

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИК КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И.Сатпаева

Институт промышленной инженерии имени А. Буркитбаева  
Кафедра инженерная физика

Бисенова М.А

Осаждение тонких оксидных пленок методом импульсного лазерного  
осаждения

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

специальность 5В072300 – «Техническая Физика»

Алматы 2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени  
К.И. Сатпаева

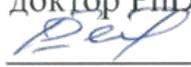
Институт промышленной инженерии имени А. Буркитбаева

Кафедра инженерной физики

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**

Заведующий кафедрой  
«Инженерной физики»

доктор PhD

 Р.Е.Бейсенов

«14» 05 2019 г.

### ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: « Осаждение тонких оксидных пленок методом импульсного  
лазерного осаждения »

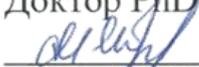
по специальности 5B072300 – «Техническая Физика»

Выполнил

Бисенова М.А

Рецензенты:

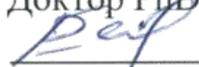
Доктор PhD

 М.К.Ибраимов

«14» 05 2019г .

Научный руководитель

Доктор PhD

 Р.Е.Бейсенов

«14» 05 2019 г.

Алматы 2019

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И.Сатпаева

Институт промышленной инженерии имени А. Буркитбаева

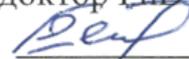
Кафедра инженерной физики

5B072300 – «Техническая Физика»

**УТВЕРЖДАЮ**

Заведующий кафедрой  
«Инженерной физики»,

доктор PhD



Р.Е.Бейсенов

«14» 05 2019 г

**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение дипломной работы**

Обучающемуся *Бисеновой Мадине Аяновне*

Тема: Осаждение тонких оксидных пленок методом импульсного лазерного осаждения

Утверждена приказом ректора университета №1252-б.-П. от «06» 11.2018 г

Срок сдачи законченной работы «15» 05.2019 г.

Исходные данные к дипломной работе: Работа посвящена для исследования морфологию поверхности и структуру тонких пленок цирконат –титанат свинца полученные методом импульсного лазерного осаждения.

Краткое содержание дипломной работы:

а) принцип работы установки импульсного лазерного осаждения.

б) основные свойства тонких пленок цирконат- титанат свинца (PZT), и изготовления мишени PZT для осаждения.

в) исследование структур и морфологию поверхности тонких пленок PZT.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

Рисунок 1.1 – Принципиальная схема системы импульсного лазерного осаждения (PLD)

Рисунок 1.2 – Внешний вид установки PLD

Рисунок 3.4 – Цель PZT полученная горячим прессованием порошков PbO, TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>

Рисунок 3.5 – Рентгеноструктурный анализ керамической мишени PZT полученной горячим прессованием при 1250<sup>0</sup>C в течении 4 часов

Таблица 3.1- Параметры осаждения пленок в камере PLD

Рекомендуемая основная литература:

1 M. C. RAO. Pulsed laser deposition -ablation mechanism and applications // Modern Physics. – 2013. – Vol. 22. – P. 355-360.

2 Физика сегнетоэлектроников: современный взгляд / под ред. К. М. Рабе, Ч. Г. Анна, Ж.-М. Трискона; пер. С англ. – М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011.- 440 с.

3 N. Izyumskaya. Processing, structure, properties, and applications of PZT thin films / N. Izyumskaya., Y. Alivov., S. Cho., H. Morkoç., H. Lee., Y. Kang // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2007. – Vol.32. – P.111-202.

**ГРАФИК**  
подготовки дипломной работы

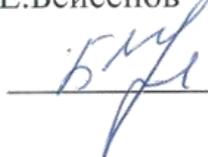
Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю и консультантам	Примечание
Литературный обзор и ознакомление теоретическими данными	08.01.19 – 29.01.19	
Общая характеристика метода PLD и свойства PZT	29.01.19 – 18.02.19	
Экспериментальные методы исследования	18.02.19 – 28.03.19	
Результаты исследования и их обсуждение	28.03.19 – 02.05.19	

**Подписи**

консультантов и нормоконтролёра на законченную дипломную работу с указанием относящихся к ним разделов работы

Наименование разделов	Консультанты И.О.Ф.(уч.степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Общая характеристика метода PLD и свойства PZT	Р.Е.Бейсенов	14.05	
Экспериментальные методы исследования	Р.Е.Бейсенов	14.05	
Результаты исследования и их обсуждение	Р.Е.Бейсенов	14.05	
Нормоконтролер	Б.Д. Сарсембаева	14.05	

Научный руководитель  Р.Е.Бейсенов

Задание принял к исполнению обучающийся  Бисенова М.А

Дата

«14» 05 2019 г.

## АҢДАТПА

Дипломдық жұмыс 39 беттен, 26 суреттен, 21 пайдаланылған әдебиет көздерінен, кіріспеден және төрт тараудан тұрады.

Зерттеу объектісі: импульсті лазерлі қондыру қондырғысы, Pb ( $Zr_{0.52}Ti_{0.48}$ )  $O_3$  (PZT) жұқа қабықшалары

Жұмыстың мақсаты: импульсті лазерлі қондыру әдісімен PZT жұқа қабықшаларын қондыру, фотокатализ көмегімен сутегін алу процесіне оксидті қабықшаны қолдану.

Жұмыстың өзектілігі. Энергетикалық дағдарыс ХХІ ғасырдың заманауи қоғамның маңызды мәселелерінің бірі болып табылады. Сондықтан балама энергия көздері қарастырылады мысалы сутегі. Сутекті электрофиксация үшін жаңа және таза отын ретінде пайдаланылуына деген қызығушылығы оны негізгі қорек көзінен - судан алудың жаңа жолдарын табуға күшті серпін береді. Солардың бірі - фотокаталитикалық суды бөлу арқылы, сутегіні өндіру үшін жұқа қабықшалы PZT фотоэлектриктерді пайдаланады. Керамикалық материал қорғасын цирконат титанаты (Pb ( $Zr_{0.52}Ti_{0.48}$ )  $O_3$ , перовскиті кристалдық құрылымға ие. Сегнетоэлектрик болып табылады, әрі көрінетін спектрде фотооткликтілік сезімталдығы жоғары. Қорғасын цирконат титанаты, PZT жұқа қабықшалары импульсті лазерлі қондыру әдісімен алынды Ni төсенішінде, төсеніш өлшемі 10x10мм.

Алынған жұқа PZT қабықшалардың беттерін атомдық күштік микроскопия және сканерлеуші электронды микроскоп арқылы зерттеу жүргізілді. Жұқа қабықшалардың құрылымы мен қасиеттері XRD көмегімен зерттелді.

**ОТЗЫВ**

**НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ**

На дипломную работу

Бисенова Мадина Аяновна

5B072300- Техническая физика

На тему: Осаждение тонких оксидных пленок методом импульсного лазерного осаждения.

В дипломной работе Бисеновой М.А. была исследована структура и морфология поверхности тонких пленок цирконат — титанат свинца (PZT) полученные методом импульсного лазерного осаждения (PLD).

Бисенова Мадина во время работы получила мишени PZT горячим прессованием. Успешно освоила получение тонких пленок PZT на установке PLD. Также, поверхность тонких пленок PZT изучала с помощью атомно-силовой микроскопии (AFM) и сканирующим электронным микроскопом (SEM). Структуру и свойство тонких пленок исследовала с помощью XRD.

Актуальность работы соответствует всем нормативом и требованиям. Результаты полученные студентом, являются научно обособленны, а также практически описаны.

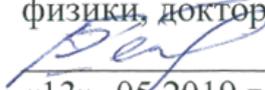
За время работы над дипломной работой Бисенова М.А. проявила себя как дисциплинированный, исполнительный и теоретически подготовленный специалист, способный самостоятельно работать с научно-технической литературой, проводить эксперимент, обрабатывать и анализировать полученные результаты.

Считаю, что дипломная работа Бисеновой М.А. заслуживает оценки «отлично», 95%, а студент Бисенова М.А. заслуживает присуждения академической степени «бакалавр» по специальности 5B072300 – «Техническая физика».

**Научный руководитель**

зав.кафд «Инженерной

физики, доктор Phd

 Р.Е.Бейсенов

«13» 05.2019 г.

**РЕЦЕНЗИЯ**  
На дипломную работу

Бисенова Мадина Аяновна

5B072300 Техническая физика

На тему: Осаждение тонких оксидных пленок методом импульсного лазерного осаждения

Выполнено:

- а) графическая часть на 15 листах  
б) пояснительная записка на 14 страницах

Тема дипломной работы является актуальной и посвящена получению тонких оксидных пленок методом импульсного лазерного осаждения. Осажденные тонкие пленки применяются в качестве фотоанода в фотокаталитическом расщепление воды для производства водорода.

**ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ**

Данная работа содержит некоторые недостатки, например небольшой объем третьего раздела. Данные недостатки являются несущественными и не влияют на общую оценку дипломной работы.

**Оценка работы**

По содержанию дипломная работа целостная, раскрывает все пункты. Объем и оформление дипломной работы соответствуют заявленным требованиям, между разделами существует логическая взаимосвязь.

Считаю, что дипломная работа Бисеновой М.А заслуживает оценки «отлично», 95%, а студент Бисенова М.А. заслуживает присуждения академической степени «бакалавр» по специальности 5B072300 – «Техническая физика».

**Рецензент**

Доцент кафедры Физики твердого тела  
и нелинейной физики, доктор PhD

М.К.Ибраимов

2019 г.



## АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из 39 страниц, 26 рисунков, 21 использованных источников литературы, работа состоит из введения и четырех глав.

Объект исследования: установка импульсного лазерного осаждения (PLD) и тонкие пленки  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  (PZT).

Цель работы: методом импульсного лазерного осаждения получение тонкие пленки PZT для фотокаталитическое расщепление воды для производства водорода

Актуальность работы. Энергетический кризис является одной из самых важных проблем современного общества в XXI веке. Поэтому рассматриваются альтернативные источники энергии например водород. Нынешний интерес к использованию водорода, как нового и чистого топлива для электрификации становится мощным толчком для поиска новых способов его производства из главного источника - воды. Одним из них является фотокаталитическое расщепление воды для производства водорода с использованием фотоферроэлектриков, например тонкие пленки PZT. Керамический материал цирконата-титаната свинца ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ), обладает кристаллическую структуру перовскита. Является сегнетоэлектриком, обладают высокой чувствительностью фотоотклика в видимом спектре. Методом импульсного лазерного осаждения были осаждены тонкие пленки цирконата-титаната свинца (PZT) на Ni подложку размером 10x10мм. Поверхности тонких пленок PZT полученных образцов были исследованы с помощью атомно-силовой микроскопии и сканирующим электронным микроскопом. Структуру и свойство тонких пленок исследовали с помощью XRD.

## ABSTRACT

This thesis consists of 4 chapters, 39 pages, includes 26 figures, 21 used literature sources.

Research object: installation of pulsed laser deposition (PLD) and thin films of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  (PZT).

Project aim: pulsed laser deposition method to obtain thin PZT films for photocatalytic water splitting for hydrogen production

Actuality of the work. The energy crisis is one of the most important problems of modern society in the XXI century. Therefore, alternative energy sources are considered, for example hydrogen. The current interest in the use of hydrogen as a new and clean fuel for electrification is becoming a powerful impetus for the search for new ways of its production from the main source - water. One of them is the photocatalytic splitting of water for hydrogen production using ferroelectric PZT films. Ceramic material of lead zirconate titanate ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ), has a perovskite crystal structure. It is a ferroelectric, has a high sensitivity of photoresponse in the visible spectrum. Method Pulsed laser deposition deposited thin films of lead zirconate titanate (PZT) on a Ni substrate with a size of 10x10 mm. The surfaces of thin PZT films of the obtained samples were examined using atomic force microscopy and a scanning electron microscope. The structure and property of thin films were investigated using XRD.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	10
1 Основные характеристики импульсного лазерного осаждения и оксидных материалов	12
1.1 Метод импульсного лазерного осаждения (PLD)	12
1.2 Рост пленки на поверхности подложки	15
1.3 Оксидные материалы	16
1.4 Свойство тонких пленок PZT	17
1.4.1 Другие методы изготовления сегнетоэлектрических пленок	19
2 Получение водорода через фотокатализ	20
2.1 Фотохимическая и фотоэлектрохимическая реакция	20
3 Проведение предварительных испытаний оборудования для синтеза катализатора в виде пленок фотоферроэлектриков	23
3.1 Изготовление мишени PZT горячим прессованием	23
3.2 Подготовка образцов для осаждения PZT на установке PLD	26
3.3 Осаждение тонких пленок PZT методом импульсного лазерного осаждения	28
4 Исследование морфологии поверхности пленок PZT	30
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	36
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИИ	37
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	38

## ВВЕДЕНИЕ

Энергетический кризис является одной из самых важных проблем современного общества в XXI веке. Исследования в этой области в основном сосредоточены на разработке недорогих и экологически чистых возобновляемых источников энергии. Есть несколько доступных возобновляемых ресурсов, в том числе водород, солнечный свет, ветер и геотермальное тепло, которое относительно безопаснее и чище без загрязнения и ремонтпригодно по сравнению с ископаемым топливом, вредное для окружающей среды. Нынешний интерес к использованию водорода, как нового и чистого топлива для электрификации становится мощным толчком для поиска новых способов его производства из главного источника - воды. Одним из этих способов является фотокатализ воды. Фотокатализ воды – это разложение воды с выделением водорода при освещении водной суспензии катализатора, видимым светом, в том числе и солнечным. Катализаторами для фотокатализа воды на данном этапе являются сложные, многокомпонентные оксидные материалы. Тем не менее, имеется еще один класс фотоактивных веществ устойчивых в водной среде, фотокаталитические свойства которых еще не были полностью изучены - это фотоферроэлектрики. Использовали тонкие пленки ферроэлектриков цирконата-титаната свинца  $Pb(Ti, Zr)O_3$ , PZT с перовскитной текстурой. Тонкие пленки получали методом импульсного лазерного осаждения (PLD).

Лазер был впервые продемонстрирован в 1960 году[1]. С тех пор он превратился в мощный инструмент во многих приложениях. Это особенно полезно при обработке материалов. Лазер обладает многими уникальными свойствами, такими как узкая полоса частот, когерентность и высокая плотность мощности. Часто световой луч достаточно интенсивен, чтобы испарять самые твердые и самые жаростойкие материалы. Кроме того, благодаря своей высокой точности, надежности и пространственному разрешению, он широко используется в промышленности для обработки тонких пленок, модификации материалов, термообработки поверхности материалов. Помимо этого, многокомпонентные материалы могут быть удалены и нанесены на подложки с образованием стехиометрических тонких пленок.

Импульсный лазерный луч фокусируется на поверхности твердой мишени. Сильное поглощение электромагнитного излучения твердой поверхностью приводит к быстрому испарению материалов мишени. Испаренные материалы состоят из высоко возбужденных и ионизированных частиц.

В методе PLD во время процесса необходимо контролировать только несколько параметров, таких как плотность энергии лазера и частота повторения импульсов. Мишени, используемые в PLD, малы по сравнению с большими размерами, необходимыми для других методов осаждения.

Многослойные пленки из различных материалов довольно легко производить последовательной абляцией различных мишеней. Кроме того, контролируя количество импульсов, можно добиться точного контроля толщины пленки вплоть до атомного монослоя. Наиболее важной особенностью PLD является то, что стехиометрия мишени может сохраняться в нанесенных пленках. Это является результатом чрезвычайно высокой скорости нагрева поверхности мишени (К/с) из-за импульсного лазерного излучения. Это приводит к испарению мишени независимо от точки испарения составляющих элементов или соединений мишени. А из-за высокой скорости нагрева материалов лазерное осаждение кристаллической пленки требует гораздо более низкой температуры подложки, чем другие методы выращивания пленки[2].

Естественно, у PLD есть некоторые недостатки в использовании этого метода осаждения. Одной из основных проблем является разбрызгивание или осаждение частиц на пленках. Физические механизмы, приводящие к разбрызгиванию, включают подповерхностное кипение, выталкивание жидкого слоя под давлением отдачи ударной волны и расслоение. Размер частиц может достигать нескольких микрометров. Такие частицы будут сильно влиять на рост последующих слоев, а также на электрические свойства пленок. Другой проблемой PLD является узкое угловое распределение абляционных частиц, которое генерируется за счет адиабатического расширения лазера, создаваемого плазменного факела и точечной коррозии на поверхности мишени. Эти особенности ограничивают полезность PLD при производстве однородных тонких пленок большой площади, и PLD не был полностью развернут в промышленности. Недавно были предложены меры по исправлению положения. Вставка теневой маски эффективна для блокирования крупных частиц. Вращение как мишени, так и подложки может помочь получить более крупные однородные пленки[3].

# 1 Основные характеристики импульсного лазерного осаждения и оксидных материалов

## 1.1 Метод импульсного лазерного осаждения (PLD)

Техника PLD была использована для получения тонких пленок оксидного материала. Техника использует мощные лазерные импульсы для плавления, испарения материала с поверхности мишени. От 20 до 30 наносекундный лазерный импульс фокусируется до плотности энергии от 1 до 5 Дж/см<sup>2</sup> внутри вакуумной камеры, чтобы поразить цель материала, который должен быть нанесен. Этот материал испаряется с мишени, который наносит его в виде тонкой пленки на подложку. Этот процесс может происходить в сверхвысоком вакууме или в присутствии фоновых газов, такого как кислород, который обычно используется при осаждении оксидов для полного насыщения кислородом осажденных пленок.

Принципиальная схема системы импульсного лазерного осаждения (PLD) показана на рисунке 1.1.

При осаждении из поверхности материала высвобождаются частицы (нейтральные атомы, положительные и отрицательные ионы, электроны, молекулы и молекулярные ионы, свободные радикалы). Эти частицы испускают излучение и приобретают кинетическую энергию от 1 до 5 эВ и движутся в направлении, перпендикулярно материалу. Общая сумма всех частиц соответствует химическому составу материала. Энергия лазерного луча поглощается твердой поверхностью, что приводит к электронному возбуждению[3].

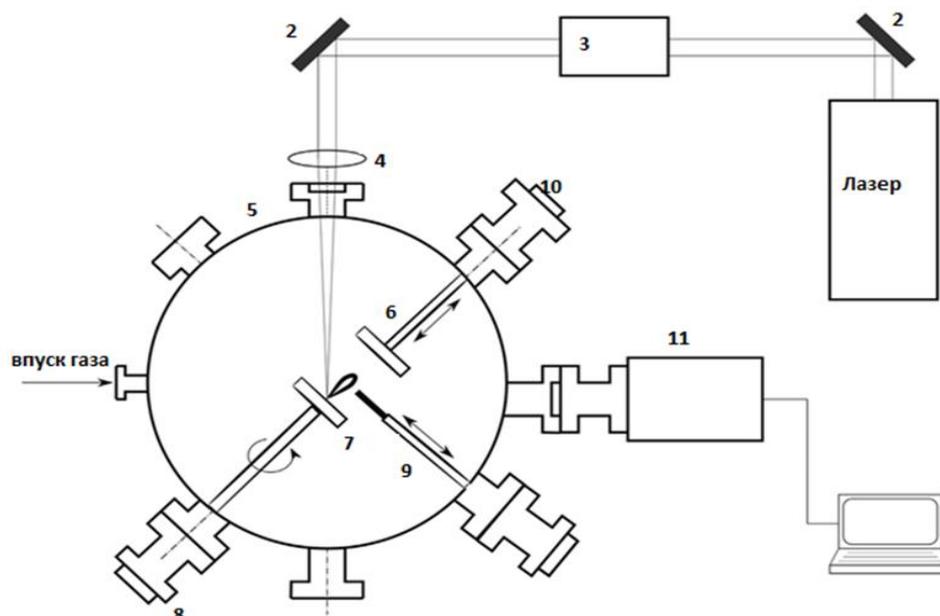


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема системы импульсного лазерного осаждения (PLD) 2- зеркала; 3- аттенюатор; 4- объектив; 5- лазерное окно; 6- подложка ; 7- цель; 8- целевой поворот вращения; 9- затвор; 10- x – y – z система движения подложки; 11- масс-спектрометр

У PLD есть несколько характеристик, которые отличают его от других методов и обеспечивают особые преимущества для роста оксидных пленок. Внешний вид установки PLD показан на рисунке 1.2

– Стехиометрический перенос материалов. При правильном выборе лазера пленки имеют тот же состав, что и мишень. Это отличает PLD от методов не стехиометрического переноса, такие как термическое испарение и распыление;

– Способность к реактивному осаждению в окружающих газах. Поскольку камера осаждения не требует электронного пучка или горячей нити, могут использоваться газы окружающей среды. Частицы реагируют с молекулами окружающего газа осаждения многокомпонентных керамических материалов;

– Пленки PLD неизменно имеют частицы в диапазоне диаметров от 0,1 до 10 мкм (при большинстве  $<1$  мкм). Эти частицы нежелательны для многослойные структуры, где они приводят к неприемлемому механизму рассеяния и шероховатость поверхности пленок [2];

– Равномерная толщина пленки. Пленки PLD с удаленным шлейфом имеют одинаковую толщину только в узкой области. Чтобы преодолеть эту проблему, все пленки в этой работе были выращены на небольшой площади (1см x 1см) подложки, на которых были достигнуты однородные толщины;

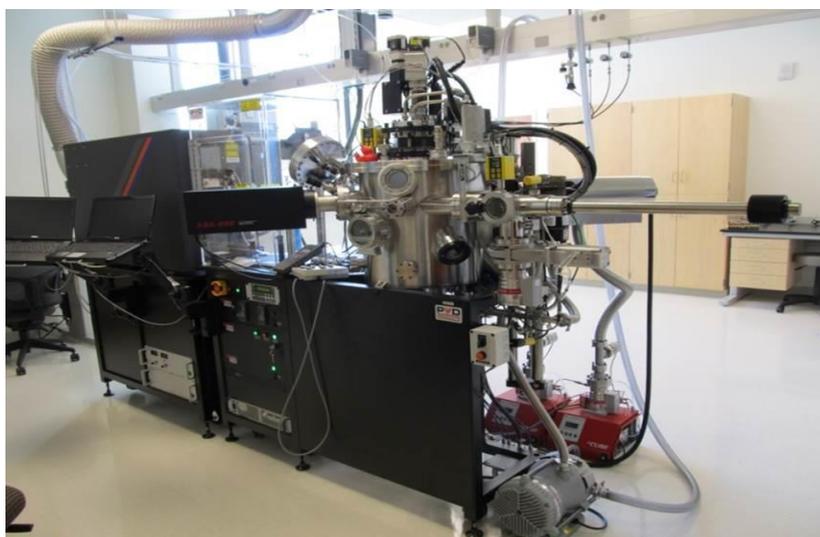


Рисунок – 1.2 Внешний вид установки PLD

Стандартные характеристики для PLD:

- 1) Максимальный размер изображения составляет 0,5-12 в диаметре;
- 2) Максимальная температура покрытия: 950 °С для кремния (в кислородной среде), 850 °С для других материалов ( никель и т. д.);
- 3) Температура поверхности равномерно  $\pm 8$  ° С;
- 4) Рабочее давление:  $5 \times 10^{-7}$  Торр в стандартной комплектации и  $5 \times 10^{-7}$  Торр в камере шлюза и системе нагрева вакуумных элементов;

- 5) Расстояние от цели до цели: 50-100 мм контролируется;
- 6) Угол наведения лазерного луча на цель: 60 градусов;
- 7) Стандартная длина волны лазера: 280 нм (KrF).



Рисунок – 1.3 Внутреннее изображение камеры

Общие характеристики вакуумной камеры:

- 1) Размер: в зависимости от спецификации клиента;
- 2) Материал: базовый элемент из нержавеющей стали AISI 304 или 316L для высокой эффективности;
- 3) Специальный съемный экран для внутреннего пространства камеры, защищающий камеру от пыли;
- 4) Камера с высоким фланцем оснащена электроприводом для удобства эксплуатации внутреннего пространства.
- 5) Камера оснащена окном для контроля процесса распыления и камерой для перемещения образца. Кроме того, камера оснащена внутренним освещением. Камера оснащена фланцем (плоским кольцом или диском) стандарта Conflat (CF) и уплотнена посеребренным серебром. Все встроенные источники имеют защитную крышку;
- 6) Вакуумная камера способна расширить систему всеми необходимыми принадлежностями для блока продукта, блока управления и других аналитических инструментов [2].

Главная особенность вакуумной системы. Система оснащена вакуумной электропневматической арматурой VAT(Швейцария). Oerlikon Leybold Vacuum(Германия) использовался в качестве высоковакуумного насоса до 3000 л / ч.

Хотя метод лазерного осаждения использовался для создания пленок даже в 1960-х годах, успешное изготовление эпитаксиальных пленок  $YBa_2Cu_3O_7$  (YBCO) в конце 1987 и начале 1988 года привело к быстрому развитию этого метода. С тех пор PLD широко использовался для изготовления эпитаксиальных пленок и для сверхпроводящих, металлических, сегнетоэлектрических, ферромагнитных оксидов и их многослойных пленок. PLD является популярным методом исследования из-за его потенциала добиться высокого качества пленок при низких температурах, даже при комнатной температуре, а также передача стехиометрии между материала мишени и пленки.[3] Также PLD предлагает

осаждение в реактивных и в инертных фоновых газах, что позволяет контролировать состав и свойства пленок [4].

## 1.2 Рост пленки на поверхности подложки

Главными технологическими параметрами, воздействующими как на рост, так и в физико-механические и химические качества пленок при нанесении использованного материала в подложку считаются:

Параметры лазера: плотность энергии, длина волны, длительность импульса, частота повторения импульсов. Степень ионизации абляционного использованного материала и стехиометрия пленки, а также скорости осаждения и роста пленки имеют зависимость с указанных параметров.

– Температура поверхности проявляет существенное воздействие на плотность. В основном плотность снижается с повышением температуры подложки. Шероховатость создаваемого покрытия так же находится в зависимости с температуры подложки;

– От состояния поверхности подложки, то есть ее предварительной обработки (химическая очистка, наличие или же отсутствие оксидной пленки), морфологии, шероховатости будет зависеть зарождение и рост будущего покрытия;

– Расстояние от подложки до мишени;

– Давление в вакуумной камере – от него зависит плотность нуклеации, и, следовательно морфология и шероховатость покрытия, стехиометрия поверхности. Зарождение и рост кристаллических пленок зависит от многих факторов, таких как плотность, энергия, степень ионизации и тип конденсирующегося материала, а также от температуры и физико-химических свойств;

В PLD, огромное перенасыщение совершается на подложке, это происходит из-за длительности импульса. Импульс длится около 10-40 микросекунд в зависимости от параметров лазера. Это высокое перенасыщение вызывает весьма значительную плотность зародышеобразования в поверхности по сравнению с молекулярно-лучевой эпитаксией или напылением разбрызгиванием. Данная плотность увеличивает гладкость нанесенной пленки.

В PLD возможны три режима роста:

– Ступенчатый рост - у всех подложек есть ошибки, связанные с кристаллом. Эти ошибки дают атомные ступени на поверхностях. В этом случае существует вероятность того, что появится шанс зародить поверхностный остров. Это режим получается при применении высоких температур;

– Послойный рост - в этом режиме роста островки зарождаются на поверхности, пока не будет достигнута критическая плотность островков. Поскольку больше материала добавлено, острова продолжают расти, пока острова не начинают сталкиваться друг с другом. Это известно как слияние. Этот процесс повторяется для каждого последующего слоя;

–3D-рост. Этот режим аналогичен послойному росту, за исключением того, что после образования острова дополнительный островок зародится на вершине 1-го острова. Следовательно, рост не сохраняется послойно, и поверхность шероховатая при каждом добавлении материала.[5],

### 1.3 Оксидные материалы

Оксидные материалы - представляют собой химическое соединение, которое содержит кислород и по меньшей мере два других элемента. Сложные оксидные материалы отличаются широким спектром магнитных и электронных свойств, таких как ферромагнетизм, сегнетоэлектричество и высокотемпературная сверхпроводимость. Оксидные материалы используются в различных коммерческих применениях.[6] Например: пьезоэлектрические преобразователи и исполнительные механизмы часто изготавливаются из сложного оксида PZT (титаната - цирконата свинца). Эти преобразователи используются в таких приложениях, как ультразвуковая визуализация и некоторые микрофоны PZT также иногда используется для пьезоподжига в зажигалках, газовых грилях и в акустических датчиках.

PZT представляет собой пьезоэлектрический материал на основе оксида металла, разработанный учеными из Токийского технологического института в 1952 году. В сравнении с пьезоэлектрическим материалом на основе оксидов металла, титанатом бария ( $BaTiO_3$ ), материалы PZT обладают большей чувствительностью и имеют более высокую рабочую температуру [7].

Сложные оксидные материалы являются диэлектрическим материалом в керамических конденсаторах. Около одного триллиона керамических конденсаторов производится каждый год для использования в электронном оборудовании. Твердо оксидные топливные элементы часто используют сложные оксидные материалы в качестве своих электролитов, анодов и катодов. Хороший пример титанат бария  $BaTiO_3$ [8] также титаната стронция бария  $BaSrTiO_3$ [9].

$BaTiO_3$ - это диэлектрическая керамика, используемая в конденсаторах, со значениями диэлектрической проницаемости до 7000 в узком диапазоне температур возможны значения до 15 000. (ВТО) наносились методом импульсного лазерного осаждения на  $TiNb$ ,  $Pt / TiNb$ ,  $Si(100)$  и плавленый кварцевой подложки с использованием различных условий осаждения. Поликристаллический ВТО с размерами кристаллитов в диапазоне от 90 нм до 160 нм было получено при повышенных температурах подложки (600–700°C). С увеличением осаждения при температуре выше 700°C образование нежелательной фазы препятствовало росту перовскита сегнетоэлектрика ВТО. Одновременно с уменьшением температуры подложки ниже 500°C формируются аморфные пленки. Последующий отжиг аморфных отложений позволил получить перовскит ВТО.[8]

Также оксид висмута  $Bi_2O_3$  является интересным материалом в твердотельных технологиях, в фотокатализе и в топливных элементах. Его

уникальная структура и физические свойства, такие как ширина запрещенной зоны (2–3,96) эВ и высокий показатель преломления. Оксид висмута существует в пяти полиморфных формах. Формы  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (моноклинный),  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (тетрагональный),  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (кубический центр тела),  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (кубический) и  $\varepsilon$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (триклинный), среди всех фаз  $\alpha$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  стабильны, тогда как фазы  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\varepsilon$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  метастабильны.  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  был изучен ранее из-за его стабильности. При низкой температуре.  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  считается одним из лучших проводников ионов кислорода. Но он только стабилен от 729 °С до 825 °С, что трудно работать при такой высокой температуре, поэтому он может быть стабилизирован до комнатной температуры легированием оксидами редкоземельных металлов или оксидами переходных металлов, недавно оксид висмута использовался в качестве материала р-типа в солнечных элементах. Тонкие пленки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  были получены методом импульсного лазерного осаждения (PLD).[10]

#### 1.4 Свойство и применение тонких пленок PZT

Тонкие пленки сегнетоэлектрических материалов, с начала 90-х годов прошедшего столетия возникло активное изучение керамических тонких пленок. В наше время, широко используются в быстродействующих элементах статической и динамической памяти, в микро-электрических-механических системах (MEMS), инфракрасной технике (ИК), в СВЧ-электронике, пьезотехнике и иных нынешних высокотехнологических приборах[1]. Главными сегнетоэлектрическими материалами, используемыми в большинстве микросхем и устройств, считаются твердые растворы цирконата-титаната свинца  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ . PZT обладает кристаллическую структуру перовскита, каждая единица которого состоит из небольшого иона четырехвалентного металла в решетке из больших ионов двухвалентного металла.

В случае PZT малый ион четырехвалентного металла обычно предполагает собою титан либо цирконий. Большой ион двухвалентного металла обычно является свинцом. В условиях, которые дают кристаллам PZT тетрагональную либо ромбоэдрическую симметрию, каждый кристалл обладает дипольный момент.

Материалы PZT и пьезоэлектрические материалы в целом обладают уникальным набором качеств. В основном смысле, в случае если пьезоэлектрический материал деформируется, электрический заряд генерируется так называемым пьезоэлектрическим эффектом. Сопоставление данному явлению кроме того имеет роль: если электрическое поле приложено к пьезоэлектрическому использованному материалу, деформирование происходит в так называемом обратном пьезоэлектрическом эффекте. Обширное использование соединений цирконата-титаната свинца связано с тем, то что керамические сегнетоэлектрики, изготовленные в основе соединений  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  (PZT) либо твердых растворов данных веществ с разными добавками, обладают

рядом, весьма значимых достоинств согласно сопоставлению с сегнетоэлектрическими использованными материалами иных видов. Таким образом, к примеру, переключение поляризации в пленках толщиной 5-500 нм, изготовленных в базе  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ , допустимо осуществить крайне малыми, по сравнению с иными сегнетоэлектриками, электрическими полями. Пленки PZT можно наносить в полупроводниковые подложки разными, при этом крайне недорогими способами. Соединения  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ , как правило, никак не утрачивают своих сегнетоэлектрических свойств, при их нанесении, как в кристаллические, так и на керамические подложки.

Подобные сегнетоэлектрические параметры пленок как диэлектрическая проницаемость, поляризация, коэрцитивное поле и др, в первую очередь, определяются технологическими критериями синтеза пленок и природой материала подложки. Кристаллографическая природа, физико-химические и механические особенности подложки проявляют значительное воздействие на структуру и, в соответствии с этим, в сегнетоэлектрические свойства пленок. Технология получения сегнетоэлектрических пленок PZT, на подложках, параметры которых никак не совпадают с параметрами пленки, содержит в себе несколько этапов. Первым этапом синтеза сегнетоэлектрических пленок PZT является получение аморфного, неупорядоченного слоя, состоящего из консистенции оксидов. Последующим этапом считается отжиг выращенного аморфного слоя с целью превращения его в сегнетоэлектрическую кристаллическую фазу. Данный процесс наиболее несет ответственность в технологии производства сегнетоэлектриков. Именно на данном этапе совершаются основные структурные и химические превращения, затрагивающие целую основу первоначальной пленки сегнетоэлектрика. На этапе высокотемпературного отжига поначалу аморфная структура пленок, состоящих из смеси оксидов, под воздействием температуры, механических напряжений, возникающих между подложкой и пленкой, химических реакций между внешней кислородсодержащей средой и пленкой, преобразуется в сегнетоэлектрическую перовскитовую фазу, имеющую нужными сегнетоэлектрическими характеристиками и параметрами. Стадия превращения аморфной фазы в перовскитовую фазу представляет как с фундаментальной, так и с практической точек зрения более интересный и значимый этап фазовой трансформации. На этой стадии совершаются процессы твердофазного превращения многокомпонентной неупорядоченной фазы оксидов свинца, титана и циркония в поликристаллическую сегнетоэлектрическую фазу новейшего соединения цирконата-титаната свинца. Комплексное изучение фазовых превращений в настолько сложных системах, в которых наряду с химическими превращениями с допустимым изменением валентности атомов, составляющих основу пленки, происходит и релаксация механической упругой энергии, вплоть до настоящего времени никак не проводилось [12]. В связи с этим, целью настоящей работы считается всестороннее исследование, содержащее в себя исследования как

механических, так и физических процессов, протекающих при фазовом превращении пироклорной фазы в перовскитовую сегнетоэлектрическую фазу.

#### 1.4.1 Другие методы изготовления сегнетоэлектрических пленок

Известно, что физические свойства тонких пленок сильно зависят от техники их изготовления. В данном параграфе приведены основные методы получения тонких пленок цирконата-титаната свинца.

Молекулярно-лучевая эпитаксия – это техника роста кристаллов, которая позволяет формировать кристаллическую структуру тонкой пленки послойно с точностью до одного слоя благодаря контролю потоков пучков термически испарённых на кристаллические подложки, где происходит формирование пленки нужного состава за счет реакций и кристаллизации. Ключевым преимуществом этого метода является возможность контролировать формирование границ раздела в гетероструктурах с точностью до атомного слоя [13]. Наиболее же существенной проблемой техники МВЕ, особенно при формировании структур типа перовскита, является контроль стехиометрии, также к недостаткам этого метода следует отнести его высокую стоимость [14].

Напыление пленок – это процесс удаления атомов с поверхности мишени путем передачи им кинетической энергии входящего потока высокоэнергетических частиц [13]. Для этого метода характерна высокая скорость осаждения, равномерность толщины и состава на большой площади, низкая концентрация примесей [12]. Наиболее распространенным способом распыления является высокочастотное магнетронное распыление. В качестве недостатков, следует отметить сложность контроля количества испаряемого материала. В связи с высокой летучестью Pb и PbO при получении пленок PZT методом высокочастотного магнетронного распыления составную керамическую мишень изготавливают из порошков PbO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub> при избытке порошков PbO 10 – 20 мол.% [15,16] или используют дополнительные гранулы PbO на керамической мишени PZT [17,18,19] для компенсации потерь Pb и PbO в процессе осаждения и последующего отжига.

## 2 Получение водорода с помощью фотокатализа

### 2.1 Фотохимическая и фотоэлектрохимическая реакция

Фотокатализ – это изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые поглощают кванты света и участвуют в химических превращениях участников реакции, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий [20].

Фотокатализ воды – это разложение воды с выделением водорода при освещении водной суспензии катализатора видимым светом, в том числе и солнечным. Катализаторами для фотокатализа воды на данном этапе являются сложные, многокомпонентные оксидные полупроводники. Эти вещества стабильны в процессе работы, не теряют своих первоначальных каталитических свойств и не насыщаются.

Схематическое изображение фотохимического расщепления воды показано на рисунке 2.1. Для данного процесса требуется три компонента для фотохимического (РС) и фотоэлектрохимического (РЕС) расщепления воды: (1) катализатор, (2) поглотитель видимого света и (3) донор электронов. В фотохимическом расщеплении воды реакции, расщепление воды происходит в полупроводниковом электролите. Кроме того, на границе между полупроводником и жидкостью могут быть получены необходимый потенциал для расщепления воды. Полупроводник должен быть фотостабильным в водных растворах разных электролитов, чтобы избежать фото коррозии. Основываясь на расположении края полосы полупроводниковые материалы, они могут быть энергичными в производстве водорода и кислорода для завершения вододеления реакция [21]. Для того, чтобы в полупроводниках появилось достаточное количество электронов проводимости, необходимо перебросить электроны из заполненной зоны в зону проводимости. Для этого электроны должны получить дополнительную энергию и преодолеть так называемую ширину запрещенной зоны. Эту добавочную энергию кристаллы полупроводников получают за счет энергии света. Тогда электрон в результате светового возбуждения переходит из заполненной электронной зоны в зону проводимости (рис. 3.2). А в электронной зоне вместо ушедшего электрона появляется образно говоря «пустое место», которое условно называют «дыркой», а более научное название которой пазон. Дырки в свою очередь участвуют в фотокаталитическом процессе, и возникает как бы эстафетная передача электронов, какой-либо электрон занимает освободившееся место, его место занимает другой электрон и т.д.

Чем больше ширина запрещенной зоны, тем менее вероятен переброс электрона из электронной зоны в валентную зону. Ширина запрещенной зоны (равная энергии активации электропроводности) зависит от природы твердого тела (полупроводник или изолятор) и может иметь различные значения – от десятых долей до 8-10 эВ [20].

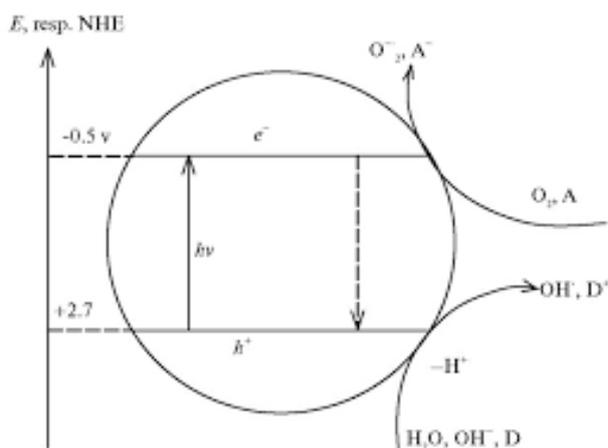


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение фотохимического расщепления воды

Фотоэлектрохимические реакции фотокатализаторов на рисунке 2.2 приведена принципиальная схема расщепления воды PEC. Обычно при расщеплении воды PEC фотокаталитический материал освещается ультрафиолетовым излучением с энергией выше или равной его зонный. Фотокаталитический полупроводник затем будет поглощать разделение энергии света и заряда происходит на интерфейс валентных и проводящих зон. Отверстия и фотовозбужденные электроны образуются в валентной зоне (VB) и в зоне проводимости (CB). На поверхности CB, произведенные отверстия препятствуют окислению воды. Принимая во внимание фотоиницирование электроны в зоне проводимости тормозят преобразование ионов  $H^+$  в газ  $H_2$ .

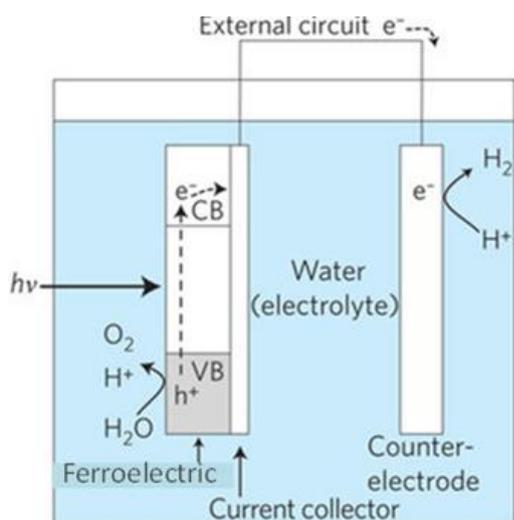


Рисунок 2.2 – Фотоэлектрохимические реакция расщепления воды

Главным образом в PEC расщеплении воды, полупроводниковые материалы используются в качестве фотокатодов или фотоаноды в

зависимости от типа фотокаталитической реакции. Кроме того, при расщеплении воды PEC, изготовлен электрод с помощью фотокатализатора взаимодействует с раствором электролита, который содержит окислительно-восстановительную пару. В таких системах полная каталитическая реакция происходит на двух разнородных электродах. Следовательно, они (катод или анод) создали существенный потенциал для расщепление воды при освещении светом [21].

### 3 Проведение предварительных испытаний оборудования для синтеза катализатора в виде пленок фотоферроэлектриков

#### 3.1 Изготовление мишени pzt горячим прессованием

Производство мишеней с целью нанесения тонких слоев ферроэлектриков PZT с перовскитной текстурой, осаждаемых способом импульсной лазерной абляции изготавливается с консистенцией ОСЧ порошков оксидов свинца, титана и циркония. В наших работах применялись порошки PbO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub> фирмы Aldrich Chemistry аккуратностью 99.99%.

Вычисление порошкового состава велся с целью извлечения стехиометрического состава Pb (Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>) O<sub>3</sub> велся с уравнений 1.1-1.5

С целью данного:

Рассчитываем стехиометрические структуры посредством единичных элементов:



$$1 * \text{Pb}_{\text{mass}} + 0.52 * \text{Zr}_{\text{mass}} + 0.48 * \text{Ti}_{\text{mass}} + 3 * \text{O}_{\text{mass}}$$

Для 1 моля PZT:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mole of PZT} &= 1 * 207.2 + 0.52 * 91.224 + 0.48 * 47.887 + 3 * 15.99 = \\ &= 207.2 + 47.43648 + 22.98576 + 47.997 \end{aligned} \quad (3.2)$$



Для навески в 80 грамм

$$\frac{80 \text{g} \rightarrow x}{325.61924 \rightarrow 1} \Rightarrow x = 0.245686 \quad (3.3)$$

$$z \text{ mole} = 0.245686$$

Масса каждого порошка:

$$\text{PbO} \rightarrow 223.2 \text{ g/mole} \quad (3.4)$$

$$1 * 223.2 * z \text{ mole} = 54.8371 \text{g}$$

$$\text{ZrO}_2 \rightarrow 123.2228 \text{gr/mole} \quad (3.5)$$

$$0.52 * 123.2228 * z \text{ mole} = 15.74254 \text{g}$$

$$\text{TiO}_2 \rightarrow 79.8658 \text{g/mole} \quad (3.6)$$

$$0.48 * 79.8658 * z \text{ mole} = 9.41852 \text{g}$$

$$\text{PbO}_{\text{mass}} + \text{ZrO}_2_{\text{mass}} + \text{TiO}_2_{\text{mass}}; \quad (3.7)$$

$$54.8371 \text{g} + 15.74254 \text{g} + 9.41852 \text{g} = 79.99815 \text{g}$$

Принимая во внимание характеристики пресс формы горячего пресса, а кроме того держателя мишени камеры была подобрана навеска 80 гр с порошков  $PbO$ ,  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  с целью извлечения нескольких таблеток мишени. Взвешивание велось на аналитических весах значительной точности. Приобретенная навеска заранее перемешивалась и промалывалась в агатовой ступке (рисунок 3.1).



Рисунок 3.1 – Агатовая ступка для смешивания и предварительного перемола порошков

Далее состав порошков электролита засыпалась в цилиндрическую ёмкость сделанная из карбида вольфрама и наполнялась шарами из карбида вольфрама с диаметром 5мм. Карбид вольфрамовый цилиндр с шарами и порошком ставился в шаровидную мельницу «SPEX8000» с таймером дробления (рисунок 3.2). Состав порошков промалывалась в протяжении 20 мин.



Рисунок 3.2 – Шаровидная мельница «SPEX8000» с цилиндром и шариками с карбида вольфрама.

Определено, то что 20 минутная обработка считается более подходящей в целях абсолютного смешения и дробления порошков с

дисперсностью менее 1 микрона. Присутствие наиболее продолжительном времени дробления консистенций порошков возрастает их поверхностная энергия, что приводит к коагуляции элементов порошка и формированию крупнодисперсных комочков.

Размельченная смесь порошков  $PbO$ ,  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  располагается в цилиндрическую графитовую прессформу (рисунок 3.3). Затем в цилиндр располагается графитный стержень-палец, что зажимает порошок. Прессформа с порошком помещалась в камеру с целью горячего прессования далее велось откачка камеры вплоть до вакуума  $10^{-6}$  Торр. Нагревание камеры велся при поддержке вольфрамовой сетки находящейся около прессформы. В качестве теплоизоляционного слоя были установлены отражающие экранированные щиты из молибдена. Дополнительное остывание внешнего корпуса велось за счет водных каналов.

Сверхвысокотемпературное нагревание камеры велся при поддержке программируемого термоконтроллера интегрированного в блок управления. Нагрев осуществлялся в 3 этапа:

1- нагревание до  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  со скоростью 25 градусов в минуту (в целом 40 минут);

1- нагрев до  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  со скоростью 25 градусов в минуту (всего 40 минут);

2-удерживание температуры  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  (в протяжении 4 часов)

3-охлаждение  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  в секунду (до комнатной температуры)



Рисунок 3.3 – Камера для горячего прессования и графитовая прессформа

Цель цирконата - титаната свинца (PZT) спекалась под давлением пресса 5 тонн, температуре  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  и времени 4 часа.

Полученная горячим прессованием цель PZT (рисунок 3.4) устанавливалась на держатель мишени в камере импульсного лазерного осаждения PLD.



Рисунок 3.4 – Цель PZT полученная горячим прессованием порошков  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$

На рисунке 3.5 представлен рентгеноструктурный анализ керамической мишени PZT синтезированной при температуре  $1250^\circ\text{C}$  на которой возможно следить однофазовый использованный материал с псевдокубической перовскитной текстурой. Параметр решетки  $a=4,16\text{\AA}$ , соответствует международной базе данных дифрактограмм.

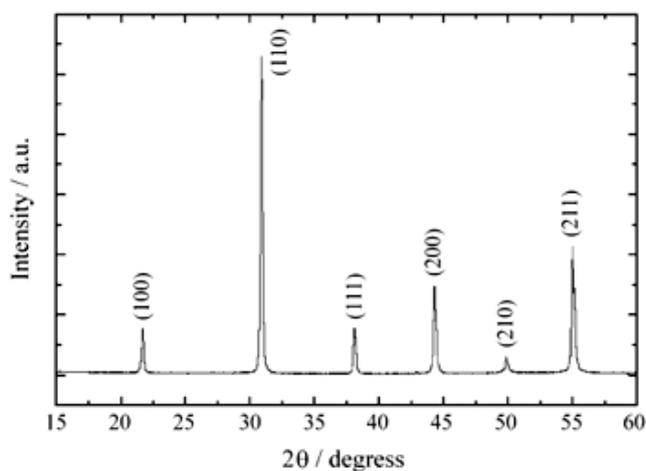


Рисунок 3.5 – Рентгеноструктурный анализ керамической мишени PZT полученной горячим прессованием при  $1250^\circ\text{C}$  в течении 4 часов

### 3.2 Подготовка образцов для напыления PZT на установке PLD

Для напыления PZT на установке PLD использовались подложки Ni 100 размеров  $10 \times 10 \text{ мм}$ . Которые были получены при помощи нарезки их на установке Laser Scribing machine Model: VXM-50. Процесс нарезки образцов показан на рисунке 3.6



Рисунок 3.6 – Установка лазерной нарезки компании BX 111 Laser Scribing machine (Model: BXM-50).

Полученные образцы проходили цикл очищения от загрязнения полученные в процессе нарезки. Для очищения от загрязнения полученные в процессе нарезки мы использовали плавиковую кислоту. Для более глубокого очищения полученного образца смесь плавиковой кислоты и образца помещалось в ультразвуковую ванну на 1 минуту рисунок 3.7.



Рисунок 3.7 – процесс очистки образца от загрязнения в ультразвуковой ванне.

В дальнейшем для удаления с поверхности полученного образца остатков плавиковой кислоты и жиров использовался ацетон. Конечным этапом отчистки образцов является смывание остатков ацетона при помощи дистиллированной воды и дальнейшая сушка образцов.

Очищенные образцы помещались на специальный держатель образцов для дальнейшего напыления слоя PZT на установке импульсного лазерного осаждения Рисунок 3.8.



Рисунок 3.8 – держатель образцов установки импульсного лазерного осаждения с установленными образцами.

### **3.3 Осаждение тонких пленок PZT методом импульсного лазерного осаждения**

Высокотемпературный нагревание камеры ведется при поддержках программируемого термоконтроллера интегрированного в блок управления. Приобретенная горячим прессованием мишень PZT устанавливается в держатель мишени в камере импульсного лазерного осаждения PLD

Пленки PZT осаждались в мульти мишенной вакуумной камере. В качестве источника лазерного излучения использовался эксимерный лазер Lambda Physik KrF с  $\lambda = 248$  нм и длительностью импульса около 20-30 нс.

Главными параметрами в период осаждения осаждения являлись давление газа, температура подложки, плотность энергии на мишень. Параметры осаждения пленок в камере PLD показаны на таблице 1. Держатель мишени имел возможность ее вращения при помощи электрического привода. Основой осаждаемого слоя являлась керамическая мишень PZT диаметр 6 см полученная горячим прессованием порошков  $ZrO_2$ ,  $PbO$  и  $TiO_2$ . Подложка фиксировалась на металлическом подложкадержателе, который устанавливался напротив мишени. Нагревание подложки велся в присутствии поддержки разогревательного компонента из карбида кремния и контролировался программируемым контроллером. Программа задавалась в 3-х уровнях 1-нагревание, 2-сохранение, 3- охлаждение. Нагревание термостоллика протекал согласно схеме изображенной в рисунке 3.9. При достижении установленной температуры проходило переключение на программу удерживания температуры в процессе осаждения. Значительное огромное время тратилось на снижение температуры целой системы образца. Охлаждение велось в течении 4-5 часов.

Температура подложки измерялась термопарой вида “К”. Перед осаждением проводилась откачка камеры вплоть до вакуума  $10^{-6}$  Торр, далее в камеру запускался поток  $O_2$ . Энергия лазера и частота задавалась программой с пульта управления. Лазерный луч фокусировался линзой с целью получения пучка диаметр 1мм, что был нацелен через оптическое

окошко в центр вращающейся мишени. Энергия лазера воздействовала на поверхность PZT мишени с частотой с 5 вплоть до 20Гц, образуя факел из испаренных элементов мишени которые осаждались в подогретую поверхность подложки.

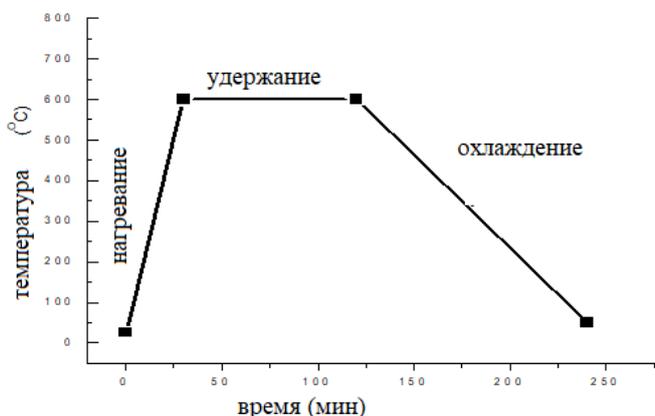


Рисунок 3.9 – График программируемого нагрева термостоллика

Пленки PZT осаждались в подложке химически расчищенного Ni 100 согласно характеристикам, отмеченным в таблице 3.1.

Таблица 3.1- Параметры осаждения пленок в камере PLD

Образец №	1	2	3	4	5
Мишень	PZT	PZT	PZT	PZT	PZT
Размер подложки 1x1см	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni
Давление мТорр	$2 \times 10^{-6}$				
Температура осаждения, °C	500	550	600	650	700
Частота лазера, Гц	5	5	5	5	5
Давление в потоке формирующего газа, мТорр	200	200	200	200	200
Время, мин	60	60	60	60	60
Энергия лазера, мДж	370	370	370	370	370
Мощность лазера, кВт	23	23	23	23	23

#### 4 Исследование морфологии поверхности пленок PZT

Исследовали морфологию поверхности пленок PZT проводили с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ). Атомный силовой микроскоп «Solver M» компании МТ-MDT применялся с целью установления микрорельефа поверхности пленок PZT, кроме того с его поддержкой наблюдались различные несовершенства текстуры, локализованные в исследуемых поверхностях. Метод АСМ позволял выявить границы различных блоков в кристалле. Метод АСМ позволил обнаружить границы разных конструкций в кристалле. При проведении сканирования поверхности применялся полуконтактный режим сканирования. В отличие от контактного режима работы, где конец иглы кантилевера располагается в непрерывном контакте с поверхностью, в полуконтактном режиме он создает прерывистый контакт с поверхностью. В режиме полуконтактного сканирования сила давления в поверхность кантилевера менее, то, что дает возможность работать с мягкими и легко повреждаемыми использованными материалами. Полуконтактный режим также наиболее восприимчивы к взаимодействию с поверхностью, то что предоставляет возможность ряд определения данных поверхности - распределение электрических и магнитных доменов, упругость и вязкость поверхности. Сравнительно слабый сдвиг частоты колебаний с отталкивающих сил значит, то что контакт зонда с поверхностью образца в процессе колебаний никак не считается непрерывным. В особенности это касается колебаний с большой амплитудой. Данный фазовый сдвиг зависит от характеристик использованного материала. Регистрирование фазовых сдвигов в процессе сканирования весьма может быть полезна в исследованиях наноструктурных либо гетерогенных материалах.

На рисунке 4.1 показана АСМ поверхности осажденной пленки PZT при температуре 500 °С и энергии лазера 370 мДж и частоте 5 Гц. Сканирование проводилось в области 1x1 мкм. Рельеф поверхности демонстрирует формирование полукруглых сферообразных кристаллитов с средним диаметром с 100 до 200 нм. Период осаждения равняется 60 мин.. Максимальная высота кристаллитов не превосходит 6 нм. В целом поверхность является достаточно однообразной с довольно ориентированными образованиями. При повышении температуры до 600 °С (рисунок 4.3) при схожих параметрах времени и энергии лазера наблюдаются наиболее небольшие образования кристаллитов с диаметром от 20 до 80 нм. Но состав образований содержит наиболее ориентированную текстуру с острыми пиками. Высота кристаллитов является 30 нм.

Морфология с кратерной структурой наблюдается в пленке PZT осажденной при 700°С энергии лазера 370мДж и частоте 5 Гц (рисунок 4.4).

Проведенные расчеты шероховатости поверхности согласно подобранным максимальным высотам и впадинам пленок PZT осажденных при разных температурах составили: 4.84нм-500, 0.36нм-600, 1.82нм-700 °С. Постоянными параметрами осаждения считались время, энергия и частота лазера.

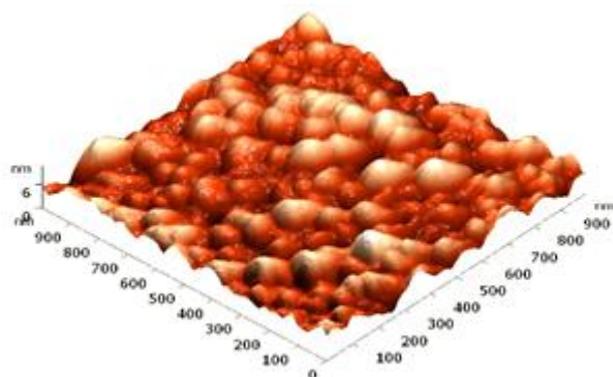


Рисунок 4.1 – Атомно-силовая микроскопия поверхности пленки PZT осажденной на подложке Ni(100) при температурах 500°C, энергии лазера 370 мДж и частоте 5Гц

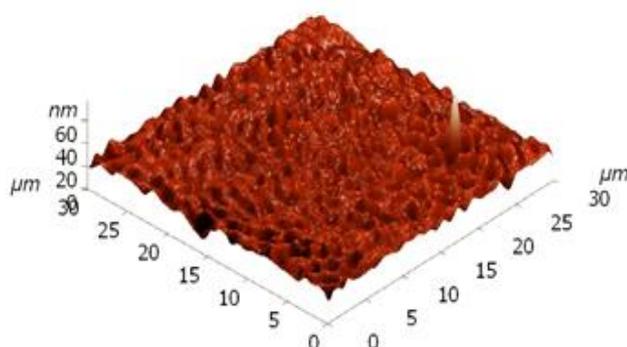


Рисунок 4.2 – Атомно-силовая микроскопия поверхности пленки PZT осажденной на подложке Ni (100) при температурах 550°C, энергии лазера 370 мДж и частоте 10Гц

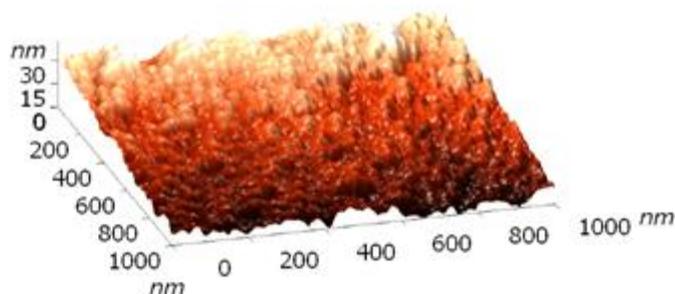


Рисунок 4.3 – Атомно-силовая микроскопия поверхности пленки PZT осажденной на подложке Ni(100) при температурах 600°C, энергии лазера 370 мДж и частоте 5Гц

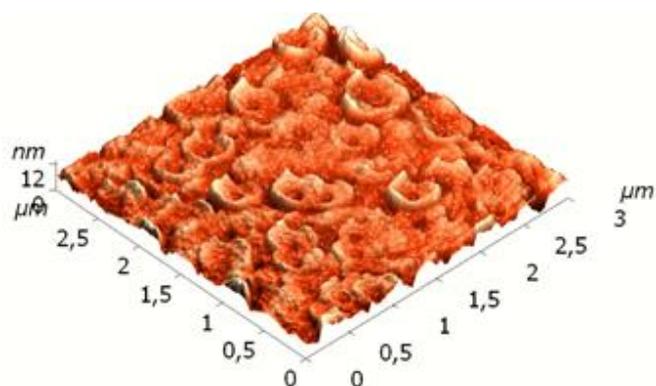


Рисунок 4.4 – Атомно-силовая микроскопия поверхности пленки PZT осажденной на подложке Ni (100) при температурах 700<sup>o</sup>C, энергии лазера 370 мДж и частоте 5Гц

На рисунках 4.5, 4.6 показаны АСМ поверхности пленок PZT осажденных при температуре 600 °C, частоте 7 Гц и энергиях лазера 270мДж и 600мДж. Морфология пленок PZT осажденных при невысоких значениях энергий 270-370 мДж содержит достаточно однородную поверхность с небольшими зернами. Но при довольно продолжительном времени осаждения 60 мин. создается слой толщиной меньше 100 нм.

Пленка PZT осажденная при энергии 600мДж содержит наиболее грубую поверхность с достаточно большими размерами кристаллитов. Но скорость осаждения при значительных энергиях возрастает в 3 раза.

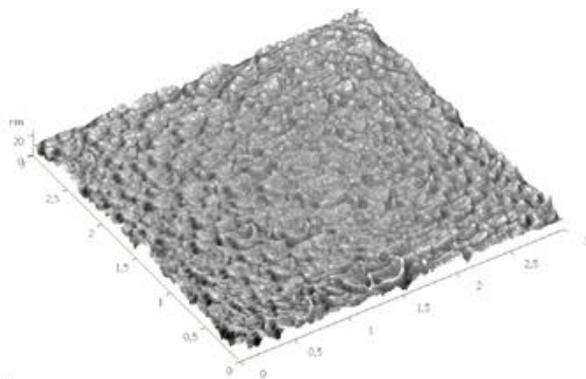


Рисунок 4.5 – Атомно-силовая микроскопия поверхности пленки PZT осажденной на подложке Ni (100) при температурах 600<sup>o</sup>C, энергии лазера 270 мДж и частоте 5Гц

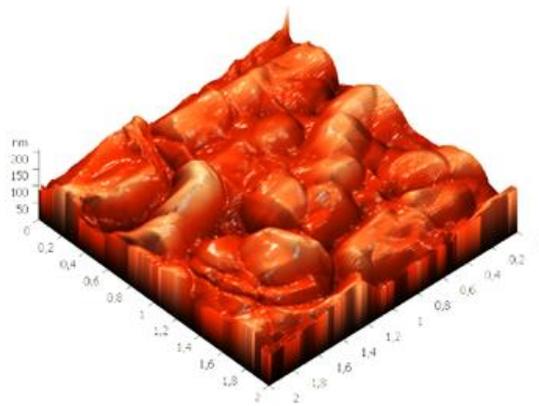


Рисунок 4.6 – Атомно-силовая микроскопия поверхности пленки PZT осажденной на подложке Ni (100) при температурах 600 °С, энергии лазера 600 мДж и частоте 5 Гц

СЭМ изображение (рисунке 4.7) поверхности пленок PZT осажденных при температуре 600 °С и энергиях (а) 600 мДж и (б) 270 мДж.

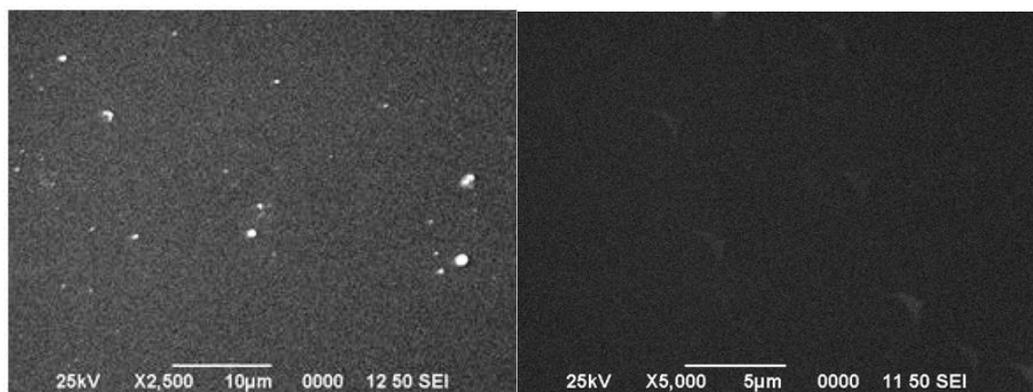


Рисунок 4.7 – СЭМ изображение поверхности пленок PZT осажденных при температуре 600°С и энергиях (а) 600мДж и (б) 270мДж.

Из анализа СЭМ сканирования поверхности осажденных пленок было определено то что осаднение с наименьшей энергией лазера создает наиболее однородную поверхность .

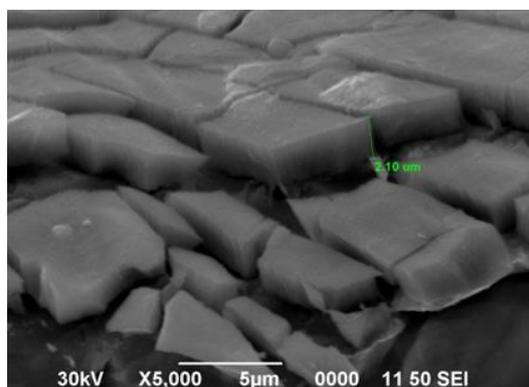


Рисунок 4.8 – СЭМ изображение поверхности пленок PZT осажденных при температуре 500 °С и энергий лазера 370мДж

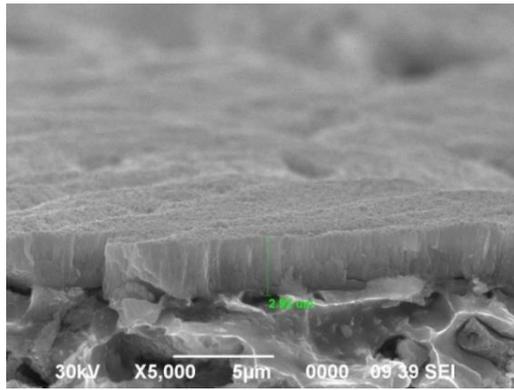


Рисунок 4.9 – СЭМ изображение поверхности пленок PZT осажденных при температуре 550 °С и энергий лазера 370мДж

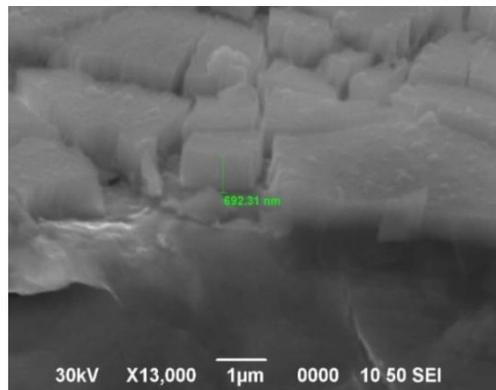


Рисунок 4.10 – СЭМ изображение поверхности пленок PZT осажденных при температурах 600°С при энергиях 370мДж

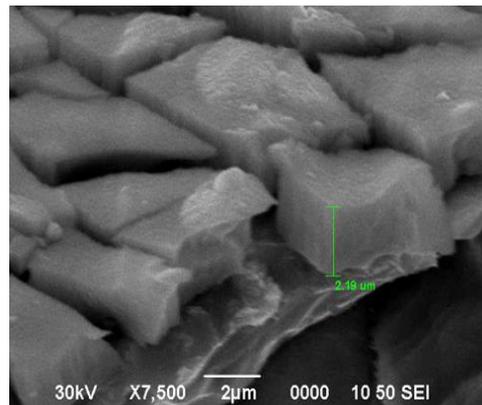


Рисунок 4.11 – СЭМ изображение поверхности пленок PZT осажденных при температурах 650 °С при энергиях 370мДж

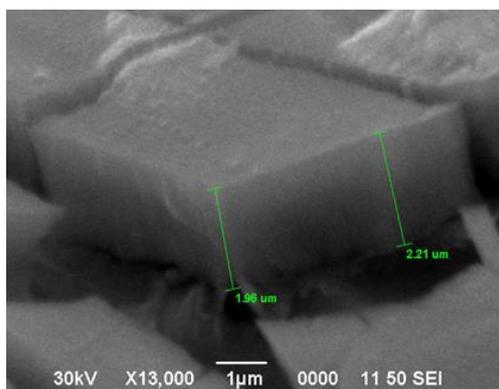


Рисунок 4.12 – СЭМ изображение поверхности пленок PZT осажденных при температурах 700°C при энергии 370мДж

Из анализа СЭМ сканирования поверхности осажденных пленок было установлено что осаждение при меньшей температуре образца формирует более равномерную поверхность. Средняя высота напыляемого слоя PZT на кремневой подложке составляет 2мкр

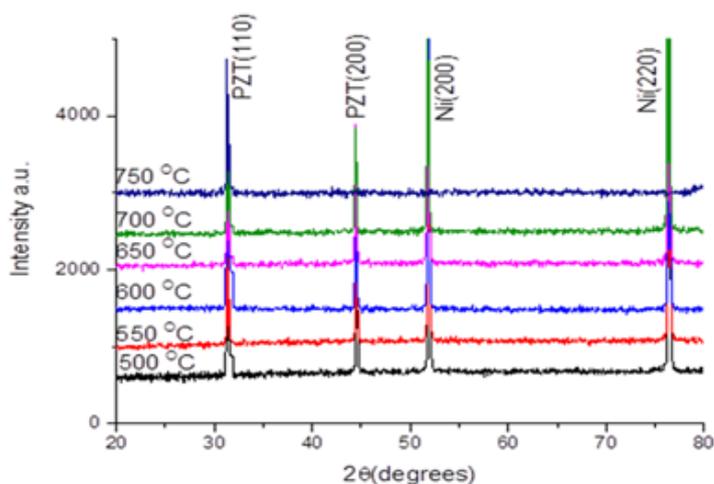


Рисунок 4.13 – Рентгеноструктурный анализ полученных тонких пленок PZT на Ni подложке

XRD пленок PZT нанесенную на никелевую подложку, с использованием технологии PLD. Структура пленок PZT при разных температурах осаждения имеет одинаковую поликристаллическую структуру с пиковым значением 31,3, соответствующей плоскости (110), и еще один пик при 44,4, что соответствует плоскостям (200) для всех пленок. Было обнаружено, что межплоскостное расстояние, соответствующее самому высокому пику, составляет 2,8904 Å. Константа решетки PZT-пленок рассчитывалась как 4.0876 Å, что близко к соответствующему объемному значению (4,054 Å), что указывает на наличие минимального межфазного натяжения в осажденной пленке.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методом импульсного лазерного осаждения были синтезированы тонкие пленки цирконата-титаната свинца ( $\text{PbOTiO}_2\text{ZrO}_2$ , PZT) на Ni подложку размером 10x10мм в камере PLD при температуре от 500 до 700 ° С. Пленка PZT была синтезирована при постоянных параметрах давления, частоты, энергии лазера и времени осаждения.

Поверхности тонких пленок PZT полученных образцов были исследованы с помощью атомно-силовой микроскопии, снимки показали формирование полукруглых сферообразных кристаллитов с средним диаметром с 100 до 200 нм. В целом поверхность является достаточно однообразной с довольно ориентированными образованиями.

Сканирующий электронный микроскоп показал образование достаточно однообразной поверхности, которая зависит от энергии лазера.

Структуру и свойство тонких пленок исследовали с помощью XRD рентгеновской дифрактометрии, исследование показало высокую интенсивность пика, что свидетельствует о высокой кристалличности и со ориентированности кристаллитов вдоль преимущественного направления роста. Параметр решетки  $a=4,16 \text{ \AA}$ , соответствует международной базе данных дифрактограмм.

## **ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИИ**

- PZT – lead zirconate-titane (цирконат -титанат свинца)  
PLD – Pulsed Laser Deposition (импульсное лазерное осаждение)  
XRD – X-ray diffraction (рентгенодифракционный анализ)  
AFM – Atomic-force microscope (атомно-силовой микроскоп )  
SEM – Scanning Electron Microscope (сканирующий электронный микроскоп)  
VB – валентная зона  
CB – зона проводимости  
PEC – фотоэлектрохимия  
H – водород  
MEMS – микроэлектромеханические системы  
СВЧ – сверхвысокочастотное

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 M. Jelínek., P. Vaněk., Z. Tolde., E. Buixaderas., T. Kocourek., V. Studnička., J. Drahoukoupil., J.Petzelt., J. Remsa., M. Tyunina. PLD prepared bioactive BaTiO<sub>3</sub> films on TiNb implants // Materials Science and Engineering C. - 2017. - Vol.70. - P.334-339.
- 2 M. C. RAO. Pulsed laser deposition -ablation mechanism and applications // Modern Physics. - 2013. - Vol. 22. - P. 355-360.
- 3 R. Gupta., V. Gupta., M. Tomar. Structural and dielectric properties of PLD grown BST thin films // Vacuum. - 2019. - Vol.159. - P.69-75.
- 4 I. V. Smirnov., J.V. Rau., M. Fosca., A. De Bonis., A. Latini., R. Teghil., V.I. Kalita., A.Yu. Fedotov., S.V. Gudkov., A.E. Baranchikov., V.S. Komlev. Structural modification of titanium surface by octacalcium phosphate via Pulsed Laser Deposition and chemical treatment // Bioactive Materials. - 2017. - Vol.2. - P. 101-107.
- 5 Макаrchук М.В., Королев А.П.Андрей. Физика тонких пленок // Электронная версия на сайте [http:// docplayer.ru/27466423-Makarchuk-maksim-valerevich-korolev-andrey-pavlovich.html](http://docplayer.ru/27466423-Makarchuk-maksim-valerevich-korolev-andrey-pavlovich.html).
- 6 A. Aravinda., M.K. Jayaraja., M. Kumarb., R. Chandra. The dependence of structural and optical properties of PLD grown ZnO films on ablation parameters // Applied Surface Science. - 2013. - Vol.286. - P. 54-60.
- 7 T. Coma., D. Timpu., V. Nica., C. Vitelaru., A.P Rambu., G.Stoiang., M.Olarub., C. Ursu. Sequential PLD in oxygen/argon gas mixture of Al-doped ZnO thin films with improved electrical and optical properties // Applied Surface Science. - 2017. - Vol.418. - P. 456-462.
- 8 P. Karnati., A. Haque., M. F. Taufique., K.Ghosh. A Systematic study on the structural and optical properties of vertically aligned zinc oxide nanorods grown by high pressure assisted pulsed laser deposition technique // Nanomaterials (Basel). - 2018. pii: E62. doi: 10.3390
- 9 V. Kumara., Sh. K. Singha., H. Sharma., S. Kumarb., M.K. Banerjee., A. Vijd. Investigation of structural and optical properties of ZnO thin films of different thickness grown by pulsed laser deposition method // Physica B: Condensed Matter. - 2019. - Vol.552. - P.221-226.
- 10 J. J. Prentice †, J.A. Grant-Jacob, D.P. Shepherd, R.W. Eason, J. I. Mackenzie, Yb-doped mixed-sesquioxide films grown by pulsed laser deposition, Journal of Crystal Growth.491(2018) 51-56.
- 11 D.L. Polla. Microelectromechanical systems based ferroelectric thin films / D.L. Polla // Microelectron. – 1995. – V.29. – P.51-58.
- 12 Izyumskaya., N. Processing. Structure, properties, and applications of PZT thin films / N. Izyumskaya., I. Alivov., J. Cho, H. Morkoç, H. Lee, S. Kang // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2007. – Vol.32. – P.111-202.
- 13 Физика сегнетоэлектроников: современный взгляд / под ред. К. М. Рабе, Ч. Г. Анна, Ж.-М. Трискона; пер. С англ. – М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011.- 440 с.

14 L. W. Martin. Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films / L. W. Martin., H., Chu., R. Ramesh // Materials Science and Engineering R. – 2010. – Vol. 68. – P. 89 – 133.

15 A. Okada. Some electrical and optical properties of ferroelectric lead-zirconate–lead-titanate thin films / A. Okada // Journal of Applied Physics. – 1977. –V. 48. – P. 2905 – 2909.

16 М. Б. Каменщиков. Электропроводность и барьерные эффекты в тонких сегнетоэлектрических пленках цирконата- титаната свинца // Физ.Конд.Сост. – 2007. – P. 13 – 15.

17 S. Nam. In situ epitaxial growth of lead zirconate titanate films by bias sputtering at high RF power / S. Nam, T. Tsurumi // Japanese Journal of Applied Physics. – 2004. – Vol. 43. – O 5A. – P. 2672 – 2676.

18 H.S. Kang. Effects of deposition temperature and seed layer on the optical properties of lead zirconate titanate films / H. S. Kang, W. J. Lee // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2002. – Vol. 20. – P. 1498 – 1504

19 В. П. Афанасьева. Формирование исследование свойств пленок цирконата - титаната свинца на диэлектрических подложках с подслоем платины / В. П. Афанасьев., Е. Ю. Каптелов., Г. П.Крамар., И. П. Пронин., Т. А. Шاپылгин // Физика твердого тела. -1994. – т. 36 - № 6 – С7 1657-16657

20 Пармон В.Н.. Фотокатализ: Вопросы терминологии фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / Ред. К.И. Замараев, В.Н. Пармон. Новосибирск: Наука, 1991.

21 Ch Venkata Reddy., Kakarla Raghava Reddy., Jaesool Shim., Tejrjaj M. Aminabhavi, Dionysios D. Dionysiouk. Hetero-nanostructured metal oxide-based hybrid photocatalysts for enhanced photoelectrochemical water splitting - A review // International journal of hydrogen energy. - 2019. - Vol.14. - P.117-122.