# БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Объект авторского права УДК 538.91+539.1.04

# СЕМЧЕНКО Алина Валентиновна

# Формирование золь-гель методом функциональных слоев для микро- и оптоэлектроники

#### АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Научная работа выполнена в учреждении образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

Научный консультант Пилипенко Владимир Александрович,

> член-корреспондент НАН Беларуси, доктор технических наук, профессор, заместитель начальника по научному развитию государственного центра «Белмикроанализ» ОАО «ИНТЕГРАЛ».

Официальные оппоненты:

# Анисович Анна Геннадиевна.

доктор физико-математических наук, профессор, начальник отдела техногенной безопасности и конструкционного материаловедения ГНУ «Институт прикладной физики НАН Беларуси»;

# Богуш Вадим Анатольевич,

доктор физико-математических наук, профессор, ректор УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»;

# Шепелевич Василий Григорьевич,

доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики твердого тела и нанотехнологий Белорусского государственного университета.

Оппонирующая организация – Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»

Защита состоится 7 февраля 2025 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.01.16 при Белорусском государственном университете по адресу: 220030, г. Минск, ул. Ленинградская 8 (корпус юридического факультета), ауд. 407.

Телефон ученого секретаря: 209-57-09; e-mail: fedotov@bsu.by.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан «30» декабря 2024 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций Д 02.01.16, доктор физико-математических наук, профессор

**Дреро** — А.К.Федотов

## **ВВЕДЕНИЕ**

Целенаправленное получение золь-гель методом функциональных слоев с свойствами воспроизводимыми, заранее заданными является сложной многофакторной задачей, решении при которой нужно учитывать фундаментальные закономерности процесса, особенности золь-гель взаимодействия конкретных исходных компонентов, требования к конечным параметрам разрабатываемых структур. Получение функциональных слоев золь-гель методом подразумевает создание стабильных систем с заданной пространственной организацией, при которой достигаются требуемые свойства. Золь-гель метод часто применяется для синтеза оксидных соединений, в том числе многокомпонентных и содержащих различные активирующие добавки, так как такой подход имеет ряд существенных преимуществ. В частности, это возможность температуру формирования конечного соединения непосредственного взаимодействия растворенных солей металлов между собой с образованием гомогенного пленкообразующего раствора, в котором равномерно распределены ионы активатора, что позволяет предварительно сформировать материал с нужным фазовым и структурным составом. Необходимо учесть, что за счет механизма роста золь-гель слоев, близкого к эпитаксиальному, их структурные и, как следствие, функциональные свойства будут существенно зависеть не только от природы золя, но и от условий осаждения и подложки.

Золь-гель методом могут быть получены различные классы перспективных функциональных оксидных и сложнооксидных материалов, в том числе в виде тонких слоев. Так, сегнетоэлектрики со структурой слоистого перовскита, такие как танталат (танталат-ниобат) висмута-стронция  $SrBi_2Ta_2O_9$  ( $SrBi_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_9$ ), высокой диэлектрической характеризуются проницаемостью, пьезоэлектрическими и пироэлектрическими коэффициентами, приемлемыми электрооптическими свойствами и надежным переключением поляризации, что перспективными применения энергонезависимой делает ИΧ ДЛЯ В сегнетоэлектрической памяти с произвольным доступом.

Феррит висмута со структурой перовскита является единственным однофазным соединением перовскита, который одновременно обладает сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами при комнатной температуре, а активирование ионами редкоземельных элементов приводит к изменению его структуры, что позволит контролировать функциональные свойства.

Тонкие плёнки на основе оксида цинка широко применяются в фотовольтаике в солнечных элементах, фотодетекторах и других устройствах; в светодиодах (LED, OLED), в электрохромных элементах, плоских телевизионных панелях, а также в качестве дополнительных слоев для пленочных фотоэлектрически активных гетеросистем, что позволит обеспечить стабильность их параметров.

Общей проблемой при разработке всех перечисленных тонкослойных материалов является отсутствие либо недостаток информации о процессах, происходящих при формировании требуемых фаз в золь-гель структурах, образовании дефектов различной природы, а также влияния наноструктуры золь-гель слоев на их функциональные свойства. Это требует установить принципы регулирования функциональных свойств золь-гель слоев за счет формирования в них требуемого стехиометрического и фазового составов, учета влияния материала подложки, выбора параметров золь-гель процесса, температуры и длительности обработки, добавление иона-активатора и т.д., что в конечном итоге позволит использовать разработанные оксидные и сложнооксидные тонкослойные золь-гель материалы для элементной базы современной микроэлектроники, улучшения характеристик и миниатюризации ячеек энергонезависимой памяти, оптоэлектроники и фотовольтаики.

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Связь работы с научными программами (проектами), темами

Тема диссертации соответствует п. 4 «Машиностроение, машиностроительные технологии, приборостроение и инновационные материалы: микро-, опто- и СВЧ-электроника, фотоника, микросенсорика; наноматериалы и нанотехнологии, нанодиагностика» перечня приоритетных направлений научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021–2025 гг., утвержденных Указом Президента Республики Беларусь от 07.05.2020 № 156.

Основные результаты, представленные в диссертационной работе, получены выполнении следующих заданий государственных при ГПНИ «Кристаллические и молекулярные структуры» — 34 «Создание нано- и микроупорядоченных композиционных структур с использованием явлений № ГР 20061257); ГКПНИ (2006–2010 гг., «Космические самоорганизации» 26 «Разработка методов повышения исследования» эффективности оптимизации параметров солнечных элементов для космических применений» № ГР 20100839); X/Д 11-22 «Разработка золь-гель метода (2010–2012 гг., формирования слоёв на основе SBT ДЛЯ применения устройствах энергонезависимой памяти» (2011 г.); X/Д 11-121 (договор на поставку в ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющую компанию холдинга ОАО «ИНТЕГРАЛ») «Золь для формирования конденсаторного слоя «ЗКС» (2011–2013 гг.); X/Д 14-64 (договор на поставку золя в ГНУ «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 (2014–2018 гг., технологии производства интегральных микросхем» № 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 (2014–2018 гг., № ГР 20140959); ГПНИ «Фотоника, микроэлектроника», подпрограмма «Оптоэлектроника» – 2.1.02 «Разработка золь-гель методом сцинтиллирующих сред для использования в качестве излучений» (2016-2020)ГΓ., № ΓP 20160803); детекторов ионизирующих ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника», подпрограмма «Микронаноэлектроника» — 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); X/Д 16-186 «Исследование свойств сегнетокерамических золь-гель порошков» (Sintos Systems OÜ (Эстония) (2016 г.); ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов» – 1.37 «Формирование и исследование пленок оксида цинка, синтезированных золь-гель методом, для использования в оптоэлектронных приборах» (2019–2020 гг., № ГР 20191180); ГПНИ «Физическое материаловедение, материалы И технологии», подпрограмма «Наноматериалы нанотехнологии» – 2.16 «Разработка процесса формирования золь-гель методом столбчатых наноструктур для использования в системах детектирования» (2019–2020 гг., № ГР 20192843); XД 20-92 «Поставка золь-гель композици ZnO» для применения в солнечных элементах и фотодетекторах с ГНПО "Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника" (2020 г.); ГПНИ 6 «Фотоника и электроника для инноваций», подпрограмма 6.2. «Опто- и СВЧ-электроника» — 2.2 «Разработка золь-гель метода формирования тонких полупроводниковых слоев с различным типом проводимости для солнечных элементов» (2021–2025 гг., № ГР 20212239); ГПНИ 6 «Фотоника и электроника для инноваций» подпрограмма 6.3. «Микро- и наноэлектроника» – 3.5.2 «Разработка метода синтеза оксидных сегнетокерамических золь-гель пленок для использования в устройствах электронной техники» (2021–2025 гг., № ГР 20212688); ГПНИ 8. «Материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограмма 8.1. «Физика конденсированного состояния и создание новых функциональных материалов и технологий их получения» — 1.4 «Разработка золь-гель методом широкозонных полупроводниковых материалов на основе многокомпонентных оксидных соединений» (2021–2025 гг., № ГР 20212241); ГПНИ 8. «Материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограмма 8.2. «Наноструктурные материалы, нанотехнологии, нанотехника» — 2.14 «Разработка методов и установление закономерностей формирования нанотрубок на основе оксидов полупроводников и металлов для электроники и солнечной энергетики» (2021–2025 гг., № ГР 20212351); БРФФИ № Ф19АРМГ-001 «Разработка низкотемпературных процессов формирования функциональных наноструктур для применения в солнечных элементах и фотодетекторах» (2021–2025 гг., № ГР 20192902); БРФФИ № 20Р-359 «Исследование калорических эффектов в тонких пленках слоистых перовскитов: возможности для твердотельных охладителей» (2022 – 2025 гг., № ГР 20201003); БРФФИ № Т23РНФ-147 «Создание и исследование высокоэффективных конденсаторных структур на основе сегнетоэлектрических материалов различных составов для перспективных энергонезависимых запоминающих устройств» (2022–2025 гг., № ГР 20221898).

**Цель,** задачи, объект и предмет исследования. *Целью исследования* является установление закономерностей влияния состава и особенностей синтеза золь-гель методом тонкопленочных сегнетоэлектриков, мультиферроиков и прозрачных проводящих оксидов на их функциональные свойства для создания новых изделий микроэлектроники.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- осуществить выбор материалов и параметров золь-гель процесса, обеспечивающих контроль состава и постадийного формирования структуры зольгель пленок;
- определить влияние параметров золь-гель процесса, температурных режимов обработки, размеров кристаллитов, доменной структуры, размеров и формы наночастиц на сегнетоэлектрические свойства наноструктурированных тонких золь-гель пленок;
- определить закономерности влияния параметров золь-гель процесса, типа замещающего иона и стехиометрического состава на ферромагнитные, сегнето- и пьезоэлектрические свойства мультиферроиков на основе феррита висмута;
- установить влияние дефектов на структурные, сегнетоэлектрические, термодинамические свойства золь-гель пленок, провести моделирование и расчет зависимостей свойств от концентрации дефектов;
- провести теоретическое моделирование характера внедрения замещающего иона в кристаллическую решетку функциональной золь-гель пленки, подтвердить экспериментально данные теоретических расчетов;
- установить механизмы электропроводности в полупроводниковых пленках на основе легированного ионами металлов оксида цинка и гетеропереходах на их основе.

Объект исследования — тонкопленочные функциональные материалы, полученные золь-гель методом, с контролируемыми свойствами для применения в опто- и микроэлектронике.

Предмет исследования — влияние состава золя, параметров золь-гель процесса, условий осаждения и термообработки, типа подложки на структуру и электрофизические свойства сформированных золь-гель методом тонкопленочных сегнетоэлектриков, ферромагнетиков, полупроводников.

### Научная новизна.

- 1. Впервые установлена немонотонная зависимость содержания фазы перовскита  $SrBi_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_9$  от доли ионов ниобия при частичном замещении ими ионов тантала, подтверждающемся аналогичным смещением частоты оптической моды колебаний при  $160~{\rm cm}^{-1}$  с ростом концентраций Nb в сторону увеличения и расщеплением максимума этой полосы, что обусловлено различием в ионном радиусе и массе между Ta и Nb, приводящем к существенному искажению кристаллической структуры и снижению симметрии  $SrBi_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_9$  при x=0,5 из-за наклонного искажения октаэдров  $(Ta,Nb)O_6$ .
- 2. Показана возможность создания тонких сложнооксидных золь-гель пленок с контролируемыми параметрами (фазовый состав, структурно-морфологические, сегнето- и пьезоэлектрические свойства) за счет управления стехиометрическим составом, применения методики золь-гель синтеза, параметров отжига, что в совокупности позволяет получить пленки, пригодные для использования в элементах радиационно-стойкой энергонезависимой памяти с произвольным доступом.
- 3. Показано влияние методики получения, температуры конечной кристаллизации и наличия легирующих добавок на морфологию, фазовый состав и распределение фаз внутри объема и по поверхности тонких золь-гель пленок  $Bi_xLa_{1-x}FeO_3$ , что определяет их пьезоэлектрические свойства, размер зерен, преимущественную ориентацию текстуры пленок, величины самополяризации и среднего эффективного пьезоэлектрического коэффициента.
- 4. Установлена корреляция между зависимостями термодинамических свойств золь-гель пленок на основе феррита висмута от температуры отжига и состава образцов и характером рентгеновского рассеяния, свидетельствующая об образовании более однородной структуры золь-гель пленки при замещении катионов La на катионы Bi, что подтверждается снижением тепловых потерь на дефектах структуры.
- 5. Установлено возникновение селективной фоточувствительности к солнечно-слепому и видимо-слепому диапазону фотодетекторов, максимально проявляющейся в гетероструктурах на основе золь-гель пленок ZnO:Mg/Si с шириной запрещенной зоны больше 6 эВ за счет фотогенерации избыточных неосновных носителей заряда.

#### Положения, выносимые на защиту:

1. Немонотонный характер изменения содержания фазы перовскита, значений остаточной поляризации, а также максимального сдвига положения максимуов полос в спектрах комбинационного рассеяния  $\sim 810~\text{см}^{-1}$  и  $\sim (833-837)~\text{см}^{-1}$  при изменении содержания Nb от x=0 до x=0,5 в тонких пленках  $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$  (SBTN) линейно коррелируют между собой и возникают вследствие наклонного искажения октаэдров (Ta,Nb)O<sub>6</sub>, наблюдающемся в случае x=0,2-0,5 из-за различий в ионных радиусах и массах между ионами тантала и ниобия.

- 2. Замещение атомов Та атомами Nb (x = 0,1-0,2) с одновременным дефектов концентрации кислородной в сегнетоэлектрических плёнках SBTN при кратковременном восстановительном отжиге в атмосфере кислорода при 400 °C позволяет повысить долю перовскитной фазы в ~1,3 раза и увеличить остаточную поляризацию до 2,8 раз, что дает возможность использовать слои данного состава В качестве элемента энергонезависимой памяти.
- 3. Для пленок SBTN с различным содержанием Nb наблюдается рост длительности и амплитуды сигнала пьезоотклика с возрастанием температуры отжига от  $300\,^{\circ}$ C до  $700\,^{\circ}$ C, что соответствует процессу образования фазы перовскита и обеспечивает на образцах SBTN с долей ниобия x=0,4, отожженных при  $700\,^{\circ}$ C, максимальные значения пьезокоэффициентов при поляризации постоянным напряжением, что объясняется максимальной диэлектрической жесткостью пленок данного состава.
- 4. Увеличение температуры отжига до 700  $^{0}$ С при формировании тонких пленок  $BiFeO_3$  и  $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ , приводит к уменьшению содержания фазы перовскита и к росту размера зерен в случае наличия промежуточных стадий золь-гель синтеза и к возрастанию содержания фазы перовскита в случае применения методики раздельного гидролиза, а также позволяет варьировать морфологию структуры за счет введения лантана при сохранении содержания фазы перовскита в тонких золь-гель пленках  $Bi_xLa_{1-x}FeO_3$ .
- 5. Снижение значений термодинамических потенциалов тонких пленок  $BiFeO_3$  с ростом температуры отжига до  $700~^{0}$ С одновременно со снижением электронной плотности этих пленок, что свидетельствует о возрастании степени упорядоченности их структуры и подтверждается данными рентгенофазового анализа.
- 6. Легирование металлами золь-гель пленок на основе оксида цинка позволяет варьировать ширину запрещенной зоны, что позволяет как снизить ее ширину при легировании Ag, Al, Cu, так и увеличить значение ширины запрещенной зоны в случае легирования Mg, что приводит к возникновению селективной фоточувствительности гетероструктур ZnO:Mg/Si (КЭФ 20) для солнечно-слепых датчиков на основе ZnO:Mg с шириной запрещенной зоны ~ 6,2 эВ при воздействии УФ излучения, выражающейся в снижении силы тока за счет генерации дырок, являющихся неосновными носителями заряда.

Личный вклад соискателя ученой степени в результаты диссертации. Основные результаты и их интерпретация, представленные в диссертации, получены автором самостоятельно и отражают его вклад в проведенные исследования. Совместно с научным консультантом членом-корреспондентом НАН Беларуси, доктором технических наук, профессором Пилипенко В. А. были сформулированы тематика, цель и задачи диссертационного исследования, проводилось обсуждение результатов. Некоторые экспериментальные

исследования и их обсуждение проводились совместно с соавторами: доктором физико-математических наук Морозовской А. Н., кандидатом технических наук Сидским В. В., кандидатом физико-математических наук Зарецкой Е. П., Малютиной-Бронской В. В.

Апробация диссертации информация об использовании И результатов. Основные результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: Международная конференция по золь-гель материалам (Польша, Вроцлов, 2006); «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); «Прикладная физическая химия и нанохимия» (Украина, Судак, 2009); «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Россия, Санкт-Петербург, 2010); «Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка» (Минск, 2011); Международная конференция Inter-Академия 2012 (Венгрия, Будапешт, 2012); Международная конференция RareEarthMaterials (REMAT-2013) (Польша, Вроцлав, 2013); «Высокие технологии. Инновации. Инвестиции» (HI-ТЕСН-2014) (Россия, Санкт-Петербург, 2014): разработка «Конденсаторные SBT-И SBTNзоль-гель слои для применения сегнетоэлектрических, энергонезависимых, радиационно стойких запоминающих устройствах» отмечена золотой медалью и дипломом I степени; «Modern Applications of Nanotechnologies» Иран – Беларусь, (Минск, 2015); «Global Research and Education Inter-Academia 2016» (Польша, Вроцлав, 2016); Inter-Academia 2021 – The 19th International Conference on Global Research and Education, Gomel, Belarus, 20-22 October.

Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины» (акт о внедрении).

Опубликованность результатов диссертации. Основные результаты диссертации опубликованы в 62 научных работах, в числе которых: 2 монографии, 21 статья в научных изданиях, соответствующих п. 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий (общим объемом 9,8 авторского листа), 12 статей в других научных изданиях, 20 статей в сборниках материалов научных конференций, 7 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из перечня сокращений и обозначений, введения, общей характеристики работы, семи глав, заключения, списка использованных источников и приложения. Общий объем диссертации составляет 236 страниц, в том числе 99 рисунков занимают 51 страницу, 17 таблиц на 8 страницах, 3 приложения занимают 6 страниц. Список использованных источников содержит 428 наименования, включая 68 собственных публикаций соискателя ученой степени на 11 страницах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе рассмотрены особенности получения тонкопленочных функциональных материалов золь-гель методом. Показаны преимущества зольгель метода для синтеза тонких плёнок, заключающиеся: в невысокой температурной нагрузке при обработке материала, обеспечивающей формирование нужной фазы, причем температура может быть еще больше снижена за счёт первоначального взаимодействия исходных элементов в золе; простоте нанесения пленкообразующего раствора такими способами, центрифугирование, аэрозольное распыление, что не требует значительных затрат на оборудование; формировании тонких плёнок высокого качества на подложках большой площади при относительно низкой стоимости технологического процесса; совместимости с основными процессами классической технологии получения большинства материалов, широко используемых в современных электронных устройствах.

Рассмотрено влияние состава золя, параметров золь-гель процесса, условий осаждения и термообработки, типа подложки на свойства сформированных материалов. Определены проблемы создания золь-гель методом функциональных материалов с контролируемыми свойствами для применения в микро-, оптоэлектронике.

Анализ установленных ранее данных показал, что установленные возможности регулирования функциональных свойств наноструктурированных золь-гель материалов являются неполными. Показана необходимость установления регулирования функциональных свойств золь-гель слоев за счет принципов контроля структурного и фазового составов, учета влияния материала подложки, выбора параметров золь-гель процесса, температуры и длительности обработки, добавление иона-активатора и т.д., что в итоге позволит использовать разработанные оксидные и сложнооксидные тонкопленочные золь-гель материалы для элементной базы современной микроэлектроники, улучшения характеристик и миниатюризации ячеек энергонезависимой памяти, оптоэлектроники фотовольтаики.

На основании анализа литературных источников, рассмотренных в первой главе, сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** изложена методика получения тонких золь-гель слоев с сегнетоэлектрическими, антиферромагнитными, полупроводниковыми свойствами с применением раздельного гидролиза для исследования влияния параметров золь-гель процесса на структуру, топографию поверхности, оптические, электрофизические, сегнето- и пьезоэлектрические свойства.

Для получения тонких золь-гель слоев использовали следующие материалы и компоненты: хлориды и нитраты металлов класса не ниже ОСЧ, этиловый и изопропиловый спирты, диметилформамид в качестве растворителей. Для

получения тонких золь-гель слоев с различными функциональными свойствами использовали методику раздельного гидролиза солей металлов, так как при проведении общего гидролиза крайне сложно подобрать общий для всех солей растворитель, что приводит к неоднородности исходного золя и сокращению сроков его хранения. Для созревания золя его необходимо выдержать при температуре (22–25 °C) в течение 3–10 дней перед нанесением на подложку. Затем золь наносили на подложки методом центрифугирования. Далее образцы отжигали при температурах 250–550 °C, затем обрабатывали при температурах, соответствующих температурам образования кристаллической фазы.

параметров золь-гель процесса, соотношения компонентов и температуры отжига на структуру, фазовый и элементный состав сегнетоэлектрическими, тонких золь-гель пленок c ферримагнитными, полупроводниковыми свойствами исследовал методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ), эллипсометрии, атомно-силовой микроскопии (АСМ), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР); на сегнето- и пьезоэлектрические свойства тонких золь-гель пленок — методами снятия C-V характеристик с использованием модифицированной схемы Сойера – Тауэра, осциллографическим методом, методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика; на электрофизические параметры и фоточувствительность тонких золь-гель пленок на основе оксида цинка, содержащего оксиды металлов – четырехзондовым методом, измерения вольт-амперных (BAX) вольт-фарадных  $(B\Phi X)$ методом И характеристик, определения ширины запрещенной зоны методом Тауца.

В третьей главе рассмотрены закономерности изменения структуры, морфологических и сегнетоэлектрических свойств тонких золь-гель пленок состава  $SrBi_2(Ta_xNb_{1-x})_2O_9$  (SBTN) в зависимости от доли ионов тантала, замещенных ионами ниобия (x = 0.1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5), и температуры отжига (700, 800, 900 °C). На рисунке 1 представлены рентгенограммы слоев танталата-ниобата висмутастронция (SBTN), отожженных при температуре 700 °C, с различным содержанием ниобия (доля ионов тантала, замещенных ионами ниобия, составляла (x = 0.1; 0.2;0,3; 0,4 и 0,5), и рентгенограмма плёнки танталата висмута-стронция (SBT), отожженной при этой же температуре. Из рисунка 1, б видно, что интенсивность пиков (115) и (200) немонотонно растет с увеличением содержания Nb в пленке SBTN; размер зерна растет таким же немонотонным образом, что свидетельствуют о зависимости структуры тонких пленок SBTN от замещенной на ион Nb доли ионов Та. Поликристаллические пленки SBTN характеризуются доминирующей ориентацией кристаллитов вдоль (115) направления, а присутствие пика (200) говорит о наличии сегнетоэлектрических свойств. Наличие пика при  $2\theta = 29.4^{\circ}$ свидетельствует о небольшом искажении (линии, соответствующие структуре перовскита, при  $2\theta \sim 28.9^{\circ}$ ;  $29.5^{\circ}$  не расщепляются) структуры перовскита и идентифицируется как возникновение несегнетоэлектрической пирохлорной фазы.

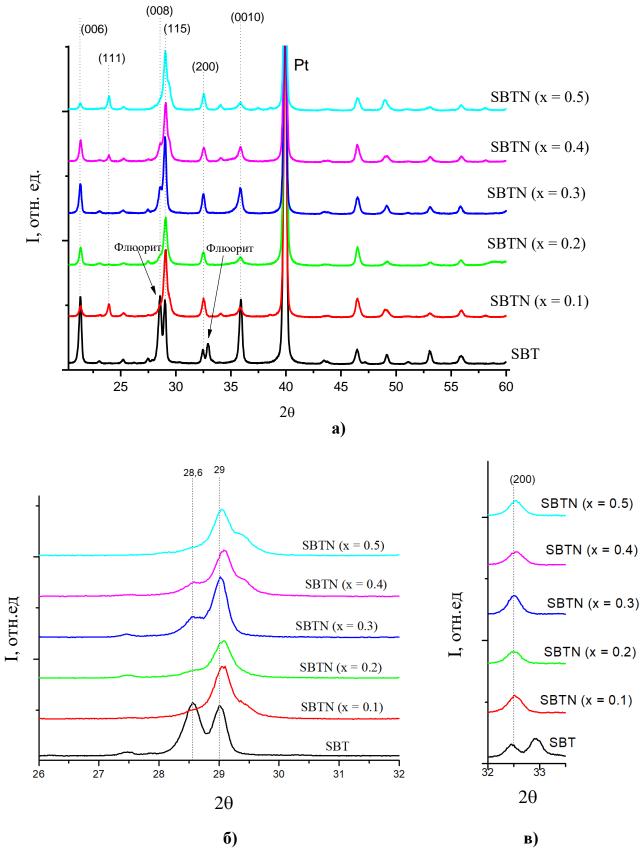


Рисунок 1 — Рентгенограммы SBT -пленок с разными долями ионов ниобия  $(x=0,1;\ 0,2;\ 0,3;\ 0,4\ u\ 0,5)$ : а — в диапазоне углов  $2\theta=26\text{-}32^\circ;$  б — в области пиков  $2\theta=29^\circ;$  в — в области пиков  $2\theta=32\text{-}33^\circ$ 

Как видно из рисунка 1, пленка SBT, отожженная при 700 °C, представляет собой смесь слоистых орторомбических фаз перовскита и флюорита. Установлено, образование флюорита что фазы подавляет сегнетоэлектрической фазы (при этом наблюдается снижение интенсивности пика (115)), что, в свою очередь, снижает остаточную поляризацию пленки SBTN. Вторичная пирохлорная фаза образуется в результате диффузии Ві в слой Pt и/или извлечения Bi<sub>Pt</sub> в слой Pt. Максимальное уменьшение интенсивности сегнетоэлектрического пика (115) наблюдается для  $SrBi_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_9$  тонких пленок с x = 0.5. Дополнительно этот факт подтверждают положения пиков, соответствующих плоскостям (006), (111), (113). Исходя из положений пиков (115)  $(2\theta = 29,0^{\circ})$  и (200)  $(2\theta = 32,4^{\circ})$ , соответствующих сегнетоэлектрической фазе, можно утверждать, что максимальная доля перовскитной фазы в пленках SrBi<sub>2</sub>( $Ta_{1-x}Nb_x$ )<sub>2</sub>O<sub>9</sub> образуется при x = 0,1-0,2.

Из анализа ACM-изображений, приведенных на рисунке 2, видно, что увеличение доли ионов ниобия приводит к изменению формы зёрен от сферической к цилиндрической, а также их размера.

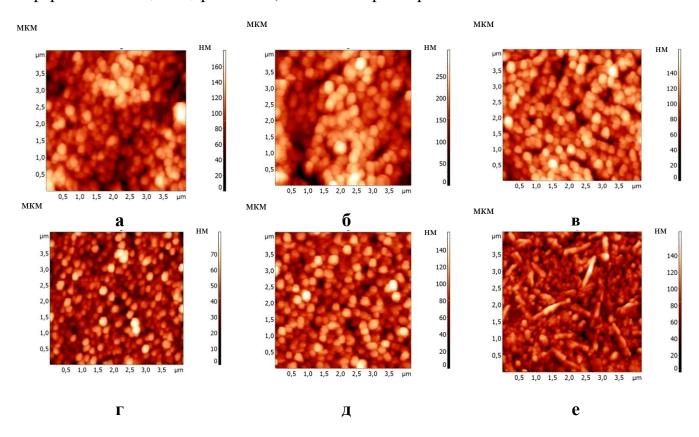


Рисунок 2 – АСМ-изображения поверхности SBT и SBTN-плёнок: а – SBT-плёнка; б-е – SBTN-плёнки с долей ионов ниобия x: 0,1 (б); 0,2 (в); 0,3 (г); 0,4 (д); 0,5 (е)

Причиной изменения формы является относительное ослабление связей в плоскости слоев  $\{Bi_2O_2\}^{2-}$  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 зёрен в образце с долей ионов ниобия x=0,5, уменьшению содержания перовскитной фазы и, как следствие, к снижению остаточной поляризации до 2,1 мкКл/см<sup>2</sup>. В случае, если доля ионов ниобия снижается до x=0,1-0,2 поверхность плёнки приобретает более мелкозернистый характер со средним размером зерна приблизительно 84-87 нм, тогда как с ростом доли ионов ниобия более x=0,3 средний размер зерна возрастает до 100-120 нм.

Спектры комбинационного рассеяния тонких пленок SBTN, отожженных при 700 °C, с различной долей ионов ниобия (x = 0,1,0,2,0,3,0,4 и 0,5), приведены на рисунке 3. В исследуемых золь-гель пленках SBTN в спектрах комбинационного рассеяния характерные полосы наблюдаются около 161, 204, 316,590 и 810 см  $^{-1}$ . Полоса при 161 см  $^{-1}$  связана с колебаниями решётки ионов  $Ta^{5+}$  в В-позиции вдоль направления c (режим  $TO A_{Ig}$ ). Сдвиг положения моды  $A_{Ig}$  в сторону более высоких либо низких волновых чисел связан с изменением размера зерен, в рассматриваемом случае с ростом их размера. Поэтому, поскольку размер зерен в тонких пленках SBT увеличивается (наиболее быстрый рост происходит в направлении плоскостей (001)), это приводит к смещению моды  $A_{Ig}$  в сторону более высоких волновых чисел, как показано на рисунке 3. Невырожденная соответствует  $A_{I\varrho}$ мода колебаниям плоскости, перпендикулярной оси c, и сдвиг положения ее максимума происходит вследствие замещения ионов  $Ta^{5+}$  ионами  $Nb^{5+}$ , имеющими меньшую массу и атомный радиус ( $Ta^{5+}$ : ~181 а.е.м., 0,68 Å;  $Nb^{5+}$ : ~93 а.е.м., 0,66 Å). Существенные изменения в спектрах комбинационного рассеяния пленок SrBi<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>9</sub> с разными x (от 0,1 до 0,5) наблюдаются для полосы с максимумом при 820 см<sup>-1</sup>, которая чувствительна к степени кристаллизации SBTN и соответствует моде растяжения октаэдров (Ta, Nb)O<sub>6</sub>. В случае чистого SBT октаэдрическая мода имеет частоту  $\sim 810~\text{см}^{-1}$ , причем эта полоса расширяется и смещается к более высоким длинам волн в случае замещения ионов Та ионами Nb. Такой «синий сдвиг» наблюдался в полосах с максимумами в области 600 см<sup>-1</sup> и 810 см<sup>-1</sup>, которые можно отнести к внутренним колебаниям октаэдра (Ta, Nb)O<sub>6</sub>, для всех концентраций Nb, за исключением x = 0.5 (рисунок 3). Однако ионы кислорода, входящие в состав химических связей, колеблющихся в этих двух полосах, различны. Полосу в области 600 см<sup>-1</sup> (рисунок 3) можно отнести к колебаниям иона кислорода  $(O_2)$  на вершине октаэдра  $TaO_6$ , а полосу  $\sim 810 \text{ cm}^{-1}$  – к колебаниям ионов кислорода в (Та, Nb)О октаэдре.

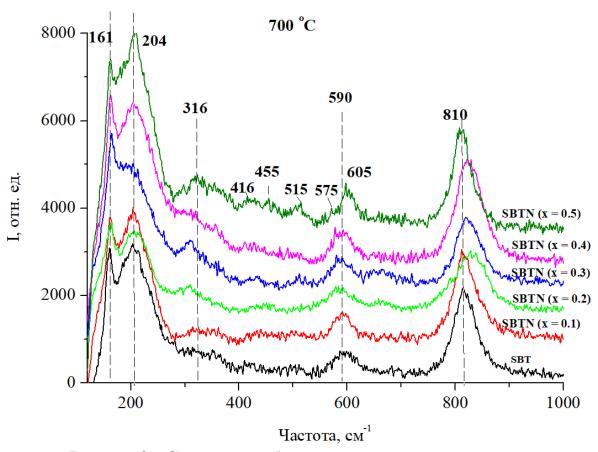


Рисунок 3 — Спектры комбинационного рассеяния пленок  $SrBi_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_9$  (x=0;0,1;0,2;0,3;0,4 и 0,5), отожженных при 700 °C

Зависимости отношения интенсивностей полос, соответствующих колебаниям связей Nb-O-Nb/Ta-O-Ta, от концентрации Nb, полученные из результатов разложения полосы с максимумами при  $\sim (810-830)~{\rm cm}^{-1}$ , показаны на рисунке 4. Из рисунка видно, что динамика изменения соотношения максимальных интенсивностей полос Nb-O-Nb/Ta-O-Ta, полуширин полос на полувысоте и положения максимума центральной полосы при  $\sim (810-830)~{\rm cm}^{-1}$  одинакова. Все изменения перечисленных выше величин имеют линейную корреляцию между собой и возникают из-за наклонного искажения октаэдров (Тa, Nb)O<sub>6</sub>, происходящем при x=0,2-0,5 из-за различий в ионных радиусах и массах между ионами тантала и ниобия.

Наиболее важной особенностью, наблюдающейся в спектрах комбинационного рассеяния SBTN-пленок при изменении концентрации ниобия, является возникновение немонотонного сдвига максимума полосы от 810 см<sup>-1</sup> (для SBT) до 830 см<sup>-1</sup> (для SrBi<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nbx)<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, где x = 0,2-0,4), а затем в обратном направлении до 811 см<sup>-1</sup> при монотонном росте содержания Nb до x = 0,5. Эти изменения также обусловлены наклонным искажением (Та, Nb)O<sub>6</sub> октаэдров, что изменяет координационную среду катиона в позиции A, а также понижает симметрию SBTN.

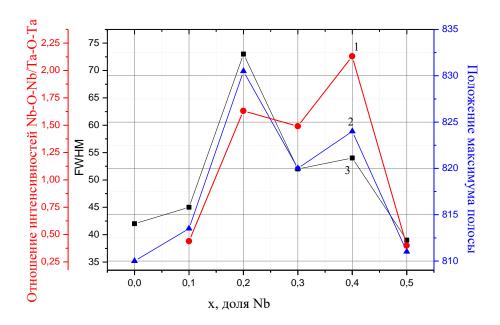


Рисунок 4 — Зависимости отношения интенсивностей полос Nb-O-Nb/Ta-O-Ta (кривая 1), положения максимума полосы (кривая 2) и их полуширин на полувысоте (кривая 3) в зависимости от концентрации Nb в пленках SBTN. Результаты получены для разложения полос с максимумами (810–830) см-1

Наиболее важной особенностью, наблюдающейся в спектрах комбинационного рассеяния SBTN-пленок при изменении концентрации ниобия, является возникновение немонотонного сдвига максимума полосы от  $810 \text{ см}^{-1}$  (для SBT) до  $830 \text{ см}^{-1}$  (для SrBi<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nbx)<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, где x = 0,2-0,4), а затем в обратном направлении до  $811 \text{ см}^{-1}$  при монотонном росте содержания Nb до x = 0,5. Эти изменения также обусловлены наклонным искажением (Ta, Nb)O<sub>6</sub> октаэдров, что изменяет координационную среду катиона в позиции A, а также понижает симметрию SBTN.

Такой же немонотонный характер имеют зависимости доли сегнетоэлектрической фазы перовскита и значений остаточной поляризации в зависимости от содержания Nb в пленках SBTN, причем изменение доли фазы перовскита и остаточной поляризации с увеличением содержания Nb от x=0 до x=0.5 совпадает с немонотонным сдвигом максимума полосы KP от 810 до 830 см<sup>-1</sup> (рисунок 4). Действительно, содержание фазы перовскита и остаточная поляризация сначала увеличиваются с увеличением содержания Nb от x=0 до x=0.2, затем уменьшаются при x=0.3, увеличиваются при x=0.4 и далее уменьшаются для x=0.4—0,5.

Следовательно, возникновение наклона кислородных октаэдров может объяснить немонотонные изменения фракции фазы перовскита и поляризацию остаточного тона с увеличением содержания Nb.

Поскольку влияние наноструктуры материала проявляется в фазовых диаграммах, полярных И диэлектрических свойствах, комбинационного рассеяния нанозернистых пленок SBTN, эти эффекты могут быть объяснены с использованием феноменологического подхода Ландау-Гинзбурга-Девоншира с учетом влияния замещения тантала на искажение структуры SBTN, а также учетом состояния заряда этой (номинально изовалентной) легирующей добавки. Легирование Nb увеличивает температуру Кюри  $T_K$  и, следовательно, усиливает сегнетоэлектрические свойства пленок SBTN по сравнению с SBT. Предположим, что при низких концентрациях Nb эта зависимость разлагается в ряд его концентраций x,

$$T_{K}(x) = T_{K}(1 + \sum_{i=1}^{n} a_{i} x^{i})$$
(1),

где  $a_i$  являются неизвестными коэффициентами разложения.

Однако при дальнейшем увеличении доли ниобия x разупорядочение в системе кислородных октаэдров увеличивается, потому что ионы ниобия и тантала имеют различные силовые матрицы. Степень разупорядочения является максимальной для x=0,5, и с дальнейшим повышением концентрации ниобия матрица постепенно переходит к сегнетоэлектрическому SBN. Рост разупорядочения влияет на величину спонтанной поляризации за счет нелинейного взаимодействия со структурной подсистемой и корреляции параметра порядка. Предположим, что указанная нелинейность взаимодействия  $\beta$  также разлагается в ряд x:

$$\beta(x) = \beta_t \left( 1 + \sum_{i=1}^n b_i x^i \right) \tag{2},$$

где  $b_i$  - неизвестные коэффициенты разложения.

По модели Ландау в простейшем случае для SBTN можно записать xзависимые коэффициенты для свободной энергии F на единицу объема:

$$F = \frac{\alpha^*(T,x)}{2}P^2 + \frac{\beta(x)}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 - PE$$
 (3),

где P — поляризация,

E – напряженность электрического поля,

 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — коэффициенты разложения в P-ряды.

Благодаря конечноразмерным эффектам, связанным с нанозернистой структурой пленок, «эффективный» коэффициент  $\underline{\alpha}(T, x)$  может зависеть от средних размеров зерен, которые моделируются наноэллипсоидами с полуосями R и L:

$$\alpha^{*}(T,x) = \alpha(T,x) + \frac{n_{d}}{\varepsilon_{0}[\varepsilon_{b}n_{d} + \varepsilon_{e}(1 - n_{d}) + n_{d}(D/\lambda)]},$$

$$\alpha(T,x) = \alpha_{T}[T - T_{C}(x)] \tag{4},$$

где  $\epsilon_b$  и  $\epsilon_e$  — диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика (фона) и внешней среды, соответственно,

 $n_d$  – деполяризационный фактор, вычисляемый по формуле:

$$n_d = \frac{1-\xi^2}{\xi^3} \left( \ln \sqrt{\frac{1+\xi}{1-\xi}} - \xi \right)$$
 (5),

$$\xi = \sqrt{1 - (R/L)^2} \tag{6},$$

где D — полуось эллипсоида (R или L) в направлении спонтанной поляризации P.

Коэффициенты  $\alpha$  (T, x) и  $\beta$  (x) могут быть записаны следующим образом:

$$\alpha(T,x) = \alpha_t \left( T - T_C \left( 1 + \sum_{i=1}^n a_i x^i \right) \right), \quad \beta(x) = \beta_t \left( 1 + \sum_{i=1}^n b_i x^i \right)$$
 (7)

где T – абсолютная температура,

 $T_{\rm K}$  – температура Кюри.

Коэффициент  $\alpha_t$  должен иметь положительное значение, коэффициент  $\gamma \ge 0$ . Для случая фазовых переходов второго рода  $\gamma$  можно пренебречь, и тогда спонтанная поляризация и коэрцитивная сила равны:

$$P_S(T,x) = \sqrt{-\frac{\alpha(T,x)}{\beta(x)}},$$

$$E_C(T,x) = -\frac{2}{3}\alpha(T,x)\sqrt{\frac{-\alpha(T,x)}{3\beta(x)}}.$$
 (8)

Установив  $P_S$  и  $E_{\kappa}(T,x)$  из эксперимента, можно определить коэффициенты разложения Ландау:

$$\alpha(T,x) = -\frac{3\sqrt{3}}{2} \frac{E_C(T,x)}{P_S(T,x)},$$

$$\beta(x) = -\frac{\alpha(T,x)}{P_S^2(T,x)} \equiv \frac{3\sqrt{3}}{2} \frac{E_C(T,x)}{P_S^3(T,x)}.$$
 (9)

Зависимости коэффициентов Ландау  $\alpha$  (T, x) и  $\beta$  (x) могут быть скорректированы с помощью полиномиальных функций путем подгонки экспериментальных значений спонтанной поляризации и коэрцитивной силы.

Как следует из рисунка 5, максимально приближена к перовскитной структуре пленка SBTN с долей Nb x=0,1 и x=0,2. Увеличение доли Nb выше

x = 0.2приводит уменьшению содержания фазы подтверждается расширением линии (115) в рентгенограмме и уменьшением ее интенсивности при  $2\theta \sim 28.9$  (рисунок 1). Изменение содержания перовскитной фазы с введением ионов Nb в матрицу SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> можно объяснить изменением параметров кристаллической решётки, её прочности и жесткости связи, поверхностной энергии материала, появлению анизотропии кристаллической структуры материала. Увеличение содержания Nb в пленке SBTN до x = 0.5приводит к образованию цилиндрических зерен со средним размером  $R = 105 \pm 3$  нм,  $L = 200 \pm 3$  нм, и, как следствие, к деградации сегнетоэлектрических свойств ( $P_{\text{ост}} = 2,1 \text{ мкK/см}^2$ ). Средний размер зерен растет с увеличением доли Nb выше x = 0.3 и составляет 100-120 нм (размер кристаллита при этом составляет 23 нм). При содержании ниобия x = 0.5изображение топографии поверхности пленок, полученное методом АСМ (рисунок 2, е) подтверждает образование удлиненных квазиэллипсоидальных зерен.

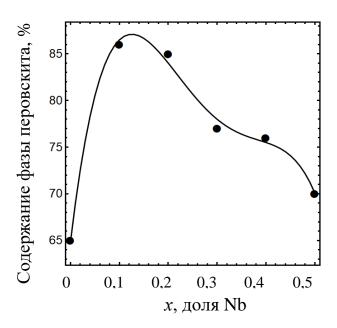


Рисунок 5 – Зависимость содержания перовскитной фазы (в %) от доли Nb, рассчитанная для SBTN

При снижении концентрации Nb до x = 0.2 поверхность пленки имеет более мелкозернистую структуру (средний размер зерен 83-86 нм).

**В четвертой главе** представлены сегнето- и пьезоэлектрические свойства тонких золь-гель пленок состава  $SrBi_2(Ta_xNb_{1-x})_2O_9$  (SBTN) с различным содержанием примеси ниобия (x=0;0,1;0,2;0,3;0,4 и 0,5) в зависимости от температуры. Высокие температуры обработки SBTN-структур, необходимые для прохождения процесса кристаллизации, приводят к дефициту кислорода в сегнетоэлектрике. Известным способом компенсации недостатка кислорода

в структуре сегнетоэлектрика является восстановительный отжиг. На рисунке 6 приведены петли гистерезиса золь-гель пленок SBTN после кристаллизационного отжига без какого-либо дальнейшего воздействия на образец (рисунок 6, а) и после восстановительного отжига в атмосфере кислорода при 400 °C (рисунок 6, б, в, г).

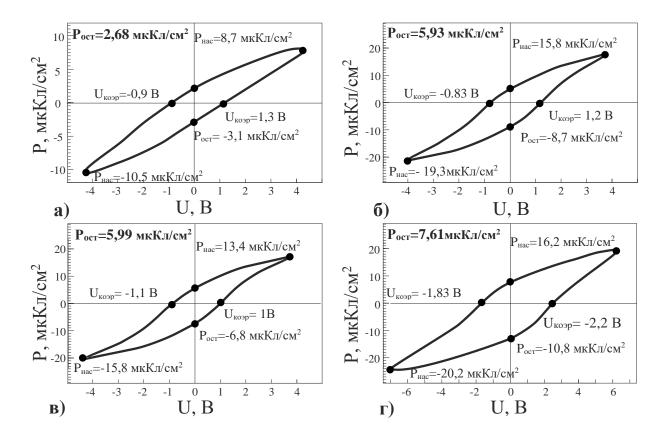


Рисунок 6 — Типичные петли гистерезиса плёнки SBTN (доля ниобия x=0,1): а — без восстановительного отжига, кристаллизационный отжиг при 750 °C, 30 мин; б, в, г — с восстановительным при отжигом при 400 °C и кристаллизационным отжигом при различных температурах: 6-750 °C, 30 мин; в -750 °C, 60 мин; г -780 °C, 30 мин

Влияние восстановительного отжига ярко выражено при доле ниобия, рассчитанной от содержания тантала, x = 0,1-0,2. Для таких пленок после восстановительного отжига при температуре 400 °C в течение 20 мин в атмосфере кислорода наблюдается резкий рост остаточной поляризации (более чем в три раза по сравнению с пленками, не подвергшимися восстановительному отжигу). При увеличении концентрации ниобия при формировании структуры перовскита в процессе высокотемпературного кристаллизационного отжига эффекта снижения содержания кислорода не наблюдается. Дефекты кристаллов существенно влияют на скорость переключения поляризации, потому что они

удерживают доменные стенки (явление пиннинга). Это связано с тем, что происходит закрепление доменных стенок на дефектах. Чем меньше размер кристаллита (до 20 нм), тем больше пиннинг, что приводит к сдвигу по горизонтальной оси (рисунок 6 а, б, в, г). Теория доменных границ утверждает, что толщина доменных стенок зависит от корреляционного радиуса.

Отжиг при температуре 750 °C в течение 60 минут (рисунок 6, в), приводит к сдвигу по горизонтальной оси (1 мВ) и повышению остаточной поляризации до 6 мкКл/см<sup>2</sup>. Это объясняется тем, что узкие доменные стенки эффективно взаимодействуют с дефектами. 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/см<sup>2</sup>. В процессе исследования смещения вольт-зарядных петель установлено, что свойства SBTN-плёнок сегнетоэлектрические зависят сформированных в них кристаллитов. Так, в SBTN-пленках кристаллиты с размерами до 8 нм, близкие к однодоменным, остаются стабильными при Это воздействии внешнего поля. вызывает снижение величин сегнетоэлектрических параметров SBTN-пленок. При c ЭТОМ ростом температуры отжига наблюдается увеличение кристалличности плёнки SBTN, что приводит к увеличению значений сегнетоэлектрических параметров. Согласно результатам эксперимента, реальная дефектная структура кристалла существенно влияет на величину поля, необходимую для инициирования процесса переключения, на перемещение доменных границ в объеме кристалла и на время переключения. Поэтому при формирования сегнетоэлектрических структур важно сократить время отжига.

Таким образом, изменение концентрации замещающего иона и времени отжига в сочетании с контролем параметров золь-гель процесса позволяют в совокупности обеспечить рост сегнетоэлектрических характеристик конденсаторных слоев SBTN в сочетании со снижением их субшероховатости.

Пьезоэлектрические свойства тонких пленок SBT и SBTN исследовались в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика и Кельвин моды. На рисунке 7, а-д представлены изображения сигнала поверхностного потенциала для SBTN пленок с различной долей ниобия после предварительной поляризации постоянным напряжением ±20 В в режиме СМП. Из результатов анализа сканирования поверхности следует, что созданное при первичном прохождении зонда распределение поляризации сохраняется в индуцированных доменных локальных областях, что соответствует наличию более светлых и более темных прямоугольных локализаций поляризации, характеризующиеся соответственно противоположными направлениями вектора поляризации. Выявлена практически полная и однородная поляризованность по площади

приложения постоянного напряжения, что имеет существенное значение в свете перспектив практического применения бессвинцовых пленок на основе SBT.

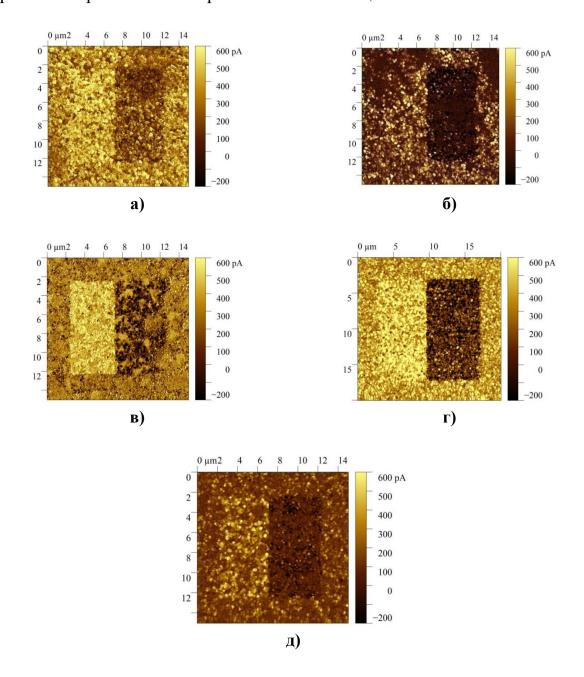


Рисунок 7 — Сигнал поверхностного потенциала после предварительной поляризации (темное поле при -20 В, светлое при +20В) тонких золь-гель слоев SBTN с различной долей ниобия: а — доля ниобия x=0,1; б — доля ниобия x=0,2; г — доля ниобия x=0,4; д — доля ниобия x=0,5

Кроме того, в ходе исследований установлено, что наиболее сильным пьезооткликом обладают золь-гель пленки состава SBTN (x=0,4), отожженные при 700 °C, что хорошо объясняется результатами теоретического анализа с применением подхода Ландау-Гинзбурга-Девоншира, предсказывающими

максимальную величину коэффициента расширения решетки  $\alpha$  при данной концентрации примеси ниобия. Показано, что при локальном переключении поляризации в золь-гель слоях SBTN с возрастанием температуры отжига до 700 °C наблюдается увеличение длительности и амплитуды сигнала пьезоотклика для образца SBTN — с долей Nb x=0,4, что объясняется максимальной диэлектрической жесткостью пленок данного состава.

В пятой главе определено влияние методики синтеза и температуры обработки на морфологию поверхности, структурные и пьезоэлектрические свойства тонких золь-гель пленок BiFeO<sub>3</sub> и Bi<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (RE - La, Sm) (x = 0; 0,1), замещающего ион висмута. Установлено, что для тонких пленок BiFeO<sub>3</sub> и Віо д Lao 1 FeO 3, синтезированных из нанопорошков и непосредственно из золя, различные зависимости наблюдаются содержания фазы перовскита при повышении температуры отжига от 500 до 700 °C. В случае пленок BiFeO<sub>3</sub> и  $Bi_{0.9}La_{0.1}FeO_3$ , синтезированных из золя, формирование кристаллической структуры с высоким содержанием перовскитной фазы начиналось при 550 °C, что подтверждается появлением на рентгенограммах пиков, соответствующих плоскостям (102), (113), (006), (204) и других (рисунок 8).

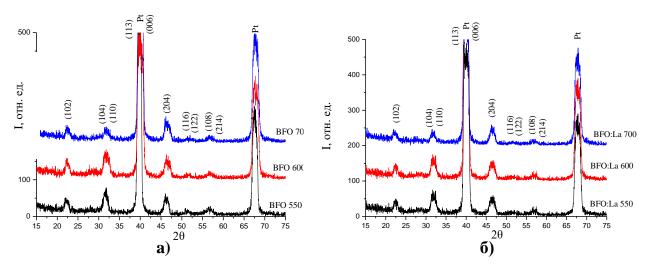


Рисунок 8 - Рентгенограммы BiFeO<sub>3</sub> (a) и Bi<sub>0,9</sub>La<sub>0,1</sub>FeO<sub>3</sub> (б) золь-гель пленок

Повышение температуры синтеза до 600 °C приводило к увеличению содержания перовскитной фазы в пленках. Дальнейший отжиг при 700 °C не приводит к снижению содержания требуемой фазы перовскита. В случае же, когда вначале производится синтез нанопорошков того же состава, температура образования перовскитной фазы выше 700 °C, а при повышении температуры до 800 °C происходит снижение содержания фазы перовскита вследствие высокой подвижности Ві (рентгенограммы не приведены).

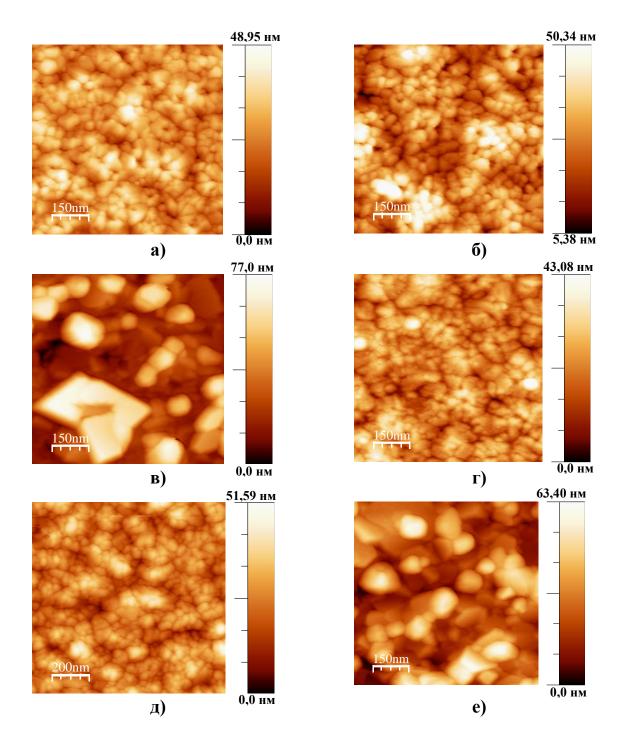


Рисунок 9 – Изображения структуры поверхности золь-гель пленок полученные методом атомной силовой микроскопии:

- а) ВіFeO<sub>3</sub>, температура отжига 550 °C;
- б) ВіГеО<sub>3</sub>, температура отжига 600 °С;
- в) ВіFeO<sub>3</sub>, температура отжига 700 °C;
- г) Віо,9Lао,1FeO3, температура отжига 550 °C;
- д) Віо,9Lао,1FeO3, температура отжига 600 °C;
- е) Віо,9Lао,1FeO3, температура отжига 700 °C

На рисунке 9 приведены ACM изображения рельефа поверхности тонких золь-гель пленок BFO и BFLO, отожженных при 550, 600 и 700 °C

соответственно. При увеличении Т<sub>отж</sub> от 550 до 700 °C средний размер зерен растет как для золь-гель слоев чистого феррита висмута, так и для золь-гель слоев феррита висмута, содержащего лантан. Для слоев, подвергшихся отжигу при температуре 550 °C, характерно наличие зерен со средним размером около 90 нм, тогда как в случае повышения температуры кристаллизационного отжига до 700 °C в золь-гель слоях феррита висмута средний размер зерен растет 100 нм, а для отдельных зерен — до 300-400 нм (рисунок 10). Появление относительно больших зерен для нелегированных пленок ВГО, отожженных при 700 °C, согласуется с возникновением преимущественно текстуры (102) также при температуре 700 °C, из чего следует, что зерна с размером 300-400 нм ориентированы преимущественно по кристаллографическим плоскостям (102). возрастании температуры отжига также наблюдается субшероховатости как для пленок чистого феррита висмута, так и для пленок, содержащих лантан. Это объясняется ростом зерен, большей длиной диффузионных путей при росте температуры, окончательным терморазложением органических соединений при повышении температуры, что приводит к более рыхлому и пористому характеру строения золь-гель слоя. Также установлено, что размер кристаллитов по-прежнему, как и для золь-гель слоев танталата-ниобата висмута-стронция, практически не зависит от  $T_{\text{отж}}$ в этом диапазоне температур. Размер зерен намного превышает размер кристаллитов. Также установлено, что окончательный кристаллизационный отжиг может быть выполнен при температуре (~ 600 °C) с увеличением времени его длительности.

пьезоэлектрические свойства пленок BiFeO<sub>3</sub> Проанализированы Віо д Lao 1 FeO 3. Из анализа гистограмм пьезоотклика установлен факт снижения в 2 раза среднего эффективного пьезоэлектрического коэффициента для пленок,  $Bi_{0,9}La_{0,1}FeO_3$ поскольку легированных лантаном, относится к центросимметричным структурам. Легирование и более высокая температура увеличению среднего размера кристаллизации приводят к предпочтительной ориентации (102) текстуры пленок, а также к росту самополяризации, что предопределяет применение пленок в качестве пьезоэлектрических. Также по причине роста содержания фазы перовскита температуры отжига наблюдается уменьшение пьезоэлектрического сигнала как для легированных, так и для нелегированных пленок феррита висмута BiFeO<sub>3</sub>. Кроме того, на основании данных силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) определено, что на поверхности пленок образуются фазы  $Bi_2Fe_4O_9$ , в которых поляризация является нулевой (рисунок 10), причем относительная площадь непьезоэлектрических включений на поверхности пленки выше, чем объемная концентрация этих фаз, оцененная

с помощью РФА. Данный факт объясняется тем, что поверхностная энергия неполярной фазы ниже энергии полярной фазы.

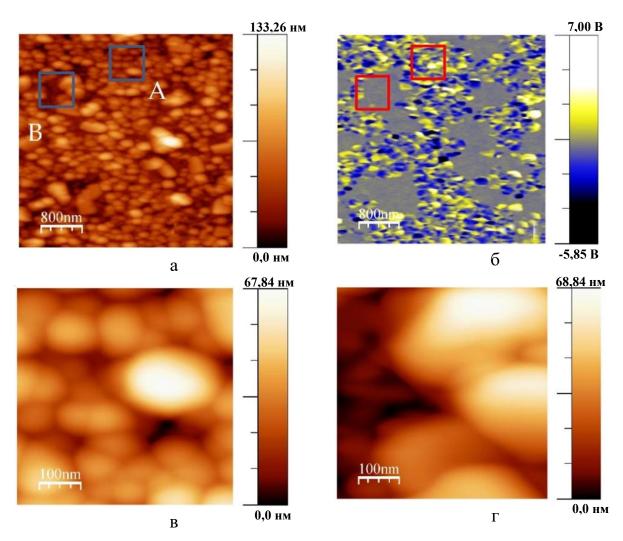


Рисунок 10 – АСМ и СМП изображение поверхности пленки ВFO, отожженной при 700 °C: а -топография, б - пьезоотклик; увеличение областей A (в) и В (г)

Поэтому с точки зрения термодинамики локализация полярной фазы на поверхности пленки является единственно возможной, так как при этом суммарная энергия материала снижается. На участках, где пьезоотклик близок к нулю, морфология зерен отлична от наблюдаемой на участках, имеющих пьезоотклик, что соответствует разным механизмам роста непьезоэлектрических и пьезоэлектрических зерен.

**В шестой главе** установлено влияние температуры отжига на термодинамические свойства пленок ВFO (рисунок 11). Данные РФА (в автореферате не приведены) свидетельствуют о присутствии в золь-гель пленке феррита висмута трех фаз:  $BiFeO_3$ ,  $Bi_2Fe_4O_9$  и Bi. Установлено, что при

повышении температуры отжига в рентгенограммах кристаллитов  $Bi_2Fe_4O_9$  и висмута исчезает расщепление пиков, кристаллитов соответствующее искажению кристаллической решетки; характерные размеры и объемы кристаллитов ферритов висмута увеличиваются, тогда как размеры и объемы кристаллитов висмута остаются неизменными; тип сингонии для каждого вида кристаллитов не зависит от температуры отжига. Полученные результаты свидетельствуют о том, что кристаллизация нанопорошков может быть описана теорией неизотермической кристаллизации, в соответствии с которой при охлаждении материала при температурах, значительно превышающих температуру плавления кристаллитов, то образуются кристаллиты крупных размеров.

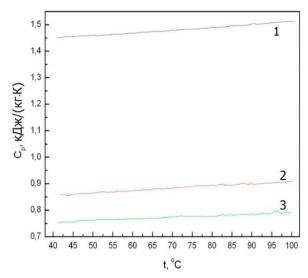


Рисунок 11 — Температурные зависимости теплоемкостей золь-гель пленок BFO, синтезированных из нанопорошков при температурах отжига:  $1-600\,^{\circ}\mathrm{C}$ ;  $2-650\,^{\circ}\mathrm{C}$ ;  $3-700\,^{\circ}\mathrm{C}$ 

Если температура отжига ненамного выше температуры плавления кристаллитов, то на начальном этапе формирования материала появляется большое количество центров зародышеобразования, в результате чего образуются мелкие кристаллиты.

Измерения теплоемкости золь-гель пленок BFO, синтезированных из нанопорошков при температурах отжига 600, 650 и 700 °C проводились в одном и том же диапазоне температур. Значительное снижение теплоемкости золь-гель пленок BFO, синтезированных из нанопорошков, при повышении температуры отжига 600, 650 и 700 °C, указывает на увеличение плотности упаковки кристаллитов, что приводит к увеличению плотности образца (а также к увеличению плотности за счет уменьшения тепловых потерь на структурных дефектах)).

Установлено значительное снижение теплоемкости (с 1,5 до 0,8 кДж/(кг $\times$ K), энтальпии (со 120 до 60 кДж/кг), энтропии (с 2,1 до 1,0 кДж/(кг $\times$ K)) и модуля энергии Гиббса (со 95 до 40 кДж/кг) исследуемых образцов в случае повышения температуры отжига от 600 до 700 °C, что свидетельствует о совершенствовании кристаллической структуры за счет уменьшения структурных дефектов.

**В седьмой главе** установлены зависимости структурных, оптических и электрофизических свойств тонких золь-гель пленок на основе оксида цинка от состава исходных компонентов золя и наличия иона-активатора. Проведение рекристаллизации ZnO:Al слоев, полученных в растворе изопропилового спирта и моноэталамина, в температурном интервале от 350 до 600 °C выявляет улучшение структуры с повышением температуры отжига. На рисунке 12 приведено изменение полуширины рефлекса (002) в зависимости от температуры рекристаллизации. С увеличением температуры отжига от 350 °C до 500 °C полуширина рефлекса (002) уменьшается от 0,4 до 0,16, а фактор преимущественной ориентации  $I_{[002]}$  этих слоев в направлении [002] возрастает от 0,49 до 1,37, что указывает на формирование слоя ZnO:Al с текстурой вдоль оси c гексагональной структуры.

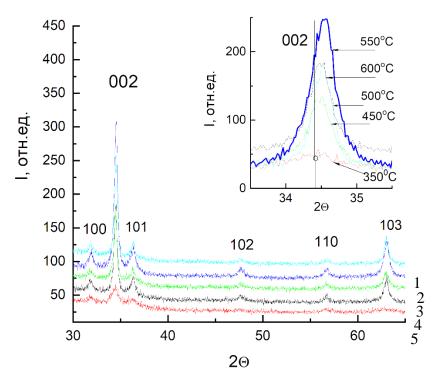


Рисунок 12 — Рентгенограммы ZnO:Al покрытий, полученных золь-гель методом и подвергнутых рекристализационному отжигу

При повышении температуры отжига до 600 °C наблюдается обратная тенденция — фактор преимущественной ориентации в направлении [002] снижается до 1,23. Размер зерна полученных покрытий, оцененный из

полуширины рефлекса (002) по формуле Шерера  $D \approx 0.9 \lambda/\beta \cos\Theta$ , ( $\lambda$ =0,1542 нм,  $\beta$  — значение полуширины рефлекса в радианах), возрастает от 8,1 нм до 21,0 нм при увеличении температуры отжига от 350 °C до 500 °C, и затем снижается до 16,5 нм при дальнейшем повышении температуры до 600 °C.

С использованием раздельного гидролиза с добавлением соляной либо азотной кислоты золь-гель методом получены слои ZnO:Mg с различным содержанием Mg, отожжённые при температуре 500 °C в течение 60 минут, характеризующиеся светоослаблением в видимом диапазоне на 5–10 %. Для этих слоев из спектров поглощения (в реферате не приведены) по методу Тауца проведен расчет ширины запрещенных зон. Поскольку на спектре поглощения некоторых пленок имеется два максимума, то им соответствуют два значения запрещенной зоны (рисунок 12, таблица 1).

Таблица 1 – Зависимость ширины запрещенной зоны пленок ZnO:Mg от состава золя

Соотношение Zn:Mg	1:1	1:2	1:5	3(1:1)	3(1:2)	3(1:5)
Тип кислоты	Соляная кислота			Азотная кислота		
Ширина запрещённой зоны, Eg, эВ	3,31	3,36/5,21	5,7	3,28/4,72	6,0	6,2

Значение Eg в диапазоне 3,21–3,36 эВ указывает на присутствие в тонкослойной системе фазы оксида цинка. Это значение совпадает или чуть ниже величины, характерной для ZnO (3,37 эВ). Для золей с высоким содержанием магния ширина запрещенной зоны ZnO:Mg составляет 5,7–6,2 эВ.

Фотоэлектрические характеристики определяли на структурах ZnO:Mg/Si. Установлено, что исследуемые пленки проявляют фоточувствительность в видимом и/или УФ диапазоне. При этом селективной чувствительностью к УФ и коротковолновой части видимого диапазона обладали только образцы с большой шириной запрещенной зоны (~5 эВ), не имеющие самостоятельные фазы оксида цинка (ширина запрещенной зоны ~3 эВ).

На рисунках 13 и 14 представлены вольтамперные характеристики структур ZnO:Mg/Si, полученных из золей с добавлением соляной либо азотной кислоты, для образцов с мольным отношением цинка к магнию 1:1 и с мольным отношением цинка к магнию 1:5 при воздействии излучения с длинами волн от 278 нм до 1064 нм. Увеличение силы тока относительно темнового (рисунок 13) для образца с мольным отношением цинка к магнию 1:1 свидетельствует об электронном типе проводимости, которая характерна для оксида цинка. Существование фазы оксида цинка в тонкой пленке с мольным отношением цинка к магнию 1:1 также подтверждается измеренными значениями ширины

запрещенной зоны Eg=3,28 эВ. В этом случае, как видно из рисунка 13, структура имеет неселективную чувствительность.

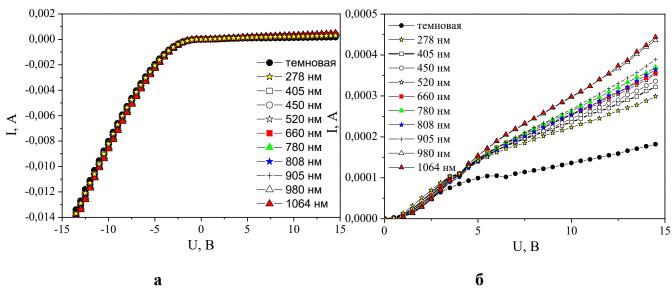


Рисунок 13 - Вольтамперная характеристика структуры ZnO:Mg/Si (мольное отношение цинка к магнию 1:1) под воздействием оптического излучения: a- b отсутствие смещающего напряжения;

# б – при положительном смещающем напряжении

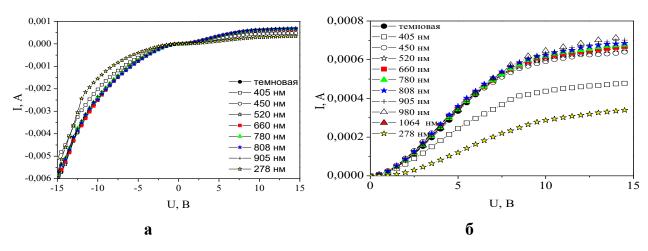


Рисунок 14 — Вольтамперная характеристика структуры ZnO:Mg/Si (мольное отношение цинка к магнию 1:5) под воздействием оптического излучения:

# а – в отсутствие смещающего напряжения;

б – при положительном смещающем напряжении

Для образца с мольным отношением цинка к магнию 1:5 (рисунок 14) регистрируется снижение силы тока относительно темнового при освещении образца излучением коротковолнового диапазона (селективная чувствительность), что свидетельствует о генерации дырок, которые являются неосновными носителями заряда.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

### Основные научные результаты диссертации.

- 1. В поликристаллических тонких золь-гель пленках SBT и SrBi<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBTN), легированных ниобием в различных концентра-циях (x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5), относительная интенсивность пиков дифракции рентгеновских лучей (115), (006) и (200), характеризующих кристаллическую структуру и долю перовскитной фазы, немонотонно увеличивается с увеличением доли Nb, а форма нанозерен изменяется от сферической при x = 0,1–0,2 до квазиэллипсоидальной при x = 0,5, что свидетельствует о возможности контроля структуры тонких пленок SBT посредством замещения иона Та на ион Nb [1–A, 2–A, 3–A, 4–A, 5–A, 6–A, 7–A, 9–A, 10–A, 22–A, 26–A, 27–A, 30–A, 31–A, 36–A, 38–A, 39–A, 56–A, 57–A, 58–A].
- 2. В тонких золь-гель пленках SBTN, легированных ниобием (x = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4 и 0.5), отожженных при температурах от 700 до 900 °C, происходит частичное замещение ионов тантала Та ионами ниобия Nb, при этом частота оптической моды колебаний при 160 см<sup>-1</sup> с ростом концентраций Nb немонотонно смещается в сторону увеличения, а максимум полосы расщепляется, что объясняется различием масс и ионных радиусов Та и Nb, подтверждает факт частичного катионного замещения и свидетельствует о наличии в структуре колебаний обоих типов, Ta-O-Ta и Nb-O-Nb [22–A, 49–A].
- 3. Немонотонные изменения содержания фазы перовскита и значений остаточной поляризации, которые проявляются при увеличении содержания Nb от x=0 до x=0.5 в тонких пленках  $\mathrm{SrBi_2}(\mathrm{Ta_{1-x}Nb_x})_2\mathrm{O_9}$ , аналогичны и совпадают с немонотонными зависимостями максимального сдвига полос KP при 810 см<sup>-1</sup> и при (833–837) см<sup>-1</sup> от концентрации Nb, что обусловлено наклонным искажением октаэдров (Ta,Nb)O<sub>6</sub>, происходящем при x=0.2-0.5 и сопровождающимся снижением симметрии  $\mathrm{SrBi_2}(\mathrm{Ta_{1-x}Nb_x})_2\mathrm{O_9}$  из-за различий в ионном радиусе и массе между Ta и Nb, приводящих к существенным изменениям кристаллической структуры и симметрии  $\mathrm{SrBi_2}(\mathrm{Ta_{1-x}Nb_x})_2\mathrm{O_9}$  при x=0.5 [1–A, 3–A, 4–A, 5–A, 7–A, 9–A, 10–A, 22–A].
- 4. Замещение атомов Та атомами Nb (x = 0,1- 0,2) позволило увеличить остаточную поляризацию в 3 раза и повысить долю перовскитной фазы с 66 % до 87 %, причем выявленная корреляция между динамикой решетки, микроструктурой, фазовым составом и сегнетоэлектрическими свойствами тонких пленок SBTN, отожженных при относительно низкой температуре, хорошо совпадает с результатами теоретического анализа с применением подхода Ландау-Девоншира, и позволяет получать тонкие пленки с высокой остаточной поляризацией при низких температурах отжига, перспективные

для использования в NvFeRAM Nb [1–A, 2–A, 3–A, 4–A, 5–A, 6–A, 7–A, 9–A, 10–A, 22–A, 42–A, 43–A, 47–A, 61–A, 62–A, 64–A, 65–A, 66–A].

- 5. Проведение кратковременного восстановительного отжига в атмосфере кислорода при 400 °C для формирования сегнетоэлектрических структур на основе наноструктурированных сегнетоэлектрических плёнок SBTN обеспечивает увеличение коэрцитивной силы (до 2,2 раз) и остаточной поляризации (до 2,8 раз) за счет связывания дефектов кислородной подсистемы как непосредственно в перовскитных группах  $\{SrTa_2O_7\}^{2+}$ , так и косвенно в слоях  $\{Bi_2O_2\}^2$ ,что в наибольшей степени проявляется для образцов с минимальными искажениями кристаллической структуры (x=0,1) [1–A, 2–A, 3–A, 4–A, 5–A, 6–A, 7–A, 9–A, 10–A, 18–A, 22–A, 37–A, 44–A, 59–A, 60–A, 64–A, 65–A, 66–A].
- 6. Установлена закономерность увеличения коэрцитивной силы и роста проводимости при повышении концентрации ниобия выше x = 0,1-0,2, возникающего с ростом концентрации подвижных доноров в плёнке сегнетоэлектрика, а также снижение остаточной поляризации при росте температуры кристаллизационного отжига за счет роста дефектов, что хорошо описывается моделью Ландау-Гинзбурга-Девоншира [1–A, 2–A, 3–A, 4–A, 5–A, 6–A, 7–A, 9–A, 10–A, 21–A, 22–A, 40–A, 46–A].
- 7. При локальном переключении поляризации в пленках SBTN с различным содержанием Nb с возрастанием температуры отжига до 700 °C наблюдается рост длительности и амплитуды сигнала пьезоотклика, что соответствует процессу образования фазы перовскита и обеспечивает на образцах SBTN, отожженных при 700 °C, максимальные значения пьезокоэффициентов при поляризации постоянным напряжением  $\pm$  20 В для образца SBTN x = 0,4 Nb, что объясняется максимальной диэлектрической жесткостью кристаллической структуры слоев данного состава Nb [1–A, 2–A, 3–A, 4–A, 5–A, 6–A, 7–A, 9–A, 10–A, 22–A, 53–A].
- 8. Увеличение температуры отжига (от 550 °C до 700 °C) в тонких зольгель пленках состава BiFeO<sub>3</sub> и Bi<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub>, полученных из нанопорошков, приводит к уменьшению содержания фазы перовскита из-за снижения содержания висмута в структуре BiFeO<sub>3</sub> при пиролизе вследствие высоких температур отжига, при этом легирование золь-гель пленок BiFeO<sub>3</sub> ионами лантана приводит к снижению среднего размера нанозерен в 1,5 раза, субшероховатости поверхности 3,5 уменьшению В раза содержания фазы перовскита в пленках состава  $Bi_{0.9}La_{0.1}FeO_3$  (до ~ 80 %), что объясняется расширением диапазонов концентраций исходных металлов, необходимых для образования требуемой фазы за счёт увеличения количества компонентов в материале [2-A, 4-A, 5-A, 6-A, 7-A, 9-A, 10-A, 15-A, 22-A, 24-A, 33-A, 35-A, 41-A, 45-A, 68-A].

- 9.В тонких пленках BiFeO<sub>3</sub> и Bi<sub>0,9</sub>La<sub>0,1</sub>FeO<sub>3</sub>, синтезированных непосредственно из золя, не наблюдается снижения содержания фазы перовскита ниже 94 % при повышении температуры отжига до 700 °C, что обусловлено более сильной связью висмута в кристаллической решетке BFO, возникающей на стадии формирования золя, причем повышение температуры синтеза до 600 °C приводит к одномоментному увеличению содержания перовскитной фазы в пленках, сохраняющемся при дальнейшем повышении температуры до 700 °C [2–A, 15–A, 16–A, 22–A, 33–A, 35–A, 49–A, 52–A].
- 10. Установлено влияние температуры конечной кристаллизации и легирования лантаном на фазовый состав, морфологию и пьезоэлектрические свойства тонких пленок BiFeO<sub>3</sub> и Bi<sub>0,9</sub>La<sub>0,1</sub>FeO<sub>3</sub>, заключающееся в увеличении размера зерен, появлении предпочтительной ориентации (102) текстуры пленок, росту самополяризации, снижении среднего эффективного пьезоэлектрического коэффициента примерно в 2 раза в легированных лантаном пленках и увеличении площади расположенной на поверхности неполярной фазы до 60 % при сохранении доли пьезоэлектрической фазы в объеме пленки [2–A, 15–A, 16–A].
- 11. Рекристаллизация золь-гель ZnO:Al слоев при температуре отжига  $550\,^{\circ}\mathrm{C}$  приводит к росту фактора преимущественной ориентации в направлении [002] более чем в 2,5 раза, росту коэффициента оптического пропускания в спектральной области 400-800 нм до  $95\,^{\circ}$ %, что указывает на формирование текстурированного слоя ZnO:Al, причем при повышении температуры отжига до  $600\,^{\circ}\mathrm{C}$  наблюдается тенденция снижения фактора преимущественной ориентации в направлении [002] в  $\sim$  2 раза за счет формирования междоузельных дефектов алюминия, что подтверждается уменьшением параметров кристаллической решетки [2–A, 8–A, 11–A, 12–A, 13–A, 14–A, 19–A, 20–A, 25–A, 28–A, 29–A, 32–A, 34–A, 50–A, 54–A, 63–A, 67–A, 68–A].
- 12. Установлена высокая эффективность использования золь-гель синтеза для формирования на основе пленок  $ZnO_x$ :MgO с шириной запрещенной зоны большей 5 эВ, имеющих селективную фоточувствительность к УФ излучению (278 нм) гетероструктур ZnO:Mg/Si (KЭФ 20) с шириной запрещенной зоны ZnO:Mg порядка 6,2 эВ, причем возникающее при воздействии УФ излучения снижение тока объясняется генерацией неосновных носителей заряда (дырок), обусловленных ионами Mg, и возникновением дополнительных рекомбинационных процессов, что демонстрирует возможность использования исследуемых гетероструктур для солнечно-слепых датчиков Nb [2–A, 17–A, 23–A, 48–A, 51–A, 55–A].

### Рекомендации по практическому использованию результатов

Полученные в работе результаты могут быть использованы в микро- и наноэлектронике при разработке технологий изготовления перспективного класса сегнетоэлектрических энергонезависимых запоминающих устройств с произвольным доступом.

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 по УГТ.06-2013 УПИ от 06.05.2013 позволил провести работы без закупки технологического оборудования дополнительного вакуумного напыления на сумму около 650 тыс. дол. США. Результаты диссертационного исследования используются на ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющей компанией холдинга ОАО «ИНТЕГРАЛ» (г. Минск, Республика Беларусь), где внедрена технология нанесения сегнетоэлектрических плёнок золь-гель методом при создании тестовых структур ЗУ «Сегмент» типового представителя запоминающих устройств типа FeRAM (акт о практическом использовании результатов в промышленности).

В рамках договора 16-186 «Исследование свойств сегнетокерамических золь-гель порошков» (Sintos Systems ОÜ (Эстония)) проведены исследования свойств сегнетокерамических порошков, полученных золь-гель методом, для дальнейшего получения покрытий толщиной 0,5–1 мм на полимере (плексиглас или поликарбонат) для применения в микроэлектронике.

На базе отработанной методики изготовления наноструктурированных сегнетоэлектрических материалов разработана лабораторная методика приготовления золя для получения активных слоёв солнечных элементов с использованием золь-гель метода. Получение полупроводниковых материалов происходит с применением раздельного гидролиза. На базе разработанной методики изготовлены золь-гель композиции ZnO для изготовления слоев с целью применения в солнечных элементах и фотодетекторах (договоры с ГНУ «Институт физики им. Б.И. Степанова» и с ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»).

Результаты, полученные в диссертационной работе, внедрены в учебный процесс Гомельского государственного университета имени Франциска Скорины в лекционных материалов по дисциплинам «Физика растворов» и «Физика твердого тела» для магистрантов специальности 7-06-0533-01 Физика, а также «Физика твердого тела» для студентов специальностей 1-31 04 06 «Прикладная физика», 1-31 04 01-03 «Физика (научно-педагогическая деятельность)» и могут использоваться в научно-методической работе высших учебных заведений.

# СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

# Монографии

- 1–А. Базовые технологические процессы изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем на кремнии: в 3 т. / О.Ю. Наливайко, В.А. Солодуха, В.А. Пилипенко, В.В. Колос, А.И. Белоус, Т.И. Липинская, А.Р. Челядинский, Ю.Б. Васильев, Л.И. Архипова, Н.А. Бахматова, А.Б. Медведева, С.В. Гранько, В.Я. Соловьев, Ф.Ф. Комаров, А.В. Семченко, Д.А. Голосов, В.В. Нелаев, Р.В. Стемпицкий, А.Ф. Керенцев, Г.Г. Чигирь, А.Н. Петлицкий, Т.М. Любич; под ред. А.С. Турцевича. Минск: Интегралполиграф, 2013. Т. 2. 784 с.
- 2--A. Nanostructured Thin Films and Surfaces: Formation, Research and Application / G. Ayvazyan, L. Hakhoyan, D. Kovalenko, A. Semchenko. Yerevan: Chartaget, 2023.-240~p.

Статьи в научных рецензируемых изданиях, соответствующих п. 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий

- 3-А. Структурные свойства SBT-слоёв, синтезированных золь-гель / В.В. Сидский, А.В. Семченко, В.Е. Гайшун, С.А. Сорока, методом А.А. Сидерко, Л.В. Судник // Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины. Естественные науки. – 2011. – № 4 (67). – C. 65-68.
- 4–А. Исследование топографии поверхности золь-гель покрытий состава  $Sr(Bi_2Ta_2)O_9$  методом ACM / В.В. Сидский, А.В. Семченко, О.И. Тюленкова, В.Е. Гайшун, С.А. Сорока, Г.Ю. Хомич // Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины. Естественные науки  $2011.-N_2 6 (69).-C. 128–131.$
- 5–А. Сегнетоэлектрические свойства SBT-пленок, синтезированных зольгель методом / В.В. Сидский, А.В. Семченко, В.Е. Гайшун, В.В. Колос, А.С. Турцевич, С.А. Сорока, А.Н. Асадчий // Проблемы физики, математики и техники.  $2012. \mathbb{N} \ 2 \ (11). \mathbb{C}. \ 50–54.$
- 6–A. La³+-doped SrBi₂Ta₂O $_9$  thin films for FRAM synthesized by sol-gel method / V.V. Sidsky, A.V. Semchenko, A.G. Rybakov, V.V. Kolos, A.S. Turtsevich, A.N. Asadchyi, W. Strek // Journal of Rare Earths. -2014. Vol. 32, № 3. P. 277–281.
- 7–А. Влияние температуры отжига и типа примеси на размер наночастиц в плёнках  $SrBi_2(Ta_xMe_{1-x})_2O_9$  / В.В. Сидский, А.В. Семченко, А.Г. Рыбаков, В.В. Колос, А.С. Турцевич // Проблемы физики, математики и техники. 2014.  $Nolemath{ ilde 2}$  3 (20). С. 37–41.
  - 8-А. Структурные свойства пленок ZnO:Al, полученных золь-гель методом

- / Е.П. Зарецкая, В.Ф. Гременок, А.В. Семченко, В.В. Сидский, Р.Л. Юшканес // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49, вып. 10. С. 1297-1303.
- 9–A. Effect of annealing on the charge-voltage characteristics of the  $SrBi_2(Ta_xNb_{1-x})_2O_9$  films / N.V. Morozovsky, A.V. Semchenko, V.V. Sidsky, V.V. Kolos, A.S. Turtsevich, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska // Physica B : Condensed Matter. 2015. Vol. 464.
- 10–A. Surface and finite size effects impact of the phase diagrams, polar, and dielectric properties of (Sr,Bi)Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ferroelectric nanoparticles / E.A. Eliseev, A.V. Semchenko, Y.M. Fomichov, M.D. Glinchuk, 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, iss. 20. P. 204104 (1-20).
- 11–А. Совместное использование слоя черного кремния и пленки ZnO в солнечных элементах / Г.Е. Айвазян, С.Х. Худавердян, В.Е. Гайшун, А.В. Семченко // Вестник НПУА. Информационные технологии, электроника, радиотехника. 2016. № 2. С. 83–89.
- 12-А. Столбчатые наноструктуры на основе оксида цинка, сформированные золь-гель методом / А.В. Семченко, Д.Л. Коваленко, В.В. Сидский, О.И. Тюленкова, Н.И. Тюленкова, В.А. Солодуха, А.Н. Петлицкий, Н.С. Ковальчук // Проблемы физики, математики и техники. – 2017. – № 3 (32). – C. 28-31.
- 13–A. Morphology, optical and luminescence properties of ZnO layers doped with Al or Ag and co-doped with rare earth ions / A.V. Rogachev, A.V. Semchenko, V.E. Gaishun, E. Rusu, V. Ursaki, N. Curmei, V. Zalamai // Romanian Journal of Physics. -2017.-42.-P.9-12
- 14–А. Влияние дополнительного отжига в вакууме на структуру, электрические и оптические свойства ZnO:Аl пленок, синтезированных зольгель методом / В.В. Сидский, А.В. Семченко, В.Е. Гайшун, Д.Л. Коваленко, А.С. Ханна // Проблемы физики, математики и техники. − 2018. − № 4 (37). − С. 44–46.
- 15–А. Влияние температуры отжига на структуру тонких золь-гель пленок BiFeO<sub>3</sub>, легированных самарием / С.А. Хахомов, А.В. Семченко, В.В. Сидский, О.И. Тюленкова, А.Н. Морозовская // Проблемы физики, математики и техники. 2020. № 4 (45). С. 71–74.
- 16–A. Nanoscale Piezoelectric Properties and Phase Separation in Pure and La-Doped BiFeO<sub>3</sub> Films Prepared by Sol–Gel Method / A.V. Semchenko, V.V. Sidsky, I. Bdikin, V.E. Gaishun, S. Kopyl, D.L. Kovalenko, O. Pakhomov, S.A. Khakhomov, A.L. Kholkin // Materials. 2021. № 14 (7). P. 1694 (1–11).
- 17–А. Фотоактивные свойства нанокомпозиционных покрытий ZnO<sub>X</sub>:MgO, осажденных в вакууме и методом золь-гель синтеза / В.В. Малютина-Бронская, А.В. Семченко, А.В. Рогачев, М.А. Ярмоленко, В.В. Сидский,

- К.Д. Данильченко, С.А. Сорока, Э.В. Русу // Проблемы физики, математики и техники.  $-2021. \mathbb{N} 2$  (47).  $\mathbb{C}. 39-44.$
- 18—А. Влияние состава и условий золь-гель процесса на свойства сегнетоэлектрических тонких пленок титаната бария-стронция / С. А. Хахомов, А. В. Семченко, В. В. Сидский, В. В. Васькевич, А. А. Маевский, О. И. Тюленкова, В. Е. Гайшун, Д. Л. Коваленко, О. В. Пахомов, А. В. Еськов, А. С. Старков, А. Л. Холкин, В. А. Пилипенко// Проблемы физики, математики и техники. 2021. N 2021. —
- 19–A. Injection Photodiode Based on an Al-p-Si-n- $Zn_{85}Mg_{15}O$ -n- $Zn_{65}Mg_{35}O$ -Ag Structure / V. Morari, E. V. Rusu, V. Postolache, V. V. Ursaki, I. M. Tiginyanu, A. V. Rogachev, A.V. Semchenko // Romanian Journal of Physics. 2021. Nolemode 66 (609). P. 1–11.
- 20-А. Исследование свойств физических композиционных синтезированных антистатических покрытий, золь-гель методом К. Д. Данильченко, А. А. Маевский, А. В. Семченко, В. В. Сидский, В. В. Васькевич, В. Е. Гайшун, Д. Л. Коваленко, О. И. Тюленкова, Н. В. Насонова// Проблемы физики, математики и техники. – 2022. – № 4(53). – C. 21–24.
- 21–A. Photoactive Properties of Transport Sol-Gel Layers Based on Strontium Titanate for Perovskite Solar Cells / A. V. Semchenko, G. Y. Ayvazyan, V. V. Malyutina-Bronskaya, S. A. Khakhomov, D. L. Kovalenko, A. A. Boiko, V. V. Sidski, A. V. Nestsiaronak, A. A. Mayevsky, K. D. Danilchenko // Photonics. 2023. № 10. P. 845.
- 22–A. Enhanced ferroelectric properties of low-annealed SrBi<sub>2</sub>(Ta,Nb)<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films for NvFeRAM applications / A. N. Morozovska, O. M. Fesenko, A. D. Yaremkevich, T. V. Tsebrienko, O. P. Budnyk, Lei Wang, A. V. Semchenko, V. V. Sidski // Applied Nanoscience. 2023. Vol. 13. P. 7171–7185.
- 23–А. Низкотемпературные процессы формирования нанокомпозитных пленок для оптоэлектроники / С. А. Хахомов, А. В. Семченко, В. Е. Гайшун, Д. Л. Коваленко, В. В. Васькевич, К. Д. Данильченко, А. А. Маевский, В. В. Малютина-Бронская, Ш. У. Юлдашев, В. И. Верлан // Проблемы физики, математики и техники. 2023. № 4(57). С. 48–52.

# Статьи в других научных изданиях

- 24—А. Разработка золь-гель метода получения многокомпонентных ферримагнитных наноструктур / А. В. Семченко, В. Е. Гайшун, В. В. Сидский, В. В. Паньков, Т. А. Савицкая // Химия, физика и технология поверхности. 2007. Вып. 13. С. 301—309.
- 25–А. Получение гетероструктур SiO<sub>2</sub>/ZnO/Si золь-гель методом / В. В. Малютина-Бронская, А. М. Поликанин, В. Б. Залесский, А. В. Семченко, В. В. Сидский, В. Е. Гайшун // Проблемы физики, математики

- и техники. 2011. № 3 (8). С. 24–27.
- 26–А. Наноструктурированные материалы состава  $Sr(Bi_xTa_x)O_9$ , полученные золь-гель методом / В. В. Сидский, А. В. Семченко, О. И. Тюленкова, С. А. Сорока, Л. В. Судник // Металлофизика и новейшие технологии / Ин-т металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины. 2011. —Т. 33 (спецвыпуск). С. 21–30.
- 27–А. Наноструктурированные покрытия, синтезированные золь-гель методом / В. В. Сидский, А. В. Семченко, В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, Л. В. Судник // Наноструктуры в конденсированных средах : сб. науч. ст. / ИТМО НАН Беларуси; редкол.: П. А. Витязь [и др.]. Минск, 2013. С. 306–311.
- 28–А. Золь-гель синтез активных слоев ZnO:Al:RE<sup>3+</sup> солнечных элементов / А. В. Семченко, В. В. Сидский, В. Б. Залесский, В. В. Малютина-Бронская, В. Ф. Гременок, Е. П. Зарецкий // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2013. Т. 4, № 4. С. 445–449.
- 29–А. Влияние температуры обработки на структурные и оптические свойства наноструктурированных ZnO:Al-плёнок, формируемых золь-гельметодом / В. В. Сидский, А. В. Семченко, И. Ю. Осипова, Е. П. Зарецкая, В. Ф. Гременок, В. Б. Залесский, В. В. Малютина-Бронская // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2014. Т. 12, № 1. С. 65–71.
- 30–А. Зависимость структурных свойств SBT–плёнок от температуры синтеза / В. В. Сидский, А. Г. Рыбаков, А. В. Семченко, И. Ю. Осипова, В. В. Колос, А. С. Турцевич, А. Н. Асадчий // Металлофизика и новейшие технологии / Институт металлофизики имени Г.В. Курдюмова НАН Украины. 2014. T. 36, № 9. C. 1237–1246.
- 31–A. Sol-Gel Synthesis of Functional Nanostructured Materials for Electronic Devices / A. Rogachev, D. Luca, V. Gaishun, A. Semchenko, V. Sidsky, O. Tyulenkova, D. Kovalenko // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1117. P. 164–167.
- 32–А. Характеристики золь-гель пленок на поверхности черного кремния / Г. Е. Айвазян, А. В. Агабекян, А. В. Семченко, В. В. Сидский, Д. Л. Коваленко, В. Е. Гайшун, В. В. Малютина-Бронская, В. Б. Залесский // Известия НАН РА и НПУА. Сер. ТН. − 2021. Т. LXXIV, № 3. С. 314–323.
- 33–A. Influence of the Annealing Temperature on the Structure and Properties of Bismuth Ferrites / V. Korskanov, O. Fesenko, T. Tsebriinko, A. Yaremkevych, N. Davydenko, V. Dolgoshey, A. Semchenko, V. Sidsky // Journal of Nano- and Electronic Physics. -2021. Vol. 13, N 5. P. 05004 (7 pp).
- 34—А. Влияние иона-активатора на свойства пленок оксида цинка / А. В. Семченко, В. В. Сидский, Д. Л. Коваленко, В. Е. Гайшун, К. Д. Данильченко, В. В. Малютина-Бронская, Л. А. Ахоян, Г. Е. Айвазян //

Вестник инженерной Академии наук Армении (ВИАА). – 2021. – Т. 18. – № 2. – С. 232–236.

35–A. Effect of Isovalent Substitution of Bi Cations by La Cations on the Crystal Structure and Thermodynamic Properties of Nanocomposites Based on Bismuth Ferrite / V. B. Dolgoshey, O. M. Fesenko, T. V. Tsebriinko, A. V. Klochek, S. M. Ponomarenko, A. V. Semchenko, V. V. Sidsky // Journal of Nano- and Electronic Physics. -2022. - Vol. 14, N0 4. - P. 04023-1-04023-5.

# Статьи в сборниках материалов научных конференций

36–А. Синтез SBT-покрытий золь-гель методом / В.В. Сидский, А. В. Семченко, В. Е. Гайшун, В. Б. Залесский, С. А. Сорока // Актуальные проблемы физики твёрдого тела. ФТТ-2009: сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 20–23 октября 2009 г. В 3 т. / НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, БРФФИ; редкол.: Н.М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск, 2009. – Т. 3. – С. 357–358.

37–А. 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: материалы докладов Междунар. симпозиума, Минск, 23–25 марта 2011 г. В 2 ч. / НАН Беларуси, ГНПО порошковой металлургии, Ин-т порошковой металлургии, Еигореап powder Metallurgy Association, Еигореап Welding Federation; редкол.: А. Ф. Ильющенко [и др.]. – Минск, 2011. – Ч. 2. – С. 104–109.

38–A. The Using of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Sol-Gel Layers for FRAM / V. V. Sidsky, A. V. Semchenko, O. I. Tyulenkova, V. V. Kolos, A. S. Turtsevich, S. A. Soroka // proc. of the 11<sup>th</sup> Internat. Conf. on Global Research and Education Inter-Academia 2012, Budapest, 27–30 August 2012. – P. 135–139.

39–А. Применение золь-гель метода для синтеза сегнетоэлектрических материалов / А. В. Семченко, В. В. Сидский, Л. В. Судник, В. В. Колос, А.С. Турцевич, А. Н. Асадчий // Порошковая металлургия : инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка: сб. докл. 8-го Междунар. симп., Минск, 10–12 апреля 2013 г. В 2 ч. / НАН Беларуси, ГНПО порошковой металлургии, Ин-т порошковой металлургии, Европейская ассоциация порошковой металлургии, Европейская федерация сварки; редкол.: П.А. Витязь [и др.]. – Минск. 2013. – Ч. 1. – С. 508–512.

40–А. Влияние содержания ниобия на фазовый состав сегнетоэлектрических слоёв  $SrBi_2(Ta_xNb_{1-x})_2O_9$ , синтезированных золь-гель методом / В. В. Сидский, А. В. Семченко, А. Г. Рыбаков, А. С. Турцевич, В. В. Колос, А. Н. Асадчий, Л. В. Судник // Актуальные проблемы физики твёрдого тела (ФТТ-2013): сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск,

15—18 октября 2013 г. В 3 т. / ГНПО «ГНПЦ НАН Беларуси по материаловедению»; редкол.: Н.М. Олехнович (пред.) [и др.]. — Минск, 2013. — Т. 2.-C. 168-170.

41-А. Исследование структурных и магнитных свойств наноразмерных композитных керамических порошков, полученных золь-гель А. В. Семченко, В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова, / В. В. Сидский, Л. В. Судник // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка : материалы 11-й Междунар. науч.-технич. конф., Минск, 28–30 мая 2014 г. / НАН Беларуси, ГНПО порошковой металлургии, Ин-т порошковой металлургии, БРФФИ, БНТУ, European Powder Metallurgy Acc. – Минск, 2014. – С. 267–269.

42-А. 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, 85-летию Гомельского государственного университета имени Франциска Скорины: материалы, Гомель, 17 июня 2015 г. В 4 ч. / Мин. обр. Респ. Бел., ГГУ им. Ф. Скорины; редкол.: О.М. Демиденко [и др.]. – Гомель, 2015. – Ч. 4. – С. 56–58.

43–A. 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, E. M. Petrokovets // Recent Global Research and Education: Technological Challenges / Advances in Intelligent Systems and Computing: proc. of the 15<sup>th</sup> Internat. Conf. on Global Research and Education Inter-Academia 2016, Warsaw, 23 September 2016. – P. 103–108.

44-А. Влияние дополнительного отжига на свойства SBTN-плёнок, / В. В. Сидский, А. В. Семченко, полученных золь-гель методом Н. В. Морозовский, А. Н. Петлицкий, В. В. Колос, А. Н. Морозовская, Л. В. Судник // Проблемы взаимодействия излучения с веществом: материалы IV Междунар. науч. конф., посвященной 90-летию со дня рождения Б. В. Бокутя, Гомель, 9-11 ноября 2016 г. В 2 ч. / УО «Гомель. гос. ун-т ГНУ «Ин-т физики имени Ф. Скорины», имени Б. И. Степанова» НАН Беларуси, БРФФИ. – Гомель, 2016. – Ч. 2. – C. 114–118.

45–А. Сидский, В. В. Синтез сорбентов с магнитными свойствами зольгель методом / В. В. Сидский, А. В. Семченко, О. И. Тюленкова // Проблемы взаимодействия излучения с веществом: материалы IV Междунар. науч. конф., посвященной 90-летию со дня рождения Б.В. Бокутя, Гомель, 9–11 ноября 2016 г. В 2 ч. / УО «Гомель. гос. ун-т имени Ф. Скорины», ГНУ «Ин-т физики имени Б. И. Степанова» НАН Беларуси, БРФФИ. – Гомель, 2016. – Ч. 2. –

#### C. 118–122.

46–А. 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 // ФТТ–2016 : Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 22–25 ноября 2016 г. В 3 т. / НПЦ НАН Беларуси по материаловедению (ИФТТП НАН Беларуси), БРФФИ; редкол.: акад. Н. М. Олехнович [и др.]. – Минск, 2016. – Т. 1. – С. 261–263.

47–A. Nanostructure and Ferroelectric Properties of Sol-Gel SBTN-Films for Electronic Devices / S. A. Khakhomov, A. V. Semchenko, V. V. Sidsky, V. E. Gaishum, D. Luca, V. V. Kolos, V. A. Solodukha, A. N. Pyatlitski, N. Kovalchuk // Recent Advances in Technology Research and Education / Advances in Intelligent Systems and Computing: proc. of the 16<sup>th</sup> Internat. Conf. on Global Research and Education Inter-Academia 2017, Iasi, 09 September 2017. – P. 144–150.

48--A. AFM topography of  $ZnO_x$ :MgO nanocomposite sol-gel films on the surface of silicon / V. V. Sidsky, A. V. Semchenko, K. D. Danilchenko, O. I. Tyulenkova // Research and Education: Traditions and Innovations: proc. of the  $19^{th}$  Internat. Conf. on Global Research and Education (Inter-Academia 2021), Gomel, Belarus, October 20--22 2021 / Francisk Skorina Gomel University, eds.: S.A. Khakhomov [et al.]. – P. 96–99.

49–A. Raman investigation of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> and Bi<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> materials synthesized by the sol–gel method / O. Fesenko, T. Tsebriienko, A. Yaremkevych, V. V. Sidsky, A. V. Semchenko, V. E. Gaishun, D. L. Kovalenko, S. A. Khakhomov // Research and Education: Traditions and Innovations : proc. of the 19<sup>th</sup> Internat. Conf. on Global Research and Education (Inter-Academia 2021), Gomel, Belarus, October 20–22 2021 / Francisk Skorina Gomel University, eds.: S.A. Khakhomov [et al.]. – P. 138-140.

50–A. Characteristics of Nanocomposite Sol-Gel Films on Black Silicon Surface / A. V. Semchenko, V. V. Sidsky, O. I. Tyulenkova, V. E. Gaishun, D. L. Kovalenko, G. Y. Ayvazyan, L. A. Hakhoyan // Research and Education: Traditions and Innovations: proc. of the 19<sup>th</sup> Internat. Conf. on Global Research and Education (Inter-Academia 2021), Gomel, Belarus, October 20–22 2021 / Francisk Skorina Gomel University, eds.: S.A. Khakhomov [et al.]. – P. 213–220.

51–A. Photoactive and Structure Properties of ZnO: xMgO Nanocomposite Solgel Films on the Surface of Silicon / V. V. Sidsky, V. V. Malyutina-Bronskaya, S. A. Soroka, K. D. Danilchenko, A. V. Semchenko, V. A. Pilipenko // Research and Education: Traditions and Innovations: proc. of the 19<sup>th</sup> Internat. Conf. on Global Research and Education (Inter-Academia 2021), Gomel, Belarus, October 20–22 2021 // Francisk Skorina Gomel University, eds.: S. A. Khakhomov [et al.]. – P. 227–235.

52-A. Raman investigation of multiferroic Bi<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> materials synthesized

by the sol-gel method / O. Fesenko, T. Tsebriienko, A. Yaremkevych, V. V. Sidsky, A. V. Semchenko, V. E. Gaishun, D. L. Kovalenko, S. A. Khakhomov // Research and Education: Traditions and Innovations: proc. of the 19<sup>th</sup> Internat. Conf. on Global Research and Education (Inter–Academia 2021), Gomel, Belarus, October 20–22 2021 / Francisk Skorina Gomel University, eds.: S. A. Khakhomov [et al.]. – P. 319–324.

53–A. Piezoelectric Properties of  $SrBi_2(Ta_xNb_{1-x})_2O_9$  Thin Films Synthesized by Sol–gel Method / A. V. Semchenko, V. V. Sidsky, A. Yu. Shepelina, D. A. Kiselev, V. A. Pilipenko // Research and Education: Traditions and Innovations: proc. of the  $19^{th}$  Internat. Conf. on Global Research and Education (Inter-Academia 2021), Gomel, Belarus, October 20–22 2021 / Francisk Skorina Gomel University, eds.: S. A. Khakhomov [et al.]. – P. 325–332.

54–A. Reflectance of Black Silicon with Sol-Gel ZnO Passivation Films: Optical Simulation and Experimental Correlation / A. Semchenko, D. Kovalenko, G. Ayvazyan, L. Hakhoyan // Recent Advances in Technology Research and Education / Lecture Notes in Networks and Systems : selected papers of the 20<sup>th</sup> Internat. Conf. on Global Research and Education Inter-Academia, Hamamatsu, September 27–29, 2023. – P. 256–263.

55–A. Photosensitivity of  $ZnO_x$ :MgO<sub>x</sub> Nanocomposite Sol-Gel Films on the Surface of Silicon Depending on Temperature / A. Semchenko, V. Malyutina-Bronskaya, A. Kuzmitskaya, A. Nestsiaronak, K. Danilchenko, V. Pilipenko, D. Zhigulin, A. Pyatlitski, T. Piatlitskaya // Recent Advances in Technology Research and Education / Lecture Notes in Networks and Systems : selected papers of the  $20^{th}$  Internat. Conf. on Global Research and Education Inter-Academia, Hamamatsu, September 27–29, 2023. – P. 264–272.

#### Тезисы докладов

56–A. Semchenko, A. V. Sol-Gel Method for Synthesis of Different Nanostructures / A. V. Semchenko, V. E. Gaishun, V. V. Sidsky // 4<sup>th</sup> International Conference on Chemistry and Chemical Education. Sviridov readings 2008, Minsk, Belarus, 8–10 april 2008 / Belarusian State University. – Minsk, 2008. – P. 21.

57–А. Сидский, В. В. Исследование топографии поверхности наноструктурированных золь-гель покрытий методом АСМ / В. В. Сидский, А. В. Семченко // Applied Physical Chemistry and Nanochemistry: program and abstr. of the Internat. conf., Судак, 09 сентября 2009 / The Ministry of Education and Science of Ukraine, V. Vernadsky Taurida National University. — Судак, 2009. — С. 149–150.

58–А. 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 // "Актуальні проблеми хімії та фізики поверхні : програма та автореферати доповідей

Всеукраинской конф. з міжнар. участю, присвяченой 25-річчю Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН Україні, КиївБ 11–13 травня 2011 р. / НАН України, Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, Наук. рада з проблеми «Хімія та технологія модифікування поверхні», Асоціація "КАРБОН" в Україні. – Киев, 2011. – С. 256–257.

59–A. Application of sol-gel Sr(Bi<sub>x</sub>Ta<sub>x</sub>)O<sub>9</sub> layers 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: Conf. progr., Minsk, 27–29 June 2012 / University of Kashan Institute of Nanoscience & Nanotechnology, The National Academy of Sciences of Belarus.

60-А. 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: тез. докл. III Междунар. науч. конф., Санкт-Петербург, 19–22 ноября 2012 г. / Отделение химии и наук о материалах РАН, Рос. фонд фундамент. исслед., Отделение нанотехнологий и информационных технологий РАН, Науч. совет РАН по керамическим матемариалам, С.-Петербург. науч. центр РАН, Ин-т химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, С.-Петербург. Академ. ун-т – науч.-образоват. центр нанотехнологий РАН (Академ. ун-т), Ин-т металлургии и материаловедения им. А. А. Байоква РАН. – СПб., 2012. – С. 426.

61–A. La<sup>3+</sup>-Doped SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films for FRAM synthesized by sol-gel method / A. V. Semchenko, V. V. Sidsky, V. V. Kolos, A. S. Turtsevich, A. N. Asadchyi, W. Strek // International Conference on RARE EARTH materials Advances in Synthesis, Studies and Applications : abstr. book, Wroclaw, Poland, 26–28 April 2013. – P. 62.

62–А. Наноструктурированные тонкие золь-гель пленки  $SrBi_2Ta_2O_9$ ,  $SrBi_2(Ta_xNb_{1-x})_2O_9$  / В. В. Сидский, А. В. Семченко, А. Г. Рыбаков, А. С. Турцевич, В. В. Колос, А. Н. Асадчий // Всеукраїнська конференція з міжнар. Участю "Хімія, Фізика та технологія поверхні", Киев, 15–17 травня 2013 р. / Інститут хімії поверхні ім. А.А. ЧуйкА НАН України. — Київ, 2013. — С. 154–155.

#### Патенты

63–А. Патент BY 7684, МПК С23С 2/00 (2006.01). Установка для нанесения покрытия погружением в раствор: № u20110256 : заявлено 04.07.2011 : опубл. 30.10.2011 / Сидский В. В., Семченко А. В., Горбачёв Д. Л.; заявитель УО «ГГУ им. Ф. Скорины» // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. — 2011. — № 5. — С. 11.

64-А. Патент ВУ 18976. Способ формирования сегнетоэлектрической

стронций-висмут-тантал-оксидной пленки золь-гель методом: № а20120630 : заявлено 18.04.2011 : начало действия 18.04.2012 / Семченко А. В., Сидский В. В., Гайшун В. Е., Турцевич А. С., Колос В. В., Сорока С. А., Асадчий А. Н.; заявитель УО «ГГУ им. Ф. Скорины», ОАО «ИНТЕГРАЛ».

65–А. Патент RU 2511636, МПК B05D 5/12, МПК C23C 18/12, МПК H01L 21/316. Золь-гель способ формирования сегнетоэлектрической стронций-висмут-тантал-оксидной пленки: № 2012121325 : заявлено 23.05.2012 : опубл. 10.04.2014 / Асадчий А. Н., Гайшун В. Е., Сорока С. А., Труцевич А. С.; заявитель УО «ГГУ им. Ф. Скорины», ОАО «Интеграл».

66–А. Евразийский патент 026753. Золь-гель способ формирования сегнетоэлектрической оксидной пленки: заявлено 26.11.2014: опубл. 31.05.2017 / Турцевич А. С., Колос В. В., Асадчий А. Н., Семченко А. В., Сидский В. В., Гайшун В. Е.: заявитель ОАО «ИНТЕГРАЛ» - Управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»; УО «ГГУ им. Ф. Скорины».

67–А. Метод изготовления перовскитных тандемных солнечных элементов на черном кремнии Патент №686Y Республики Армения от 16.12.2021, дата приоритета 30.07.2021, заявка AM20210062YMADC30B29/00, HO1L31/00, Г. Е. Айвазян, А. В. Агабекян, М. С. Хачатрян, С. Х. Худавердян, Д. Л. Коваленко, А. В. Семченко/

#### Учебные пособия

68–А. Физика твердого тела. В 2 ч. / РИВШ; В. А. Гольдаде, А. В. Семченко, С. А. Хахомов. - Минск, 2023. — 2 ч. (Учебное пособие с грифом МО РБ).

#### **РЕЗЮМЕ**

#### Семченко Алина Валентиновна

# Формирование золь-гель методом функциональных слоев для микро- и оптоэлектроники

*Ключевые слова:* золь-гель метод, тонкопленочные материалы, сложнооксидные сегнетоэлектрики, ферромагнетики, полупроводники, структура, свойства, опто- и микроэлектроника.

*Цель исследования:* установление закономерностей влияния состава и особенностей синтеза золь-гель методом тонкопленочных сегнетоэлектриков, мультиферроиков и прозрачных проводящих оксидов на их функциональные свойства для создания новых изделий микроэлектроники.

Методы исследования: рентгенофазовый анализ, сканирующая (растровая) электронная микроскопия, эллипсометрия, атомно-силовая пьезоэлектрического микроскопия, силовая микроскопия отклика, спектроскопия комбинационного рассеяния; снятие C-V характеристик с модифицированной схемы Сойера использованием Тауэра, осциллографический метод; четырехзондовый метод определения для электросопротивления; измерение вольт-амперных И вольт-фарадных характеристик для определения фоточувствительности; методом Тауца для определения ширины запрещенной зоны.

Полученные результаты и их новизна: Разработаны научные основы создания тонких сложнооксидных золь-гель пленок с контролируемыми параметрами (фазовый состав, структурно-морфологические, сегнето- и пьезоэлектрические свойства) за счет управления стехиометрическим составом, применения методики золь-гель синтеза, параметров отжига. Показано влияние методики получения, температуры конечной кристаллизации и наличия легирующих элементов на морфологию, фазовый состав и распределение фаз внутри объема и по поверхности тонких золь-гель пленок Bi<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub>. Установлено возникновение селективной фоточувствительности к солнечнослепому и видимо-слепому диапазону в гетероструктурах на основе золь-гель пленок ZnO:Mg/Si с шириной запрещенной зоны больше 6 эВ за счет фотогенерации избыточных неосновных носителей заряда.

Рекомендации по использованию и область применения: полученные в работе результаты могут быть использованы на предприятиях электронной промышленности при разработке технологий изготовления перспективного класса тонкопленочных функциональных материалов, а также в научных организациях и учреждениях высшего образования при подготовке специалистов в области физики конденсированного состояния.

#### РЭЗЮМЭ

# Семчанка Аліна Валянцінаўна

# Фарміраванне золь-гель метадам функцыянальных слаеў для мікра- і оптаэлектронікі

*Ключавыя словы:* золь-гель метад, тонкаплёнкавыя матэрыялы, складанааксідныя сегнетаэлектрыкі, ферамагнетыкі, паўправаднікі, структура, уласцівасці, опта- і мікраэлектроніка.

*Мэта даследавання:* усталяванне заканамернасцяў уплыву складу і асаблівасцяў сінтэзу золь-гель метадам тонкаплёнкавых сегнетоэлектрыкаў, мультыфероікаў і празрыстых праводзячых аксідаў на іх функцыянальныя ўласцівасці для стварэння новых вырабаў мікраэлектронікі.

Метады даследавання: рэнтгенафазавы аналіз, скануючая (растравая) электронная мікраскапія, эліпсаметрыя, атамна-сілавая мікраскапія, сілавая мікраскапія п'езаэлектрычнага водгуку, спектраскапія камбінацыйнага рассейвання; зняцце C-V характарыстык з выкарыстаннем мадыфікаванай схемы Соера — Таўэра, асцылаграфічны метад; чатырохзондавы метад для вызначэння электрасупраціўлення; вымярэнне вольт-амперных і вольт-фарадных характарыстык для вызначэння фотаадчувальнасці; метадам Таўца для вызначэння шырыні забароненай зоны.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: Распрацаваны навуковыя асновы стварэння тонкіх складанааксідных золь-гель плёнак з кантраляванымі параметрамі структурна-марфалагічныя, сегнета- і п'езаэлектрычныя склад, ўласцівасці) за кошт кіравання стэхіяметрычным складам, ужывання методыкі золь-гель сінтэзу, параметраў абпалу. Быў паказаны ўплыў методыкі атрымання, тэмпературы канчатковай крышталізацыі і наяўнасці легіруючых элементаў на марфалогію, фазавы склад і размеркаванне фаз ўнутры аб'ёму і па паверхні тонкіх золь-гель плёнак Bi<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub>. Усталявана ўзнікненне селектыўнай сонечна-сляпога і бачна-сляпога фотаадчувальнасці да дыяпазону гетэраструктурах на аснове золь-гель плёнак ZnO:Mg/Si з шырынёй забароненай зоны больш за 6 эВ за кошт фотагенерацыі залішніх неасноўных носьбітаў зарада.

Рэкамендацыі па выкарыстанні і галіна ужывання: атрыманыя ў рабоце вынікі могуць быць выкарыстаны на прадпрыемствах электроннай прамысловасці пры распрацоўцы тэхналогій вырабу перспектыўнага класа тонкаплёнкавых функцыянальных матэрыялаў, а таксама ў навуковых арганізацыях і ўстановах вышэйшай адукацыі пры падрыхтоўцы спецыялістаў у галіне фізікі кандэнсаванага стану.

#### **SUMMARY**

#### Semchenko Alina Valentinovna

# Formation of functional layers for micro- and optoelectronics via sol-gel method

*Keywords:* sol-gel method, thin-film materials, complex oxide ferroelectrics, ferromagnets, semiconductors, structure, properties, opto- and microelectronics.

*Research aim:* to establish how the composition and characteristics of sol-gel synthesis for thin-film ferroelectrics, multiferroics, and transparent conducting oxides affect their functional properties, thereby promoting the advancement of innovative microelectronics products.

Research methods: X-ray phase analysis, scanning (raster) electron microscopy, ellipsometry, atomic force microscopy, force microscopy of piezoelectric response, Raman spectroscopy; measuring C-V characteristics using a modified Sawyer – Tower circuit, oscillographic method; four-probe method for determining electrical resistance; measuring current-voltage and capacitance-voltage characteristics to determine photosensitivity; the Tauc method for determining the band gap.

Results and scientific novelty: Scientific principles for creating thin complex oxide sol-gel films with controlled parameters (phase composition, structural and morphological, ferroelectric and piezoelectric properties) have been developed by controlling the stoichiometric composition, as well as through using the sol-gel synthesis technique, and annealing parameters. The influence of the production technique, final crystallization temperature, and the presence of dopants on the morphology, phase composition, and phase distribution inside the volume and on the surface of thin sol-gel Bi<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub> films has been demonstrated. The occurrence of selective photosensitivity to the solar-blind and visible-blind ranges in heterostructures based on sol-gel ZnO:Mg/Si films with a band gap greater than 6 eV due to photogeneration of excess minority charge carriers has been established.

Recommended application areas: the results obtained in this study are applicable in electronics industry enterprises for the development of technologies aimed at manufacturing a promising class of thin-film functional materials. Additionally, these findings can be utilized by scientific organizations and higher education institutions for the training of specialists in the field of condensed matter physics.

feer