

Учреждение образования
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 661.862 537.411

СИДСКИЙ
Виталий Валерьевич

**ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТАНТАЛАТА (ТАНТАЛАТА-НИОБАТА)
ВИСМУТА-СТРОНЦИЯ ДЛЯ КОНДЕНСАТОРНЫХ СТРУКТУР**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы

Минск 2017

Работа выполнена в учреждении образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины».

Научный руководитель **Семченко Алина Валентиновна**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиопизики учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

Официальные оппоненты: **Лыньков Леонид Михайлович**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры защиты информации учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Алексеев Александр Анатольевич, кандидат технических наук, заведующий НИЛ «Техническая керамика и наноматериалы» учреждения образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого»

Оппонирующая организация **ОАО «ИНТЕГРАЛ»** – управляющая компания холдинга ОАО «ИНТЕГРАЛ»

Защита состоится «19» октября 2017 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.07 при учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, ауд. 232, e-mail: migas@bsuir.by; тел. 293-89-89.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Автореферат разослан «18» сентября 2017 г.

Учёный секретарь совета
по защите диссертаций
доктор технических наук, доцент

Д. Б. Мигас

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных проблем современного приборостроения и микроэлектроники является получение сегнетоэлектриков для различных конденсаторных структур, в том числе запоминающих устройств, сохраняющих информацию при отключении питания и обладающих повышенными значениями ёмкости и низкими токами утечки. Вследствие миниатюризации устройств возникает необходимость уменьшения толщин конденсаторных слоёв до нанометрового масштаба, в связи с этим определяющую роль начинают играть наноразмерные эффекты в сегнетоэлектриках, в частности, изменение температуры Кюри для наноструктурированных тонких слоёв в сравнении с объёмным материалом, а также усиление либо ослабление поляризации сегнетоэлектрика в зависимости от размера и формы наночастиц. Перспективным материалом в классе сегнетоэлектриков со структурой перовскита является танталат (танталат-ниобат) висмута-стронция $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$), который в отличие от $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) обладает улучшенными усталостными характеристиками и сохраняет поляризацию даже после многократного количества циклов переключений поляризации.

Для решения задачи синтеза наноструктурированного $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$) предлагается использовать золь-гель метод. Данный метод в последние годы активно применяется для получения наноматериалов и имеет следующие преимущества: простота используемого оборудования, экономичность, экологичность, гибкость технологии, практически полное отсутствие вредного воздействия на человека и окружающую среду. Использование золь-гель метода обеспечивает возможность точного управления соотношением компонентов получаемого соединения на наноуровне, получения многокомпонентных оксидных соединений с точным соблюдением стехиометрического соотношения элементов при низкой температуре синтеза. Решение задачи снижения температуры синтеза и повышения содержания фазы перовскита в наноструктурированном материале будет достигаться за счёт частичной замены катионов. Также будет установлено влияние состава плёнки и температуры её отжига на концентрацию кислородных вакансий, размер и форму наночастиц и её сегнетоэлектрические свойства. Разработанные технологические приёмы могут быть использованы также для синтеза золь-гель методом других наноструктурированных материалов.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами, темами

Тема диссертационной работы соответствует приоритетным фундаментальным и прикладным научным исследованиям в Республике Беларусь и содержит результаты исследований, полученных при выполнении следующих заданий го-

сударственных программ: ГНТП «Химические технологии и производства» подпрограмма «Малотоннажная химия» – 2.34 «Разработать силикагель с магнитными свойствами и высокой поглощающей способностью для медицинских диагностических препаратов и сорбентов органических и неорганических веществ» (2001 – 2005 гг., № ГР 20051792); ГПНИ «Кристаллические и молекулярные структуры» – 34 «Создание нано- и микропорядоченных композиционных структур с использованием явлений самоорганизации» (2006 – 2010 гг., № ГР 20061257); ГКПНИ «Космические исследования» – 26 «Разработка методов повышения эффективности и оптимизации параметров солнечных элементов для космических применений» (2010 – 2012 гг., № ГР 20100839); Х/Д 11-22 «Разработка золь-гель метода формирования слоёв на основе SBT для применения в устройствах энергонезависимой памяти» (2011 г.); Х/Д 11-121 (договор на поставку в ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющую компанию холдинга ОАО «ИНТЕГРАЛ») «Золь для формирования конденсаторного слоя «ЗКС» (2011 – 2013 гг.); Х/Д 14-64 (договор на поставку золя в Государственное научное учреждение «Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси» (2014 г.); ГПНИ «Функциональные и композиционные материалы, наноматериалы», подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии» – 2.5.02 «Разработка золь-гель метода формирования сегнето- и пьезоэлектрических наноструктурированных материалов для применения в технологии производства интегральных микросхем» (2014 – 2018 гг., № ГР 20140954); ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника» подпрограмма «Фотоника» – 1.2.03 «Разработка и исследование новых наноструктурированных материалов для использования в системах преобразования света и медицинской диагностики» (2014 – 2018 гг., № ГР 20140959); ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника», подпрограмма «Микро- и наноэлектроника» – 3.3.03 «Разработка научных основ и методов формирования пленок и керамических материалов для использования в качестве элементов энергонезависимой памяти и других конденсаторных структур» (2014 – 2018 гг., № ГР 20160798); БРФФИ № И-69/2015 «Нелинейная динамика пространственного распределения ионных и электронных носителей заряда в полярно-активных микро- и наноразмерных слоистых структурах» (2015 – 2017 гг., № ГР 20151615); Х/Д 16-186 «Исследование свойств сегнетокерамических золь-гель порошков» (Sintos Systems OÜ (Эстония)(2016 г.).

Цель и задачи исследования

Целью исследования является установление закономерностей формирования наноструктурированных тонких плёнок танталата (танталата-ниобата) висмута-стронция путём варьирования параметров золь-гель метода, что позволяет по-

лучить сегнетоэлектрик с требуемыми свойствами для последующего изготовления устройств сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти и других применений в микро- и наноэлектронике.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- установить взаимосвязь структуры и сегнетоэлектрических свойств наноструктурированных $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ и $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ (SBT и SBTN) в зависимости от химического состава золь и параметров золь-гель процесса;
- установить зависимость формы и размеров наночастиц SBT, SBTN и особенности формирования зёрен в плёнках SBT, SBTN от мольного соотношения компонентов Sr:Bi:Ta:Nb;
- определить влияние природы подложки на наноструктуру SBT-плёнок;
- установить зависимость сегнетоэлектрических свойств SBT, SBTN, полученных золь-гель методом, от концентрации ниобия;
- разработать состав и технические условия для последующего использования в производственном процессе наноструктурированных сегнетоэлектрических материалов на основе SBTN, полученных с использованием золь-гель метода.

Научная новизна

Заключается в установлении влияния типа и концентрации исходных солей, технологических приемов золь-гель процесса на наноструктуру сегнетокерамических плёнок SBT, SBTN и их электрофизические свойства с целью последующего изготовления нового перспективного класса сегнетоэлектрических энергонезависимых запоминающих устройств.

Выявлена зависимость формы и размера зёрен и, как следствие, сегнетоэлектрических характеристик наноструктурированных плёнок SBT, SBTN от соотношения используемых компонентов. Избыток стронция ($\text{Sr/Bi} = 0,64$) в SBT-плёнке, а также избыток ниобия ($\text{Nb/Ta} = 0,5$) в SBTN-плёнке приводит к формированию зёрен цилиндрической формы за счёт анизотропии силы ковалентных связей в кристалле. При приближении состава $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$) к стехиометрическому образуются зёрна квазисферической формы с размером 80 – 115 нм, что позволяет улучшить рабочие характеристики ячеек энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти с произвольным доступом для устройств функциональной наноэлектроники.

Предложена и экспериментально обоснована методика отдельного гидролиза при получении наноструктурированных сегнетоэлектрических плёнок SBT, SBTN золь-гель методом, обеспечивающая высокую гомогенность исходного золь

и последующее получение сегнетоэлектрика с узким распределением зёрен по размерам, установлено влияние применения указанной методики на наноструктуру и электрофизические свойства сегнетокерамических плёнок SBT, SBTN для устройств сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти и других применений.

Установлено влияние формы нанозёрен и вклада их поверхности на размерные эффекты, полярные и диэлектрические свойства сегнетоэлектрических зёрен в рамках термодинамического подхода Ландау – Гинзбурга – Девоншира (ЛГД) в сочетании с уравнениями электростатики. Из-за сильного избытка или дефицита ионов стронция возникающая в кристалле анизотропия приводит к росту в основном удлинённых квазицилиндрических зёрен и к возникновению в смеси квазисферических, цилиндрических и агрегированных зёрен.

Положения, выносимые на защиту

1. Раздельный гидролиз неорганических солей стронция, висмута и тантала приводит к снижению размеров наночастиц дисперсной фазы в золе до 20 нм за счёт возможности полного протекания реакции гидролиза, что в результате обеспечивает формирование в сегнетоэлектрических SBT-плёнках (толщиной до 300 нм) нанокристаллитов (ОКР) с размерами около $D_{\text{ср}}$ 20 нм и возникновение зёрен размерами до 100 нм.

2. При приближении к стехиометрическому составу в конденсаторном слое $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ за счёт изотропии поверхностной энергии образуются зерна квазисферической формы (около 100 нм), а материал характеризуется малой площадью петли гистерезиса, высокой остаточной поляризацией $P_{\text{ост}}$ до 5,9 мкКл/см², минимальной субшероховатостью до 5 нм, температурой Кюри $T_{\text{к}}=332$ °С.

3. Замена Ta на Nb (10 масс. %) в $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ -плёнке приводит к увеличению остаточной поляризации до 35 %, увеличению доли фазы перовскита до 85 % и снижению температуры формирования фазы перовскита на 50 °С за счёт более слабой силы ковалентной связи Nb-O по сравнению с Ta-O, что соответствует увеличению размера D кристаллитов (ОКР) от 22 до 25 нм с сохранением их формы, близкой к сферической.

4. Моделирование зависимости сегнетоэлектрических свойств нанозёрен от их размера и формы в SBTN-структурах в рамках теории Ландау – Гинзбурга – Девоншира в сочетании с уравнениями электростатики качественно согласуется с экспериментальными данными и показывает, что увеличение концентрации стронция в наноструктурированных SBT-слоях или ниобия в SBTN-слоях приводит к изменению формы зёрен от сферической к цилиндрической по причине от-

носительного ослабления связей в плоскости слоёв $\{\text{Bi}_2\text{O}_2\}^{2-}$ и их усиления в перпендикулярном направлении.

Личный вклад соискателя учёной степени

Личный вклад соискателя состоит в участии в проведении экспериментальных работ и формулировании научных выводов и практических рекомендаций [1 – 9], разработке, оптимизации и оформлении технологических решений в виде патентных материалов [34 – 37]. Интерпретация полученных данных, обсуждение результатов и формулирование выводов осуществлялись совместно с А. В. Семченко [10, 19 – 22, 25, 28 – 33], А. Н. Морозовской [10 – 12].

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов

Основные результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: 4-я Международная конференция по золь-гель материалам (Польша, Вроцлов, 2006); 4-я, 5-я, 6-я Международная конференция «Наноструктурные материалы: Беларусь – Россия – Украина» (Минск, 2008, Киев, 2010, Санкт-Петербург, 2012, Минск, 2014); Всеукраинская конференция, посвященная 90-летию Национальной академии наук Украины (Украина, Киев, 2008); международная конференция «Прикладная физическая химия и нанохимия» (Украина, Судак, 2009); 1-я Всероссийская конференция «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», (Россия, Санкт-Петербург, 2010); международный симпозиум «Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка» (Минск, 2011); международная конференция Inter-Академия 2012 (Венгрия, Будапешт, 2012); международная конференция Rare Earth Materials (REMATE-2013) (Польша, Вроцлав, 2013); 20-я Международная выставка-конгресс «Высокие технологии. Инновации. Инвестиции» (HI-TECH-2014) (Россия, Санкт-Петербург, 2014) разработка «Конденсаторные SBT- и SBTN- золь-гель слои для применения в сегнетоэлектрических, энергонезависимых, радиационно стойких запоминающих устройствах» отмечена золотой медалью и дипломом I степени; 2-я Международная конференция «Modern Applications of Nanotechnologies» Иран – Беларусь, (Минск, 2015); 15-я Международная конференция «Global Research and Education Inter-Academia 2016» (Польша, Вроцлав, 2016).

Опубликование результатов диссертации

По результатам проведённых исследований опубликовано 37 научных работ, в том числе 12 статей (1,9 авторского листа) в изданиях из перечня ВАК, 12 статей в сборниках материалов конференций, 9 тезисов докладов, 2 патента Рес-

публики Беларусь и 1 патент Российской Федерации, 1 патент ЕврАзЭС.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав с краткими выводами, заключения, библиографического списка и приложений. Диссертация изложена на 143 страницах, 87 страниц текста, 64 рисунка на 37 страницах, 21 таблица на 6 страницах, библиографический список из 140 наименований на 11 страницах, список публикаций соискателя из 37 наименований на 5 страницах и 4 приложения на 13 страницах.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В первой главе проведён общий анализ методов получения наноматериалов и свойств наноструктурированных SBT- и SBTN-материалов.

Как в Республике Беларусь, так и в странах СНГ на данный момент из-за недостаточных исследований и отсутствия технологии изготовления сегнетоэлектрическая энергонезависимая память не производится. Разработчиками и производителями устройств с использованием сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти являются западные компании: Matsushita и NEC (Япония), Siemens (Германия), Motorola (США). Разработка методики формирования наноструктурированных сегнетоэлектрических слоёв SBT и SBTN, соответствующих требованиям микро- и наноэлектроники для последующего использования в сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти с произвольным доступом (FeRAM), является актуальной задачей.

- Преимущества золь-гель метода для синтеза SBT-, SBTN-плёнок заключаются в следующем:
 - возможность смешивать и растворять исходные материалы в виде оксидов и других соединений в растворе (золе);
 - невысокая температура обработки сегнетокерамики, обеспечивающая формирование фазы перовскита, которая может быть снижена за счет первоначального взаимодействия исходных элементов в золе;
 - формирование плёнок SBT высокого качества на подложках большой площади при относительно низкой стоимости технологического процесса.

Во второй главе изложены способы изготовления золь-гель методом сегнетокерамических золь-гель материалов (наноструктурированного SBT, SBTN). Наноструктурированные плёнки SBT для конденсаторного слоя ячейки памяти FRAM (ferroelectric random access memory) синтезированы в производственных условиях в соответствии с микрорельефом микросхемы на ОАО «ИНТЕГРАЛ» –

управляющей компании холдинга ОАО «ИНТЕГРАЛ». Для получения наноструктурированных материалов на основе SBT, SBTN для конденсаторных структур были учтены основные параметры золь-гель процесса (чистота золя, скорость вращения подложки при нанесении золя, количество слоёв) (рисунок 1).

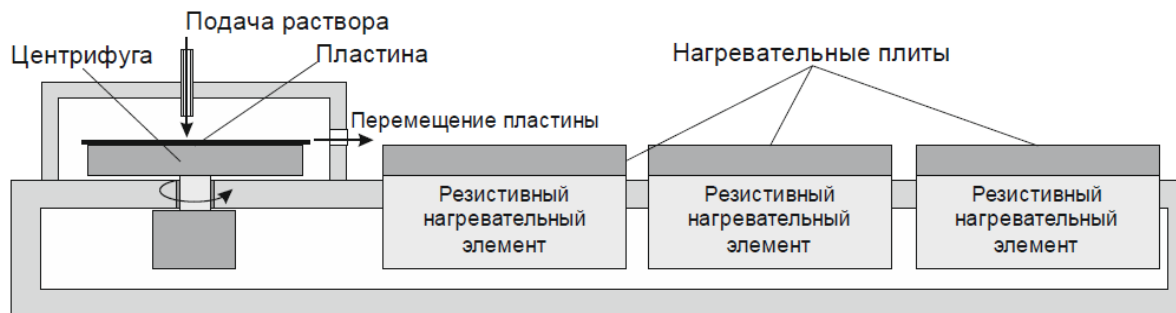


Рисунок 1. – Схема установки SEMIX TR 6171 UD для нанесения плёнкообразующих растворов

Изложены также методы исследования сегнетоэлектрических свойств сегнетокерамических золь-гель материалов (наноструктурированных SBT и SBTN) и методы исследования их структуры и используемое оборудование: дифрактометр "ARL X'tra" (Thermo Fisher Scientific, Швейцария), ДРОН 3М (НПП «Буревестник», Россия), атомно-силовой микроскоп (АСМ) SOLVER 47-PRO, "NT-MDT", Россия), сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения "Mira" фирмы "Tescan" (Чехия), снабжённый специальной приставкой AN 10000 фирмы Princeton Gamma-Tech, Inc, измеритель иммитанса E7-20 (Беларусь).

В третьей главе рассмотрено влияние переменных параметров золь-гель процесса и состава золя на наноструктуру и сегнетоэлектрические свойства SBT.

С целью отработки параметров золь-гель процесса при получении наноструктурированного SBT для последующего формирования конденсаторных структур применяли методику отдельного гидролиза исходных компонентов SBT1 (этоксиды тантала, нитраты висмута и стронция), SBT2 (пентахлорида тантала, нитраты висмута и стронция). Установлено, что в полученных по методике отдельного гидролиза с использованием пентахлорида тантала образцах содержание фазы перовскита достигает 65 %, при этом средний размер кристаллитов (ОКР) составляет $D_{\text{ср}} = 22,0$ нм, а размер зерна ~ 97 нм. Повышение формирования фазы перовскита связано с уменьшением размера наночастиц дисперсной фазы в золе (~ 20 нм) по сравнению с размерами наночастиц при общем гидролизе (~ 45 нм).

По результатам предварительных исследований [2 – 4] в качестве рабочего плёнкообразующего раствора (золя) был взят золь SBT2. При получении данного плёнкообразующего раствора используется пентахлорид тантала вместо дорого-

стоящего этоксиды тантала, что позволит удешевить процесс получения SBT-плёнок в промышленности. В результате изучения АСМ-изображений и рентгенограмм (рисунок 2) SBT-плёнок на подложках из платины и кремния установлено, что наиболее близким к эталонному стехиометрическому составу и более равномерным распределением зёрен по размерам (50 – 100 нм) характеризуются SBT-плёнки, полученные на поверхности платины, что связано с влиянием на структуру SBT-плёнки на кремнии, образовавшегося в результате термической обработки оксидного подслоя, не обладающего кристаллической структурой.

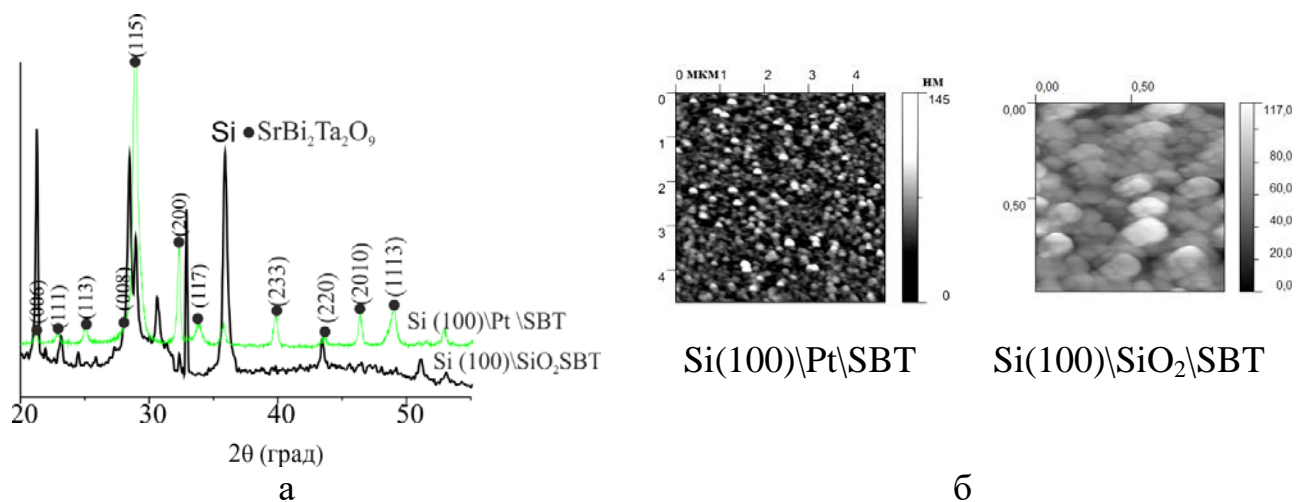
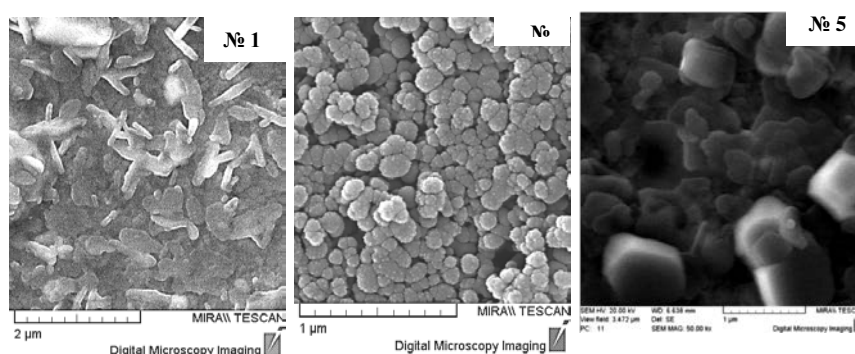


Рисунок 2. – Рентгенограммы SBT-плёнок (а) и АСМ-изображения SBT-плёнок (б)

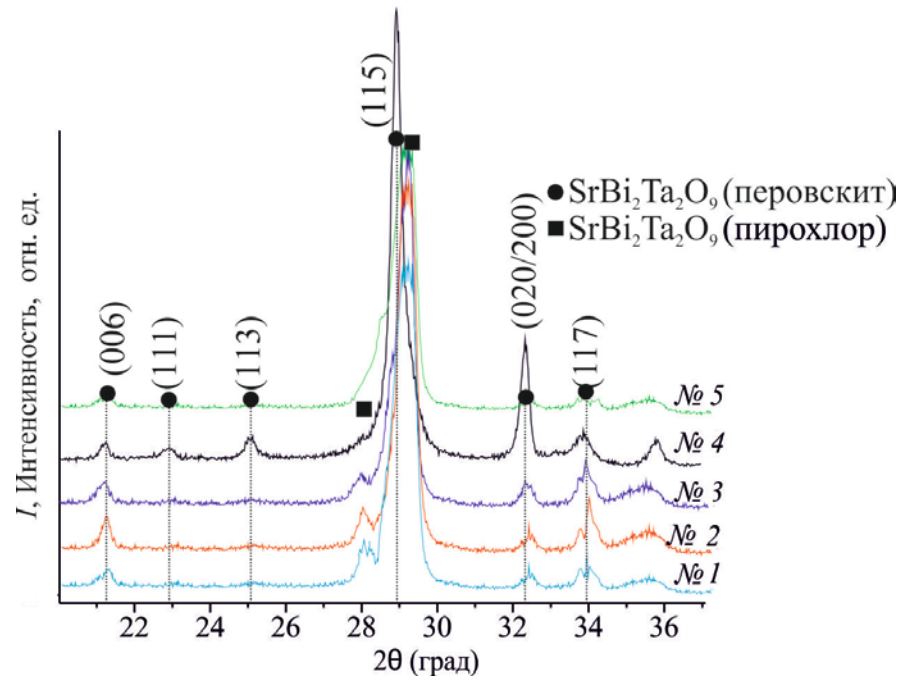
С целью определения влияния соотношения металлов (Sr, Bi, Ta) на наноструктуру и сегнетоэлектрические свойства SBT-плёнки проведен анализ СЭМ-изображений, структуры и сегнетоэлектрических свойств полученных образцов (рисунки 3 – 6 и таблица 1).



Мольное соотношение Sr:Bi:Ta:

№ 1 – 1,4:2,2:2,0; № 4 – 1,2:2,3:2,0; № 5 – 0,8:2,2:2,0

Рисунок 3. – СЭМ-изображения SBT-плёнок (№ 1 – цилиндрических, № 4 – квазисферических, № 5 – смешанных зёрен)

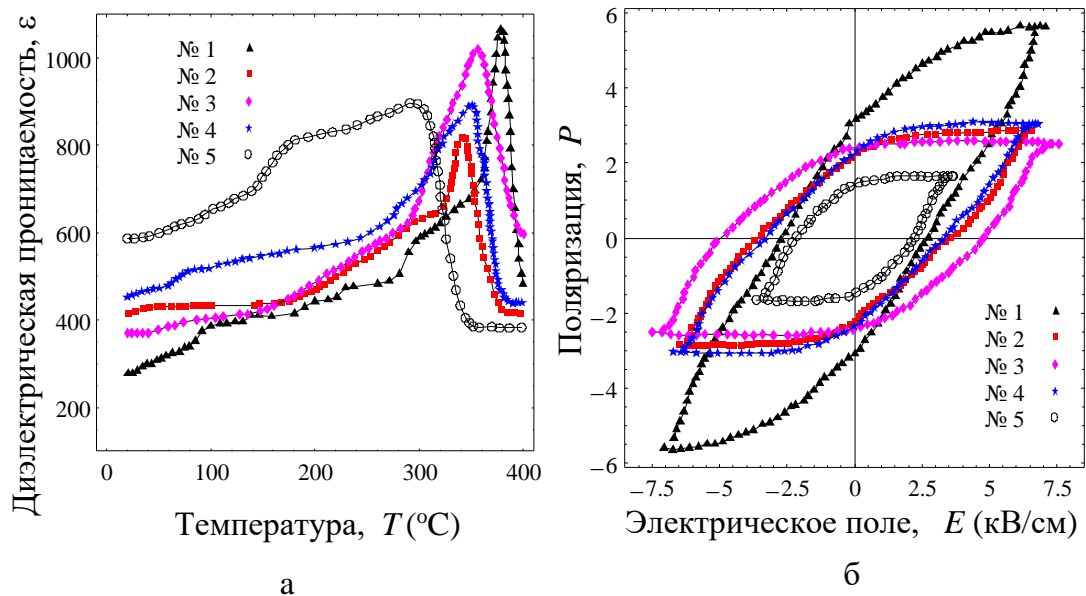


Мольное соотношение Sr:Bi:Ta:

№ 1 – 1,4:2,2:2,0; № 2 – 1,2:2,2:2,0; № 3 – 1:2,4:2,0;

№ 4 – 1,2:2,3:2,0; № 5 – 0,8:2,2:2,0

Рисунок 4. – Рентгенограммы SBT-плёнок с разным молярным соотношением Sr:Bi:Ta, полученных золь-гель методом



Мольное соотношение Sr:Bi:Ta:

№ 1 – 1,4:2,2:2,0; № 2 – 1,2:2,2:2,0; № 3 – 1:2,4:2,0;

№ 4 – 1,2:2,3:2,0; № 5 – 0,8:2,2:2,0;

а – диэлектрическая проницаемость (частота 1 кГц);

б – петли гистерезиса SBT-плёнок

Рисунок 5. – Сегнетоэлектрические свойства SBT-плёнок, полученных золь-гель методом, с разным молярным соотношением Sr:Bi:Ta

Таблица 1. – Параметры плёнок SBT, полученных золь-гель методом, с разным мольным соотношением Sr:Bi:Ta

Параметры	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
	1,4:2,2:2,0 Sr/Bi = 0,64	1,2:2,2:2,0 Sr/Bi = 0,545	1:2,4:2,0 Sr/Bi = 0,42	1,2:2,3:2,0 Sr/Bi = 0,52	0,8:2,2:2,0 Sr/Bi = 0,36
Форма зерна	Цилиндрическая	Сферическая	Сферическая	Сферическая	Смесь (сфер. + цил.)
Остаточная поляризация, $P_{ост}$, мкКл/см ²	2,4	2,3	2,4	2,4	1,6
Коэрцитивная сила $E_{коэр}$, кВ/см	2,8	3,7	4,8	3,3	2,6
Диэлектрическая проницаемость, ϵ	1280	910	1140	960	940
Температура Кюри, $T_{кю}$, °С	378	330	352	338	310
Субшероховатость, $R_{ср}$, нм, (АСМ)	12	5	11	5	13
Средний размер кристаллитов $D_{ср}$ (ОКР), нм	19	13	15	13	10
Средний размер зерна, нм (АСМ)	$h = 85$ $L = 280$	105	109	103	116

Как следует из рисунков 3 – 5 и таблицы 1, форма и средний размер зёрен, средний размер кристаллитов $D_{ср}$ (ОКР), сегнетоэлектрические параметры плёнок состава $Sr_yBi_{2+x}Ta_2O_9$ существенно зависят от мольного соотношения Sr:Bi:Ta [11]. В SBT-плёнке с мольным соотношением Sr:Bi:Ta 1,4:2,2:2,0 (см. таблицу 1) формируются зёрна цилиндрической формы с размерами зёрен порядка $h = 85$ нм и $L = 280$ нм и средним размером кристаллитов (ОКР) порядка $D_{ср} = 19$ нм (см. рисунок 5). Образец № 1 (см. таблицу 1) имеет самую большую площадь петли гистерезиса по сравнению с остальными образцами, что определяет большие потери при циклическом переключении спонтанной поляризации. Это является недостатком при использовании этой плёнки в качестве конденсаторного слоя сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти типа FeRAM. Также цилиндрическая форма зёрен с размерами $h = 85$ и $L = 280$ нм приводит к увеличению субшероховатости и неоднородности SBT-плёнки и возникновению больших токов утечки, приводящих к потере информации [11].

Увеличение остаточной поляризации ($P_{ост}$) и уменьшение коэрцитивной силы ($E_{коэр}$) в полученных золь-гель методом SBT-плёнках происходит при приближении стехиометрического соотношения между компонентами к расчётному, что ведёт к формированию структуры перовскита со сферической формой зёрен (см. таблицу 1). «Рабочим» ионом, обеспечивающим поляризационные свойства SBT-структур, является ион стронция. При снижении его содержания ниже теоретически рассчитанного значение остаточной поляризации $P_{ост}$ резко падает, а размер зерна увеличивается до 116 нм (образец № 5, см. таблицу 1), что делает неэффективным использование SBT-структур данного состава в качестве конденсаторных плёнок в сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти. Образец № 4 с небольшим избытком висмута (1:2,3:2,0 Sr/Bi=0,52) имеет минимальную субшероховатость по сравнению с остальными образцами, обладает небольшой коэрцитивной силой

$E_{\text{коэр}} = 3,3$ кВ/см, $P_{\text{ост}} = 2,4$ мкКл/см². Зерно имеет квазисферическую форму с размером 103 нм, размер кристаллитов (ОКР) $D_{\text{ср}} = 13$ нм. Учитывая вышесказанное, использование образца № 4 (1:2,3:2,0 Sr/V $i = 0,52$) в качестве элемента сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти более эффективно, чем образцов № 1, 2, 3, 5 (см. таблицу 1).

Влияние поверхности нанозёрен на размерные эффекты, полярные и диэлектрические свойства сегнетоэлектрических зёрен различной формы рассмотрено в рамках термодинамического подхода Ландау – Гинзбурга – Девоншира (ЛГД) в сочетании с уравнениями электростатики [11]. Для сферических и цилиндрических частиц подтверждена правомочность гипотез о влиянии дефектов на форму зёрен и состояние поверхности. Из-за сильного избытка (образец № 1 1,4:2,2:2,0) или дефицита (образец № 5 0,8:2,2:2,0) ионов стронция для образцов № 1 и № 5 с отношением Sr/Bi = 0,64 и 0,36 соответственно существует относительное ослабление связей в плоскости слоёв $\{\text{Bi}_2\text{O}_2\}^{2-}$ и их усиление в перпендикулярном направлении, содержащем полярные группы $\{\text{Sr}_2\text{O}_7\}^{2+}$. Данная анизотропия приводит к росту в основном удлинённых квазисферических зёрен в образце № 1 и возникновению в смеси квазисферических, цилиндрических и агрегированных зёрен в образце № 5. В образцах № 2 – 4 с отношением Sr/Bi, близким к стехиометрическому, зёрна преимущественно имеют квазисферическую форму с естественной огранкой.

Проведено качественное моделирование зависимости сегнетоэлектрических свойств зёрен от их формы [11]. Предложенная модель ЛГД теоретически рассчитанных кривых зависимости температуры Кюри от размера кристаллитов D (ОКР) $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, синтезированных золь-гель методом, хорошо согласуется с экспериментальными данными (рисунки 6 – 7) [11].

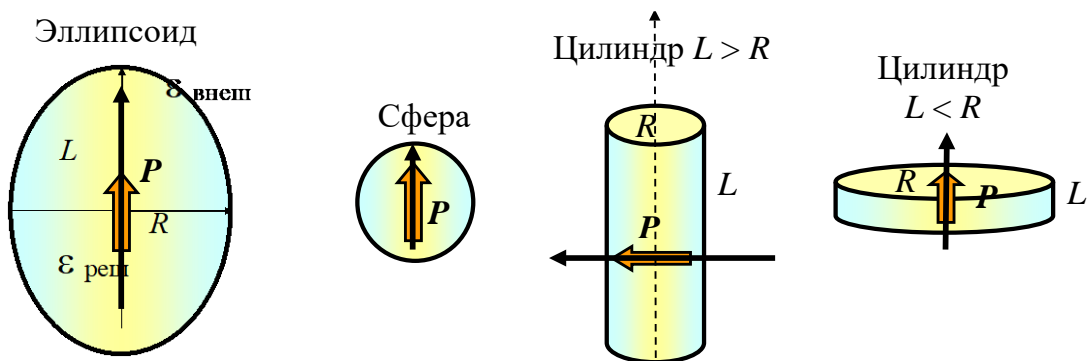


Рисунок 6. – Схематическое изображение эллипсоидальной частицы с полуосями R и L , сферы, цилиндра $L > R$ и цилиндра $L < R$

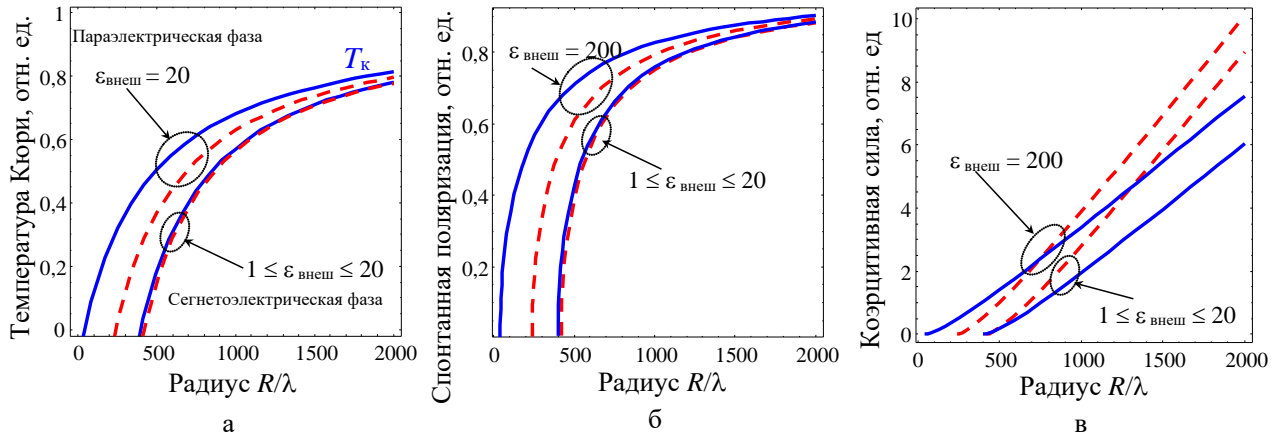


Рисунок 7. – Теоретически рассчитанные зависимости безразмерной температуры Кюри, спонтанной поляризации и коэрцитивной силы от отношения радиуса зёрен к параметру экранирования λ для сегнетоэлектрических зёрен различной формы (сферы и цилиндры) и различных значений диэлектрической проницаемости внешней среды $\epsilon_{\text{внеш}}$ от R/λ [11]

На рисунке 7, а приведена фазовая диаграмма для сферических (сплошные кривые) и цилиндрических (пунктирные кривые) зёрен при различных значениях средней внешней диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{внеш}} = 20$ и $\epsilon_{\text{внеш}} = 200$, на рисунке 7, б – зависимость спонтанной поляризации в монокристаллическом зерне и на рисунке 7, в соответствующей коэрцитивной силы в зависимости от радиуса для сферических (сплошные кривые) и цилиндрических (пунктирные кривые) зёрен. Кривые, построенные для $\epsilon_{\text{внеш}} = 20$ и $1 \leq \epsilon_{\text{внеш}} < 20$, практически совпадают друг с другом. Предельные значения температуры Кюри T_K , спонтанной поляризации $P_{\text{сп}}$ и коэрцитивной силы $E_{\text{коэр}}$ соответствуют указанным параметрам для объёмного материала [11].

В главе 4 исследовано влияние состава золь на структуру и сегнетоэлектрические свойства SBTN-плёнок, полученных золь-гель методом. Установлены структурные и электрофизические свойства SBTN $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ с частичной заменой тантала на ниобий (10 – 50 масс. % от содержания тантала).

На рисунке 8 представлены рентгенограммы SBTN-плёнок с различным содержанием ниобия относительно тантала в материале (от 10 до 50 масс. %), отожженных при температуре 700 °С. Как следует из интенсивности и положения пиков, соответствующих плоскостям (006), (111), (113), (115), (200), структурой, максимально приближённой к структуре перовскита, обладает SBTN-плёнка с содержанием Nb в диапазоне 10 – 20 масс. % (таблица 2 и рисунок 8) [19].

Таблица 2. – Анализ параметров SBT- и SBTN-плёнок в зависимости от концентрации ниобия

Параметры	SBT	SBTN				
Содержание ниобия, масс. %	0	10	20	30	40	50
Содержание фазы перовскита, %	65	86	85	77	76	70
Субшероховатость, R_a , нм, (АСМ)	12	11	20	9	13	16
Средний размер зерна, нм (АСМ)	98	95	85	83	96	R = 105 L = 200
Средний размер кристаллитов $D_{ср}$ (ОКР), нм	22	24	18	19	22	21
Остаточная поляризация, $P_{ост}$, мкКл/см ²	5,9	7,9	7,0	5,1	5,8	2,1

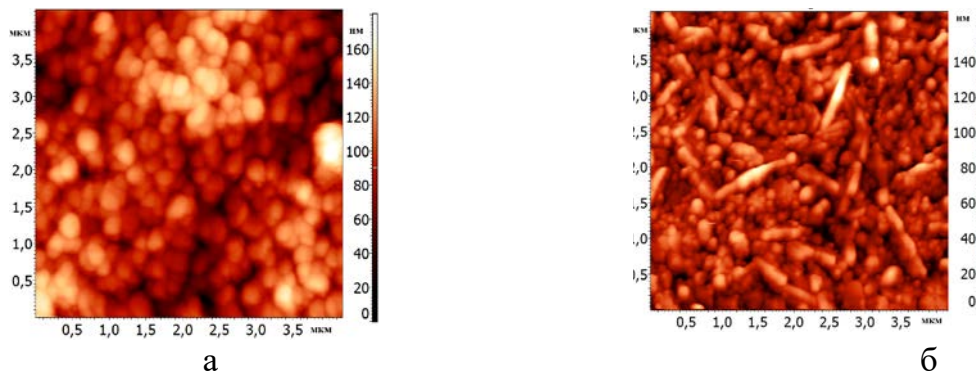


Рисунок 9. – АСМ-изображения SBTN-плёнок с содержанием Nb 10 % (а), Nb 50 % (б)

Как видно из таблицы 2 и рисунков 8 – 9, увеличение концентрации Nb свыше 20 масс. % приводит к уменьшению содержания фазы перовскита, о чём свидетельствует уширение линии (115) и уменьшение её интенсивности при $2\theta \sim 28,9^\circ$ (см. рисунок 8). Изменение структуры SBTN-плёнок можно объяснить изменением параметров кристаллической решётки, её силы связи и жёсткости в результате внедрения иона ниобия в матрицу $Sr_yBi_{2+x}Ta_2O_9$. Увеличение содержания ниобия до 50 масс. % в SBTN-плёнке приводит к формированию зёрен цилиндрической формы (см. рисунок 9) со средним размером $h = 105$ нм, $L = 200$ нм, что приводит к ухудшению сегнетоэлектрических свойств ($P_{ост} = 2,1$ мкКл/см²). Как видно из таблицы 2 и рисунка 9, форма и размер зерна влияют на сегнетоэлектрические свойства полученных образцов, что подтверждают результаты исследований, приведенные в главе 3. Причиной изменения формы зерна является относительное ослабление связей в плоскости слоёв $\{Bi_2O_2\}^{2-}$ и их усиление в перпендикулярном направлении, содержащем полярные группы $\{Sr(Ta_x(Nb)_{1-x})_2O_7\}^{2+}$. Эта анизотропия приводит к росту преимущественно вытянутых частиц в образце с содержанием ниобия 50 масс. % и снижению остаточной поляризации для этого образца [24].

При кратковременном кристаллизационном отжиге при 780°C в течение 30 мин SBTN-плёнки не обладали током утечки и имели максимальное значение остаточной поляризации около 8 мкКл/см². Таким образом, в процессе отжига не-

обходимо обеспечить сокращение времени отжига и использование по возможности быстрых термических обработок для формирования сегнетоэлектрических структур.

В пятой главе приводится технология получения и примеры применения наноструктурированных сегнетоэлектрических плёнок SBT, SBTN. В УО «ГГУ им. Ф. Скорины» совместно с ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющей компанией холдинга ОАО «ИНТЕГРАЛ» предложена схема технических условий получения наноструктурированных сегнетоэлектрических плёнок SBT (технические условия 400011099.010-2011) [33 – 37]. Полученная золь-гель методом сегнетоэлектрическая плёнка (рисунок 10) соответствует требованиям, предъявляемым к ее использованию в качестве конденсаторного слоя для FRAM.

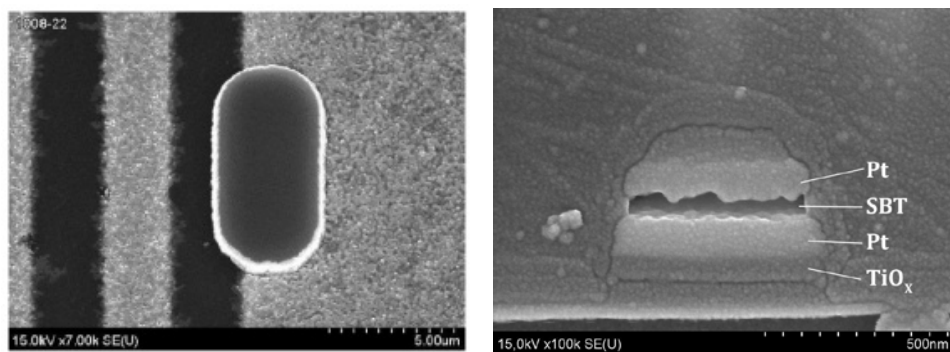


Рисунок 10. – Конденсатор в ячейке типового ЗУ «Сегмент» после травления с маской

Имеется акт о практическом использовании результатов в промышленности, которым подтверждено, что результаты диссертационной работы использованы на предприятии при разработке технологии изготовления перспективного класса сегнетоэлектрических энергонезависимых запоминающих устройств с произвольным доступом к ячейкам типа FeRAM. Разработанная технологическая схема сегнетоэлектрических плёнок золь-гель методом на промышленной установке SEMIXTR6171 UD, введённая в технологический процесс по УГТ.06-2013 УПИ от 06.05.2013, позволила провести работы без закупки дополнительного технологического оборудования вакуумного напыления на сумму около 650 тыс. дол. США.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Установлено, что применение отдельного гидролиза способствует увеличению содержания фазы перовскита в наноструктурированной SBT-плёнке до 65 %, при этом размер D кристаллитов (ОКР) составляет около 20 нм, а размер

зерна уменьшается до 100 нм. Это связано с тем, что на стадии приготовления золь при использовании одного и того же растворителя отдельный гидролиз происходит полностью для каждого из соединений металлов в отличие от совместного гидролиза, где из-за различных скоростей реакции некоторые металлы гидролизуются не полностью [1 – 5, 8, 13, 27, 29 – 32, 34 – 36].

2. Параметры наноструктурированных SBT-плёнок существенно зависят от мольного соотношения Sr:Bi:Ta. Избыток стронция ($Sr/Bi = 0,64$) приводит к формированию зёрен цилиндрической формы со средним размером $h = 85$ нм, $L = 280$ нм, что связано с анизотропией поверхностной энергии наночастицы. Данная плёнка характеризуется самой большой площадью петли гистерезиса по сравнению с остальными образцами, что определяет большие потери при циклическом переключении поляризации при работе устройств сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти. При приближении состава наноструктурированной плёнки к стехиометрическому ($SrBi_2Ta_2O_9$) образуются зёрна квазисферической формы с размером 100 – 116 нм. При небольшом избытке висмута (1:2,3:2,0 $Sr/Bi = 0,52$) SBT-плёнка имеет большую однородность по сравнению с остальными образцами, $E_{коэр} = 3,3$ кВ/см, $P_{ост} = 2,4$ мкКл/см², $T_K = 332$ °C, размер кристаллитов 13 нм [2, 6, 7, 9, 11, 14, 16, 28, 35, 36, 37].

3. В рамках термодинамического подхода Ландау – Гинзбурга – Девоншира (ЛГД) в сочетании с уравнениями электростатики рассмотрено влияние поверхности нанозёрен на размерные эффекты, полярные и диэлектрические свойства сегнетоэлектрика. Теоретически рассчитанные кривые зависимости температуры Кюри от размера кристаллитов (ОКР) и формы зёрен в наноструктурированных SBT-плёнках, синтезированных золь-гель методом, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Оптимальной формой нанозёрен, определенной по этой модели, является квазисферическая как обладающая минимальной поверхностной энергией [11 – 12].

4. Установлено, что наилучшей структурой и сегнетоэлектрическими свойствами обладают SBTN-плёнки с содержанием ниобия 10 масс. %, состоящие из зёрен квазисферической формы с размерами около 95 нм, имеющие максимальную остаточную поляризацию (7,9 мкКл/см²), максимальное содержание фазы перовскита (86 %), средний размер кристаллитов (ОКР) $\sim D_{cp}$ 12 – 20 нм, небольшую субшероховатость (11 нм). Увеличение длительности отжига SBTN-плёнок приводит к увеличению коэрцитивной силы и уменьшению остаточной поляризации. При частичном (10 масс. %) замещении тантала ниобием скорость роста кристаллитов возрастает и в результате наблюдается укрупнение кристаллитов до 25 нм, что приводит к улучшению сегнетоэлектрических свойств. Возрастание содержания фазы перовскита и, как следствие, рост остаточной поляризации в образцах с содержанием примеси

тантала 10 % также можно объяснить расширением диапазона концентрации исходных элементов, при которых формируется фаза перовскита, что позволит улучшить рабочие характеристики при производстве ячеек сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти с произвольным доступом для устройств функциональной нанoeлектроники [6, 10, 14, 15, 17, 18, 33].

5. Установлено, что увеличение концентрации Nb до соотношения Nb/Ta = 0,5 приводит к изменению формы зёрен от сферической к цилиндрической по причине относительного ослабления связей в плоскости слоёв $\{Bi_2O_2\}^{2-}$ и их усиления в перпендикулярном направлении, содержащем полярные группы $\{Sr(Ta_x(Nb)_{1-x})_2O_7\}^{2+}$, что приводит к снижению величины остаточной поляризации до 2,1 мкКл/см², однако не оказывает существенного влияния на размер кристаллитов. Эта анизотропия приводит к росту преимущественно вытянутых зёрен в образце с содержанием ниобия 50 % и снижению остаточной поляризации для этого образца [10,19, 22 – 26].

Рекомендации по практическому использованию результатов диссертации

Полученные в работе теоретические и экспериментальные закономерности могут быть использованы в микро- и нанoeлектронике при разработке технологий изготовления перспективного класса сегнетоэлектрических энергонезависимых запоминающих устройств с произвольным доступом к ячейкам типа FeRAM. Совместно с ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющей компанией холдинга ОАО «ИНТЕГРАЛ» разработана технология нанесения (частные технические условия 400011099.010-2011) сегнетоэлектрических плёнок золь-гель методом на промышленной установке SEMIXTR6171 UD. Технологический процесс по УГТ.06-2013 УПИ от 06.05.2013 позволил провести работы без закупки дополнительного технологического оборудования вакуумного напыления на сумму около 650 тыс. дол. США. Результаты диссертационного исследования внедрены на ОАО «ИНТЕГРАЛ» (г. Минск), где внедрена технология нанесения сегнетоэлектрических плёнок золь-гель методом при создании тестовых структур ЗУ «Сегмент» типового представителя запоминающих устройств типа FeRAM. Имеется акт производственных испытаний, акт о практическом использовании результатов в промышленности.

В рамках договора 16-186 «Исследование свойств сегнетокерамических золь-гель порошков» (Sintos Systems OÜ (Эстония)) проведены исследования сегнетокерамических свойств порошков, полученных золь-гель методом в соответствии с техническим заданием. В рамках договора 16-186 проведены исследования свойства сегнетокерамических золь-гель порошков, полученных золь-гель мето-

дом, для дальнейшего получения покрытий толщиной 0,5 – 1 мм на полимере (плексиглас или поликарбонат) для применения в микроэлектронике.

На базе отработанной технологии изготовления наноструктурированных сегнетоэлектрических материалов разработана от 24.11.2014 лабораторная методика приготовления золя для получения активных слоёв солнечных элементов с использованием золь-гель метода. Получение полупроводниковых материалов происходит с применением отдельного гидролиза. На предприятии ООО «Солнечный поток» (Санкт-Петербург) также использовалась технология изготовления многослойных полупроводниковых структур для создания перспективных солнечных элементов, а также при разработке высокоэффективных фотоэлектрических модулей совместно с ФТИ им. А.Ф. Иоффе в рамках СЧ НИР «Мониторинг – СГ 2.2.2.1» по теме «Создание экспериментальных образцов гибридных элементов для солнечных батарей космических аппаратов с повышенными КПД и радиационной стойкостью», выполняемой в рамках программы Союзного государства «Мониторинг-СГ» [8, 20, 22, 31].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в рецензируемых научных журналах

1. Разработка золь-гель метода получения многокомпонентных ферритмагнитных наноструктур / А. В. Семченко, В. Е. Гайшун, В. В. Сидский, В. В. Паньков, Т. А. Савицкая // Химия, физика и технология поверхности. – 2007. – № 13 – 14. – С. 301 – 310.
2. Структурные свойства SBT-слоёв, синтезированных золь-гель методом В. В. Сидский, А.В. Семченко, В. Е. Гайшун, С. А. Сорока, А. А. Сидерко, Л. В. Судник // Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины. – 2011. – № 4 (67). – С. 65 – 68.
3. Наноструктурированные материалы состава $\text{Sr}(\text{Bi}_x\text{Ta}_x)\text{O}_9$, полученные золь-гель методом / В. В. Сидский, А. В. Семченко, О. И. Тюленкова, С. А. Сорока, Л. В. Судник // Металлофизика и новейшие технолог. – 2011. – Т. 33. – С. 21 – 30.
4. Исследование топографии поверхности золь-гель покрытий состава $\text{Sr}(\text{Bi}_2\text{Ta}_2)\text{O}_9$ методом АСМ / В. В. Сидский, А. В. Семченко, В. Е. Гайшун, С. А. Сорока, А. А. Сидерко, Л. В. Судник // Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины. – 2011. – Т. 69, № 6. – С. 126 – 131.
5. La^{3+} Doped $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Films For FRAM Synthesized By Sol-Gel Method / V. V. Sidsky, A. V. Semchenko, Rybakov A. G., V. V. Kolos, A. S. Turtsevich, A. N. Asadchyi, W. Strenk // Journal of Rare Earths. – 2014. – Vol. 32. – С. 277 – 281.

6. Влияние температуры отжига и типа примеси на размер наночастиц в плёнках $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Me}_{1-x})_2\text{O}_9$ / В. В. Сидский, А. В. Семченко, А. Г. Рыбаков, А. С. Турцевич, В. В. Колос // Проблемы физики, математики и техники. – 2014. – № 3 (20). – С. 37 – 41.

7. Зависимость структурных свойств SBT-плёнок от температуры синтеза / В. В. Сидский, А. В. Семченко, А. Г. Рыбаков, А. С. Турцевич, В. В. Колос, А. Н. Асадчий // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – Т. 36, № 9. – С. 1237 – 1246.

8. Влияние температуры обработки на структурные и оптические свойства наноструктурированных ZnO: Al -плёнок, формируемых золь-гель-методом / В. В. Сидский, А. В. Семченко, И. Ю. Осипова, Е. П. Зарецкая, В. Ф. Гременок, В. Б. Залесский, В. В. Малютина-Бронская // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2014. – Т. 12, № 1. – С. 65 – 71.

9. Sol-Gel Synthesis of Functional Nanostructured Materials for Electronic Devices / A. Rogachev, D. Luca, V. Gaishun, A. Semchenko, V. Sidsky, O. Tyulenkova, D. Kovalenko // Sol-Gel Synthesis of Functional Nanostructured Materials for Electronic Devices, Advanced Materials Research. – 2015. – Vol. 1117. – P. 164 – 167.

10. Effect of annealing on the charge-voltage characteristics of $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ films / N. V. Morozovsky, A. V. Semchenko, V. V. Sidsky, V. V. Kolos, A. S. Turtsevich, E. A. Eliseev, A. N. Morozovska // Physica B. – 2015. – P. 464 – 471.

11. Surface and finite size effects impact of the phase diagrams, polar and dielectric properties of $(\text{Sr,Bi})\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric nanoparticles / E. A. Eliseev, A. V. Semchenko, Y. M. Fomichov, V.V. Sidsky, V. V. Kolos, Yu.M.Pleskachevsky, M. V. Silibin, N. V. Morozovsky, A. N. Morozovska // Journal of Applied Physics. – 2016 – Vol. 119. – P. 204104 – 204111.

12. Ferroelectric properties of nanostructured SBTN sol-gel layers / V. V. Sidsky., A. V. Semchenko, S. A. Khakhomov, A. N. Morozovska, N. V. Morozovsky, V. V. Kolos, A. S. Turtsevich, A. N. Pyatlitski, Yu. M. Pleskachevsky, S. V. Shil'ko, M. Petrokovets // Advances in Intelligent Systems and Computing. – 2016. – P.103 – 108.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

13. Синтез SBT-покрытий золь-гель методом / А. В. Семченко, В. В. Сидский, В. Е. Гайшун, В. Б. Залесский, С. А. Сорока // Актуальные проблемы физики твёрдого тела: сб. докл. международной научной конференции, ФТТ-2009, Минск, 20 – 23 октября 2009 г.: в 3 т. / ФТТ; редкол.: Н. М. Олехнович [и др.]. – Минск, 2009. – С. 357 – 358.

14. The non – voltative ferroelectric memory (FRAM) on the base of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ // A. V. Semchenko, V. E. Gaishun, V. V. Sidsky, O. M. Demidenko, S. A. Soroka / Materials of Inter Akademia. – Riga, 2010. – P. 82 – 83.

15. Разработка золь-гель метода формирования сегнетокерамических SBT-покрытий для применения в устройствах энергонезависимой памяти / А. В. Семченко, В. В. Сидский, В. Е. Гайшун, Л. В. Судник, С. А. Сорока, А. А. Сидерко // Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка: сб. докл. международного симпозиума, Минск, 23 – 25 марта 2011 г.: в 2 ч. / редкол.: А. Ф. Ильющенко [и др.] – Минск, 2011. – С. 84 – 88.
16. The using of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ sol-gel layers for FRAM / A. V. Semchenko, V. V. Sidsky, V. E. Gaishun, O. M. Demidenko, S. A. Soroka, A. A. Siderko, L. V. Sudnik // Inter-Academia. – Budapest, 2012. – P. 133 – 139.
17. Наноструктурированные покрытия, синтезированные золь-гель методом / В. В. Сидский, А. В. Семченко, В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, Л. В. Судник // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах (ФНС-2013) материалы трудов VII Международной научной конференции, Минск, 9 – 12 июня 2013 г. / НАН Беларуси. – Минск, 2013. – С. 306 – 310.
18. Применение золь-гель метода для синтеза сегнетоэлектрических материалов / А. В. Семченко, В. В. Сидский, В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, И. Ю. Осипова, Л. В. Судник // Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка: сб. докл. международного симпозиума, Минск, 10 – 12 апреля 2013 г.: в 2 ч. / редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск, 2013. – Ч. 1. – С. 104 – 109.
19. Влияние содержания ниобия на фазовый состав сегнетоэлектрических слоёв $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$, синтезированных золь-гель методом / В. В. Сидский, А. В. Семченко, А. Г. Рыбаков, А. С. Турцевич, В. В. Колос, А. Н. Асадчий // Актуальные проблемы физики твёрдого тела: сб. докл. международной научной конференции, ФТТ-2013, Минск, 15 – 18 октября 2013 г.: в 3 т. / ФТТ; редкол.: Н. М. Олехнович [и др.]. – Минск, 2013. – Т. 2. – С. 267 – 269.
20. Синтез золь-гель методом активных слоёв ZnO:Al:RE^{3+} солнечных элементов / А. В. Семченко, В. В. Сидский, В. Б. Залесский, В. В. Малютина-Бронская, В. Ф. Гременок, Е. П. Зарецкая // Химия, физика и технология поверхности: сб. докл., Киев, 2013 г.: в 4 т. / Киев, 2013. – Т. 4, № 4. – С. 445 – 449.
21. Исследование структурных и магнитных свойств наноразмерных композитных керамических порошков, полученных золь-гель методом / В. В. Сидский, А. В. Семченко, О. И. Тюленкова, Л. В. Судник // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: сб. докл. 11-й Международной научно-технической конференции, Минск, 28 – 30 мая 2014 г. / редкол.: А. Ф. Ильющенко [и др.] – Минск, 2014. – С. 267 – 269.
22. Применение золь-гель метода с целью получения функциональных материалов для электроники / А. В. Семченко, В. В. Сидский, В. Е. Гайшун, Д. Л. Коваленко, В. В. Колос, А. С. Турцевич, В. Б. Залесский, В. В. Малютина-Бронская // Юбилейная научно-практическая конференция, посвященная 85-летию Гомельского государственного университета имени Франциска Скорины:

материалы конференции, Гомель, 17 июня 2015 г.: в 4 ч. / ГГУ им. Ф. Скорины; редкол.: О. М. Демиденко (гл. ред.) [и др.]. – Гомель, 2015. – Ч. 4 – С. 56 – 58.

23. Влияние дополнительного отжига на свойства SBTN-плёнок, полученных золь-гель методом / В. В. Сидский, А. В. Семченко, А. Н. Морозовская, Н. В. Морозовский, А. Н. Петлицкий, В. В. Колос, Л. В. Судник // Проблемы взаимодействия излучения с веществом: материалы IV Международной научной конференции, посвященной 90-летию со дня рождения Б. В. Бокутя, Гомель, 2016 г.: в 2 ч. / Гомель, 2016. – Ч. 2. – С. 114 – 119.

24. Влияние состава золя на наноструктуру и сегнетоэлектрические свойства SBTN-плёнок, полученных золь-гель методом / В. В. Сидский, А. В. Семченко, В. В. Колос, А. Н. Петлицкий, А. Н. Морозовская, Н. В. Морозовский // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. международной научной конференции, Минск, 2016 г.: в 2 т. / Минск, 2016. – Т. 1. – С. 278.

Тезисы

25. Semchenko, A. V. Sol-gel method for synthesis of different nanostructures / A. V. Semchenko, V. E. Gaishun, V. V. Sidsky // 4th International Conference on Chemistry and Chemical Education Sviridov readings. – Minsk, 2008. – P. 21.

26. Сидский, В. В. Исследование топографии поверхности наноструктурированных золь-гель покрытий методом АСМ / В. В. Сидский, А. В. Семченко // Прикладная физическая химия и нанохимия. – Судак, 2009. – С. 149 – 150.

27. Исследования топографии поверхности золь-гель SBT-покрытий методом атомно-силовой микроскопии / В. В. Сидский, А. В. Семченко, В. Е. Гайшун, Л. В. Судник, С. А. Сорока, А. А. Сидерко // Всеукраинская конференция с международным участием, посвященная 25-летию Института химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины. – Киев, 2011. – С. 256.

28. $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric sol-gel ceramics for using as FRAM layers / A. V. Semchenko, V. V. Sidsky, V. E. Gaishun, O. M. Demidenko, S. A. Soroka, A. A. Siderko, L. V. Sudnik // Inter-Academia. – Budapest, 2012. – P. 71.

29. Application of $\text{Sr}(\text{Bi}_x\text{Ta}_x)\text{O}_9$ layers synthesized by the sol-gel method in the non-volatile memory (FRAM) / A. V. Semchenko, V. V. Sidsky, V. E. Gaishun, V. V. Kolos, A. S. Turtsevich, S. A. Soroka, A. N. Asadchyi // International Conference on Modern Application on Nanotechnology. – Minsk, 2012. – P. 178

30. Сегнетоэлектрические свойства наноструктурированных конденсаторных SBT – слоёв, синтезированных золь-гель методом / В. В. Сидский, А. В. Семченко, В. Е. Гайшун, В. В. Колос, А. С. Турцевич, С. А. Сорока // Наноструктурные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь». – СПб., 2012. – С. 426.

31. Синтез золь-гель методом активных слоёв ZnO:AL:RE^{3+} солнечных элементов / А. В. Семченко, В. В. Сидский, В. Б. Залесский, В. В. Малютина-Бронская, В. Ф. Гременок, Е. П. Зарецкая // Химия, физика и технология поверх-

ности: материалы всеукраинской конференции с международным участием, Киев, 2013 г. / Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины. – Киев, 2013. – С. 152 – 153.

32. La³⁺-Doped SrBi₂Ta₂O₉ thin films for ferroelectric synthesis by sol-gel method / A. V. Semchenko, V. V. Sidsky, V. V. Kolos, A. S. Turtsevich, A. N. Asadchy, W. Strenk // International Conference on REMAT studies and application. – Wroclaw, 2013. – P. 62.

33. Наноструктурированные тонкие золь-гель пленки SrBi₂Ta₂O₉, SrBi₂(Ta_xNb_{1-x})₂O₉ / В. В. Сидский, А. В. Семченко, А. Г. Рыбаков, А. С. Турцевич, В. В. Колос, А. Н. Асадчий // Химия, физика и технология поверхности: материалы всеукраинской конференции с международным участием, Киев, 2013 г. / Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины. – Киев, 2013. – С. 154 – 155

Патенты

34. Установка для нанесения покрытия погружением в раствор: пат. 7684 Респ. Беларусь / В. В. Сидский, А. В. Семченко, Д. Л. Горбачёв; заявитель УО «ГГУ им. Ф. Скорины». – № и 20110256МПК; заявл. 04.07.11 ; опубл. 30.10.11 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2011. – № 5. – С. 11.

35. Золь-гель способ формирования сегнетоэлектрической стронций-висмут-тантал-оксидной пленки: пат. 18976 Респ. Беларусь / А. В. Семченко, В. В. Сидский; заявитель УО « ГГУ им. Ф. Скорины», ОАО «Интеграл». – № а 20120630; заявл. 18.04.12 ; опубл. 11.11.14 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2014. – № 5. – С. 11.

36. Золь-гель способ формирования сегнетоэлектрической стронций-висмут-тантал-оксидной пленки: пат. 2511636 Российской Федерации, МПК 51 / А. В. Семченко, В.В. Сидский, В. Е. Гайшун, В. В. Колос, А. С. Турцевич, А. Н. Асадчий; заявитель УО «ГГУ им. Ф. Скорины», ОАО «Интеграл». – № 2012121325/28(032216), дата приоритета 23.05.2012. – 2015. – № 8. – С. 21.

37. Золь-гель способ формирования сегнетоэлектрической оксидной пленки: пат. № 026753 Евразийский патент H01L 21/316, B05D. 5/12 / А. С. Турцевич, В. В. Колос, А. Н. Асадчий, А. В. Семченко, В.В. Сидский, В. Е. Гайшун: заявитель УО « ГГУ им. Ф. Скорины», ОАО «Интеграл». – № 201401190; заявл. 26.11.2014; опубл. 2015.11.30 // Официальная бюл. / Евразийско – патентное ведомство. – 2017. – № 5. – С. 23.

РЭЗІЮМЭ

Сідскі Віталь Валер'евіч

Атрыманне золь-гель метадам нанаструктураваных матэрыялаў на аснове танталату (танталату-ніабату) вісмуту-стронцыю для кандэнсатарных структур

Ключавыя словы: золь-гель метады, парашок, SBT- і SBTN-плёнка, нанаструктураваны матэрыял, квазісферычная часціца, цыліндрычная часціца, сегнетаэлектрык, танталат (ніабат) вісмуту-стронцыю, пераўскіт, размерныя эфекты, марфалогія.

Мэта работы: усталяванне заканамернасцяў фарміравання нанаструктураваных тонкіх плёнак танталату (танталату-ніабату) вісмуту-стронцыю шляхам вар'іравання параметраў золь-гель метаду, што дазваляе атрымаць сегнетаэлектрык з патрабаванымі ўласцівасцямі для наступнага вырабу прылад сегнетаэлектрычнай энерганезалежнай памяці і іншых ужыванняў.

Метады даследавання: асцылаграфічны метады пабудовы пятлі гістарэзісу, метады атамна-сілавой мікраскапіі, метады сканіруючай электроннай мікраскапіі, метады рэнтгенафазавага аналізу, модульныя праграмы аналізу дадзеных.

Аснаўныя вынікі:

– устаноўлены ўплыў тэхналагічных прыёмаў золь-гель працэсу, канцэнтрацыі зыходных соляў на нанаструктуру сегнетакерамічных плёнак танталату (ніабату) вісмуту-стронцыю і іх электрафізічныя ўласцівасці для наступнага фарміравання ўстройстваў сегнетаэлектрычнай энерганезалежнай памяці;

– упершыню выяўлена залежнасць формы (ад квазісферычнай да цыліндрычнай) наначасціц і сегнетаэлектрычных характарыстык плёнак танталату вісмуту-стронцыю ад суадносін кампанентаў, якія выкарыстоўваюцца. Устаноўлены ў межах тэрмадынамічнага падыходу Ландау – Гінзбурга – Дзеваншыра (ЛГД) у спалучэнні з ураўненнямі электростатыкі ўплыў паверхні на размерныя эфекты, палярныя і дыэлектрычныя ўласцівасці сегнетаэлектрычных наначасціц рознай формы;

– распрацавана і ўкаранёна на «ААТ ІНТЭГРАЛ» – кіруючай кампаніі холдынгу «ААТ ІНТЭГРАЛ» тэхналогія нанясення сегнетаэлектрычных плёнак (УГТ.06-2013 УПІ, акт прымянення ад 2013/05/06) золь-гель метадам (прыватныя тэхнічныя ўмовы 400011099.010-2011). На базе адпрацаванай тэхналогіі вырабу нанаструктураваных сегнетаэлектрычных матэрыялаў распрацавана тэхналогія (ТУ № 400011099.000-2014) атрымання паўправадніковых матэрыялаў, якая ўкаранёна на ААГ «Сонечны паток» (Санкт-Пецярбург) (акт прымянення ад 2015/04/24 №77-1 / 01 / СК);

Галіна прымянення: машына- і прыборабудаванне, электроніка, транспарт.

РЕЗЮМЕ

Сидский Виталий Валерьевич

Получение золь-гель методом наноструктурированных материалов на основе танталата (танталата-ниобата) висмута-стронция для конденсаторных структур

Ключевые слова: золь-гель метод, порошок, SBT- и SBTN-плёнка, наноструктурированный материал, квазисферическая частица, цилиндрическая частица, сегнетоэлектрик, танталат (ниобат) висмута-стронция, перовскит, размерные эффекты, морфология.

Цель работы: установление закономерностей формирования наноструктурированных тонких плёнок танталата (танталата-ниобата) висмута-стронция путём варьирования параметров золь-гель метода, что позволяет получить сегнетоэлектрик с требуемыми свойствами для последующего изготовления устройств сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти и других применений.

Методы исследования: осциллографический метод построения петли гистерезиса, метод атомно-силовой микроскопии, метод сканирующей электронной микроскопии, метод рентгенофазового анализа, модульные программы анализа данных.

Основные результаты:

– установлено влияние технологических приемов золь-гель процесса, концентрации исходных солей на наноструктуру сегнетокерамических плёнок танталата (ниобата) висмута-стронция и их электрофизические свойства для последующего формирования устройств сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти;

– впервые выявлена зависимость формы (от квазисферической к цилиндрической) наночастиц и сегнетоэлектрических характеристик плёнок танталата висмута-стронция от соотношения используемых компонентов. Установлено в рамках термодинамического подхода Ландау – Гинзбурга – Девоншира (ЛГД) в сочетании с уравнениями электростатики влияние поверхности на размерные эффекты, полярные и диэлектрические свойства сегнетоэлектрических наночастиц различной формы;

– разработана и внедрена на ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющей компании холдинга «ОАО ИНТЕГРАЛ» технология нанесения сегнетоэлектрических плёнок (УГТ. 06-2013 УПИ, акт внедрения от 06.05.2013) золь-гель методом (частные технические условия 400011099.010-2011). На базе отработанной технологии изготовления наноструктурированных сегнетоэлектрических материалов разработана технология (ТУ № 400011099.000-2014) получения полупроводниковых материалов, которая внедрена на ООО «Солнечный поток» (Санкт-Петербург) (акт внедрения от 24.04.2015 № 77-1/01/СК).

Область применения: машино- и приборостроение, электроника, транспорт.

SUMMARY

Sidsky Vitaly

Obtaining of nanostructured sol-gel materials based on tantalate (tantalate-niobate) bismuth-strontium for capacitors structures

Keywords: sol-gel method, powder, SBT- and SBTN-film, nanostructured material, quasi-spherical particles, cylindrical particles, ferroelectrics, tantalate (tantalate-niobate) bismuth - strontium, perovskite, size effects, morphology.

The purpose of the research: determination of regularities in the nanostructured thin bismuth-strontium tantalate (tantalate-niobate) film formation by varying of sol-gel method parameters, which makes it possible to obtain the ferroelectric with the required properties for the subsequent manufacture of ferroelectric nonvolatile memory devices and other applications.

Methods of research: oscillographic method of investigation of the hysteresis loop, method of atomic force microscopy, scanning electron microscopy method, X-ray phase method, modular data analysis programs.

Obtained results and novelty:

– the influence of technological methods of sol-gel type process and concentration of initial salts on structure of ferroelectric SBT, SBTN-films and their electrophysical properties for the production of a promising new class of ferroelectric nonvolatile memory devices;

– for the first time the dependence of the nanoparticles form (from quasi-spherical to cylindrical) and ferroelectric characteristics of the SBT-films on the ratio of used components was revealed. In the frameworks of the thermodynamic approach of Landau-Ginzburg-Devonshire (LGD) and the equations of electrostatics influence of the surface size effects, polar and dielectric properties of ferroelectric nanoparticles of different shapes was discovered;

– the technology of formation of sol-gel ferroelectric films was developed and implemented at JSC «INTEGRAL» – (UPI UGT.06-2013, act of use from 05.06.2013, individual technical conditions 400011099.010-2011). On the basis of developed technology of nanostructured ferroelectric material production the technology of semiconducting materials was developed (TC № 400011099.000-2014) and used in "Sunny Stream" (St. Petersburg) (act of use of 24.04.2015 №77-1 / 01 / SK).

Recommendations for use: mechanical- and instrumental engineering, electronics, transportation

Научное издание

Сидский Виталий Валерьевич

**ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТАНТАЛАТА (ТАНТАЛАТА-НИОБАТА)
ВИСМУТА-СТРОНЦИЯ ДЛЯ КОНДЕНСАТОРНЫХ СТРУКТУР**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы

Подписано в печать 12.09.2017	Формат 60x84 ¹ / ₁₆ .	Бумага офсетная.
Гарнитура «Таймс». Уч.-изд. л. 1,5	Отпечатано на ризографе. Тираж 60 экз.	Усл. печ. л. 1,63 Заказ 278.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/238 от 24.03.2014,
№ 2/113 от 07.04.2014, № 3/615 от 07.04.2014.
ЛП № 02330/264 от 14.04.2014.

220013, Минск, П. Бровки, 6.