиной 0,5-1 мкм. Модель предполагает, что скорость разворота в пределах этого диапазона может быть достаточно высокой, а усредненная скорость разворота на большом масштабе будет значительно меньше. Она определяется глубиной релаксации механических напряжений и зависит от множества факторов, такие как характер самой кристаллической решетки, наличие дефектов и примесей, гладкость поверхности подложки (нижнего электрода) и т.д. Результаты настоящей работы позволяют считать, что

образование лучистой структуры сопровождается снижением величины растягивающих механических напряжений, воздействующих на сферолитовый островок.

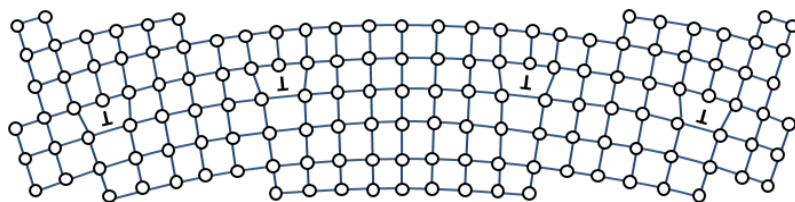


Рис. 4. Модель изгиба кристаллической решетки в диаметральном сечении сферолита.

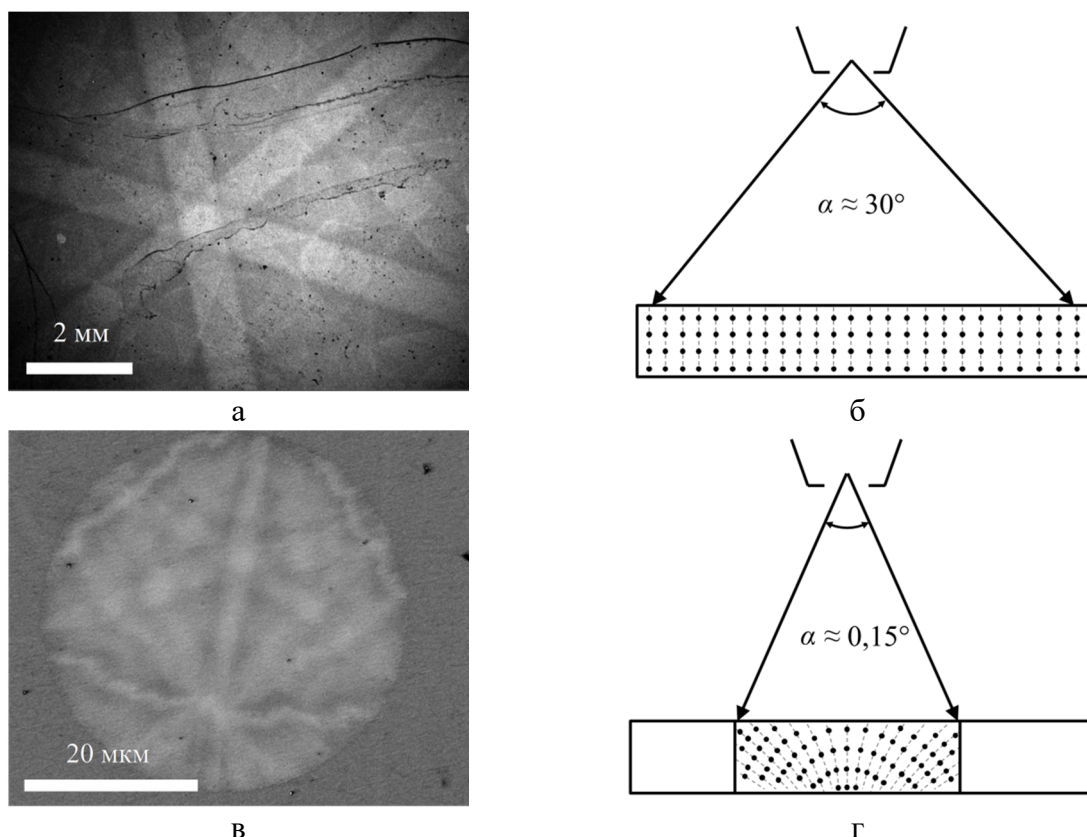


Рис. 5. Картины электронного каналирования в монокристалле кремния (а) и в сферолите тонкой пленки ЦТС (в) и схемы условий их наблюдения в растровом электронном микроскопе (б, г).

Именно наличие разворота решетки и малого масштаба объектов (порядка микрометра) обеспечивают при малом угле расходимости электронного пучка появление линий Кикучи (см. рис. 5 в, г), которые обычно наблюдаются в кристаллах макроскопического размера при сканировании электронным пучком в большом телесном угле (см. рис. 5 а, б).

В отличие от тонких *InSiO*-пленок, где были идентифицированы узел соответствующей ростовой оси пленки и его периферия с расходящимися полосами плоскостей, в пленках ЦТС панорама узлов и пересекающихся

плоскостей оказалась более информативной. На рис. 6 представлена расшифровка индексов Миллера узлов и плоскостей кристаллической перовскитовой решетки. Иными словами, наблюдение и анализ картин Кикучи каналирования позволяет идентифицировать и определять ориентацию кристаллической решетки в исследуемых сферолитах.

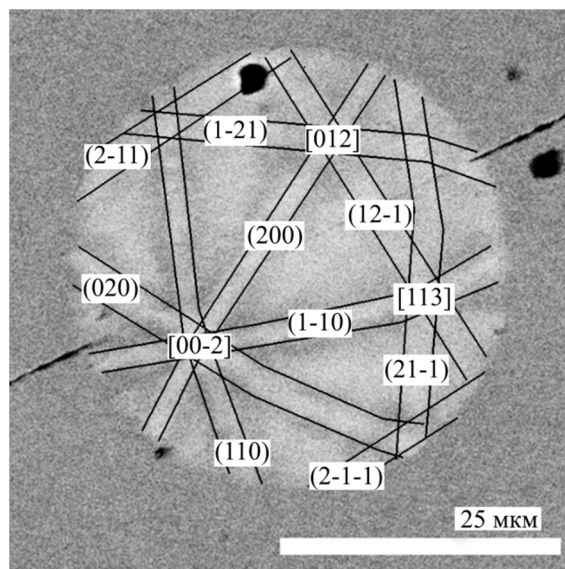


Рис. 6. Изображение картины электронного каналирования с наложенными линиями, по которым выполнена индексация положения кристаллографических плоскостей и направлений.

Следует обратить внимание на тот факт, что линии Кикучи, которые обычно наблюдаются в упорядоченной (монокристаллической) решетке, наблюдались в отдельных сферолитах, отличающихся наноблочной микроструктурой с размером кристаллических зерен $\sim 50\text{-}200$ нм. По всей видимости, в таких сферолитах образование перовскитовой нанозернистой структуры происходит не только с ориентацией вдоль определенного направления, но и с ориентационной корреляцией границ зерен в плоскости пленки. В этом случае картина дифракции электронов на такой структуре будет выглядеть в виде центров обратной решетки, характерной для монокристаллов [18]. Судя по всему, отличие радиально-лучистой структуры от Кикучи изображения и заключается в различной степени ориентационной корреляции в плоскости пленки кристаллических зерен, что может сказываться на кристаллическом или некристаллическом характере ветвления при росте кристаллических фибрил. Подобное различие может быть, в частности, связано с различием в характере текстуры платинового подслоя и величине шероховатости его поверхности, в плотности дефектов и наличии паразитных фаз. В настоящей работе достаточно четко проглядывалась связь сильной шероховатости пленки и образованием лучистой микроструктуры при

формировании пленок ЦТС на платинированной кремниевой подложке и меньшей шероховатости пленок, сформированных на платинированной подложке ситалла.

4. Заключение

Исследование микроструктуры сферолитовых островков, отличающихся радиально-лучистой и однородно деформированной структурой в тонких пленках ЦТС, с использованием методов растровой электронной микроскопии позволило получить ряд новых результатов и сделать несколько выводов. В частности, показано, что:

- разворот кристаллической решетки в перовскитовом сферолите происходит равномерно по всей толщине, а не является проявлением приповерхностных эффектов;
- скорость разворота кристаллической решетки в сферолитах с радиально-лучистой структурой приблизительно в два раза меньше, чем в сферолитах с радиально-однородным разворотом;
- скорость разворота обратно пропорциональна толщине тонкой пленки из-за релаксации механических напряжений при достижении предела упругости;
- Кикучи изображения в сферолитовых островках, состоящих из кристаллических зерен, определяются как одинаковой ростовой текстурой, так и ориентационной корреляцией зерен в плоскости пленки;
- анализ и расшифровка Кикучи линий электронного каналирования позволяет определять ориентацию кристаллической решетки в тонких пленках.

Работа поддержана внутренним грантом ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена» (проект № 25 ВН).

Библиографический список:

1. **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.
2. **Shtukenberg, A.G.** Growth actuated bending and twisting of single crystals /A.G. Shtukenberg, Yu.O. Punin, A. Gujral, B. Kahr // Angewandte Chemie International Edition. – 2014. – V 53. – I. 3. – P. 672-699. DOI: 10.1002/anie.201301223.
3. **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. Thölén // Acta Materialia. – 2000. – V. 48. – I. 8. – P. 1829-1840. DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00471-1.
4. **Жигалина, О.М.** Структурные особенности пленок ЦТСЛ / О.М. Жигалина, Д.Н., Хмеленин, Ю.А. Валиева и др. // Кристаллография. – 2018. – Т. 63. – Вып. 4. – С. 620-629. DOI: 10.1134/S0023476118040318.
5. **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.
6. **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.

7. Sun, W. Growth mechanism and microstructures of Cu₂O/PVP spherulites / W. Sun, W. Zhou // *RSC Advances*. – 2022. – V. 12. – I. 31. – P. 20022-20028. DOI: 10.1039/d2ra03302j.
8. 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.
9. Da, B. Cylindrically symmetric rotating crystals observed in crystallization process of InSiO film / B. Da, L. Cheng, X. Liu et al. / *Science and Technology of Advanced Materials: Methods*. – 2023. – V. 3. – I. 1. – Art. № 2230870. – 14 p. DOI: 10.1080/27660400.2023.2230870.
10. Elshin, A. Nonlinear optics for crystallographic analysis in lead zirconate titanate / A. Elshin, M. Staritsyn, I. Pronin et al. / *Coatings*. – 2023. – V. 13. – I. 2. – Art. № 247. – 12 p. DOI: 10.3390/coatings13020247.
11. Старицын, М.В. Особенности микроструктуры и свойств тонких сферолитовых пленок ЦТС, сформированных двухстадийным методом высокочастотного магнетронного осаждения / М.В. Старицын, Д.А. Киселев, В.П. Пронин и др. / *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2023. – Вып. 15. – С. 196-206. DOI: 10.26456/pcasenn/2023.15.196.
12. 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.
13. Alkoy, E.M. The effect of crystallographic orientation and solution aging on the electrical properties of sol-gel derived Pb(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O₃ thin films / E.M. Alkoy, S. Alkoy, T. Shiosaki // *Ceramic International*. – 2007. – V. 33. – I. 8. – P. 1455-1462. DOI: 10.1016/j.ceramint.2006.06.010.
14. Старицын, М.В. Аномальное электронное каналирование в тонких пленках ЦТС / М.В. Старицын // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2023. – Т. 25. – № 4. – С. 572-580. DOI: 10.17308/kcmf.2023.25/11481.
15. 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, O.S. Sukas et al. // *Journal of Microelectromechanical Systems*. – 2015. – V. 24. – I. 1. – P. 166-173. DOI: 10.1109/jmems.2014.2323476.
16. Bartolomé, J. In-situ scanning electron microscopy and atomic force microscopy Young's modulus determination of indium oxide microrods for micromechanical resonator applications / J. Bartolomé, P. Hidalgo, D. Maestre // *Applied Physics Letters*. – 2014. – V. 104. – I. 16. – P. 161909-1-161909-5. DOI: 10.1063/1.4872461.
17. Yagnamurthy, S. Mechanical and ferroelectric behavior of PZT-based thin films / S. 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.
18. Афанасьев, В.П. Особенности поведения конденсаторных структур на основе пленок цирконата-титаната свинца с избытком окиси свинца / В.П. Афанасьев, Г.Н. Мосина, А.А. Петров и др. // *Письма в журнал технической физики*. – 2001. – Т. 27. – Вып. 11. – С. 56-63.

References:

1. 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.
2. Shtukenberg A.G., Punin Yu.O., Gujral A., Kahr B. Growth actuated bending and twisting of single crystals, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, vol. 53, issue 3, pp. 672-699. DOI: 10.1002/anie.201301223.
3. Kolosov V.Yu., Thölén 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.
4. Zhigalina O.M., Khmelenin D.N., Valieva Yu.A. et al. Structural features of PLZT films, *Crystallography Reports*, 2018, vol. 63, issue 4, pp. 620-629. DOI: 10.1134/S1063774518040314.
5. 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. no. 14888, 12 p. DOI: 10.1038/s41598-021-94147-y.
6. 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.
7. Sun W., Zhou W. Growth mechanism and microstructures of Cu₂O/PVP spherulites, *RSC Advances*, 2022, vol. 12, issue 31, pp. 20022-20028. DOI: 10.1039/d2ra03302j.
8. 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: 10.21883/PJTF.2020.08.49306.18142.
9. Da B., Cheng L., Liu X. et al. Cylindrically symmetric rotating crystals observed in crystallization process of

- InSiO film, *Science and Technology of Advanced Materials: Methods*, 2023, vol. 3, issue 1, art. no. 2230870, 14 p. DOI: 10.1080/27660400.2023.2230870.
10. Elshin A., Staritsyn M., Pronin I. et al. Nonlinear optics for crystallographic analysis in lead zirconate titanate, *Coatings*, 2023, vol. 13, issue 2, art. no. 247, 12 p. DOI: 10.3390/coatings13020247.
11. Staritsyn M.V., Kiselev D.A., Pronin V.P. et al. Osobennosti mikrostruktury i svoystv tonkikh sferolitovykh plenok TsTS, sformirovannykh dvukhstadiynym metodom vysokochastotnogo magnetronnogo osazhdeniya [Peculiarities of the microstructure and properties of thin spherulitic PZT films formed by a two-stage radiofrequency magnetron deposition method], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2023, issue 15, pp. 196-206. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2023.15.196>.
12. Staritsyn M.V., Pronin V.P., Khinich I.I. et al. Microstructure of spherulitic lead zirconate titanate thin films, *Physics of the Solid State*, 2023, vol. 65, issue 8, pp. 1312-1318. DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56155.140.
13. Alkoy E.M., Alkoy S., Shiosaki T. The effect of crystallographic orientation and solution aging on the electrical properties of sol-gel derived $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$ thin films, *Ceramic International*, 2007, vol. 33, issue 8, pp.1455-1462. DOI: 10.1016/j.ceramint.2006.06.010.
14. Staritsyn M.V. Anomalous electron channeling in PZT thin films. *Kondensirovannye Sredy I Mezhfaznye Granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2023, vol. 25, no. 4, pp. 572-580. DOI: 10.17308/kcmf.2023.25/11481.
15. Nazeer H., Nguyen M.D., Sukas O.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.
16. Bartolomé J., Hidalgo P., Maestre D. In-situ scanning electron microscopy and atomic force microscopy Young's modulus determination of indium oxide microrods for micromechanical resonator applications, *Applied Physics Letters*, 2014, vol. 104, issue 16, pp. 161909-1-161909-5 DOI: 10.1063/1.4872461.
17. Yagnamurthy S., 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.
18. Afanasjev V.P., Mosina G.N., Petrov A.A. et al. Specific properties of the PZT-based thin-film capacitor structures with excess lead oxide, *Technical Physics Letters*, 2001, vol. 27, issue 6, pp. 467-469. DOI: 10.1134/1.1383827.

Original paper

Effect of electron channeling in the crystal lattice of radiant spherulites

M.V. Staritsyn¹, V.P. Pronin², I.I. Khinich², A.N. Krushelnitsky², S.V. Senkevich^{2,3}, E.Yu. Kaptelov³,
I.P. Pronin³

¹*NRC «Kurchatov institute» – CRISM «Prometey», Saint Petersburg, Russia*

²*Herzen University, Saint Petersburg, Russia*

³*Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.289

Abstract: The paper presents the results of the microstructure study of spherulitic islands in thin films of lead zirconate titanate, characterized by either a non-uniform radial rotation of the crystal lattice (radiant microstructure) or a uniform rotation, which allows one to detect Kikuchi lines of electron channeling. Thin lead zirconate titanate films were obtained by a two-stage method of radio-frequency magnetron sputtering of a ceramic target: deposition onto a «cold» platinized silicon and glassceram substrates, followed by high-temperature annealing to obtain islands of the perovskite phase surrounded by a matrix of the low-temperature pyrochlore phase. To study the cross section, a lamella was prepared, the study of the microstructure of which showed that the rotation of the crystal lattice in the perovskite spherulite occurs uniformly throughout the entire thickness, and it is not a manifestation of some near-surface effects. It was found that the rate of rotation of the crystal lattice in spherulites with a radial-radiant structure is approximately two times less than in spherulites with a radially uniform rotation; a model of translational rotation of the crystal lattice with the formation of dislocations and partial relaxation of mechanical stresses is proposed; it is assumed that the lattice rotation velocity is limited by the elasticity limit of the thin film. It is assumed that the Kikuchi image in spherulitic islands consisting of crystalline grains is determined by both the identical growth texture and the orientational correlation of the grains in the plane of the film; an analysis and interpretation of

Kikuchi electron channeling lines has been carried out, which makes it possible to determine the orientation of the crystal lattice planes and growth axes in thin films.

Keywords: thin films of lead zirconate titanate, spherulites, radially-radiant microstructure, electron Kikuchi channeling.

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

Пронин Владимир Петрович – д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры теоретической физики и астрономии, ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена»

Хинич Иосиф Исаакович – д.п.н., доцент, профессор кафедры физической электроники, 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», научный сотрудник, ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена»

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, ведущий научный сотрудник, ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

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

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

Iosef I. Khinich – Dr. Sc., Docent, Professor, Department of Physical Electronics, 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, Researcher, Herzen University

Evgeny Y. Kaptelov – Ph. D., Senior Researcher, Ioffe Institute

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

Поступила в редакцию/received: 01.08.2024; после рецензирования/revised: 27.08.2024; принята/accepted 02.09.2024.