

УДК 537.226.4

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОГО НАНОКОМПОЗИТНОГО СЛОЯ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ – TiO_2 С РАЗЛИЧНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ НА ПОДЛОЖКАХ $\text{Si-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Pt}$ ПО ДАННЫМ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Олеся Валерьевна Серая⁽¹⁾, Александра Владимировна Атанова⁽²⁾

*Студент 4 курса⁽¹⁾, аспирантка 2 года⁽²⁾,
кафедра «Материаловедение»⁽¹⁾*

Московский государственный технический университет им Н.Э. Баумана, 105005, Москва, Россия⁽¹⁾,

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Россия⁽²⁾

*Научный руководитель: О.М. Жигалина,
доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Материаловедение»*

В основе технологического прогресса и создания новых устройств лежит фундаментальная задача создания материалов с уникальными физическими свойствами. Одним из активно развиваемых способов получения новых функциональных свойств является комбинирование материалов с разными характеристиками, то есть создание композиционных материалов. В частности, в области микро- и нанoeлектроники вызывает интерес сочетание сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических и полупроводниковых свойств на наноуровне [1], [2]. Одним из возможных подходов является заполнение наноструктур (нанотрубки, пористые плёнки) различными методами, например, за счёт капиллярных сил [3], [4]. В данной работе изучена возможность создания композиций на основе пористых плёнок цирконата-титаната свинца ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, PZT) – сегнетоэлектрика, особо востребованного в области микро- и нанoeлектроники благодаря высоким электрофизическим свойствам, – и оксида титана, обладающего полупроводниковыми свойствами.

Пористые плёнки изготавливали методом химического осаждения из растворов. Для формирования пористой структуры в растворы-прекурсоры добавляли структурообразующие агенты – порошены двух типов: поливинилпирролидон (PVP) и полиоксиэтилен (10) стеариловый эфир (Brij 76). Растворы наносили в один или несколько слоёв методом центрифугирования на стандартные подложки $\text{Si-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Pt}$, после чего подвергали отжигу в ИК-печи при 400°C (10 мин.) для удаления порошена. После формирования слоя плёнки проводили кристаллизацию всего объема при $T=650^\circ\text{C}$ (10 мин.). На сформированные плёнки наносили оксид титана по следующим технологиям: 1) химическое осаждение из растворов стандартной вязкости, 2) химическое осаждение тонких слоёв из растворов низкой вязкости, 3) химическое осаждение из растворов с вымачиванием, 4) атомно-слоевое осаждение (АСО).

Исследования проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), просвечивающей растровой электронной микроскопии с широкоугловым детектором темного поля (HAADF STEM), электронной дифракции и энергодисперсионного анализа с использованием микроскопа FEI Tecnai Osiris (200кВ). Поперечные сечения композиций для исследования в ПЭМ готовили с помощью фокусированных ионных пучков в колонне растрового электронного микроскопа FEI Scios.

Показано, что при кристаллизации однослойных плёнок пористая структура неоднородна: присутствуют крупные (несколько микрометров) столбчатые перовскитные

зерна (пространственная группа $R4mm$) с небольшим количеством сферических пор размером 8-35 нм (в случае добавления порога Brij 76), между которыми располагается рыхлая неориентированная поликристаллическая плёнка со структурой пирохлора (пространственная группа $Fd3m$). В случае кристаллизации многослойных плёнок формируется столбчатая пористая структура из перовскитных зёрен без присутствия пирохлора. Возможно, причиной такого различия структур является значительное улетучивание оксида свинца в случае однослойных плёнок, что приводит к изменению стехиометрии и, как следствие, формированию пирохлора [5].

Тип порога также оказывает значительное влияние на структуру: при добавлении PVP в случае однослойной кристаллизации формируется тонкая плёнка толщиной 30-40 нм на которой располагаются шаровидные перовскитные зёрна. Поры присутствуют только в пирохлорных областях. При многослойной кристаллизации плёнок с PVP формируется кораллоподобная структура. При добавлении порога Brij 76 наблюдается совершенно другая структура, плёнка равномерна по толщине даже при однослойной кристаллизации, а в многослойных плёнках поры имеют форму каналов и равномерно распределены по всему объёму.

Установлено, что наиболее эффективным способом заполнения пористых плёнок является метод атомно-слоевого осаждения, обеспечивающий формирование слоя оксида титана толщиной до 75 нм в образцах с добавлением PVP, и до 25 нм в образцах с добавлением Brij76. При нанесении методом химического осаждения из раствора заполнения пор не происходит даже при вариации вязкости или вымачивании. Структурные исследования показали, что оксид титана кристаллизуется в фазе анатаза при нанесении методом химического осаждения из растворов, и в фазе брукита при атомно-слоевом осаждении. Таким образом, у пористых плёнок при заполнении пор TiO_2 методом атомно-слоевого осаждения могут проявляться интересные электрофизические свойства, в результате чего возможно создание композитных наноструктур.

Литература

1. I. Kanno, "Piezoelectric MEMS for energy harvesting," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 660, no. 1, 2015, doi: 10.1088/1742-6596/660/1/012001.
2. R. R. Benoit, R. Q. Rudy, J. S. Pulskamp, R. G. Polcawich, and S. S. Bedair, "Advances in piezoelectric PZT-based RF MEMS components and systems," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 27, no. 8, 2017, doi: 10.1088/1361-6439/aa710b.
3. O. M. Zhigalina *et al.*, "Crystallization of PZT in porous alumina membrane channels," *Ferroelectrics*, vol. 336, no. December, pp. 247–254, 2006, doi: 10.1080/00150190600697756.
4. M. V. Chernysheva *et al.*, "Filling of single-walled carbon nanotubes by CuI nanocrystals via capillary technique," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 37, no. 1–2, pp. 62–65, 2007, doi: 10.1016/j.physe.2006.10.014.
5. О. М. Жигалина, К. А. Воротилов, Д. Н. Хмеленин, and А. С. Сигов, "Структурные особенности пленок цирконата-титаната свинца, сформированных методом химического осаждения из растворов с различным содержанием свинца," *Нано-и микросистемная техника*, no. 11, pp. 17–22, 2008.