

## АНОТАЦІЯ

*Михайлович В.В.* Проектування нанорозмірних оксидних діелектричних матеріалів для електронних пристроїв. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія». – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича МОН України, Чернівці, 2023.

Сьогодні діелектричні матеріали відіграють ключову роль у передових електронних пристроях, таких як, конденсатори, суперконденсатори, сенсори, транзистори, тощо. В контексті нинішньої тенденції до мінімізації розмірів, підготовка та функціоналізація нанорозмірних діелектричних матеріалів є одним із пріоритетних напрямків дослідження. Серед широкого спектру діелектриків одним із найцікавіших є матеріали з високою діелектричною сталою, так звані матеріали з високою константою діелектричної проникності (high-k). Одними з найбільш яскравих представників висококонстантних матеріалів є оксидні діелектрики, до яких можна віднести перовскіти барію титанату та шпінелі на основі хромітів. Ці два типи сполук викликають зростаючий інтерес, оскільки вони володіють високою діелектричною сталою, фероелектричною, п'єзоелектричною, піроелектричною та іншими властивостями, що робить їх ідеальними кандидатами для застосування в мікро- та наноелектроніці.

В цьому контексті, дана дисертація зосереджується на підготовці, функціоналізації та інтеграції нанорозмірних перовскітів типу  $\text{BaTiO}_3$  та шпінелей типу  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  у плоскі конденсатори з високим значенням константи діелектричної проникності.

Дисертація організована наступним чином;

У **вступі** обґрунтовано вибір теми та актуальність дисертаційного дослідження, вказано його зв'язок з науковими програмами та темами, сформульовано мету та завдання дисертації, вказане її наукове та практичне значення, наведено інформацію про публікації й особистий внесок здобувача, апробацію результатів роботи, її структуру й обсяг.

**Розділ 1** складається з чотирьох основних частин: (i) сучасний стан досліджень, (ii) властивості нанорозмірних діелектричних оксидних частинок, (iii) методи наноструктурування та організації діелектричних наночастинок у вигляді тонких плівок та (iv) інтеграція діелектричних наночастинок в електронні пристрої в якості активних компонентів. Розділ закінчується висновками. У під розділі (i) найбільш актуальні методи синтезу діелектричних оксидних наночастинок і вплив морфології та граней частинок на їхні фізичні властивості. У під розділі (ii) представлені діелектричні, оптичні, сегнетоелектричні, п'єзоелектричні властивості нанорозмірних частинок діелектричних оксидів. У під розділі (iii) описано методи наноструктурування та організації діелектричних наночастинок в однорідні тонкі плівки. У під розділі (iv) проілюстровано застосування матеріалів діелектричного типу в пристроях накопичення енергії, конденсаторах, суперконденсаторах, транзисторах та інших пристроях.

У **розділі 2** описано основні методи, що використовувалися для характеристики діелектричних оксидних наноматеріалів. Так, для аналізу морфології наночастинок використовували скануючу електронну мікроскопію та просвічуючу електронну мікроскопію. Інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є та/або Раманівська спектроскопія, що зазвичай використовуються для отримання доступу до вібраційних властивостей кристалічної структури, безпосередньо пов'язаних з хімічними зв'язками аналізованих сполук. Ці методи також використовуються для аналізу функціоналізації поверхні. X - променева порошкова дифракція та енергодисперсійна X променева спектроскопія використовуються для елементного та структурного аналізу. Імпеданс спектроскопія був використаний для оцінки властивостей переносу заряду. Для характеристики п'єзоелектричних властивостей на рівні окремих частинок використовувався метод п'єзоелектричної силової мікроскопії.

**Розділ 3** присвячено синтезу та характеристиці діелектричних систем наночастинок типу перовскіту. Зокрема, експериментальним шляхом було отримано ряд систем наночастинок титанату барію з контрольованою

морфологією та розміром: кубічні наночастинки (середній розмір близько 15 нм), усічені кубоїдальні наночастинки (середній розмір близько 100 нм) та усічених ромбододекаедричних наночастинок (середній розмір близько 110 нм). Слід зазначити, що наночастинки з усіченою ромбододекаедричною та усіченою кубоїдальною морфологією  $\text{BaTiO}_3$  були отримані та описані вперше. Досліджено вплив морфології частинок на діелектричні властивості наночастинок на основі титанату барію. В результаті отримано наступні значення діелектричної проникності: для кубічних наночастинок із середнім розміром близько 15 нм діелектрична проникність становить 54 - 265, для усічених ромбододекаедричних наночастинок розміром 110 нм 95-1625, а для усічених кубоїдальних наночастинок розміром 100 нм - від 375 до 8734 в діапазоні частот від 1 МГц до 1 Гц. Крім того, досліджено температурну залежність діелектричної проникності. ІЧ-Фур'є аналіз показав успішну функціоналізацію поверхні олеїною кислотою, що в подальшому дозволило приготувати стабільні колоїдні розчини для осадження тонких плівок і виготовлення пристроїв. Порошкова X-променева дифракція та Раманівська спектроскопія показали, що всі зразки кристалізуються в тетрагональну фазу. Наявність постійної фероелектричної поляризації на рівні окремих частинок була доведена за допомогою п'єзоелектричної силової мікроскопії при прикладеному зовнішньому полі від -15 до 15 В.

У розділі 4 описано методику варіювання морфологією систем типу шпінелі та її вплив на діелектричні властивості. Для отримання нанокристалів  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  і  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  було використано метод золь-гель автогоріння. Результати експерименту свідчать, що на розмір, ширину забороненої зони та діелектричні властивості отриманих наночастинок шпінелі впливають декілька факторів, зокрема час горіння гелю, температура горіння та ентальпія горіння твердого хелатно-зв'язуючого агента. Однак, незважаючи на успішний синтез обох типів наночастинок  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  та  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  з контрольованою морфологією, лише наночастинки цинк хроміту були обрані для використання в якості активного компонента при виготовленні конденсаторів. Це було мотивовано високими

значеннями діелектричної проникності, отриманими в діапазоні від 400 (при 10 МГц) до 1500 (при 10 Гц).

**Розділ 5** ілюструє, зокрема інтеграцію наночастинок типу шпінелі та перовскіту в електронні пристрої. Першим кроком на цьому шляху була функціоналізація поверхні наночастинок з метою отримання стабільних суспензій, які будуть використовуватися для осадження тонких плівок. Для виготовлення тонких плівок були використані два методи, а саме: діелектрофорез та “drop casting”. Незважаючи на те, що метод діелектрофорезу дозволяють отримувати тонкі плівки з високим ступенем впорядкованості наночастинок, цей методи обмежений неперервністю тонких шарів на великих поверхнях. Цю проблему було подолано за допомогою методу “drop casting”. Для наноматеріалів перовскіту та шпінелі товщина отриманих тонких плівок варіюється від 400 нм до 4300 нм. Якість поверхні та елементний склад плівок було досліджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійного X-проміневого аналізу. Наступним кроком після визначення характеристик тонких плівок було виготовлення конденсаторів шляхом осадження срібних електродів на обидві сторони діелектричних плівок. Ефективність виготовлених конденсаторів було досліджено методом імпеданс спектроскопії. Таким чином, ми отримали наступні значення електричної ємності: 1 нФ для конденсатора на основі  $ZnCr_2O_4$ , 200 нФ для конденсаторів на основі усічених кубоїдальних наночастинок  $BaTiO_3$  і 2 нФ для конденсаторів на основі усічених ромбододекаедричних наночастинок  $BaTiO_3$ .

### **Практичне значення отриманих результатів**

Отримані результати дослідження мають велике практичне значення. Серія наносистем із контрольованими параметрами, які були створені, відкриває нові можливості у сфері мікро- та наноелектроніки. Особливо важливо відзначити методику контрольованого синтезу нанокристалів з високою діелектричною сталою, яка дозволить застосовувати ці системи у вигляді компонентів для конденсаторів, суперконденсаторів, транзисторів, сенсорів та інших мікро- та нанорозмірних пристроїв.

Систематичний підхід до методик синтезу наноматеріалів в цій роботі дозволяє встановлювати ключові фактори і умови, за яких можна досягти не лише певної морфології наноструктур, але й комплексно покращити їхні діелектричні властивості. Це відкриває перспективи для створення нових матеріалів з різноманітними морфологіями, що в свою чергу розширює спектр їхнього практичного використання.

Запропонована методика нанесення тонких плівок також має велике значення, оскільки вона дозволяє отримувати високоякісні плівки на основі різних типів наночастинок. Ця методика не потребує значних енергетичних витрат, спеціалізованого обладнання чи специфічних умов, що робить її доступною та практично застосовною в різних сферах науки та технологій.

**Ключові слова:** розмір нанокристалів  $\text{BaTiO}_3$ , діелектричні оксидні матеріали, електричні властивості, Фур'є перетворюючий інфрачервоний спектр (спектроскопія), легована кераміка, мікроструктура (густина), фероелектричний фазовий перехід, УФ-Вид оптичне поглинання, (ТГц) Раманівська – спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія (SEM), X – променева дифракція (ХПД), структура, каталіз, метод золь-гель само-загоряння, наночастинок  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  (шпінельного – типу)