

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА»  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»  
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ИМ. А.В. ШУБНИКОВА РАН

На правах рукописи



Атанова Александра Владимировна

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ (PZT)-LNO-SiO<sub>2</sub>-Si,  
ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК PZT И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ  
ПРИМЕНЕНИЯ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ**

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в лаборатории электронной микроскопии Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук».

Научный руководитель:	<b>Жигалина Ольга Михайловна</b> , доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.
Официальные оппоненты:	<b>Боргардт Николай Иванович</b> , доктор физико-математических наук, профессор, директор Института физики и прикладной математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»».
	<b>Гутаковский Антон Константинович</b> , кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, лаборатория нанодиагностики и нанолитографии.
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г. в \_\_\_ часов \_\_\_ минут на заседании диссертационного совета 24.1.245.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу 119333, г. Москва, Ленинский пр., 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке, а также на сайте ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН <https://www.kif.ras.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.1.245.01  
к. ф.–м. н.

К. В. Фролов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Тонкопленочные композиции на основе цирконата-титаната свинца  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  (PZT) вызывают большой интерес исследователей на протяжении нескольких десятилетий и уже широко используются для создания интегрированных сегнетоэлектрических устройств, таких как энергонезависимые запоминающие устройства, различные виды устройств микромеханики, основанные на прямом и обратном пьезоэлектрическом эффекте, пироэффекте и других нелинейных свойствах активных диэлектриков [1,2]. Тем не менее, в настоящее время исследовательские работы в данной области ведутся интенсивно и, в зависимости от применения пленок, имеют преимущественно два направления: 1) улучшение свойств и оптимизация технологии получения тонкопленочных гетероструктур для компонентов микро- и нанoeлектроники, например, энергонезависимой сегнетоэлектрической оперативной памяти (FRAM) [1,3,4]; 2) получение принципиально новых структур и свойств [1,5,6].

В первом направлении большой объем исследований посвящен поиску новых электродов для гетероструктур, повышающих физические свойства композиций и удешевляющих их себестоимость. На данный момент используются платиновые электроды, которые, несмотря на высокую электропроводность, приводят к преждевременным ухудшениям сегнетоэлектрических свойств композиций (сегнетоэлектрической усталости) из-за повышенной плотности дефектов на границе раздела «сегнетоэлектрик – электрод». Наряду с другими оксидами, одним из наиболее перспективных электродных материалов является никелат лантана  $\text{LaNiO}_3$  (LNO) – проводящий оксид со структурой перовскита. LNO вызывает особый интерес для использования в многослойных конденсаторных структурах на основе перовскитов из-за сходных параметров кристаллической решетки, отсутствия барьера для транспорта кислородных вакансий и высокой электропроводности в широком диапазоне температур [7–11]. Кроме того, в полностью перовскитных структурах LNO не только играет роль электрода, но и служит затравочным слоем, обеспечивающим контролируемый рост перовскитных пленок [12,13]. Такие свойства LNO приводят к повышению пироэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических свойств, снижению сегнетоэлектрической усталости и уменьшению тока утечки перовскитоподобных структур [1,14].

Пленки LNO можно получить различными методами, среди которых можно выделить метод химического осаждения из растворов (CSD). Помимо низкой стоимости оборудования, CSD обеспечивает высокую чистоту пленок и большую площадь покрытия, что особенно важно при серийном производстве полупроводниковых приборов [13,15]. Кроме того, полностью перовскитные тонкопленочные гетероструктуры можно полностью получать в рамках метода CSD путем смены растворов прекурсоров [10].

Однако кристаллическая структура и свойства пленок LNO, полученных методом CSD, чрезвычайно чувствительны к технологическим параметрам и часто имеют пористую поликристаллическую структуру с равноосными зернами вместо желаемой столбчатой структуры [15–18]. В отличие от монокристаллических перовскитовых подложек кремниевые пластины, широко используемые в микроэлектронике, имеют существенные структурные отличия от LNO и, как правило, аморфный оксидный слой на поверхности, препятствующие эпитаксиальному росту зерен LNO непосредственно на подложке. Однако благодаря особой склонности LNO к формированию затравочного слоя, а также тщательному подбору технологических параметров ряду авторов уже удалось получить желаемую ориентированную столбчатую структуру зерен LNO методом импульсного лазерного осаждения [19] и CSD [13,20]. В то же время механизм роста зерен LNO в пленках CSD до конца не изучен.

Во второй ветви разработок – создании новых материалов с уникальными свойствами – особым направлением является получение пористых и композитных пленок. В случае пьезо- и пирозлектриков, подобное наноструктурирование позволяет регулировать независимо в некотором диапазоне такие связанные свойства, как продольный и поперечный пьезоэлектрические эффекты, повышать коэффициент пьезоэлектрического напряжения для применений в области ультразвуковых преобразователей и низкочастотных сенсоров [21–23], снижать акустический импеданс для достижения лучшего контакта между пьезоэлектриком и средой [24,25] и уменьшать диэлектрическую проницаемость для улучшения характеристик пирозлектрических [26] и пьезоэлектрических устройств [27].

Получение пористой структуры в сегнетоэлектрических пленках также может быть легко осуществлено методами CSD [28–30], при этом в раствор прекурсоров добавляют органические структурообразующие агенты – порогены, которые разрушаются при термообработке, оставляя пустые поры. При образовании связанной системы пор такие пленки представляют интерес и для создания нанокомпозитов, в которых пористая пленка-матрица заполняется другим материалом, что позволяет комбинировать функциональные свойства сегнетоэлектриков (а также пиро- и пьезоэлектриков), диэлектриков и полупроводниковых материалов и получать устройства с уникальными свойствами [6,31].

Оба направления исследований пленочных композиций на основе PZT объединяет отсутствие исчерпывающих структурных исследований. Например, практически отсутствуют сведения о локальных структурных неоднородностях в данных пленках и о механизме формирования столбчатой структуры в LNO. Также нет данных о трехмерной структуре пор в пленках PZT, полученных методом химического осаждения из растворов. При этом косвенные методы исследования, основанные на измерении различных свойств материалов, не позволяют сформировать полное представление о лежащих в основе физических процессах и установить взаимосвязь между

структурой и свойствами перовскитов, поэтому прямая визуализация структуры и исследования методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии крайне актуальны для данных материалов.

#### **Цель работы:**

Установление закономерностей формирования слоев LNO и PZT-LNO со структурой перовскитов, а также определение структуры пористых пленок PZT и композитов PZT/Ti-O на их основе, перспективных для применения в микро- и нанoeлектронике.

#### **Задачи:**

- 1) Визуализировать особенности структуры и определить фазовый и элементный состав композиций LNO-SiO<sub>2</sub>-Si, PZT-LNO-SiO<sub>2</sub>-Si, PZT/Ti-O и пористых пленок PZT методами электронной микроскопии, электронной дифракции и энергодисперсионного анализа.
- 2) Установить роль температурных параметров на каждом этапе синтеза пленок LNO методом химического осаждения из растворов.
- 3) Проанализировать кинетику послойной кристаллизации пленок LNO и установить механизм формирования столбчатой структуры пленок LNO на подложках Si-SiO<sub>2</sub> на основе полученных данных.
- 4) Определить взаимное влияние слоев в композициях PZT-LNO-SiO<sub>2</sub>-Si и установить оптимальные технологические параметры для получения столбчатой структуры слоя LNO.
- 5) Оценить возможность визуализации трехмерной структуры мезопористых диэлектрических пленок томографическими методами и подобрать оптимальные параметры эксперимента для определения различных количественных характеристик.
- 6) На основе структурных исследований определить наиболее подходящие пористые пленки для создания композитов PZT/Ti-O путем заполнения пор методом атомно-слоевого осаждения (ALD) и выявить структурные особенности полученных композитов методами просвечивающей электронной микроскопии и ФИП-РЭМ нанотомографии.

#### **Научная новизна**

Впервые при изучении эволюции процессов кристаллизации в пленках LNO, полученных многослойным методом химического осаждения из растворов с двухэтапной сушкой и последующим отжигом, на наноуровне выявлена химическая и фазовая неоднородность в виде расслоения. Расслоение обусловлено взаимодействием прекурсоров с внешней средой.

Впервые показано, что кристаллизация LNO на подложках Si-SiO<sub>2</sub> реализуется по механизму гомогенного зарождения зерен фазы LaNiO<sub>3</sub> (пр.гр. *Rm3m*) с последующей стадией рекристаллизации. Преобладание гомогенной нуклеации даже в многослойном процессе связано с обнаруженными в работе локальными искажениями кристаллической решетки, вызванными флуктуациями химического состава пленок на поверхности слоев. С учетом механизма кристаллизации выявлены условия формирования столбчатой структуры зерен.

Исследована структура пористых пленок PZT с добавлением различных порогенов. В качестве порогенов впервые использованы блок-сополимерные поверхностно-активные вещества типа Brij: полиэтиленгликоль додециловый эфир (Brij 30) и полиоксиэтилен (10) стеариловый эфир (Brij 76). Проанализированы различия в структуре при формировании пленок с порогенами типа Brij и ранее используемым поливинилпирролидоном (PVP).

Впервые применены методы ФИП-РЭМ нанотомографии для характеристики структуры пористых пленок PZT в объеме. Обнаружено, что такие пленки обладают уникальной связанной системой пор, что является перспективным для создания нанокompозитов на их основе.

Впервые синтезированы композиты PZT/Ti-O путем заполнения пористых пленок методом атомно-слоевого осаждения и исследована их структура и свойства.

### **Практическая значимость работы**

На основе полученных структурных данных о пористых пленках PZT спрогнозированы перспективы создания новых функциональных нанокompозитов, полученных заполнением пористых систем различными материалами.

Описанный механизм кристаллизации LNO и подобранные технологические параметры позволят оптимизировать процесс получения пленок со столбчатой структурой. Таким образом, будет достигнута возможность управления структурой пленок в рамках простого для реализации в промышленности и экономически выгодного процесса.

Понимание особенностей кристаллического строения электродов LNO, композиций PZT-LNO, пористых пленок PZT, композитов на их основе, и структурной обусловленности их физических свойств позволит использовать данные композиции как основу для совершенствования конкурентоспособной компонентной базы микроэлектроники в России.

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

- 1) Кристаллизация LNO на подложках Si-SiO<sub>2</sub> осуществляется по механизму гомогенного зарождения зерен с последующей рекристаллизацией.
- 2) Однофазная столбчатая структура слоя LNO формируется при соблюдении следующих условий: низкотемпературная сушка при T=200°C и отжиг каждого слоя не менее 10 минут при T=650°C.
- 3) На формирование пористой структуры пленок PZT влияет вид порогенов и температура их распада.
- 4) Метод ФИП-РЭМ нанотомографии эффективен для визуализации и количественной характеристики структуры пористых пленок PZT.
- 5) Связность пор в пленках PZT+6,6 мас.% PVP и PZT+30 мас.% Brij76 позволяет синтезировать композиты путем их заполнения оксидом титана методом атомно-слоевого осаждения.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность представленных в работе результатов обусловлена использованием современного аттестованного оборудования при проведении

экспериментов и специализированных программ обработки полученных данных, а также публикациями в рецензируемых научных изданиях и докладами на различных российских и международных конференциях.

#### **Апробация работы**

Материалы работы были представлены в 15 докладах национальных и международных научных конференций, в том числе: XXVIII и XXIX Российская конференция по электронной микроскопии (Черноголовка, 2020 и 2022), XXII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (УРФУ, Екатеринбург, 2021), IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectric (ISAF) (Virtual Conference, 2021), Virtual Early Career European Microscopy Congress (2020), Mechanisms and non-linear problems of nucleation and growth of crystals and thin films (Saint-Petersburg, 2019) и других.

Доклады по результатам работы были удостоены премии имени академика Н.В. Белова (2022г.) и первой премии (2019) на молодежном конкурсе Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН. Статья [Аб] по материалам работы отмечена как лучшая статья года в журнале Journal of American Ceramic Society (квартиль – Q1). Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант «Аспиранты» №20-32-90056).

#### **Личный вклад автора**

Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, получены лично соискателем: анализ литературы, пробоподготовка образцов с помощью фокусированного ионного пучка, исследования поперечных срезов исследуемых пленок, анализ полученных результатов, отработка метода ФИП-РЭМ нанотомографии и его реализация с последующей реконструкцией и подсчетом количественных характеристик структур. Автор диссертации принимал участие в постановке целей и задач исследования, написании статей и подготовке докладов, в получении и анализе дифрактограмм и данных измерения электросопротивления пленок LNO.

#### **Публикации**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 23 печатных изданиях: 8 из них – в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами (РИНЦ, Scopus, Web of Science) и включенных в перечень ведущих периодических изданий ВАК РФ, 15 – в тезисах докладов.

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 213 страниц печатного текста, включая 80 рисунков, 12 таблиц и 17 формул. Список литературы содержит 243 наименования.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность исследования тонкопленочных композиций на основе цирконата-титаната свинца, сформулированы цели и задачи работы, отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена особенностям строения, свойствам и применению оксидов со структурой перовскита, в частности, широко известному цирконату-титанату свинца (PZT). В разделе 1.1 приведен обзор литературы по свойствам и применениям PZT и выявлены основные направления разработок. Показано, что при интеграции пленок PZT в микроэлектронные устройства на стандартных кремниевых подложках с платиновым электродом возникает проблема сегнетоэлектрической усталости, что ограничивает их применение [1]. Замена электродного материала может повысить усталостные характеристики композиций, но на данный момент проблема не решена. Проведен обзор потенциальных электродных материалов, среди которых выделен никелат лантана ( $\text{LaNiO}_3$ , LNO) как наиболее перспективный электрод для композиций на основе PZT. Среди новейших работ исследователей также просматривается новое направление в исследовании пленок PZT – наноструктурированные сегнетоэлектриков. Приведен обзор работ, демонстрирующих возможность управления физическими свойствами за счет создания пористых пленок PZT и композитов на их основе.

**Раздел 1.2** посвящен особенностям синтеза пленок методом химического осаждения из растворов (CSD). Показано, что формирование структур PZT-LNO-Si методом CSD является крайне трудной, комплексной задачей, и хотя на данный момент большое количество публикаций посвящено исследованиям каких-либо технологических параметров на структуру и свойства пленок, получаемые композиции еще далеки от совершенства. Формирование пористых пленок на основе PZT в рамках метода CSD также является активно изучаемой областью, однако большинство работ представлено лишь с минимальной структурной характеристикой. Таким образом, отсутствие понимания механизма формирования вышеупомянутых тонкопленочных структур затрудняет дальнейшее исследование таких материалов и создание композитов на их основе.

**Вторая глава** посвящена описанию материалов и методов исследования. В разделе 2.1 подробно изложен синтез методом CSD пленок LNO, композиций PZT-LNO-Si и пористых пленок PZT при добавлении различных порогенов. Композиты на основе пористых пленок PZT были получены путем заполнения пор оксидом титана методом атомно-слоевого осаждения (раздел 2.1.4). Все пленки были получены в РТУ МИРЭА. В диссертационной работе изучена кристаллическая и зеренная структура, а также электросопротивление пленок LNO в зависимости от таких параметров синтеза, как вид сушки, температура и время отжига с целью кристаллизации



и наличие дополнительного гомогенизирующего отжига; изучено влияние структуры электродов LNO на структуру и свойства PZT в композициях PZT-LNO-Si. Исследовано влияние различных пороженков на структуру пористых пленок PZT и возможность их заполнения для создания композитов. При исследовании пористых пленок особое внимание уделялось изучению трехмерной структуры пор.

Для достижения цели были использованы различные методы электронной микроскопии: получение изображений с помощью растровой (РЭМ), просвечивающей (ПЭМ) и просвечивающей растровой (ПРЭМ) электронной микроскопии, электронная дифракция, локальный энергодисперсионный анализ (EDX) и в особенности ФИП-РЭМ нанотомография (ФИП – фокусированный ионный пучок), впервые используемая для мезопористых пленок PZT и композитов PZT/Ti-O. Реализация метода ФИП-РЭМ нанотомографии и подготовка поперечных срезов и образцов «в плане» для ПЭМ-исследований осуществлялась с помощью ФИП на сканирующем электронно-ионном микроскопе Scios DualBeam (Thermo Fisher Scientific). Исследования методами ПЭМ проводили на микроскопе Tecnaï Osiris (Thermo Fisher Scientific) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Полученные структурные данные дополнены рентгенофазовым анализом в качестве комплементарного метода, а изучение электрофизических свойств (электросопротивление пленок LNO, петли диэлектрического гистерезиса композиций PZT-LNO-Si и пористых пленок PZT на платинированных электродах, фотовольтаические характеристики) позволяет связать структуру и свойства исследуемых пленок. В диссертационной работе задействовано современное оборудование нескольких научных центров: Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва (структурные исследования и измерение электросопротивления), РГУ МИРЭА, Москва (синтез пленок и измерение сегнетоэлектрических свойств), ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург (измерение фотовольтаических свойств).

**В третьей главе** описаны результаты исследования структуры, фазового состава и кинетики кристаллизации тонких пленок LNO на подложках Si/SiO<sub>2</sub> и композиций PZT-LNO-Si. Материалы опубликованы в работах [A1–A5].

**В разделе 3.1** описана эволюция структуры пленок LNO при различной температуре отжига (550, 650 и 800 °С), и выявлено влияние двухэтапной сушки, состоящей из низкотемпературной сушки при T=200°С и высокотемпературной сушки при T=450°С, на структуру и свойства пленок. Впервые показано, что пленки с двухэтапной сушкой обладают поликристаллической, слоистой, пористой структурой с химическим и фазовым расслоением уже на этапе высокотемпературной сушки (Рисунок 1), устойчивым при дальнейшем отжиге [A1, A2]. Анализ структуры пленки позволяет сделать заключения об интенсивном взаимодействии прекурсоров

LNO с атмосферой при температуре  $T=450^{\circ}\text{C}$ , и потому определить двухэтапную сушку неподходящей для LNO.

В разделах 3.2–3.5 приведены исследования пленок LNO с одноэтапной сушкой при  $T=200^{\circ}\text{C}$  и последующим отжигом при  $T=650^{\circ}\text{C}$  композиций PZT-LNO-Si на их основе [A3–A5]. Данные серии показали возможность получения столбчатой структуры в LNO. При этом установлено, что время отжига каждого слоя имеет ключевое значение в формировании столбчатой структуры кристаллитов. Раздел 3.3 посвящен кинетике роста зерен LNO. Показано, что пленки LNO имеют тенденцию к образованию равноосных зерен при отжиге каждого слоя в течение 2–5 минут (Рисунок 2), а при увеличении времени отжига более 10 минут образуются столбчатые зерна. Отжиг в течение 5–7 минут приводит к образованию как равноосных, так и столбчатых зерен [A5].

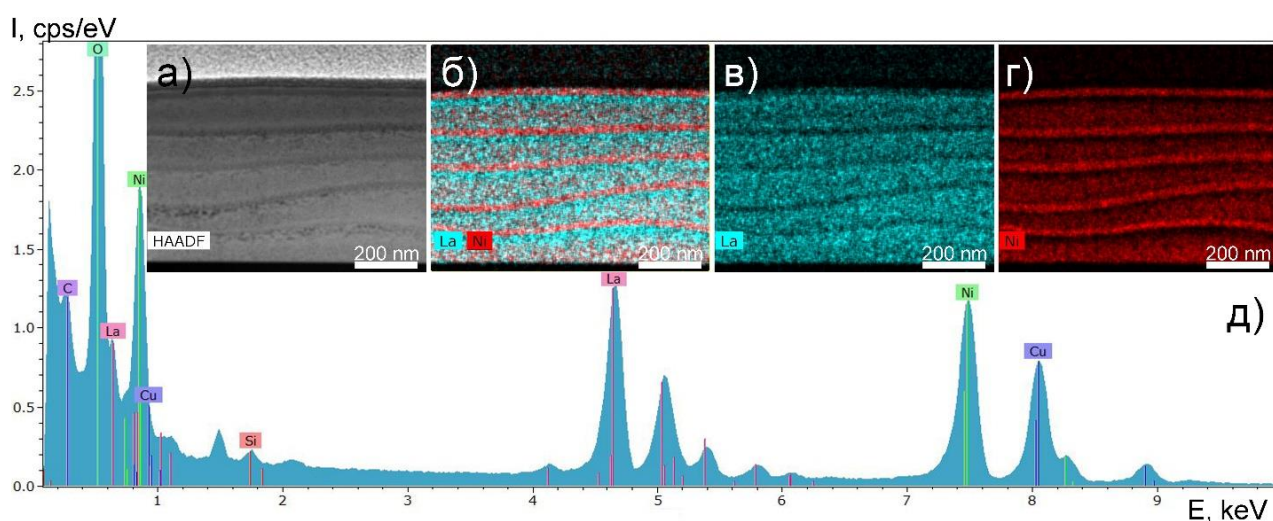


Рисунок 1. Распределение элементов в многослойной пленке LNO-pug-450: ПРЭМ изображение (а), обобщенная карта распределения элементов La+Ni (б), карты La (в) и Ni (г) по отдельности и соответствующий EDX-спектр (д)

В разделах 3.4–3.5 показано, что дополнительный гомогенизирующий отжиг позволяет получить плотную столбчатую структуру. Слой PZT, нанесенный на такой электрод, растет ориентированно на LNO (Рисунок 3). Сформированные структуры PZT/LNO характеризуются высокими электрическими параметрами. В частности, остаточная поляризация достигает  $\sim 25$  мкКл/см<sup>2</sup>, а диэлектрическая проницаемость  $\sim 690$  [A5].

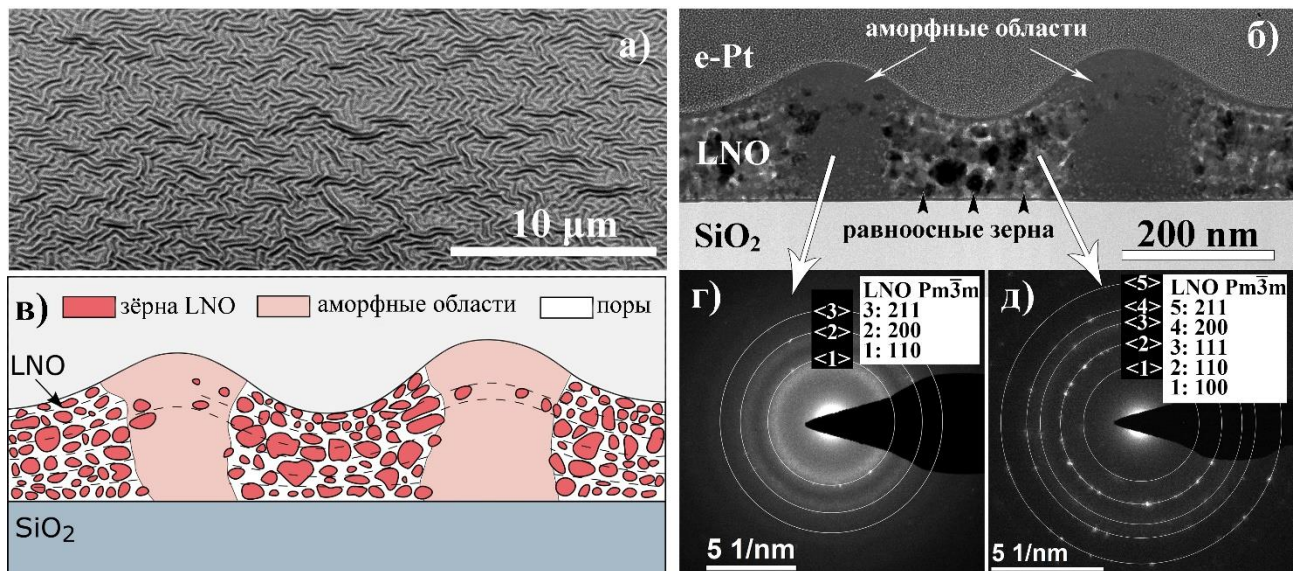


Рисунок 2. Микроструктура поперечного сечения пленки LNO после двухминутного отжига каждого слоя: РЭМ-изображение поверхности под углом  $52^\circ$  (а); светлопольное ПЭМ-изображение (б), схематический рисунок структуры (в), а также электронограммы от аморфной (г) и кристаллической (д) областей

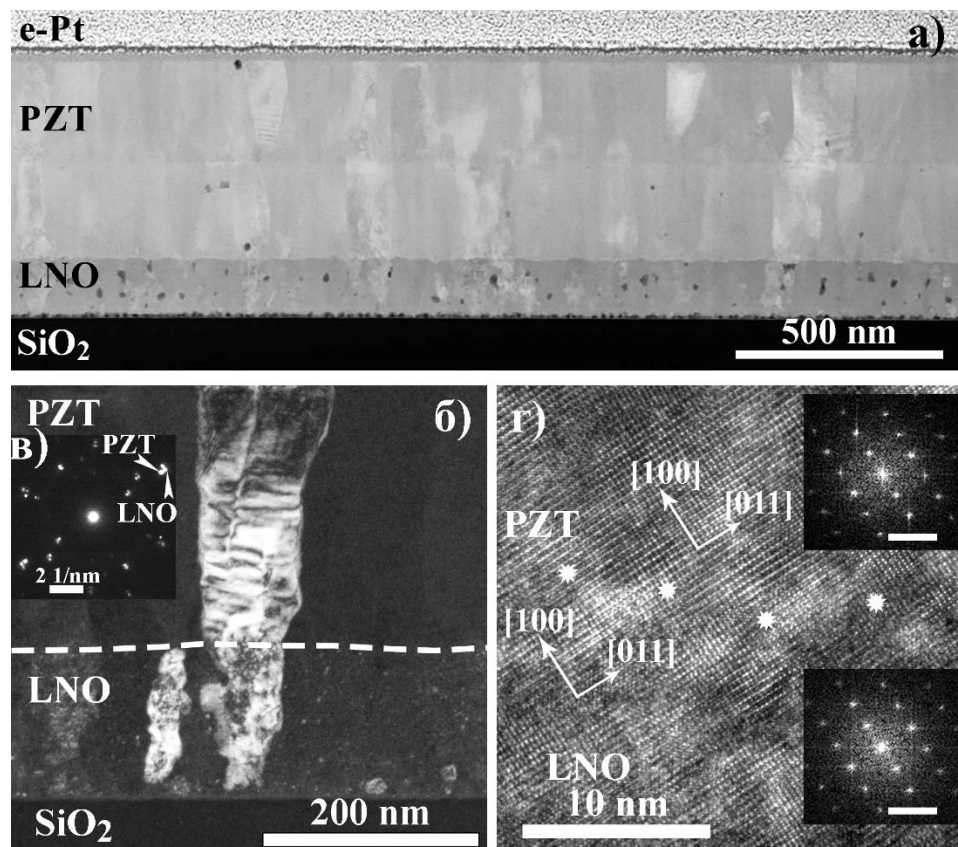


Рисунок 3. Структура композиции PZT-LNO-SiO<sub>2</sub>-Si: ПРЭМ изображение (а), темнопольное ПЭМ изображение (б), электронограмма от границы раздела взаимно ориентированных зерен PZT и LNO (в), ВРЭМ изображение границы раздела взаимно ориентированных зерен PZT и LNO с вставками – Фурье-дифрактограммами (г). Метка на Фурье-дифрактограммах равна  $5 \text{ nm}^{-1}$



**Раздел 3.6** посвящен обсуждению механизма кристаллизации пленок на основе полученных экспериментальных данных. В диссертационной работе впервые показано, что механизм кристаллизации LNO на подложках Si-SiO<sub>2</sub> имеет гомогенный характер зарождения зерен фазы LaNiO<sub>3</sub> (пр.гр.  $Rm\bar{3}m$ ) с последующей стадией рекристаллизации с образованием столбчатых зерен (Рисунок 4) [A5]. Этот процесс также описывает появление пор в пленках даже внутри столбчатых зерен и объясняет их миграцию к границам раздела в процессе ассоциации кристаллитов. Преобладание гомогенной нуклеации даже в многослойном процессе связано с локальными искажениями кристаллической решетки, вызванными флуктуациями химического состава пленок на поверхности слоев из-за взаимодействия слоев LNO с атмосферой. При этом, в отличие от термической обработки LNO с двухступенчатой сушкой, использование только низкотемпературной сушки (200°C) не приводит к образованию устойчивых вторичных фаз и, следовательно, не предотвращает рост столбчатых зерен при достаточно длительном отжиге. Эти факты позволяют контролируемо получать пленки с желаемой столбчатой структурой.

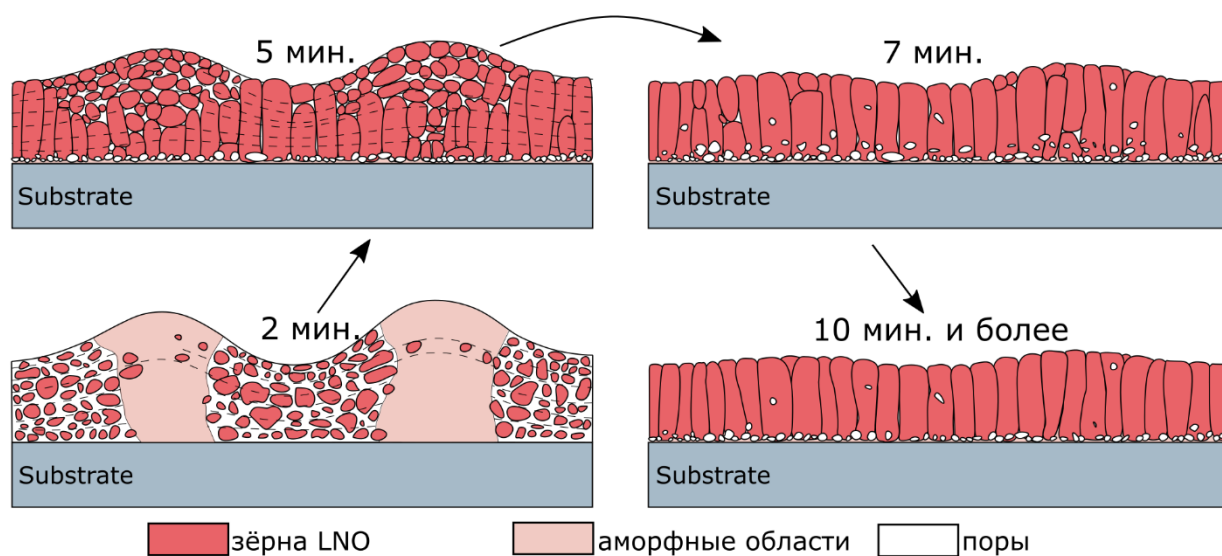


Рисунок 4. Схема изменения структуры пленок LNO в зависимости от времени отжига каждого слоя

**В четвертой главе** приведены результаты исследования микроструктуры пористых пленок PZT, полученных золь-гель методом на подложках Si-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Pt, при добавлении в растворы прекурсоров различных порогенов, а также композитов PZT-TiO<sub>2</sub> на их основе, полученных заполнением пористых пленок методом атомно-слоевого осаждения (ALD) [A6–A8]. В качестве порогенов в работе использовали поливинилпирролидон (PVP) с молекулярной массой 360000, который часто используется при синтезе пористых пленок PZT, а также поверхностно-активные вещества на основе сополимера Brij с разной молекулярной массой (711 для Brij 76 и 362 для Brij 30), впервые используемые в синтезе пористых пленок PZT.

В разделе 4.1 представлены исследования поверхности и поперечных срезов пористых пленок методами ПЭМ и РЭМ. Исследования показали, что все пористые пленки демонстрирует столбчатую зеренную структуру с крупными перовскитными зернами (до 3,9 мкм) и высоко извилистыми (для PVP) или наклонными (для Brij) границами зерен (Рисунок 5), что необычно для плотных пленок PZT, имеющих размер 80-200 нм и вертикальные границы. Формирование такой крупнозернистой структуры, а также извилистых и наклонных границ зерен может быть связано с локальными препятствиями в виде пор и возможных углеродных остатков для массопереноса, а соответственно и нуклеации и роста кристаллической фазы [А6].

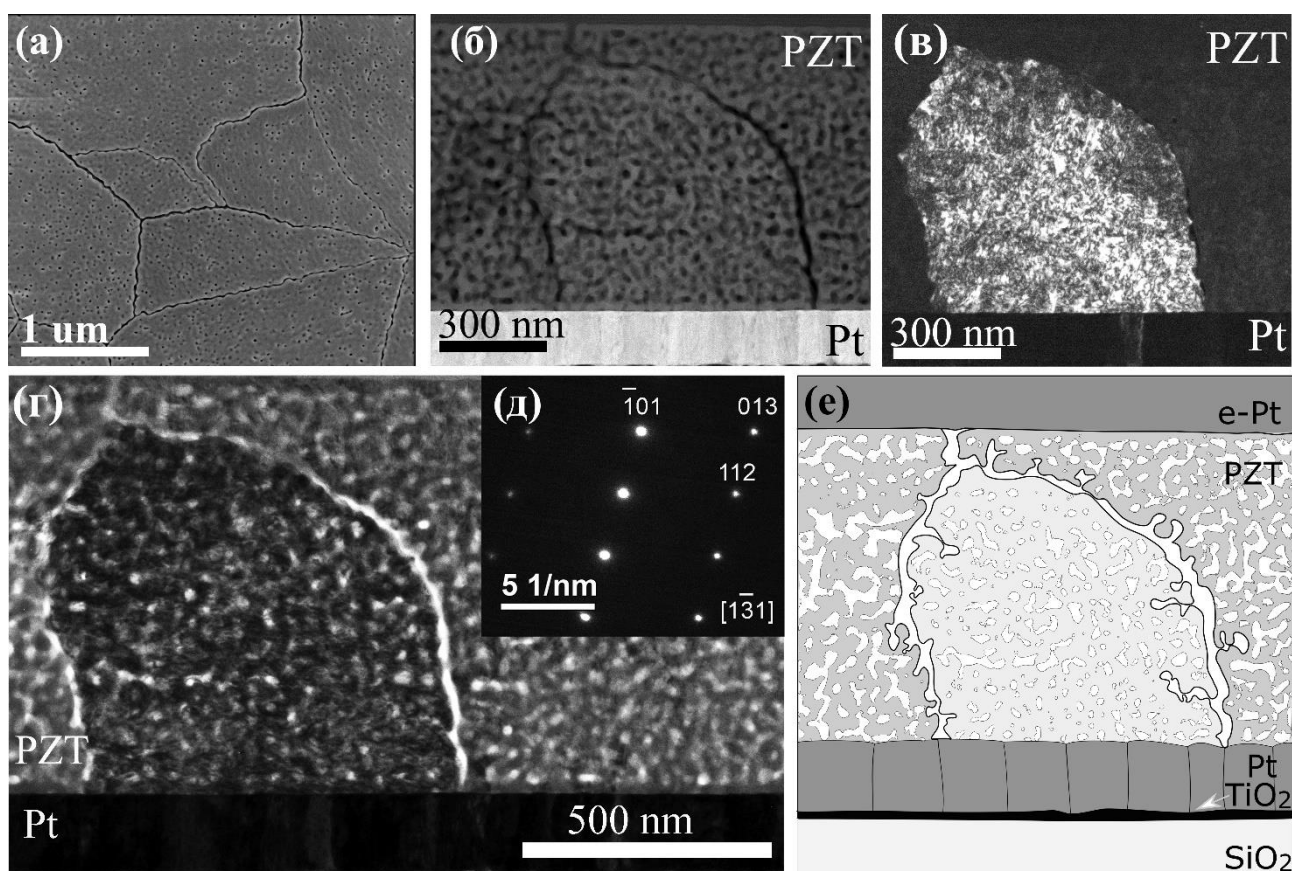


Рисунок 5. Микроструктура пористых пленок PZT с 60 мас. % Brij 76: (а) РЭМ-изображение в плане; (б) ПРЭМ изображение; (в) ТП ПЭМ изображение; (г) светлопольное ПЭМ изображение; (д) микроэлектронограмма; (е) схема структуры

Пленки с Brij демонстрируют более однородную в сравнении с PVP мезопористую структуру с мелкими каналобразными порами, образованными в результате самосборки поверхностно-активного вещества. В отличие от пленок на основе PVP, в пленках на основе Brij 76 размер пор практически не изменяется с увеличением содержания порогена. Размер пор коррелирует с молекулярной массой поверхностно-активного вещества: 20–27 нм для Brij 76 (молекулярная масса 711) и 10–19 нм для Brij 30 (молекулярная

масса 362) [А6, А7]. Однако, эти диаметры пор намного больше, чем обычно наблюдаемые в пористых силикатных пленках (2–5 нм), а также, как показано в диссертационной работе, в пористых пленках PZT до кристаллизации [А8].

Все пористые пленки обладают сегнетоэлектрическими свойствами, демонстрируя поляризационный гистерезис  $P(E)$  и значения остаточной поляризации (14–35 мкКл/см<sup>2</sup>), характерные для пленок PZT. Диэлектрическая проницаемость пленок уменьшается с увеличением пористости.

**Раздел 4.2** содержит подробное описание экспериментальной части исследования методом ФИП-РЭМ нанотомографии: обработки параметров резания и съемки (**раздел 4.2.1**), обработки полученных наборов последовательных изображений – стеков (**раздел 4.2.2**), количественного и качественного анализа полученных трехмерных моделей (**раздел 4.2.3**). Сложность изучения данных пористых пленок состоит не только в скоплении заряда на поверхности диэлектрических пленок и неравномерного травления пористых тел, но и в том, что размер пор вплоть до 10–20 нм является близким к предельному по разрешению для данного метода и потому требует особо тщательного подбора параметров. Определены параметры резания и съемки, позволяющие визуализировать мезопористую структуру сегнетоэлектрических пленок [7]. Получены такие количественные характеристики как общая пористость, удельная площадь поверхности, а также реальный размер пор, посчитанный по методу локальной толщины [А7]. Размер пор, по данным ФИП-РЭМ нанотомографии, составляет 44–110 нм для пленки с порогеном PVP и всего 21–33 нм для пленки с порогеном Brij76 (Рисунок 6), что близко к предельному разрешению для данного метода.

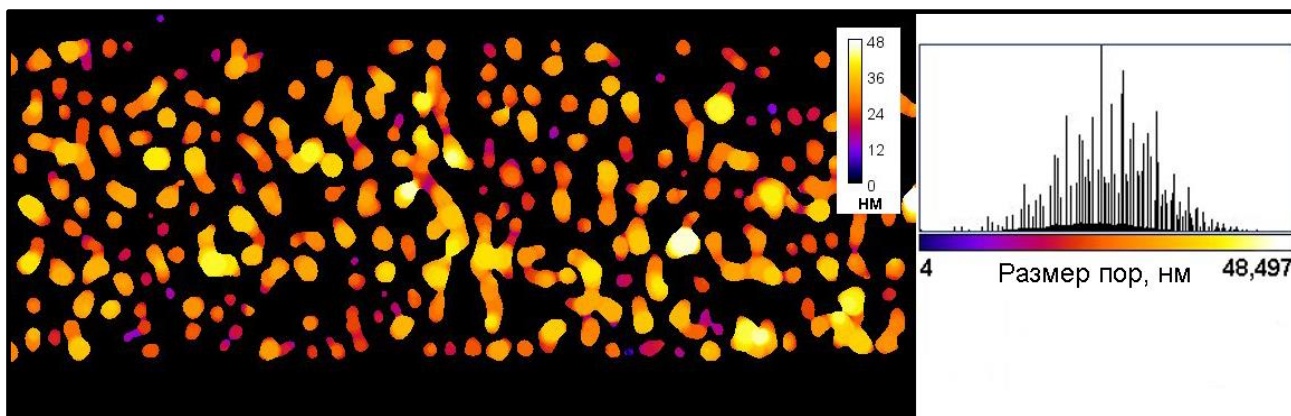


Рисунок 6. Анализ размера пор в пленке PZT+60 мас. % Brij 76, определенный по методу локальной толщины

Показано, что на итоговую трехмерную модель оказывают сильное влияние выбранные параметры ионного пучка в процессе резания, при варьировании которых возможно получение структуры без искажений или визуализация скопления пор на границах зерен (Рисунок 7) [А7].

Приведены методики определения связности пор и их распределения [А8]. Поры в пленках с Brij 76 распределены в основном равномерно, однако обнаружено предпочтительное расположение на границах раздела между



нанесенными слоями, которое количественно проанализировано методом ФИП-РЭМ нанотомографии (Рисунок 8). Увеличение размера пор в итоговых пленках и их закономерное распределение в верхней и нижней части каждого слоя, а также скопление на границах зерен связано с их миграцией под действием роста кристаллической фазы пленок и частичным заполнением пор раствором прекурсоров в рамках многослойного нанесения [A8]. Так как температура разложения PVP совпадает с интервалом кристаллизации PZT, для пленок с данным порогеном наблюдается меньшее влияние кристаллизации на структуру пор. PVP, частично содержащийся в порах при кристаллизации, защищает их от разрушения и агломерации. Данное заключение также объясняет отсутствие в пленках с PVP скопления пор на границах зерен и значительно меньшее требуемое количество порогена для их получения (1–6,6 мас. % PVP против 30–60 мас. % Brij). Наоборот, низкая температура горения Brij (250°C–350°C) и низкая размерность органического каркаса делает пористую структуру менее устойчивой к уплотнению во время осаждения и кристаллизации.

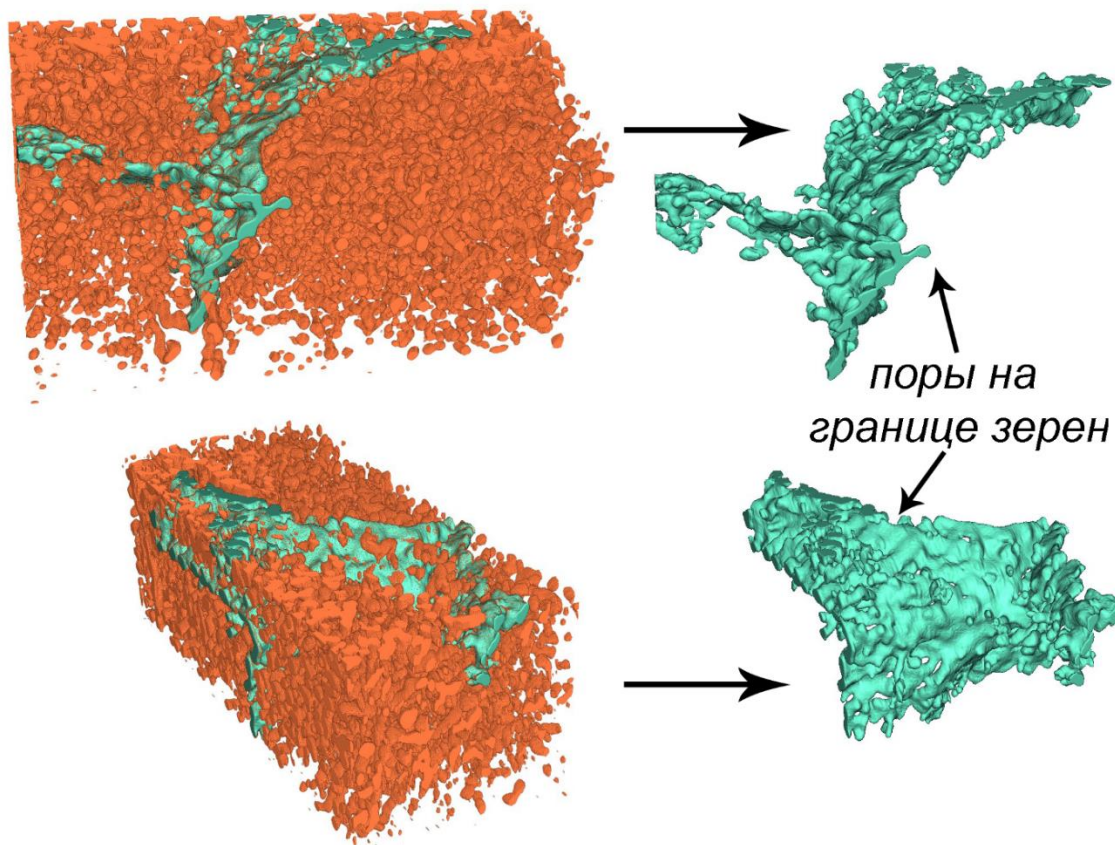


Рисунок 7. Визуализация скопления пор на границе зерен в пленке PZT+60 мас. % Brij 76 с помощью использования высокого напряжения ионного пучка в процессе ФИП-РЭМ нанотомографии, вид в двух ракурсах всех пор и отдельно границы зерен

В целом, анализ трехмерной структуры пленок PZT с добавлением PVP и Brij 76 показал их возможное применение в качестве матриц композиционных пленок, заполняемых Ti-O методом ALD.

В разделе 4.3 представлены результаты исследования композитов PZT-TiO<sub>2</sub>. Заполнение пор пленок оксидом титана методом атомно-слоевого осаждения приводит к формированию тонких слоев (PVP – 10-20 нм, Brij76 – 4-7 нм) на стенках пор по всему объему пленки, что обусловлено высокой связностью пор, определенной по трехмерным моделям.

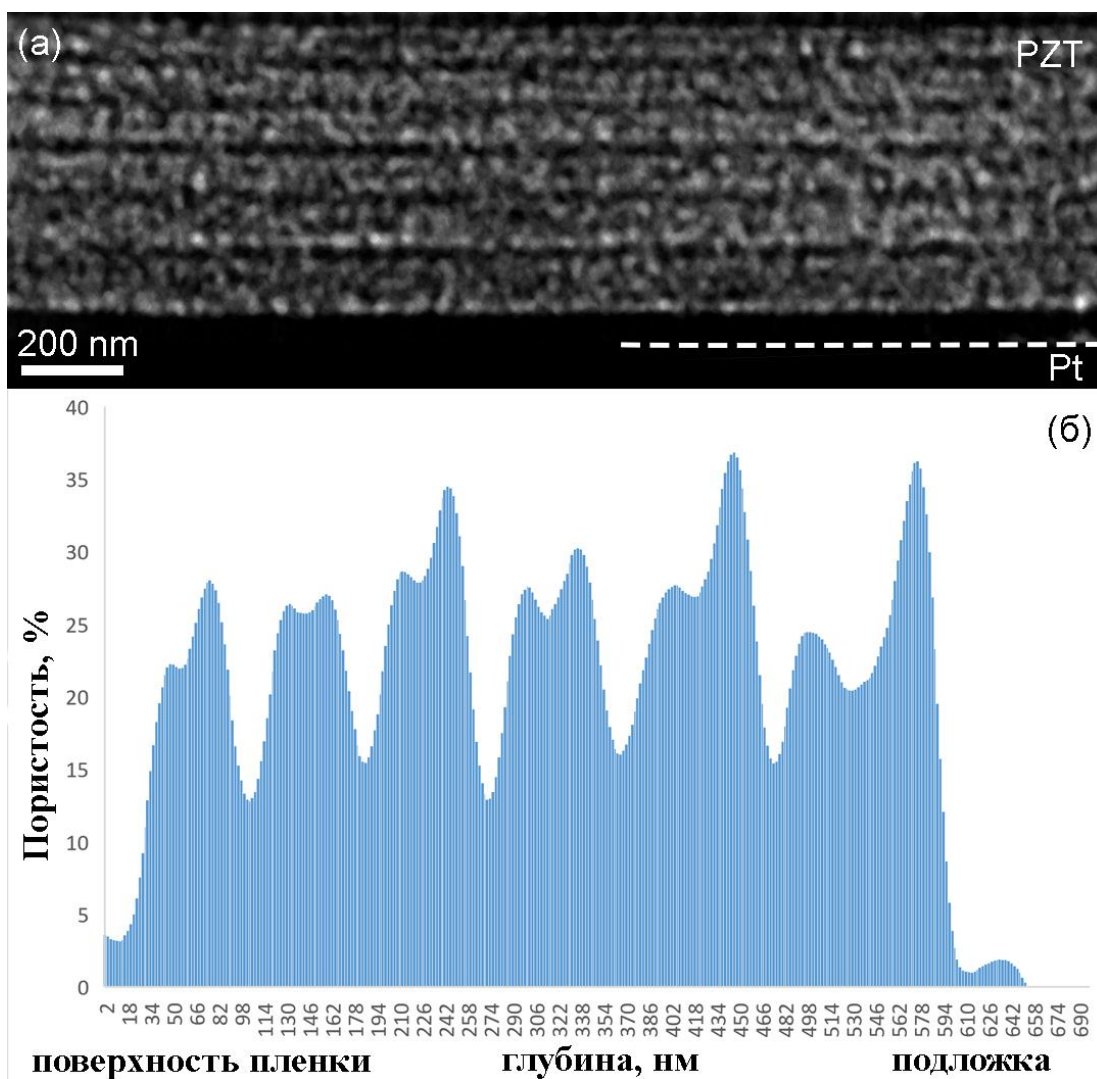


Рисунок 8. Распределение пор в пленке PZT+60 мас. % Brij 76: суммирование изображений на глубине 600 нм (а) и график распределения пор в слоях, параллельных подложке (б)

Полученные композиты PZT-TiO<sub>2</sub> демонстрируют равномерное заполнение всех пор в пленках вплоть до подложки, а также более толстый слой оксида титана на поверхности пленок. Незаполненные пустоты в центрах пор связаны с закупориванием каналов в процессе осаждения, но их количество составляет всего 1,4% от объема композита (Рисунок 9). В случае использования пленки с Brij 76 закупоривание каналов происходит раньше в связи с меньшим размером пор. Поэтому на стенках пор формируются тонкие



слой оксида титана толщиной всего 4–7 нм (Рисунок 10). Данные композиты обладают фотовольтаическими свойствами.

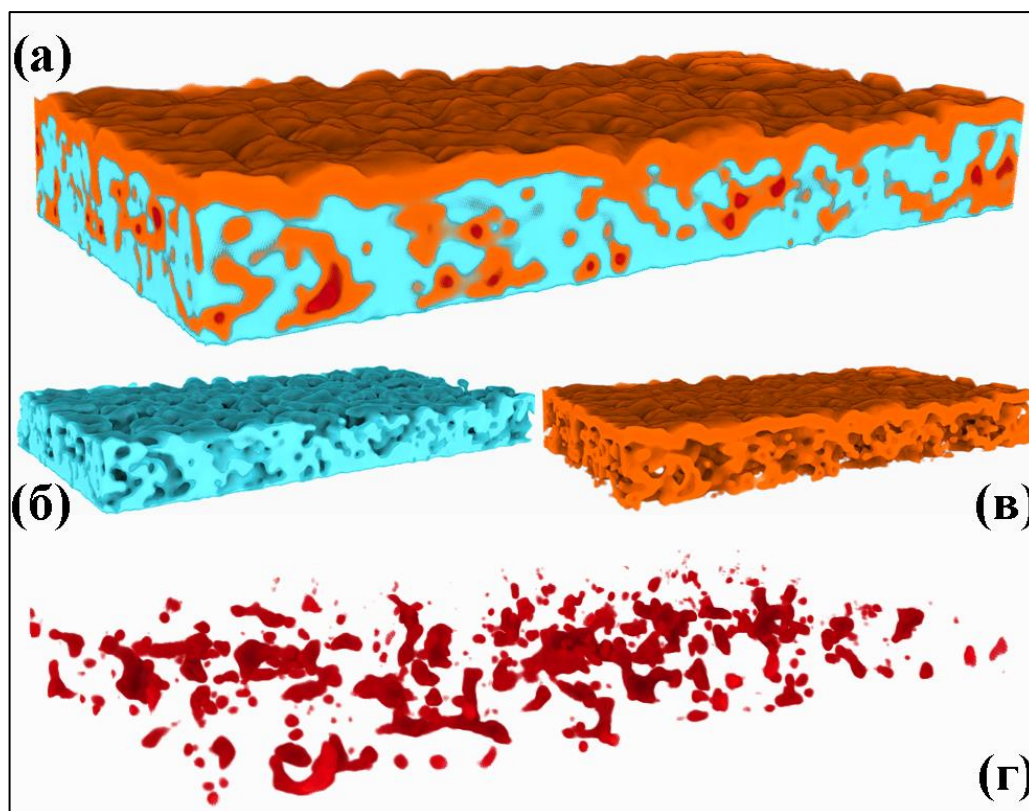


Рисунок 9. Трехмерная модели структуры композита PZT+PVP(6,6 мас. %)/TiO<sub>2</sub> (а). Голубым цветом показана пленка PZT (б), оранжевым – TiO<sub>2</sub> (в), бордовым – незаполненные участки пор (г)

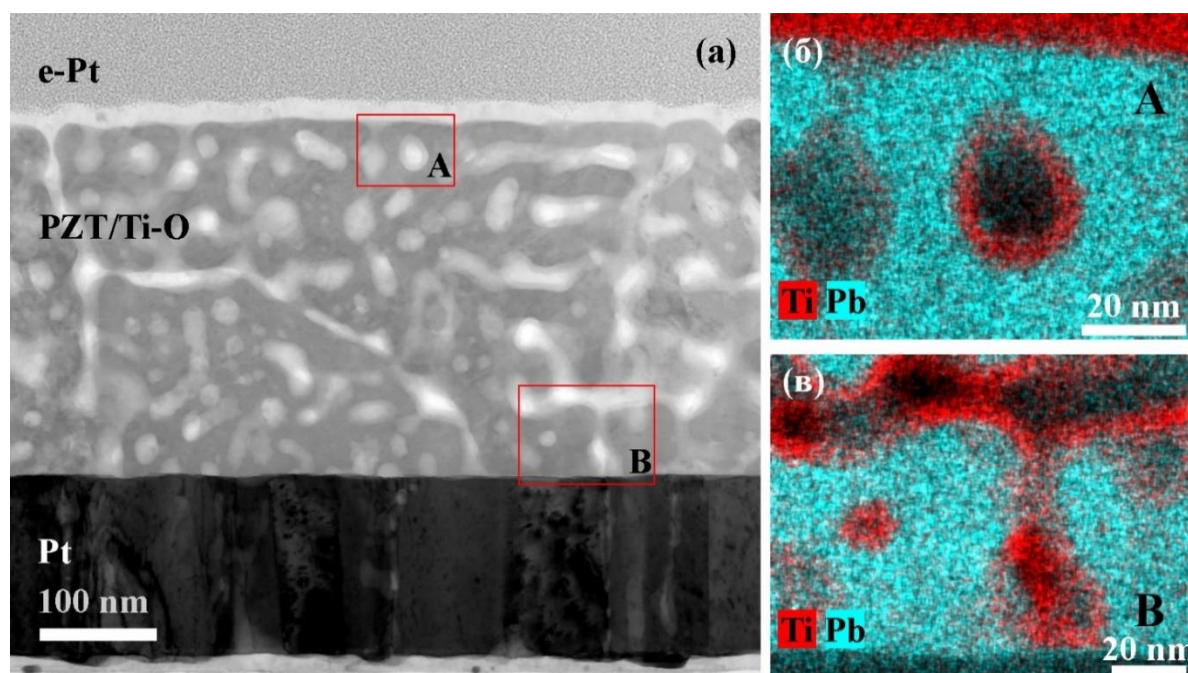


Рисунок 10. Микроструктура пленки PZT+Brj 76 (30мас. %)/TiO<sub>2</sub> (300 сл): СП ПРЭМ изображение (а) и карты распределения Ti+Pb от выделенной А(б) и В(в) областей

Основные результаты работы могут быть сформулированы следующим образом:

1) Методами ПЭМ, РЭМ, электронной дифракции, энергодисперсионного анализа, ФИП-РЭМ нанотомографии изучены закономерности формирования слоев LNO и PZT-LNO на подложках SiO<sub>2</sub>-Si, пористых пленок PZT, сформированных методом CSD при добавлении порогенов PVP и Brij с разной молекулярной массой (711 для Brij 76 и 362 для Brij 30), а также композитов PZT/Ti-O, полученных заполнением пористых пленок методом ALD.

2) Показано, что этап высокотемпературной сушки при T=450°C в пленках LNO-SiO<sub>2</sub>-Si приводит к сильному химическому и фазовому расслоению из-за взаимодействия пленок с окружающей средой. Использование только низкотемпературной сушки (T=200°C) позволяет избежать расслоения.

3) Установлено, что время отжига каждого слоя имеет ключевое значение в формировании столбчатой структуры зерен. Показано, что столбчатые зерна LNO могут быть получены с использованием следующей термической обработки: низкотемпературная сушка (T=200°C) каждого слоя в течение четырех минут; отжиг каждого слоя при 650°C в течение 10 минут; дополнительный отжиг после нанесения всех слоев в течение 30 минут.

4) Впервые показано, что механизм кристаллизации LNO на подложках Si-SiO<sub>2</sub> реализуется по механизму гомогенного зарождения зерен фазы LaNiO<sub>3</sub> (пр.гр. *Pm3̄m*) с последующей стадией рекристаллизации. Преобладание гомогенной нуклеации даже в многослойном процессе связано с обнаруженными в работе локальными искажениями кристаллической решетки, вызванными флуктуациями химического состава пленок на поверхности слоев из-за взаимодействия LNO с атмосферой.

5) Показано, что размер зерен в пористых пленках PZT значительно (от 4 до 20 раз в зависимости от порогена) превышает размер зерен в плотных пленках PZT. Формирование такой структуры и извилистых границ зерен связано с воздействием пор и продуктов распада порогенов на нуклеацию и рост зерен.

6) Исследована возможность применения метода ФИП-РЭМ нанотомографии для 3D характеристики таких сложных объектов, как пористые сегнетоэлектрические пленки с размером пор от 20 нм. Установлено, что оптимальными параметрами ионного пучка являются U=22кВ, I≈6,6пА. Данные параметры резки объекта исключают артефакты (перепыление, неравномерное травление). Скопления пор на границах зерен следует визуализировать при напряжении U=30кВ.

7) Проведена оценка общей пористости, реального размера пор, их распределения и связности в пористых пленках PZT методом ФИП-РЭМ нанотомографии. Пленки с добавлением 6,6 мас. % PVP имеют пористость 48%, размер пор: 44–110 нм и удельную площадь поверхности 0,01321 нм<sup>2</sup>/нм<sup>3</sup>. Для Brij 76 общая пористость составляет 23,3%, размер пор – 21–33 нм, а и удельная площадь поверхности 0,03747. Степень связности для Brij 76 составляет 0,75. Увеличение размера пор в пленках с добавлением Brij и их

закономерное распределение связано с многослойным нанесением и ростом кристаллической фазы. Размер пор зависит от порогена и его молекулярной массы. Данные пленки подходят для заполнения пор методом ALD.

8) Показано, что при создании композитов PZT+PVP(6,6 мас. %)/TiO<sub>2</sub> и PZT+Brij 76(30 мас. %)/ TiO<sub>2</sub> путем заполнения пор оксидом титана методом ALD наблюдается равномерное заполнение всех пор в пленках вплоть до подложки с образованием слоев толщиной 10-20 нм (пороген PVP), 5-7 нм (пороген Brij 76) на стенках пор и 17-75 нм на поверхности пленок. Однородное заполнение обусловлено высокой связностью пор, обнаруженной методом трехмерной ФИП-РЭМ нанотомографии. Данные композиты обладают фотовольтаическими свойствами, величина которых зависит от количества TiO<sub>2</sub>.

## ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

A1. Атанова, А. В. Кристаллизация слоев в гетероструктурах PZT/LNO/Si / А. В. Атанова, О. М. Жигалина, Д. Н. Химеленин, Д. С. Серегин, К. А. Воротилов // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. – №. 12. – С. 2442-2445.

A2. Atanova, A. V. Chemical and phase inhomogeneity in LaNiO<sub>3</sub> electrodes prepared by chemical solution deposition / A. V. Atanova, O. M. Zhigalina, D. N. Khmelenin, N. M. Kotova, D. S. Seregin, K. A. Vorotilov // Ferroelectrics. – 2021. – Vol. 574. – №1. – P. 29-36.

A3. Жигалина, О. М. Структурные особенности и взаимное влияние слоев композиций PZT–LNO–SiO<sub>x</sub>–Si и PZT–LNO–Si / О. М. Жигалина, А. В. Атанова, Д. Н. Химеленин, Н. М. Котова, Д. С. Серегин, К. А. Воротилов // Кристаллография. – 2019. – Т. 64. – №. 6. – С. 955–961.

A4. Атанова, А.В. Структура композиций PZT-LNO-Si, полученных методом химического осаждения из растворов / А.В. Атанова, Д.Н. Хмеленин, О.М. Жигалина, Д.С. Серегин, К.А. Воротилов, А.С. Сигов // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. – 2019. – Т.10. – №1. – С. 29–34.

A5. Atanova, A. V. Control of columnar grain microstructure in CSD LaNiO<sub>3</sub> films/ A. V. Atanova, D. S. Seregin, O. M. Zhigalina, D. N. Khmelenin, G. A. Orlov, D. I. Turkina, A. S. Sigov, K. A. Vorotilov // Molecules. – 2023. – Vol.28. – №4. – P. 1938.

A6. Atanova, A. V. Microstructure analysis of porous lead zirconate–titanate films / A. V. Atanova, O. M. Zhigalina, D. N. Khmelenin, G. A. Orlov, D. S. Seregin, A. S. Sigov, K. A. Vorotilov // Journal of the American Ceramic Society. – 2021 – Vol. 105. – №1. – P. 639-652.

A7. Атанова, А. В. Особенности визуализации трехмерной структуры мезопористых пленок PZT методом FIB-SEM нанотомографии / А. В. Атанова, Д. Н. Хмеленин, О. М. Жигалина // Кристаллография. – 2023. – Т.68. – №1. – С. 105–114.

А8. Атанова, А. В. Влияние кристаллизации на 3D структуру пор в сегнетоэлектрических пленках PZT / А. В. Атанова, Д. Н. Хмеленин, О. М. Жигалина // Письма в ЖЭТФ. – 2022. – Т.116. – №10. – С. 694–701.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Izyumskaya, N. Processing, structure, properties, and applications of PZT thin films / N. Izyumskaya, Y.I. Alivov, S.J. Cho, H. Morkoç, H. Lee, Y.S. Kang // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2007. – Vol. 32 – № 3–4. – P. 111–202.
2. Sano, R. Fabrication of multilayer Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin film by sputtering deposition for MEMS actuator applications / R. Sano, J. Inoue, K. Kanda, T. Fujita, K. Maenaka // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2015. – Vol. 54 – № 10S. – P. 10ND03.
3. Zhang, Q. Effect of electrode interfaces on peak-drift switching current of PZT thin films / Q. Zhang, W. Geng, J. Zhang, X. Qiao, X. Chen, X. Fan, X. Chou // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45 – № 3. – P. 3159–3165.
4. George, J.P. Lanthanide-assisted deposition of strongly electro-optic PZT thin films on silicon: toward integrated active nanophotonic devices / J.P. George, P.F. Smet, J. Botterman, V. Bliznuk, W. Woestenborghs, D. Van Thourhout, K. Neyts, J. Beeckman // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2015. – Vol. 7 – № 24. – P. 13350–13359.
5. Zhang, Y. Enhanced pyroelectric and piezoelectric properties of PZT with aligned porosity for energy harvesting applications / Y. Zhang, M. Xie, J. Roscow, Y. Bao, K. Zhou, D. Zhang, C.R. Bowen // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5 – № 14. – P. 6569–6580.
6. Stancu, V. The ferroelectric-electric characterization of PZT-PbS composites / V. Stancu, M. Buda, L. Pintilie, M. Popescu, F. Sava // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 9 – № 5. – P. 1516–1520.
7. Pontes, D.S.L. Structural, dielectric, ferroelectric and optical properties of PBCT, PBST and PCST complex thin films on LaNiO<sub>3</sub> metallic conductive oxide layer coated Si substrates by the CSD technique / D.S.L. Pontes, A.J. Chiquito, F.M. Pontes, E. Longo // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 609. – P. 33–39.
8. Goodenough, J.B. Orbital ordering in orthorhombic perovskites / J.B. Goodenough, J. Zhou // *Journal of Materials Chemistry*. – 2007. – Vol. 17 – № 23. – P. 2394–2405.
9. Rajeev, K.P. Low-temperature electronic properties of a normal conducting perovskite oxide (LaNiO<sub>3</sub>) / K.P. Rajeev, G. V Shivashankar, A.K. Raychaudhuri // *Solid State Communications*. – 1991. – Vol. 79 – № 7. – P. 591–595.
10. Amoresi, R.A.C. Role of morphological characteristics on the conductive behavior of LaNiO<sub>3</sub> thin films / R.A.C. Amoresi, A.A. Felix, G.M.M.M. Lustosa, G. Gasparotto, A.Z. Simões, M.A. Zaghete // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42 – № 14. – P. 16242–16247.

11. Schneller, T. Chemical solution deposition of functional oxide thin films / T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne. – Vienna: Springer Vienna, 2013. –796 p.
12. Xiao, J. Tailoring Ferroelectric Properties of  $0.37\text{BiScO}_3\text{-}0.63\text{PbTiO}_3$  Thin Films Using a Multifunctional  $\text{LaNiO}_3$  Interlayer / J. Xiao, M. Tomczyk, I.M. Reaney, P.M. Vilarinho // *Crystal Growth and Design*. – 2018. – Vol. 18 – № 7. – P. 4037–4044.
13. Duan, Z. Growth of highly c-axis oriented  $\text{LaNiO}_3$  films with improved surface morphology on Si substrate using chemical solution deposition and rapid heat treatment process / Z. Duan, Y. Cui, Z. Yang, K. Li, Y. Wan, Z. Lu, Y. Xie, J. Zhang // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44 – № 1. – P. 695–702.
14. Suzuki, H. Orientation control and electrical properties of PZT/LNO capacitor through chemical solution deposition / H. Suzuki, Y. Miwa, T. Naoe, H. Miyazaki, T. Ota, M. Fuji, M. Takahashi // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2006. – Vol. 26 – № 10–11. – P. 1953–1956.
15. Zhu, M.W. Microstructure and transport properties of solgel derived highly (100)-oriented lanthanum nickel oxide thin films on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate / M.W. Zhu, Z.J. Wang, Y.N. Chen, Z.D. Zhang // *Journal of Crystal Growth*. – 2011. – Vol. 336 – № 1. – P. 44–49.
16. Park, J. Rapid Fabrication of Chemical Solution-Deposited Lanthanum Nickelate Thin Films via Intense Pulsed-Light Process / J. Park, Y. Lim, S. Kong, H. Lee, Y.-B. Kim // *Coatings*. – 2019. – Vol. 9 – № 6. – P. 372.
17. Vu, T.H. Synthesis and characterisations of sol-gel-derived  $\text{LaNiO}_3$  thin-film electrodes on Si substrates / T.H. Vu, D.M. Nguyen, N.H. Vu // *Int. J. Nanotechnol.* – 2015. – Vol. 12 – № 5–7. – P. 496–504.
18. Chen, Y.N. Rapid microwave annealing of amorphous lead zirconate titanate thin films deposited by sol-gel method on  $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates / Y.N. Chen, Z.J. Wang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 96 – № 1. – P. 90–95.
19. He, B. Effect of substrate temperature on microstructure and electrical properties of  $\text{LaNiO}_3$  films grown on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates by pulsed laser deposition under a high oxygen pressure / B. He, Z. Wang // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2016. – Vol. 122 – № 10. – P.905.
20. Zhu, M.W. Effect of grain boundary on electrical properties of polycrystalline lanthanum nickel oxide thin films / M.W. Zhu, Z.J. Wang, Y.N. Chen, H.L. Wang, Z.D. Zhang // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2013. – Vol. 112 – № 4. – P. 1011–1018.
21. Roscow, J. Porous ferroelectrics for energy harvesting applications / J. Roscow, Y. Zhang, J. Taylor, C.R. Bowen // *European Physical Journal: Special Topics*. – 2015. – Vol. 224 – № 14–15. – P. 2949–2966.
22. Skinner, D.P. Flexible composite transducers / D.P. Skinner, R.E. Newnham, L.E. Cross // *Materials Research Bulletin*. – 1978. – Vol. 13 – № 6. – P. 599–607.

23. Ayusawa, K. Properties of porous PZT ceramics for hydrophobic applications / K. Ayusawa, T. Arai, H. Sato, K. Kawamura, T. Miyata, K. Kobayashi // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1989. – Vol. 28 – № S2. – P. 187–189.
24. Li, J.F. Fabrication and evaluation of porous piezoelectric ceramics and porosity-graded piezoelectric actuators / J.F. Li, K. Takagi, M. Ono, W. Pan, R. Watanabe, A. Almajid, M. Taya // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2003. – Vol. 86 – № 7. – P. 1094–1098.
25. Gheorghiu, F. Porosity-dependent properties of Nb-doped  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  ceramics / F. Gheorghiu, L. Padurariu, M. Airimioaei, L. Curecheriu, C. Ciomaga, C. Padurariu, C. Galassi, L. Mitoseriu // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 100 – № 2. – P. 647–658.
26. Shaw, C.P. Porous, functionally gradient pyroelectric materials / C.P. Shaw, R.W. Whatmore, J.R. Alcock // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – Vol. 90 – № 1. – P. 137–142.
27. Zhang, Y. Understanding the effect of porosity on the polarisation-field response of ferroelectric materials / Y. Zhang, J. Roscow, R. Lewis, H. Khanbareh, V.Y. Topolov, M. Xie, C.R. Bowen // *Acta Materialia*. – 2018. – Vol. 154. – P. 100–112.
28. Kozuka, H. Single-step deposition of gel-derived lead zirconate titanate films: critical thickness and gel film to ceramic film conversion / H. Kozuka, S. Takenaka // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2002. – Vol. 85 – № 11. – P. 2696–2702.
29. Ferreira, P. Nanoporous piezo- and ferroelectric thin films / P. Ferreira, R.Z. Hou, A. Wu, M.G. Willinger, P.M. Vilarinho, J. Mosa, C. Laberty-Robert, C. Boissière, D. Grosso, C. Sanchez // *Langmuir*. – 2012. – Vol. 28 – № 5. – P. 2944–2949.
30. Seregin, D. Porous PZT films prepared by PVP assisted sol-gel process / D. Seregin, K. Vorotilov, A. Sigov, N. Kotova // *Ferroelectrics*. – 2015. – Vol. 484 – № 1. – P. 43–48.
31. Ma, J. Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: From bulk to thin films / J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.W. Nan // *Advanced Materials*. – 2011. – Vol. 23 – № 9. – P. 1062–1087.