

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

На правах рукописи

АТАНОВА АЛЕКСАНДРА ВЛАДИМИРОВНА

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ (PZT)-LNO-SiO₂-Si,
ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК PZT И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ
ПРИМЕНЕНИЯ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ**

Специальность 1.3.20. – «Кристаллография, физика кристаллов»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук, профессор,
Жигалина Ольга Михайловна

Москва – 2023

Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1. Особенности структуры и свойств оксидов со структурой перовскита .	13
1.1.1. Структура перовскитов.....	13
1.1.2. Многообразие и применение перовскитов	15
1.1.3. Цирконат-титанат свинца.....	22
1.1.4. Электроды для PZT	24
1.1.5. Создание пористых пленок PZT и композитов на их основе	30
1.1.6. Описание пористой структуры	33
1.2. Особенности синтеза тонких пленок методом CSD	37
1.2.1. Принцип метода химического осаждения из растворов	38
1.2.2. Сложности синтеза пленок LNO	41
1.2.3. Влияние LNO на структуру и свойства PZT	47
Выводы из литературных данных и постановка цели и задач	50
Глава 2. Материалы и методы.....	53
2.1. Объекты исследования	54
2.1.1. Растворы прекурсоров.....	54
2.1.2. Тонкие пленки LNO и композиции PZT-LNO-Si	55
2.1.3. Пористые пленки PZT	57
2.1.4. Композиты на основе пористых пленок PZT.....	60
2.2. Методы электронной микроскопии	61
2.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия.....	63
2.2.2. Растровая электронная и электронно-ионная микроскопия.....	67
2.3. Рентгенофазовый анализ	75
2.4. Четырехзондовый метод измерения сопротивления.....	75
2.5. Электрофизические характеристики.....	76
Глава 3. Структурные особенности пленок LNO и гетероструктур PZT-LNO ..	78
3.1. Эволюция структуры пленок LNO при вариации температуры отжига. 78	
3.1.1. Структура пленок после высокотемпературной сушки	78

3.1.2. Эволюция структуры пленок LNO в процессе отжига в интервале температур 550–800°C	82
3.1.3. Влияние высокотемпературной сушки на структуру LNO.....	87
3.2. Структура и свойства композиций PZT-LNO-Si, PZT-LNO-SiO _x -Si, LNO-PZT-LNO-Si.....	90
3.3. Зависимость структуры от времени отжига	98
3.4. LNO с дополнительным гомогенизирующим отжигом.....	110
3.5. Гетероструктуры PZT-LNO со столбчатой структурой электрода	117
3.6. Механизм кристаллизации пленок LNO	120
3.7. Физические свойства пленок LNO	128
Заключение по главе 3	130
Глава 4. Пористые плёнки PZT и нанокompозиты.....	132
4.1. Анализ структуры пористых пленок PZT методами РЭМ и ПЭМ.....	132
4.2. 3D-визуализация пористой структуры пленок PZT	145
4.2.1. Оптимизация параметров ионной и электронной пушек для реализации ФИП-РЭМ нанотомографии пористых плёнок PZT.....	146
4.2.2. Обработка полученных стеков	150
4.2.3. Количественный и качественный анализ трехмерной модели	152
4.3. Композиты на основе пористых пленок	166
4.3.1. Композиты на основе пленок PZT с добавлением порогена PVP	166
4.3.2. Композиты на основе пленок PZT с добавлением порогена Brij 76	168
Заключение по главе 4	174
Выводы	177
Список сокращений и условных обозначений.....	179
Публикации автора по теме диссертации.....	181
Список литературы	185

Введение

Актуальность исследования. Оксиды со структурой перовскита известны своими многообразными физическими свойствами, такими, как сегнето- и пьезоэлектричество, высокое светопоглощение и протонная проводимость, которые находят применение в водородной и солнечной энергетике, а также микро- и наноэлектронике [1–3]. Широкое применение перовскитов определяется тем, что их физические свойства могут в значительной степени управляться различными воздействиями на кристаллическое строение, такими как изменение стехиометрии, деформация, легирование, создание дефектов, формирование пористых структур и т.д., что в свою очередь открывает большой спектр функциональных возможностей [4,5]. Высокая чувствительность кристаллической структуры перовскитов к подобным воздействиям приводит, с одной стороны, к созданию новых материалов с уникальными свойствами, а с другой стороны, к усложнению понимания влияния структуры на свойства и прогнозирования последних.

Тонкопленочные композиции на основе цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT) удерживают большой интерес исследователей на протяжении нескольких десятилетий и уже широко используются для создания интегрированных сегнетоэлектрических устройств, таких как энергонезависимые запоминающие устройства, различные виды устройств микромеханики, основанные на прямом и обратном пьезоэлектрическом эффекте, пирозэффекте и других нелинейных свойствах активных диэлектриков [6,7]. Тем не менее, в настоящее время исследовательские работы в данной области ведутся интенсивно и, в зависимости от применения пленок, имеют преимущественно два направления: 1) улучшение свойств и оптимизация технологии получения тонкопленочных гетероструктур (с толщиной функционального слоя до 200 нм) для компонентов микро- и наноэлектроники,

например, энергонезависимой сегнетоэлектрической оперативной памяти (FRAM) [6,8,9]; 2) получение принципиально новых структур и свойств [6,10,11].

В первом направлении большой объем исследований посвящен поиску новых электродов для гетероструктур, повышающих физические свойства композиций и удешевляющих их себестоимость. На данный момент используются платиновые электроды, которые, несмотря на высокую электропроводность, приводят к преждевременным ухудшениям сегнетоэлектрических свойств композиций (сегнетоэлектрической усталости) из-за повышенной плотности дефектов на границе раздела «сегнетоэлектрик – электрод». Наряду с другими оксидами, одним из наиболее перспективных электродных материалов является никелат лантана LaNiO_3 (LNO), который представляет собой проводящий оксид со структурой перовскита и вызывает особый интерес в качестве прозрачного проводящего слоя или электродного материала в многослойных конденсаторных структурах на основе перовскитов из-за сходных параметров кристаллической решетки, отсутствия барьера для транспорта кислородных вакансий, прозрачности в видимом спектре и высокой электропроводности в широком диапазоне температур [12–16]. Кроме того, в полностью перовскитных структурах LNO играет не только роль электрода, но и служит затравочным слоем, обеспечивающим контролируемый рост перовскитных пленок [17,18]. Такие свойства LNO приводят к повышению пироэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических свойств, снижению сегнетоэлектрической усталости и уменьшению тока утечки перовскитоподобных структур [6,19]. Кроме использования в качестве электрода, LNO представляет большой интерес и в других областях, например, из-за способности восстанавливать кислород данный оксид находит применение в катализаторах, топливных ячейках, газовых сенсорах и суперконденсаторах [20–22], в то время как из-за возможности создания большой орбитальной поляризации Ni, LNO представляет значительный интерес для создания высокотемпературных сверхпроводящих гетероструктур [23–27].

В свою очередь, структура и состав пленок зависят от особенностей их изготовления [12,28–32]. Эпитаксиальные пленки LNO высокого качества могут быть получены на подложках монокристаллов LaAlO_3 и SrTiO_3 различными методами: магнетронным напылением на постоянном токе, молекулярно-лучевой эпитаксией, импульсным лазерным напылением и др. [33–36]. Такие пленки имеют низкое удельное сопротивление в диапазоне 100–500 мкОм·см. Однако, физические методы требуют дорогостоящего вакуумного оборудования, а использование монокристаллических перовскитовых подложек ещё больше повышает стоимость производства пленок и ограничивает размер получаемого изделия. В связи с этим, особенно перспективным с точки зрения простоты и экономичности метода является химическое осаждение из растворов (CSD) на широко используемые кремниевые подложки. Помимо стоимости оборудования, CSD обеспечивает высокую чистоту пленок и большую площадь покрытия, что особенно важно при серийном производстве полупроводниковых приборов [18,37]. Кроме того, полностью перовскитные тонкопленочные гетероструктуры можно получать в рамках только метода CSD путем смены растворов прекурсоров [15].

Однако кристаллическая структура и свойства пленок LNO, полученных методом CSD, чрезвычайно чувствительны к технологическим параметрам. Особое влияние могут оказывать состав раствора прекурсора, подложки, температурный и временной режимы сушки и отжига [18,38–40]. Пленки LNO, полученные методом CSD, часто имеют пористую поликристаллическую структуру с равноосными зернами, расположенными в подслоях, вместо желаемой столбчатой структуры [37,41–43]. В отличие от монокристаллических перовскитовых подложек кремниевые пластины имеют существенные структурные отличия от LNO и, как правило, аморфный природный оксид на поверхности, препятствующий эпитаксиальному росту зерен LNO непосредственно на подложке. Однако благодаря особой склонности LNO к формированию затравочного слоя, а также тщательному подбору технологических параметров ряду авторов уже удалось получить

ориентированную столбчатую структуру зерен LNO методом импульсного лазерного осаждения [33] и CSD [18,44]. В то же время механизм роста зерен LNO в пленках CSD до конца не изучен.

Во второй ветви разработок – создании новых материалов с уникальными свойствами – особым направлением является создание пористых и композитных плёнок на основе сегнетоэлектриков. Создание пористой структуры пленок позволяет управлять электрофизическими свойствами за счет изменения диэлектрической проницаемости и технологическими свойствами, обеспечивая получение качественных пленок без растрескивания толщиной около 1 мкм для использования их в составе различных микроэлектромеханических систем (MEMS) [45–47].

Разрабатываются различные способы получения пористой сегнетоэлектрической керамики, такие как добавление и последующее выжигание полимерных сфер, 3D-печать и т. д. [48]. В частности, получение пористой структуры в сегнетоэлектрических пленках может быть легко осуществлено золь-гель технологиями [49–51], при этом в раствор прекурсоров добавляют органические структурообразующие агенты – порогены, которые вводятся в пленочную металлооксидную сеть, формируя пространственную структуру пор, и разрушаются при термообработке, оставляя пустые поры. При создании связанной системы пор такие пленки представляют интерес и для создания нанокомпозитов, в которых матрица пленки заполняется другим материалом, что позволяет комбинировать функциональные свойства сегнетоэлектриков (а также пиро- и пьезоэлектриков), диэлектриков и полупроводниковых материалов и получать уникальные свойства итогового устройства [11]. Множество работ посвящено поиску наиболее подходящих порогенов и технологических параметров, обеспечивающих формирование оптимальной пористой структуры. В последнее время появляются отдельные работы по получению структурированных сегнетоэлектрических материалов с различной пористой структурой, в особенности интерес представляет получение упорядоченной структуры [52,53].

Оба направления исследований плёночных композиций на основе PZT объединяет отсутствие достаточных структурных исследований. Например, практически отсутствуют сведения о локальных структурных неоднородностях в данных пленках и о механизме формирования столбчатой структуры в LNO. Также нет данных о трехмерной структуре пор в пленках PZT, полученных методом химического осаждения из растворов. При этом косвенные методы исследования, основанные на измерении различных свойств материалов, не позволяют сформировать полное представление о лежащих в основе физических процессах и установить взаимосвязь между структурой и свойствами перовскитов, поэтому прямая визуализация структуры и исследования методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии крайне актуальны для данных материалов.

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

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- 1) Визуализировать особенности структуры, фазового и элементного состава композиций LNO-SiO₂-Si, PZT-LNO-SiO₂-Si, PZT/Ti-O и пористых пленок PZT и методами электронной микроскопии, электронной дифракции и энергодисперсионного анализа.
- 2) Установить роль температурных параметров на каждом этапе синтеза пленок LNO методом химического осаждения из растворов.
- 3) Проанализировать кинетику послойной кристаллизации пленок LNO и установить механизм формирования столбчатой структуры пленок LNO на подложках Si-SiO₂ на основе полученных данных.
- 4) Определить взаимное влияние слоев в композициях PZT-LNO-SiO₂-Si и установить оптимальные технологические параметры для получения столбчатой структуры слоя LNO.

5) Оценить возможность визуализации трехмерной структуры мезопоритских диэлектрических пленок томографическими методами и подобрать оптимальные параметры эксперимента для определения различных количественных характеристик.

6) На основе структурных исследований определить наиболее подходящие пористые пленки для создания композитов PZT/Ti-O путем заполнения пор методом атомно-слоевого осаждения (ALD) и выявить структурные особенности полученных композитов методами просвечивающей электронной микроскопии и ФИП-РЭМ нанотомографии.

Научная новизна:

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

2) Впервые показано, что механизм кристаллизации LNO на подложках Si-SiO₂ имеет гомогенный характер зарождения зерен одной фазы с последующей стадией рекристаллизации. Препятствием для гетерогенного зарождения в многослойном процессе осаждения являются локальные искажения кристаллической решетки, вызванные флуктуациями химического состава пленок на поверхности слоев. С учетом механизма кристаллизации выявлены условия формирования столбчатой структуры зерен.

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

4) Впервые применены методы ФИП-РЭМ нанотомографии для характеристики структуры пористых пленок PZT в объеме. Обнаружено, что

такие пленки обладают уникальной связанной системой пор, что является перспективным для создания нанокompозитов на их основе.

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

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

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

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

Основные положения, выносимые на защиту:

1) Кристаллизация LNO на подложках Si-SiO₂ осуществляется по механизму гомогенного зарождения зерен с последующей рекристаллизацией.

2) Однофазная столбчатая структура слоя LNO формируется при соблюдении следующих условий: низкотемпературная сушка при T=200°C и отжиг каждого слоя не менее 10 минут при T=650°C.

3) На формирование пористой структуры пленок PZT влияет вид порога и температура их распада.

4) Метод ФИП-РЭМ нанотомографии эффективен для визуализации и количественной характеристики структуры пористых пленок PZT.

5) Связность пор в пленках PZT+6,6 мас.% PVP и PZT+30 мас.% Brj76 позволяет синтезировать композиты путем их заполнения оксидом титана методом атомно-слоевого осаждения.

Достоверность полученных результатов. Достоверность представленных в работе результатов обусловлена использованием современного аттестованного оборудования при проведении экспериментов и специализированных программ обработки полученных данных, а также публикациями в рецензируемых научных изданиях и докладами на различных российских и международных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 8 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами (РИНЦ, Scopus, Web of Science) и включенных в перечень ведущих периодических изданий ВАК РФ. Материалы работы доложены в 15 докладах и обсуждены на следующих национальных и международных научных конференциях: XXIX Российская конференция по электронной микроскопии (Черноголовка, 29-31 августа 2022), XXII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (УрФУ, Екатеринбург, 25-28 августа 2021), IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectric (ISAF) (Virtual Conference, May 16-21, 2021), Всероссийская научно-техническая конференция студентов «Студенческая научная весна: Машиностроительные технологии» (МГТУ им. Н.Э. Баумана, 04-08 апреля, 2022 и 06-09 апреля, 2021), Девятая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (МИСиС, Москва, 22–26 ноября 2021), Virtual Early Career European Microscopy Congress (2020, November 24-26), Международной онлайн-конференция «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества» (СЭ-100) (Екатеринбург, УрФУ, 17-19 августа 2020), XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии и VI школа молодых учёных (Черноголовка, 5-6 сентября 2020), Mechanisms and non-linear problems of nucleation and growth of crystals and thin films (Saint-Petersburg, 01 –

05 July 2019), XXVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 8 -12 апреля 2019г), XXIII Всероссийская конференция с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям (ИХС РАН, 7 - 9 октября 2019 г).

Доклады по результатам работы был удостоены именной (2022г.) и первой (2019) премий на молодёжном конкурсе Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, и отмечены номинацией «лучший доклад» в секции «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы» на международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019г». Статья [А6] по материалам работы отмечена как лучшая статья года в журнале *Journal of American Ceramic Society*. Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант «Аспиранты» №20-32-90056).

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

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

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Особенности структуры и свойств оксидов со структурой перовскита

Материалы со структурой перовскита – обширный класс минералов и синтетических материалов с общей структурной формулой ABX_3 , где А и В – катионы, $A > B$, X – анион (O, F, Cl, As и др.). Данный класс материалов получил название по одноименному минералу – $CaTiO_3$, который, в свою очередь, был назван в честь минералога Л.А. Перовского.

1.1.1. Структура перовскитов

Идеальной структурой перовскита – аристотипом – принято считать кубическую решетку с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ (Рисунок 1) [54]. Четыре катиона А с ионным радиусом r_A находятся в положениях углов куба. Катион В с ионным радиусом r_B , расположенный в центре ячейки, координируется с шестью анионами радиусом r_x , расположенными в гранецентрированных позициях, образуя октаэдрическую единицу BX_6 . Октаэдрические единицы формируют трехмерную сеть с общими углами, в которой катионы А расположены в полостях и окружены 12 анионами. Полученная в результате структура кристаллической решетки очень стабильна, а в узлах А и В может располагаться и поддерживать замещение широкий спектр элементов, обогащая это семейство материалов множеством свойств.

Соединение $SrTiO_3$ обычно считается архетипом кубического перовскита, хотя по мнению авторов [55] $KMgF_3$ является лучшей альтернативой, поскольку, в отличие от $SrTiO_3$, он остается кубическим от 3,6 К до точки плавления, а на

его структуру не влияет давление до 50 ГПа. Для идеальных перовскитов параметр решетки геометрически определяется как

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_x) = 2(r_B + r_x) \quad (1)$$

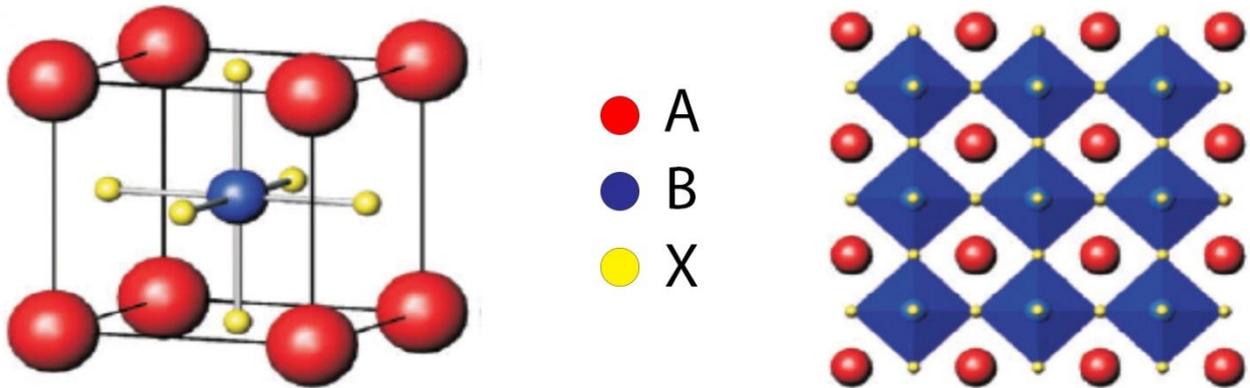


Рисунок 1. Идеальная кубическая структура перовскита [54]

В реальных перовскитах, такое соотношение ионных радиусов часто не соблюдается, и возникают искажения решетки, стабилизирующие ячейку при понижении симметрии. Стабильность структуры перовскита может быть оценена через фактор толерантности, или фактор Гольдшмидта (t):

$$t = \frac{(r_A + r_x)}{\sqrt{2}(r_B + r_x)} \quad (2)$$

Фактор толерантности показывает, насколько сильно от идеальной упаковки могут отличаться ионные радиусы при сохранении структуры перовскита. Он отражает структурные искажения, силы связи, вращение и наклон октаэдров и т. д. [56]. Условие $t=1$ представляет собой «плотную упаковку» в структуре перовскита, при которой, как правило, наблюдается идеальная кубическая структура. Однако, при отклонении фактора толерантности от единицы структура перовскита становится нестабильной и появляются искажения, приводящие к понижению симметрии решетки. Так, при $t < 1$ размер элементарной ячейки определяется ионом В-позиции, и в результате ионы А-позиции имеют слишком много пространства для колебаний. При таком

соотношении ионных радиусов происходит вращение октаэдрических единиц и наблюдается искажение кубической структуры до ромбоэдрической или орторомбической. При $t > 1$ в элементарной ячейке происходит обратная ситуация, т. е. в этом случае ионы В-позиции имеют слишком много пространства для колебаний. В таком случае перовскиты обычно испытывают полярные (сегнетоэлектрические) искажения и наблюдается сдвиг атомов из своих позиций [4,56,57]. В целом, понижение симметрии идеальной кубической решетки перовскита может осуществляться путем смещения катионов А относительно идеальных позиций, а также вращением, наклоном, деформацией октаэдров BO_6 или комбинацией перечисленных факторов [4]. Также на структуру и свойства перовскитов оказывает влияние упорядочение катионов и образование вакансий в А, В, или Х позиции [55]. Часто деформацию кристаллической решетки перовскита оценивают через угол В-О-В.

Независимо от того, какие искажения кристаллической решетки проявляются в конкретном материале, часто перовскиты описывают относительно пятиатомной псевдокубической элементарной ячейки, которая является общей для всех соединений. Такой подход используют, например, для сравнения параметров псевдокубической решетки в разных перовскитах для установления их структурного сходства.

1.1.2. Многообразие и применение перовскитов

Класс перовскитов очень обширен, и представлен как синтетическими материалами, так и минералами. В природе перовскиты встречаются в виде оксидов, фторидов, хлоридов, гидроксидов, арсенидов, антимонидов, интерметаллических соединений и силикатов [55]. Кроме природных перовскитов, уже несколько десятилетий активно ведутся работы по синтезу, исследованиям структуры и свойств синтетических перовскитов и родственных

соединений. Эта работа обусловлена фактическим и потенциальным промышленным использованием материалов со структурой перовскита в самых разных областях: от сегнетоэлектрической керамики, устройств сверхпроводимости и гигантского магнитосопротивления до фотогальванических элементов [6]. Большая часть этой работы была основана на наблюдении, что структура перовскита чрезвычайно гибка в отношении катионных и анионных замещений и устойчива к ионным дефектам. В отличие от многих других структурных типов, каждый элемент периодической таблицы, включая благородные газы [58,59], может быть обнаружен в том или ином варианте соединений со структурой перовскита [55].

На рисунке 2, заимствованном из работы Р. Роя [60], представлены типы множественного ионного замещения в решетке перовскита и реальные примеры таких структур. Одним из основных ограничений ионного замещения является то, что, в отличие от структур граната и шпинели, небольшие ионы $\approx 0,6 \text{ \AA}$ не могут быть размещены, поскольку в структуре перовскита нет тетраэдрических позиций [56]. Кроме замещения, управление структурой и свойствами перовскитов возможно создания катионных или анионных вакансий [61,62], упорядочения ионов [56,63], формирования слоистых структур [64]. Такая вариативность воздействий на структуру и получаемых свойств обеспечивает неугасаемый интерес ученых к изучению самых различных перовскитов.

Способность перовскитов образовывать многокомпонентные соединения путем замещения катионов с позиций А и В ведет к возникновению различных сложных соединений, обладающих особыми электрическими, оптическими, магнитными, сегнетоэлектрическими, пьезоэлектрическими, пироэлектрическими, сверхпроводниковыми, сегнетомагнетическими, и каталитическими свойствами [54,65]. Некоторые выдающиеся свойства отдельных перовскитов представлены на рисунке 3 [56].

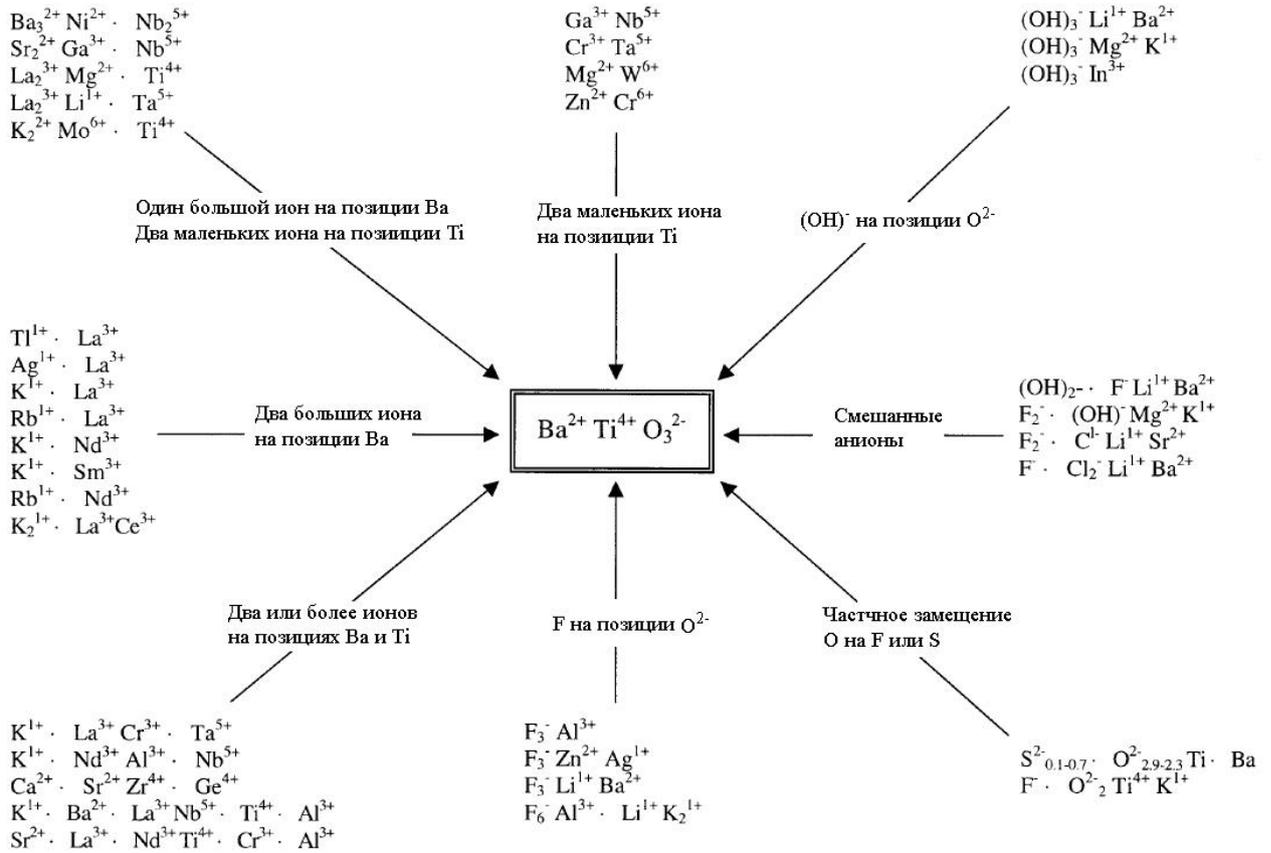


Рисунок 2. Типы множественного ионного замещения в решетке перовскита [60]

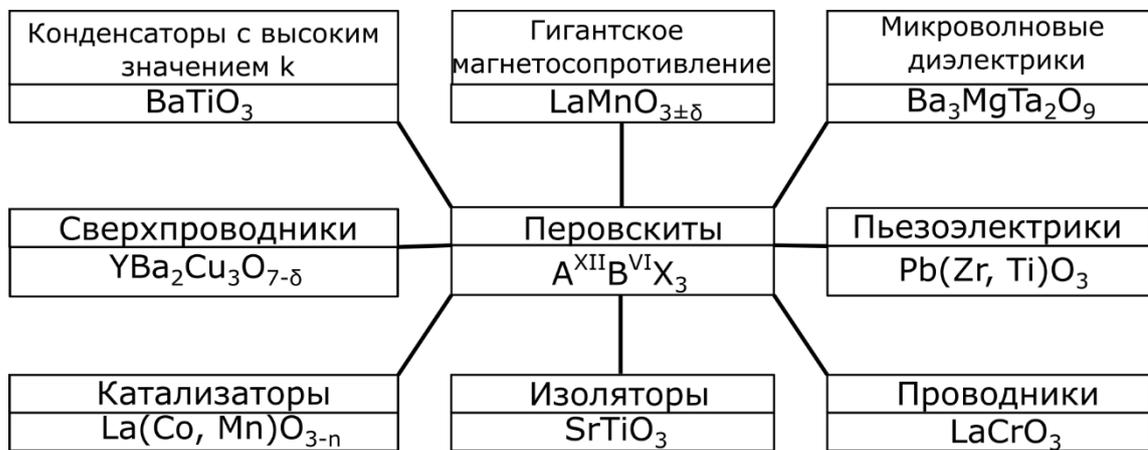


Рисунок 3. Особые свойства некоторых перовскитов. Адаптировано из [56]

Многообразные свойства перовскитов определяют их применение в сфере микроэлектроники, катализе, энергетике и многих других.

Прямой пьезоэлектрический эффект, наблюдаемый во многих перовскитах, лежит в основе некоторых устройств сбора энергии, преобразующих механическую энергию в электрическую [48], тогда как

обратный активно используется при создании актюаторов, где требуются большие механические смещения в ответ на прикладываемое электрическое поле. Пьезоэлектрические материалы являются одними из наиболее подходящих материалов для интеграции в микроэлектромеханические системы (МЭМС) из-за их превосходной эффективности преобразования энергии между механическими и электрическими областями даже в микромасштабе. Принимая во внимание обычные электростатические или емкостные МЭМС, функциональность обеспечивается специфическими микроструктурами и реализуется технологиями производства кремния. С другой стороны, если интегрировать пьезоэлектрический материал в МЭМС, появляется возможность реализовать новые функции в гораздо более простой структуре, такой как кантилевер или диафрагма.

Материалы со структурой перовскита демонстрируют широкий диапазон проводимости: среди них находятся диэлектрики (например, SrTiO_3), сегнетоэлектрики (BaTiO_3), антисегнетоэлектрики (NaNbO_3), проводники ($\text{La}(\text{Cr},\text{Mn},\text{Ni})\text{O}_3$) и сверхпроводники (YBCO) [56]. Хотя в течение 30 лет перовскитная структура доминировала в мире диэлектриков, вскоре было замечено, что комбинация ионов 4f в позиции А и ионов 3d в позиции В дает достаточно проводящие фазы при комнатной температуре и при очень высоких температурах [56].

Среди перовскитов также выделяется группа никелатов на основе редкоземельных металлов, которые обладают в разных температурных диапазонах проводниковыми и диэлектрическими свойствами [4]. Структура и физические свойства никелатов RNiO_3 , где R – трехвалентные редкоземельные металлы La, Pr, Nd, Sm и др., в зависимости от фактора толерантности, температуры и угла Ni-O-Ni представлены на рисунке 4. Одним из главных свойств никелатов, за исключением никелата лантана LaNiO_3 , является наличие резкого перехода металл-диэлектрик, температура которого уменьшается с увеличением катионного радиуса (так же с увеличением фактора толерантности и угла Ni-O-Ni). При высоких температурах RNiO_3 проявляют металлические и

парамагнитные свойства, в то время как в диэлектрическом состоянии наблюдаются также и антиферромагнитные свойства [4].

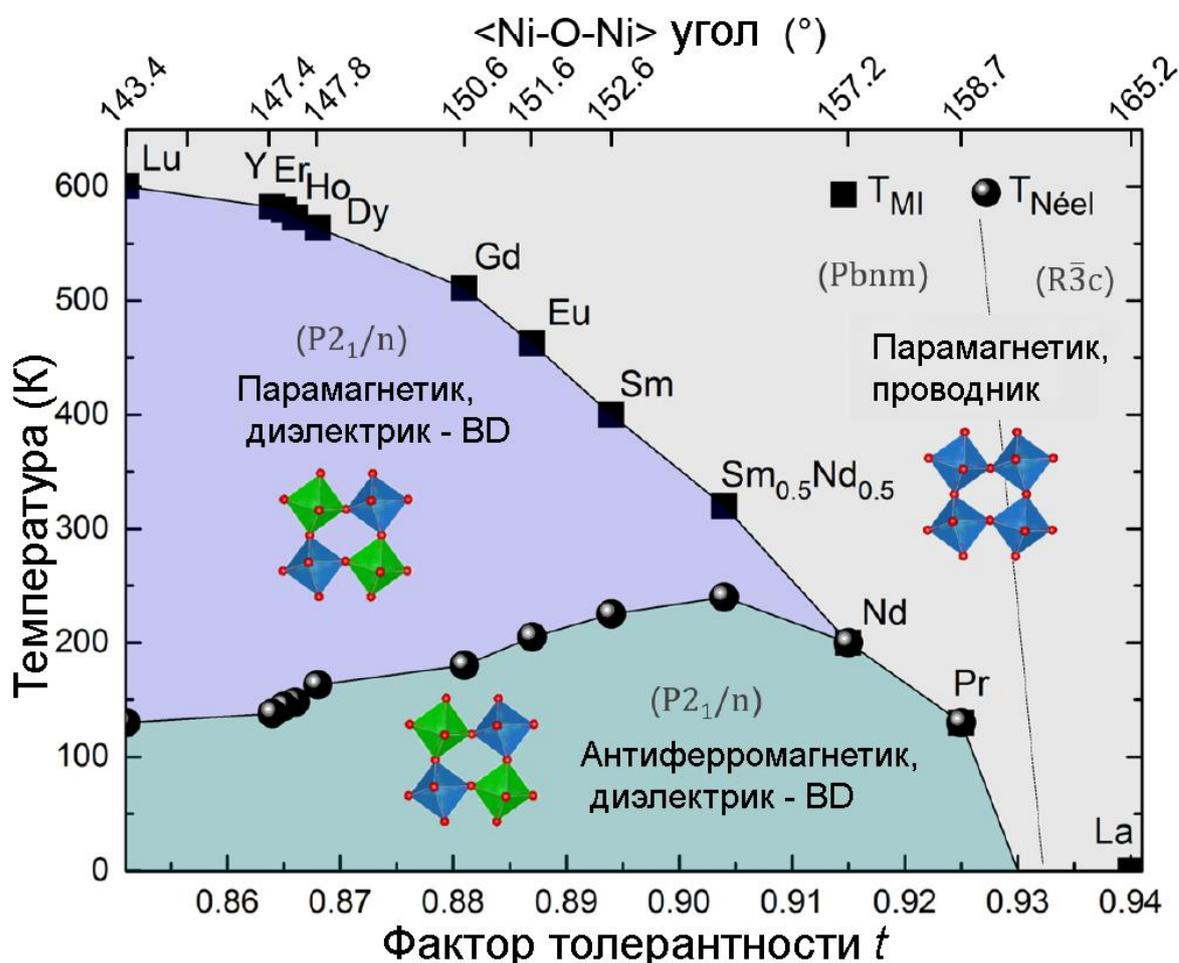


Рисунок 4. Фазовая диаграмма семейства $RNiO_3$, обобщающая эволюцию структуры, а также температуры перехода металл-диэлектрик и Нееля в зависимости от коэффициента толерантности t (нижняя ось x) и угла $\langle Ni-O-Ni \rangle$ (верхняя ось x). BD указывает на диспропорциональное состояние связи [4]

Кроме того, огромная работа проведена учеными по поиску высокотемпературных сверхпроводников среди перовскитов [56]. Из-за универсальности структуры перовскита, демонстрирующей широкий диапазон проводимости, соединения этого семейства являются основными материалами для устройств в области электрокерамики (Таблица 1).

Таблица 1. Основные материалы для некоторых устройств на основе электрокерамики [56]

Область применения	Материалы со структурой перовскита
Микроволновые диэлектрики	$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ модифицированные составы
Микроволновые диэлектрические подложки для высокотемпературных сверхпроводников	$LaAlO_3$, $NdGaO_3$, $Sr(Al_{0,5}Ta_{0,5})O_3$, $Sr(Al_{0,5}Nb_{0,5})O_3$
NO_x сенсоры	$LaFeO_3$
Диэлектрические резонаторы	$BaZrO_3$
Резисторы	$BaRuO_3$
Проводящие электроды	$SrRuO_3$, $LaCoO_3$
Сверхпроводники	$YBCO$, $BiSCO$, $Ba(Pb,Bi)O_3$
Материалы для лазеров	$YAlO_3$
Ферромагнетики	$(Ca,La)MnO_3$

Происхождение сегнетоэлектричества в перовскитах связано с особенностями кислородного октаэдрического звена. В простых сегнетоэлектриках (при температуре ниже T_c) происхождение сегнетоэлектричества в высокосимметричном параэлектрическом перовските определяется двумя неравными расстояниями связи Ti-O(1) и Ti-O(2) (и, таким образом, уменьшением симметрии $m3m$ до $4mm$). При температуре перехода T_c , когда Ti-O(1)=Ti-O(2), искаженный перовскит снова переходит в высокосимметричную кубическую фазу $m3m$ [56].

Повышенный интерес к сегнетоэлектрикам со структурой перовскита в последнее время частично связан с тем, что они считаются хорошими кандидатами для устройств энергонезависимой памяти с произвольным доступом (FRAM) из-за их высоких значений диэлектрической проницаемости и гистерезиса их поляризации в зависимости от электрического поля. Два состояния спонтанной поляризации используются как логические состояния запоминающего устройства, не требующего резервного питания для сохранения хранимой информации. Фактически, встраиваемые сегнетоэлектрические запоминающие устройства рассматриваются для реализации в коммерческих устройствах, таких как сотовые телефоны и смарт-карты. Для этой области рассматривались различные материалы со структурой перовскита, такие как

танталат стронция-висмута $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), титанат бария-стронция $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST), La-замещенный титанат висмута $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) и цирконат-титанат свинца $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT). Среди этих перовскитных сегнетоэлектрических материалов только два — SBT и PZT — были серьезно рассмотрены для применения в FRAM. Однако существуют определенные препятствия на пути к их переходу в производство. Например, конденсаторы SBT с Pt-электродами демонстрируют незначительную усталость, но высокие температуры синтеза SBT (750–850°C), превышают пределы стабильности кремния и нижележащих барьеров, что приводит к интенсивной взаимной диффузии и окислению кремниевой пластины, а соответственно и к плохой работе устройства. PZT с этой точки зрения является более перспективным материалом для FRAM, так как высококачественные слои PZT могут быть выращены большинством методов при температурах 500–650°C, что делает возможным его интеграцию в кремниевую технологию. Кроме того, PZT обладает превосходными сегнетоэлектрическими свойствами, такими как более высокая диэлектрическая проницаемость, более низкое коэрцитивное поле и более высокая температура Кюри по сравнению с BST, а также выдающимися пьезоэлектрическими свойствами, которые уже нашли применение во многих областях [56]. Микронасосы для головок струйных принтеров и микрогиросенсоры, состоящие из тонких пленок PZT уже поступили в продажу [66]. Кроме того, в 2017 году в коммерческие жесткие диски были установлены двухступенчатые приводы с использованием перенесенных тонких пленок PZT. Что касается других приложений приводов, прилагались постоянные усилия для разработки зеркал МЭМС-сканера и приводов автофокусировки в камерах [67,68]. Кроме того, роботы миллиметрового масштаба являются одним из наиболее привлекательных будущих применений пьезоэлектрических тонких пленок на основе PZT [69], в то время как пьезоэлектрические микромашиные ультразвуковые преобразователи (pMUT) и пьезоэлектрические накопители энергии вибрации (PVEH) являются многообещающими приложениями

датчиков или генераторов энергии с использованием пьезоэлектрических тонких пленок [3,70].

Благодаря своим свойствам и широкому кругу применений PZT заслуживает отдельного внимания и рассмотрен более подробно в следующих главах.

1.1.3. Цирконат-титанат свинца

Цирконат-титанат свинца ($\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$, PZT) – смешанный оксид системы PbTiO_3 - PbZrO_3 со структурой перовскита и ярко выраженными сегнетоэлектрическими свойствами. В случае PZT позиции А (углы куба) заняты ионами Pb^{2+} , позиции В (центр куба) — ионами Zr^{4+} или Ti^{4+} , а ионы O^{2-} занимают центры граней [6]. Диаграмма состояния системы PbTiO_3 - PbZrO_3 показана на рисунке 5.

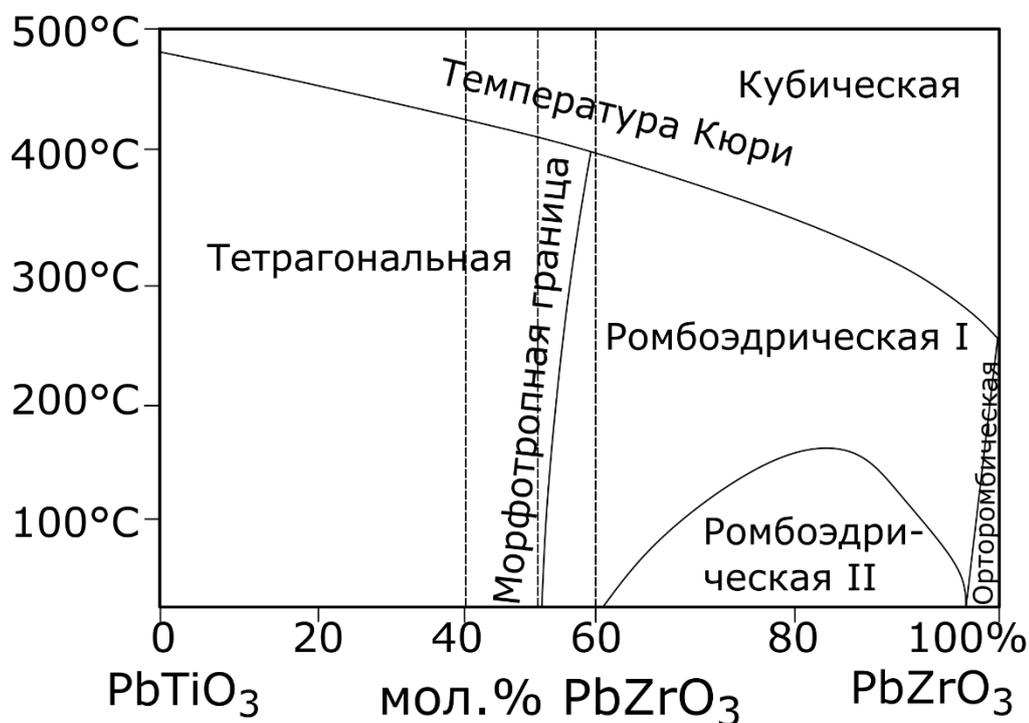


Рисунок 5. Диаграмма состояния системы PbTiO_3 - PbZrO_3

PbTiO_3 имеет температуру Кюри $490\text{ }^\circ\text{C}$, при которой он претерпевает фазовый переход первого рода из кубической параэлектрической фазы в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу с параметрами решетки $c = 4,153\text{ \AA}$ и $a = 3,899\text{ \AA}$. В свою очередь, PbZrO_3 ($a = 5,886\text{ \AA}$, $b = 11,749\text{ \AA}$, $c = 8,248\text{ \AA}$) — антисегнетоэлектрик при комнатной температуре с точкой Кюри, равной $230\text{ }^\circ\text{C}$, где происходит переход кубической параэлектрической фазы в орторомбическую антисегнетоэлектрическую. Выше температуры Кюри PZT имеет кубическую структуру во всем диапазоне составов [6]. Большинство составов являются сегнетоэлектриками. Около морфотропной фазовой границы (МФГ, $\text{Zr/Ti}=52/48$), где соседствуют две фазы (тетрагональная и ромбоэдрическая), сегнетоэлектрические свойства проявляются максимально и традиционно используются в различных устройствах. Направление вектора поляризации в тетрагональной решетке – $[001]$, в ромбоэдрической – $[111]$. В случае тонких плёнок, составы, обогащенные титаном (тетрагональные, $R/4mm$), обнаруживают более высокие пьезоэлектрические коэффициенты. Составы, обогащённые цирконием (ромбоэдрические, $R3c$ и $R3m$), могут иметь минимальное коэрцитивное поле, высокие значения спонтанной поляризации (20 мкКл/см^2) и остаточной поляризации (45 кВт/см), и минимальную скорость деградации свойств [71]. Ранее считалось, что повышенная сегнетоэлектрическая чувствительность PZT вблизи МФГ обусловлена сосуществованием тетрагональной и ромбоэдрической фаз, однако более поздние структурные исследования PZT показывают возможное существование моноклинной фазы вблизи МФГ, ответственной за необычно высокий пьезоэлектрический отклик PZT [72]. Существование моноклинной фазы, однако, не является полностью доказанным, и фазовый состав вблизи МФГ все еще активно обсуждается [6].

Как правило, в PZT формирование перовскитной фазы проходит через образование пироклороподобных метастабильных несегнетоэлектрических промежуточных фаз [71]. Небольшие количества такой остаточной вторичной фазы могут играть отрицательную роль в процессе интеграции плёнок [73].

Как было указано ранее в п. 1.1.2, PZT демонстрирует высокие значения поляризации, пьезоэлектрических и пирозэлектрических коэффициентов и используется, например, для изготовления ферроэлектрических запоминающих устройств (FRAM), пьезоэлектрических приводов, механических накопителей энергии и пирозэлектрических наногенераторов для управления беспроводными сенсорными сетями [5,6,48]. В большинстве приложений функциональные оксиды должны быть интегрированы в виде тонких пленок, часто в сочетании с нижним и верхним электродами, а также возможными технологическими слоями, формируя конденсаторную структуру.

Однако проблемой использования композиций на основе PZT является сегнетоэлектрическая усталость – ухудшение электрических свойств с количеством циклов переполяризации – которая на данный момент не нашла решения [6]. Природа усталости не совсем ясна, но считается, что она возникает из-за скопления кислородных вакансий на границе раздела металлического электрода и сегнетоэлектрика, что приводит к возникновению внутреннего электрического поля, препятствующего переключению доменов. Среди металлических электродов предпочтение отдается платине, поскольку она устойчива к окислению при формировании сегнетоэлектрического слоя. Однако, конденсаторы Pt/PZT/Pt теряют более 50% своей поляризации в течение 10^8 – 10^{10} циклов, что неприемлемо для интегральных схем, где требуется усталостная долговечность более 10^{14} циклов [6]. В связи с этим, активно ведутся работы по поиску новых электродов для композиций на основе PZT.

1.1.4. Электроды для PZT

В отличие от монокристаллических подложек, используемых для выращивания пленок для электрооптических приложений, проводящие нижние электроды необходимы для роста перовскитных оксидов при использовании в

качестве сегнетоэлектрических конденсаторов, например, в FRAM [6]. Такой конденсатор формируется на подложке (как правило, Si) и состоит из нижнего и верхнего электродов и слоя сегнетоэлектрика между ними.

Известно, что кристаллическая и зеренная структура PZT-пленки играют важную роль для сегнетоэлектрических свойств [6]. Оптимальной структурой зерен PZT с точки зрения получения свойств считается монокристаллическая (эпитаксиальные пленки) или столбчатая. При этом на структуру и свойства сегнетоэлектрических пленок в гетероструктурах сильное влияние оказывают нижележащие слои, то есть электроды, которые определяют условия гетерогенного роста зерен PZT.

В связи с этим, для создания устройств хорошего качества электрод должен удовлетворять следующим требованиям [6]:

1. Для получения высококачественной кристаллической структуры параметр решетки электрода должен быть близок к сегнетоэлектрическому материалу, иметь схожую структуру и совместимую химию.
2. Электрод должен быть непроницаем для компонентов сегнетоэлектрического слоя с целью препятствия взаимной диффузии в процессе роста и после отжига.
3. Электрод должен обеспечивать низкие токи утечки.

Чтобы удовлетворить этим требованиям и улучшить качество кристаллической структуры сегнетоэлектрической пленки и ее свойства, разрабатывают различные типы электродов, которые могут быть разделены на две основные группы: металлические и оксидные [6].

1.1.4.1. Металлические электроды

Среди металлов наиболее широко используемым нижним электродом для тонких пленок PZT в сегнетоэлектрических конденсаторах является платина (Pt) в связи с малым несоответствием параметров решеток платины и PZT (~3%), устойчивостью к окислению, а также высоким барьером Шоттки, что приводит к низкому току утечки. Для улучшения адгезии Pt с SiO₂ и препятствия

образования силицидов Pt при высокотемпературном отжиге используют дополнительные буферные слои, такие как Ti, TiO₂, TiN, Ta, Zr, ZrO₂, и Ru [74,75]. Микроструктура, предпочтительная ориентация (текстура) и сегнетоэлектрические свойства PZT-пленок, выращенных на нижнем Pt электроде, сильно зависят от адгезионного слоя под Pt-слоем, а также от условий изготовления Pt-электродов [76].

Самая важная проблема в PZT конденсаторах с нижним электродом из Pt заключается в низкой сегнетоэлектрической (поляризационной) усталости. Поскольку остаточная поляризация в конденсаторе Pt/PZT/Pt обычно резко снижается после 10¹⁰ циклов переключения, структура конденсатора с Pt-электродами не подходит для применения в энергонезависимой памяти с произвольным доступом [77].

Другими используемыми в качестве электродов металлами являются иридий (Ir) и рутений (Ru). Иридий также обладает малым несоответствием кристаллической решетки с PZT (~5,1%) и сам по себе является диффузионным барьером, предотвращающим диффузию кислорода и последующее окисление нижних слоев. Большинство пленок PZT, выращенных на Ir- и Ru- электродах, продемонстрировали резкое улучшение усталостных свойств (до 10¹¹-10¹² циклов[78]). Однако пленки PZT на иридиевом электроде имели случайную ориентацию, состоящую преимущественно из перовскита, но также содержащую фазу пирохлора [79]. Вероятно, это связано с образованием IrO₂ на границе раздела PZT/Ir, который влияет на ориентацию и микроструктуру пленок PZT.

Вместо использования вышеупомянутых благородных металлов (Pt, Ir, Ru), такой базовый металл как Cu также применяется в сегнетоэлектрических тонкопленочных конденсаторах. Главное преимущество использования медного электрода – его экономичность и более низкое удельное сопротивление (1,7 мкОм·см), что открывает путь для высокочастотных применений, а также дает возможность интеграции PZT пленок с Cu в применениях, где требуется высокая плотность памяти [80]. Композиции PZT-Cu обладают высокими усталостными характеристиками, однако, из-за большого несоответствия коэффициентов

теплового расширения между PZT и Cu в некоторых случаях появлялись микротрещины, которые могли быть причиной высокого тока утечки около 10^{-6} А [6].

1.1.4.2. Оксидные электроды

В начале 1990-х годов многие группы инициировали исследования по использованию проводящих оксидов в качестве альтернативы электродам из благородных металлов в сегнетоэлектрических конденсаторах, чтобы решить серьезную проблему поляризационной усталости, которая обычно возникает в конденсаторах с Pt. Электроды на основе оксидов интенсивно изучались из-за их соответствия решетке, структурной и химической совместимости, высокого диффузионного барьера для кислорода, фазовой стабильности при высоких температурах и превосходных усталостных свойств по сравнению с электродами из Pt. Считается, что кислородные вакансии в тонких пленках PZT могут быть легко заполнены кислородом из оксидных электродов, что приводит к уменьшению количества кислородных вакансий, образующихся на границах раздела, и, следовательно, к уменьшению сегнетоэлектрической усталости [6]. Среди оксидных электродов наибольшее внимание привлекают IrO_2 и RuO_2 , а также проводящие оксиды со структурой перовскита.

Успешное предотвращение поляризационной усталости было достигнуто при использовании электродов IrO_2 и RuO_2 [80–82]. Данное улучшение было связано [80] с уменьшением кислородных вакансий по сравнению с Pt-электродами, высокими диффузионными барьерами оксидов, предотвращающими диффузию Pb, O и Si, а также хорошей термической стабильностью оксидных электродов в кислородной атмосфере.

Однако, пленки PZT пленки, сформированные на IrO_2 и RuO_2 электродах, показывали более низкие значения остаточной поляризации в сравнении с композициями на Pt. Ухудшение характеристик связывают с формированием поликристаллической и неориентированной структуры PZT [81]. Другой проблемой является возникновение высокого тока утечки. Так как эти

недостатки, по всей видимости, связаны со структурным несоответствием данных оксидных электродов и PZT, фокус в поиске новых материалов сместился на группу проводящих перовскитных оксидов [6].

Среди оксидов со структурой перовскита в качестве электродных материалов исследовали $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), SrRuO_3 , LaNiO_3 , BaPbO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) и др. [6]. Данные перовскитные электроды не только обладают преимуществами Pt-электродов (это схожие параметры решетки), но и показывают высокие показатели по сопротивлению усталости, решая основную проблему Pt-электродов.

Среди данных оксидов в качестве предпочтительных кандидатов для электродов полностью перовскитных микроэлектронных устройств особенно выделяются SrRuO_3 и LaNiO_3 . Однако сообщается, что SrRuO_3 имеет тенденцию к образованию более грубой поверхности либо при малой (<30 нм), либо при большой толщине (> 100 нм) [83]. В таких случаях между электродом и активным слоем может образоваться сильно поврежденная граница, которая может привести к ухудшению функциональных характеристик. LaNiO_3 имеет тенденцию к образованию трещин только при очень большой толщине (> 300 нм), и, следовательно, является более универсальным электродным материалом. Кроме того, LaNiO_3 имеет более низкую стоимость, чем SrRuO_3 [4]. В связи с этим, LaNiO_3 заслуживает отдельного внимания как кандидат для электродов и более подробно рассмотрен ниже.

1.1.4.3. LNO

Никелат лантана LaNiO_3 (LNO) — проводящий оксид со структурой перовскита ABO_3 . Способность LNO восстанавливать кислород обеспечивает его широкое применение в катализе, топливных элементах, газовых сенсорах и суперконденсаторах [20–22]. LNO представляет значительный интерес для создания высокотемпературных сверхпроводящих гетероструктур в связи с возможностью создания большой орбитальной поляризации Ni [23–27]. Наиболее интересным свойством никелатов редкоземельных элементов RNiO_3

является их переход металл-изолятор, который открывает возможности для интересных приложений, поскольку им можно управлять с помощью внешнего воздействия [4]. Например, Marshall и др. продемонстрировали полевой транзистор с LNO-каналом, удельное сопротивление которого можно изменять с помощью сегнетоэлектрического затвора PZT [84]. Кроме того, LNO является перспективным материалом для разработки пассивных и активных электрооптических устройств в ТГц частотах [85].

Однако наиболее внимание LNO получил, как наиболее подходящий электродный материал для оксидной электроники благодаря относительно низкому удельному электрическому сопротивлению (около 100 мкОм·см) и параметрам решетки, близким к параметрам многих сегнетоэлектрических и мультиферроидных перовскитов [12–15]. По этой причине сегнетоэлектрические/LNO-структуры широко используются для изготовления конденсаторов с улучшенными конструктивными и электрическими характеристиками на основе сегнетоэлектрических перовскитов, в том числе цирконат-титаната свинца (PZT), титаната бария-стронция (BST) и др. [17,18].

Электропроводность LNO чрезвычайно чувствительна к составу и структуре пленок. Пленки стехиометрического состава характеризуются металлическим поведением во всем интервале температур, тогда как при дефиците кислорода наблюдается переход от проводящего состояния к диэлектрическому [37,86]. Было показано, что удельное сопротивление объемных кислород-дефицитных образцов $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ изменяется от 790 до 5350 мкОм·см при изменении δ от 0,02 до 0,14 [87]. Зависимость проводимости от дефицита кислорода δ объясняется изменением валентности никеля от Ni^{3+} до Ni^{2+} с увеличением δ [37,88,89]. Кроме того, электрические свойства LNO очень чувствительны к напряжениям в пленке, а также к таким дефектам, как границы зерен и поры [44]. Удельное сопротивление пленок LNO может варьироваться от 10^{-2} до 10^{-4} Ом·см в зависимости от метода и конкретных технологических параметров [31,32,42,90]. Как правило, наилучшие свойства достигаются в стехиометрических эпитаксиальных или столбчато-зернистых пленках.

В свою очередь, структура и состав пленок зависят от материала подложки и методов осаждения [12,28–32]. Высококачественные эпитаксиальные пленки LNO с низким удельным сопротивлением (100-500 мкОм·см) могут быть получены на монокристаллических подложках с близкими параметрами решетки (LaAlO_3 , SrTiO_3) методами физического осаждения из газовой фазы (PVD), молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE) или импульсного лазерного осаждения (PLD) [29]–[32]. Однако практическое применение таких пленок ограничено небольшими размерами образцов и высокой себестоимостью производства. В большинстве случаев требуется нанесение пленки LNO на подложку различной структуры, в том числе аморфную, например Si-SiO₂. По этой причине химическое осаждение из растворов (CSD) широко используется для осаждения пленок LNO на подложки из различных материалов, размеров и форм, включая стандартные кремниевые пластины [18,37,91].

Часть данной работы посвящена изучению пленок LNO, полученных методом химического осаждения из растворов, как наиболее перспективных электродов для композиций на основе PZT.

1.1.5. Создание пористых пленок PZT и композитов на их основе

Введение пористости или других материалов в диэлектрики и полупроводники может привести к усилению нелинейно-оптических эффектов [92–94], уменьшению диэлектрической постоянной k (low- k диэлектрики) [95,96], генерации второй гармоники [97,98], возникновению пьезоэлектрических свойств в пористом кремнии [99], изменению сегнетоэлектрических и сегнетомагнетических свойств [11,100] и др., и потому активно исследуется.

В случае пьезо- и пироэлектриков, подобное наноструктурирование позволяет регулировать независимо в некотором диапазоне такие связанные

свойства, как продольный и поперечный пьезоэлектрические эффекты, повышать коэффициент пьезоэлектрического напряжения для применений в области ультразвуковых преобразователей и низкочастотных сенсоров [48,101,102], снижать акустический импеданс для достижения лучшего контакта между пьезоэлектриком и средой [103,104] и уменьшать диэлектрическую проницаемость для улучшения характеристик пьезоэлектрических [105] и пьезоэлектрических устройств [106]. Создание пористой структуры также позволяет изготавливать толстые пленки без растрескивания [51,107], что особенно важно для пьезоэлектрических микроэлектромеханических систем, поскольку выходной сигнал увеличивается за счет увеличения толщины пленки, а электромеханический отклик усиливается за счет локальной упругой релаксации [107–110].

Значительный интерес представляет создание композиционных пленок, состоящих из двух и более различных материалов и обладающих уникальными физическими свойствами. Например, активно исследуются композиты–мультиферроики, состоящие из сегнетоэлектриков и ферромагнетиков, которые находят применение в различных датчиках, преобразователях и устройствах спинтроники [111]. Matavž A. и др. [100] предложили вариант синтеза композита-мультиферроика на основе пористого PZT заполненного магнитным материалом NiFe_2O_4 , используя золь-гель метод. С помощью пропитки PZT раствором NFO удалось получить пленки, обладающие слабой гистерезисной зависимостью поляризации от напряжения и намагниченности от магнитного поля. В работах J.Chang и S.Tobert [112,113] поры пленок CoFe_2O_4 заполняли PZT с помощью атомно-слоевого осаждения. Другие композиты на основе оксида бария-стронция-титана (BSTO) в сочетании с неэлектрически активной оксидной керамикой (оксиды магния, алюминия, циркония) были разработаны для применения в антеннах с фазированной решеткой [114].

Цирконат-титанат свинца демонстрирует превосходные сегнето-, пьезо- и пьезоэлектрические свойства и поэтому создание пористых пленок и композитов на их основе представляет большой интерес для различных применений,

использующих эти эффекты, в частности для создания устройств сбора энергии на основе пьезо- или пирозлектрических эффектов [48], различных актюаторов и преобразователей [48], гидрофонов [103], блоков питания на эффекте деполяризации при ударном сжатии [115], детекторов инфракрасного излучения [105].

Разработано множество методов получения пористой сегнетоэлектрической керамики с различной внутренней структурой, таких как выжигание полимерных сфер, метод полимерной губки, трехмерная печать и др. [48,116,117]. Кроме того, пористая структура в сегнетоэлектрических пленках может быть получена золь-гель методом [6,118,119]. Органические соединения, известные как порогены, добавляются в раствор прекурсора и впоследствии встраиваются в растущую сеть металл-оксид-металл во время формирования пленки в результате фазовой сегрегации. В процессе термообработки порогены разрушаются, оставляя пустые поры. В некоторых случаях в качестве порогенов используются поверхностно-активные вещества (ПАВ), тогда нековалентные взаимодействия с молекулами ПАВ запускают самосборку, что приводит к образованию упорядоченных структур пор.

Один из наиболее популярных порогенов для изготовления пористых пленок PZT – поливинилпирролидон (PVP) [51,120]. Исследования показывают, что толщина пленки нелинейно зависит от содержания PVP в связи с усадкой пленки [121], при этом выявлено снижение диэлектрической проницаемости и остаточной поляризации [122]. Немногочисленные исследования структуры таких пленок показывают, что размер пор и размер зерна увеличиваются с увеличением молекулярной массы PVP, при этом также усиливается и шероховатость поверхности [120,123]. Однако детальное описание микроструктуры этих пленок пока не представлено в литературе. Интерес также представляет использование в качестве порогенов новых материалов, например, додециловый эфир полиэтиленгликоля, известный под маркой Brij. Это поверхностно-активное вещество, которое широко используется для

приготовления пористых материалов на основе диоксида кремния [124], однако структура пористых PZT с данным порогеном впервые изучена в данной работе.

Относительные характеристики различных пористых твердых тел в вышеупомянутых приложениях сильно зависят от внутренней структуры пор каждого материала. Следовательно, чтобы лучше понять конкретный физический процесс, происходящий в пористой среде, необходимо полностью охарактеризовать различные свойства пористых материалов, такие как геометрия и размер пор, их связность и т. д. [125].

1.1.6. Описание пористой структуры

Описание пористой структуры часто имеет вольный характер и потому вносит некоторую неясность в работы и недопонимание между авторами. В связи с этим, чтобы избежать двусмысленности, ниже приведены основные понятия по описанию пористых твердых тел, предложенные в 1994 году Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) в техническом отчете «Рекомендации по описанию пористых твердых веществ» [126].

Поры, в соответствии с их доступностью для внешней среды, разделяют на закрытые и открытые. К закрытым порам относят полости, полностью изолированные от своих соседей, например, как в области (а) на рисунке 6. Они влияют на такие макроскопические свойства, как насыпная плотность, механическая прочность и теплопроводность, но малоактивны в таких процессах, как течение жидкости и адсорбция газов. С другой стороны, поры, которые имеют непрерывный канал связи с внешней поверхностью тела, такие как (b), (c), (d), (e) и (f), описываются как открытые поры. Некоторые могут быть открыты только с одного конца – например, (b) и (f), тогда они описываются как слепые поры. Другие могут быть открыты с двух концов (сквозные поры), как,

например, (e). Близкой к пористости, но отличной от нее является шероховатость внешней поверхности, представленная в области (g). Чтобы провести различие, удобное и простое соглашение состоит в том, чтобы считать, что шероховатая поверхность не является пористой, если на ней нет неровностей, глубина которых превышает их ширину [126].

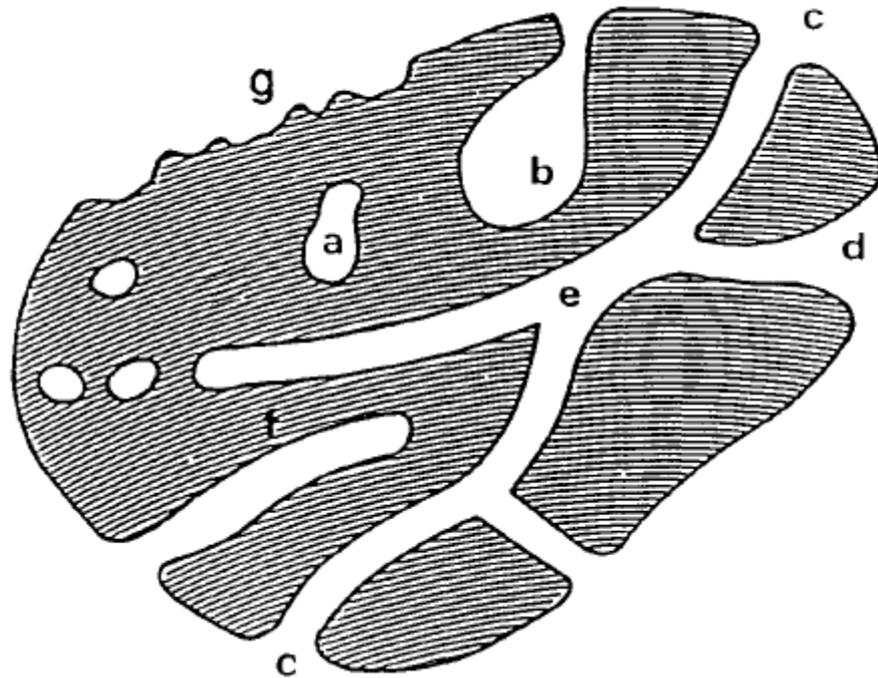


Рисунок 6. Схематическое изображение пористого материала с различным видом пор [126]

На практике для разделения пор на открытые и закрытые часто привязываются к физическому методу измерения. В работе Ruike и др. [127] термин «закрытая пора» используется для обозначения пор, через которые атомы гелия не могут проникнуть при 303 К. Другая интерпретация термина «закрытая пора» — это открытая пора, ширина которой меньше размера молекулы зонда. Такие эффективно закрытые поры и химически закрытые поры следует обозначать как латентные поры [128].

Поры также можно классифицировать в зависимости от их формы (Рисунок 6): они могут быть цилиндрическими (открытыми (c) или слепыми (f)), в форме чернильницы (b), воронкообразные (или конические) (d) или

щелевидные [126,128]. Однако, классификация по форме пор менее однозначная и полная, и часто не описывает всего многообразия пористых структур, в связи с чем авторы используют свои описания, более точно отражающие форму пор в конкретном случае. Также описание многих реальных пористых твердых тел осложняется наличием различных форм пор в одном и том же материале; соединением пор разного размера, формы и расположения; широким диапазоном размеров пор.

Одним из основных количественных параметров пористых тел является пористость ε (3) – отношение общего объема пор к кажущемуся объему частицы или порошка (то есть без учёта пустот между частицами). В некоторых случаях выделяют открытую пористость – объем пор, доступных при измерении методом с использованием определённых молекул, и закрытую пористость. При этом должны быть указаны методы измерения пористости.

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V} \quad (3)$$

Объем пор V_p , используемый в приведенном выше соотношении, может быть либо объемом открытых пор (что приводит к «открытой пористости»), либо объемом закрытых пор (что приводит к «закрытой пористости»), либо объемом обоих типов пор вместе (приводит к «общей пористости») [126]. Значение ε зависит от методов определения кажущегося объема V и объема пор V_p : некоторые методы имеют доступ только к открытым порам (например, адсорбционные методы и методы с использованием жидкости), тогда как другие могут позволяют определять общую пористость (например, методы радиационного рассеяния). Также получаемые значения объемов пор и материала зависят от размера используемого молекулярного зонда и других параметров. Таким образом, полученное значение пористости будет отражать не только физические свойства материала, но и экспериментальный метод, использованный для ее определения [126].

Другой характеристикой пористых тел является удельная площадь поверхности S , которая определяется как доступная (или обнаруживаемая)

площадь твердой поверхности на единицу массы или объема материала. Этот параметр зависит от используемого метода и экспериментальных условий, а также от размера используемого зонда (например, размера молекулы адсорбата, длины волны излучения и т. д.). Однако, поскольку интерпретация таких измерений обычно основывается на упрощенных моделях рассматриваемых процессов, зарегистрированное значение может дополнительно зависеть от достоверности допущений, присущих модели.

Отдельным дискуссионным вопросом является размер пор. Согласно ИЮПАК [126], размер поры (или ширина поры) определяется как расстояние между двумя противоположными стенками поры (диаметр цилиндрических пор, ширина щелевидных пор). Однако при недостатке возможностей прямой визуализации пор, вместо реального размера пор используют гидравлический радиус – среднее значение для пористого твердого тела, полученное по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), то есть по соотношению:

$$q = \frac{V_p}{A} \quad (4)$$

где q – гидравлический радиус, V_p – объем пор, определенный при насыщении, A – площадь поверхности.

По размеру поры условно разделяются на макропоры > 50 нм, мезопоры в диапазоне $2,0 \div 50$ нм и микропоры $< 2,0$ нм [126].

Проблемы определения размера пор усложняются тем, что форма пор обычно неправильная и неоднородная, что приводит к множеству определений «размера». Кроме того, пористые системы обычно состоят из взаимосвязанных сетей, и полученные результаты часто зависят от последовательности, в которой встречаются поры в рамках используемого метода (например, внедрение ртути). По этим причинам количественные описания структуры пор часто основываются на модельных системах [126]. При этом, в большинстве случаев использования пористых твердых тел размер пор является основным параметром и потому активно разрабатываются методы, целью которых является проведение анализа размера пор.

В целом, методы исследования пористой структуры можно разделить на косвенные методы (методы радиационного рассеяния; пикнометрия – измерения, основанные на вытеснении жидкости, адсорбционные методы, ртутная порометрия, калориметрические методы), а также методы прямого наблюдения пористой структуры (стереологические подходы, используемые в оптической и электронной микроскопии, а также различные томографические методы визуализации трехмерного объема) [126]. Все методы находят свою область применения в зависимости от простоты метода, воздействия на структуру (разрушающие и неразрушающие), измеряемого диапазона пор, измеряемой пористости: открытой, закрытой или общей и др. При синтезе новых наноматериалов, таких как пористые сегнетоэлектрические пленки и композиты, базирующиеся на кремниевой подложке, особенно важным становится определение реальной структуры пор и потому на первое место выходят прямые методы наблюдения структуры.

1.2. Особенности синтеза тонких пленок методом CSD

Технология получения тонких пленок требует отдельного внимания, так как результирующие свойства могут сильно отличаться от свойств объемного материала [3,5]. Как было упомянуто ранее, электроды LNO для конденсаторных структур на основе PZT, как и сами пленки PZT, в том числе пористые, могут быть получены в рамках одного метода – химического осаждения из растворов (CSD). Данный метод представляет собой успешный инструмент для получения керамических тонких пленок и перспективен для применения в промышленности, обладая такими достоинствами, как универсальность, низкая стоимость необходимого оборудования, масштабируемость, высокая скорость осаждения, простота контроля стехиометрии и т. д. [129]. В данном разделе более

подробно освещены аспекты получения пленок LNO и PZT методом химического осаждения из растворов.

1.2.1. Принцип метода химического осаждения из растворов

Метод химического осаждения состоит из следующих основных этапов: синтез раствора прекурсоров, осаждение, сушка и отжиг с целью кристаллизации (Рисунок 7) [16].

Для синтеза растворов прекурсоров, как правило, используются соли, карбоксилаты или другие металлоорганические соединения, такие как алкоксиды металлов и β -дикетонаты металлов. Часто во время синтеза включают такие добавки, как химические стабилизаторы, чтобы регулировать свойства конечного раствора покрытия. Обычно растворы содержат желаемую стехиометрию тонкой пленки, однако при определенных обстоятельствах требуются корректировки состава в отношении точной стехиометрии оксида металла. К ним относятся [16]:

- Потери из-за летучести компонента (например, PbO в пленках PZT)
- Потери из-за диффузии компонентов в подложку (например, потери Bi из танталата стронция-висмута — SBT).
- Преднамеренное отклонение от стехиометрии для желаемого образования вторичных фаз или естественных точечных дефектов.

Далее раствор покрытия наносится на подложку одним из способов. Наиболее распространенными являются методы нанесения центрифугированием и погружением. Кроме того, иногда используют аэрозольное напыление (часто называемое распылением) и, в последнее время, струйную печать — более сложные методы, позволяющие наносить структурированное покрытие с меньшим расходом материала. В результате нанесения на подложке образуется металлоорганическая пленка с высоким содержанием углеродных остатков и

жидким растворителем, захваченным в поры пленки. Затем осажденная пленка высушивается, подвергается пиролизу (разложению органических компонентов), отжигу с целью кристаллизации и (необязательно) дополнительному гомогенизирующему отжигу для дальнейшего уплотнения или управления микроструктурой. Если за один цикл нанесения не удастся получить требуемую толщину пленки, то осаждение проводят послойно, при этом после каждого слоя могут быть этапы сушки и отжига (послойная кристаллизация) или же только сушки, с проведением отжига после нанесения последнего слоя (объемная кристаллизация).

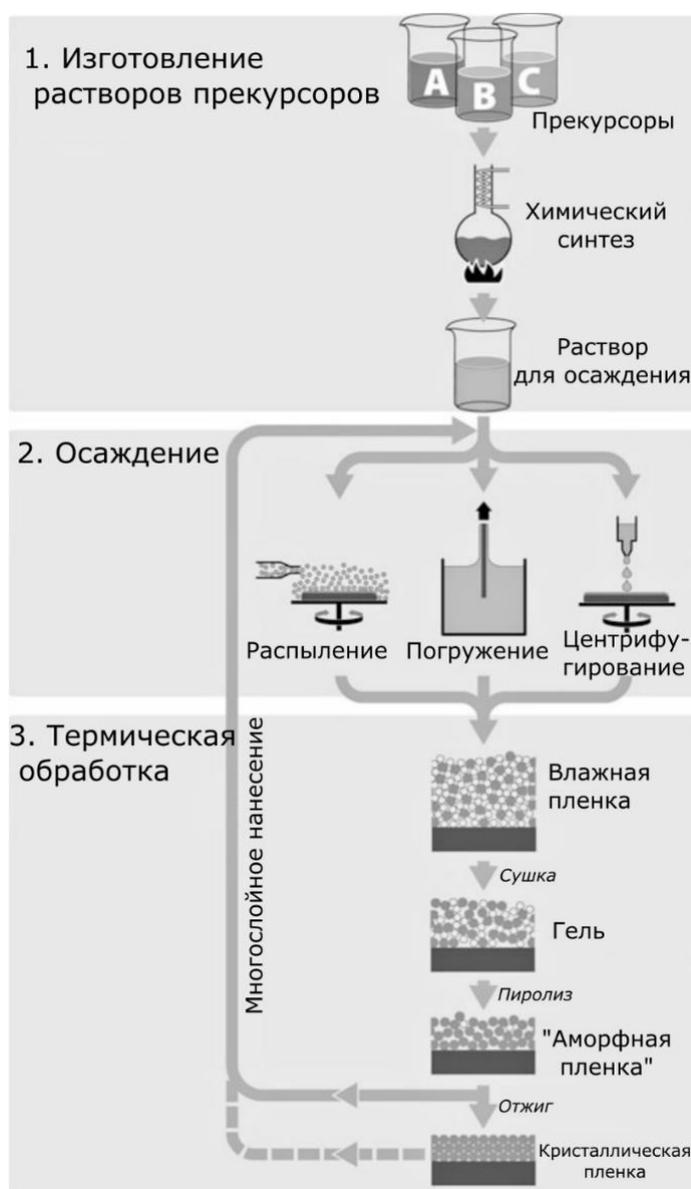


Рисунок 7. Блок-схема типичного процесса CSD. Адаптировано из [16]

Преобразование влажной пленки после осаждения в желаемую кристаллическую пленку индуцируется контролируемыми термическими процессами в диапазоне температур от $\sim 200^\circ\text{C}$ до 800°C , которые должны быть адаптированы к характеру зародышеобразования и роста исследуемого материала. Обычно для этого этапа используются горячие плиты, обычные печи или печи для быстрого термического отжига. В случаях осаждения на особо термочувствительные подложки может использоваться лазерный отжиг [16]. С термодинамической точки зрения свободная энергия Гиббса ΔG_v аморфной тонкой пленки больше, чем у кристаллической [130], и ее уменьшение за счет образования новой фазы является движущей силой зарождения и роста кристаллитов. Зарождение в аморфной пленке может происходить гомогенно по всему объему пленки или гетерогенно преимущественно на границе пленка-подложка. Например, пленки PZT, нанесенные на Pt или аналогичную подложку, демонстрируют типичные столбчатые зерна перовскита в результате предпочтительного гетерогенного зародышеобразования на поверхности Pt [131,132]. В отличие от них, сегнетоэлектрические пленки $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ обычно кристаллизуются в мелкозернистую равноосную структуру [38,133].

Все условия синтеза, такие как химический состав исходного раствора, состав пленки, подложка, температура отжига, время и скорость нагрева, атмосфера термообработки, толщина пленки, могут влиять на окончательную кристаллическую структуру. Алкоксидные золь-гель способы (например, в случае формирования пленок PZT) основаны на конденсации алкоксидов металлов с образованием в растворе оксоалкоксидов, которые можно рассматривать как прекурсоры оксидных фаз [134]. Кристаллизация в этой системе происходит из вискозвязанной сети металл-оксид. С одной стороны, это приводит к раннему началу кристаллизации при низких температурах из-за низких значений свободной энергии ΔG_v , а с другой – может затруднить формирование необходимой фазы, зеренной структуры и текстуры. Кроме того, структурная трансформация твердой аморфной оксидной пленки часто может приводить к ее растрескиванию. По этой причине увеличение свободной энергии

Гиббса ΔG_v для затормаживания процесса кристаллизации может быть полезной стратегией для получения необходимой структуры пленки [135]. Например, методы металлоорганического разложения (MOD) с более высокими температурами разложения органических остатков в случае пленок BST дают больший размер зерна и улучшают устойчивость к растрескиванию в отличие от алкоксидного способа [133,136,137].

Для получения пленок LNO обычно используют ацетатные или нитратные прекурсоры [37,129,138–141]. В отличие от алкоксидного пути, при котором в растворе создается смешанная сеть оксидов металлов, считается, что прекурсоры солей металлов дают сначала изолированные оксиды металлов, твердофазная реакция которых приводит к формированию перовскитной фазы [39]. Образование этих промежуточных фаз будет влиять на свободную энергию Гиббса ΔG_v и, как следствие, на кристаллическую структуру пленки.

1.2.2. Сложности синтеза пленок LNO

Кристаллическая структура и свойства пленок CSD LNO чрезвычайно чувствительны к условиям синтеза, включая подложку, состав раствора прекурсора, параметры осаждения, сушки и отжига и т. д. [18,38–40]. Пленки LNO, полученные методом CSD на различных по структуре подложках, часто имеют пористую, поликристаллическую структуру с мелкими равноосными зернами [37,41–43]. Очевидно, что такая дефектная структура приобретает повышенное удельное сопротивление и не является оптимальной для формирования на ней пленки сегнетоэлектрика [44]. Наиболее подходящей структурой пленок LNO, выращенных на подложке, решетка которой не подходит для эпитаксиального роста, является столбчатая структура, состоящая из зерен, проросших во всю толщину пленки. Ряд авторов показали возможность формирования столбчатой структуры пленок LNO путем тщательного подбора

условий синтеза методами импульсного лазерного напыления (PLD) [29] и CSD [18,44]. Однако механизмы формирования кристаллической структуры в пленках LNO до сих пор не ясны.

Существуют различные интерпретации механизма кристаллизации пленок LNO, полученных методом CSD. В общем случае рост эпитаксиальной или столбчатой структуры возможен по одному из трех механизмов в зависимости от структурных различий между пленкой и подложкой [38]. При небольших различиях в структуре и параметрах решетки, как правило, эпитаксиальный рост пленок происходит путем зарождения наноразмерных зерен на границе пленка/подложка и их дальнейшего роста. При больших различиях рост эпитаксиальных пленок может быть реализован так называемым двухстадийным процессом, когда сначала особым образом формируется затравочный слой, состоящий из отдельных островков с малой межфазной энергией, а затем на него осаждается более толстый слой, для которого островки служат затравками, в результате чего образуется высокоориентированная пленка. Третий механизм — рост эпитаксиальной структуры из жидкой фазы при более высоких температурах. Однако эти механизмы не полностью описывают рост пленок LNO, полученных методом CSD.

Формирование слоев LNO методом химического осаждения является весьма нетривиальной задачей, так как конечная структура пленки, как показывают многочисленные работы, зависит от целого ряда факторов, при этом изолировать их друг от друга удастся далеко не всегда. Как правило, пленки LNO получают в рамках многослойного процесса нанесения с сушкой и отжигом каждого слоя. С одной стороны, данный подход обеспечивает отсутствие размытия одних слоев другими, с другой стороны, ожидается, что в процессе осаждения многослойной пленки нижележащие слои будут служить идеальной подложкой для гетерогенного зарождения зерен в следующем слое. В большинстве работ авторы стремятся изменить механизм зарождения зерен с гомогенного на гетерогенный при различных условиях, таких как термообработка и скорость нагрева, состав прекурсора, толщина единичного

слоя [37,44]. Многочисленные работы направлены на выявление факторов, влияющих на формирование равноосной или столбчатой структуры.

Состав исходных растворов, несомненно, является одним из исследуемых факторов. Как показано в работе Suzuki и др. [19], различные растворы прекурсоров могут способствовать формированию пленок той или иной кристаллографической ориентации. Авторы показали, что пленка, полученная из прекурсора со смесью 2-метоксиэтанола и 2-аминоэтанола, проявляет ориентацию (001), в то время как пленка, полученная из прекурсора с этанолом в качестве растворителя, обладает ориентацией (011). Несмотря на получение управляемой ориентации, структура пленок была далека от совершенства – наблюдались поры и трещины. В работе [18] также исследовали влияние состава прекурсоров на структуру пленок. Авторы работы связывают различие в размере зерен формируемых пленок, а также возникновение таких дефектов, как трещины и поры, с высоким содержанием нелетучего компонента (2-метоксиэтанола) в растворе, которое приводит к большому содержанию остаточной органики в полученной пленке до отжига. Во время быстрого удаления органики при высоких температурах эти остатки приводят к формированию пор [37,39].

Другим активно обсуждаемым аспектом является процесс термической обработки пленок. По литературным данным температура отжига LNO варьируется в диапазоне 600-750 °C и может зависеть от раствора прекурсоров. Перегрев прекурсоров LNO может привести к дефициту кислорода и формированию нежелательной фазы $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$ вместо кубической LaNiO_3 , в то время как недостаточно высокая температура отжига приведет к присутствию аморфной фазы и/или промежуточных фаз (NiO , La_2O_3) [18].

Способ и скорость нагрева также оказывают влияние на структуру LNO. Существует множество способов нагрева пленки для её кристаллизации, такие как простой нагрев в муфельной печи [142], быстрый термальный отжиг [18,142], нагрев микроволновым излучением [15], лазерный отжиг [143]. По мнению авторов работы [18], скорость нагрева в процессе быстрого термального отжига

является ключевым фактором при формировании ориентации пленок. Сравнение микроволнового нагрева и традиционного нагрева в муфельной печи в работе [15] показывает, что высокая скорость кристаллизации при микроволновом воздействии приводит к формированию неоднородных по размеру зерен, высокой пористости и большей шероховатости пленки.

Этап сушки пленок LNO вызывает ещё больше споров. Многие оксидные пленки, полученные методом химического осаждения из раствора (например, PZT), часто изготавливают с использованием так называемой двухэтапной сушки: низкотемпературной и высокотемпературной. Последняя также часто упрощенно называется пиролизом, так как на втором этапе предполагается окончательный распад органических соединений из раствора. В случае LNO нет однозначного мнения о том, как влияет двухэтапная сушка на структуру пленок. Многие работы показывали успешное получение пленок с этапом высокотемпературной сушки [89,144,145]. Введение двухэтапной сушки в работах основывалось на данных термогравиметрического анализа, который показывал наличие экзотермического пика в области температур 250–400°C и описывался как выгорание остаточных органических соединений. Другие научные группы, наоборот, склонялись к тому, что этот шаг ухудшает структуру пленок [15]. В работе [37] авторы предполагают, что образование пор связано с конкуренцией двух процессов: быстрого удаления продуктов реакции и усадки пленки, поэтому считается, что пленки, полученные с этапом высокотемпературной сушки, должны быть более плотными, так как наличие дополнительной температурной ступени должно замедлять оба процесса. Однако анализ структуры пленок показал, что высокотемпературная сушка приводит к формированию более выраженных равноосных зерен, не прорастающих за пределы подслоев, тогда как при использовании только низкотемпературной сушки наблюдаются частично проросшие зерна (Рисунок 8). Авторы связывают появление столбчатых зерен с тем, что быстрый нагрев препятствует нуклеации, приводя к снижению движущей силы для кристаллизации. Таким образом, гетерогенное зарождение преобладает при

помещении пленки сразу после сушки при 120°C в печь при 700°C . Кроме того, предполагается, что нуклеации в объеме пленки при высокотемпературной сушке способствует зарождение промежуточных фаз [38]. Таким образом, снижение движущей силы и подавление объемной нуклеации считаются в работе [37] ответственными за формирование столбчатых зерен.

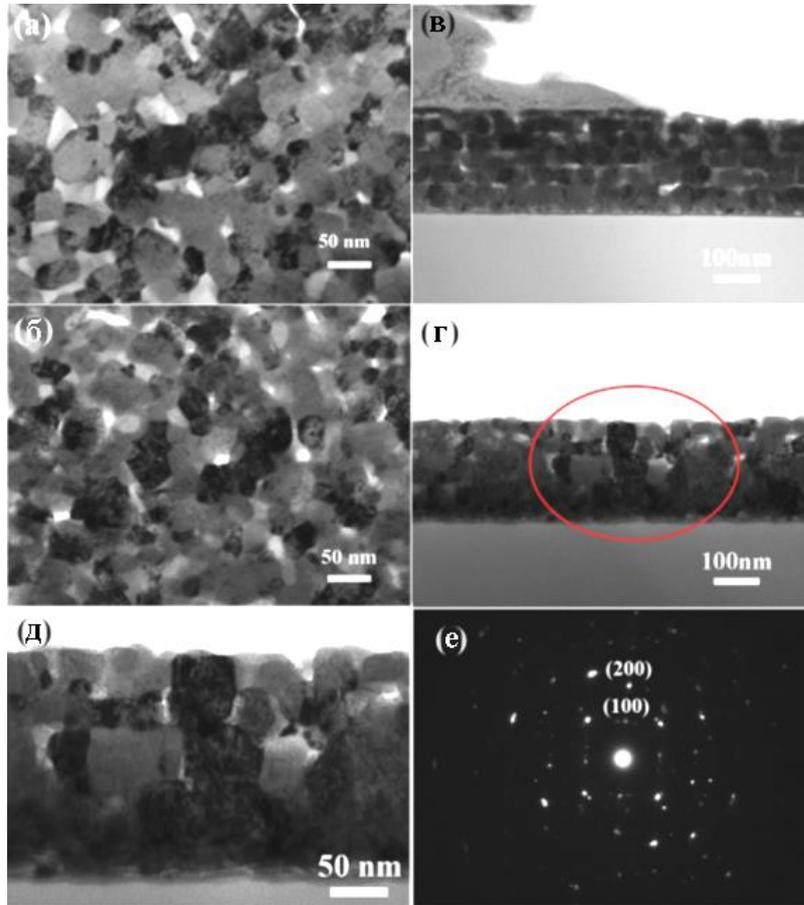


Рисунок 8. ПЭМ-изображения в плане и в поперечном сечении пленок LNO: (а) и (в) – пленка с двухэтапной сушкой, (б) и (г) – пленка только с низкотемпературной сушкой, (д) и (е) – увеличенное изображение и электронограмма соответствующей части (г) [37]

Толщина единичного слоя в процессе многослойного нанесения пленок также рассматривается как фактор, оказывающий влияние на структуру. С одной стороны, для многих материалов, таких как LNO, BaTiO_3 и SrTiO_3 показано положительное влияние уменьшения толщины единичного слоя на формирование столбчатой структуры [38,44,146,147]. Слишком большая толщина единичного слоя может также привести к возникновению трещин

вследствие напряжений в процессе удаления органики или кристаллизации. С другой стороны, значительное уменьшение толщины единичного слоя требует увеличения количества циклов нанесения, увеличивая, соответственно, и время синтеза. Электропроводность пленок LNO, в свою очередь, зависит от толщины итоговой пленки (Рисунок 9) и потому получение слишком тонких пленок невозможно. Кроме того, уменьшение толщины слоя может также отрицательно влиять и на преимущественную ориентацию зерен пленки [148].

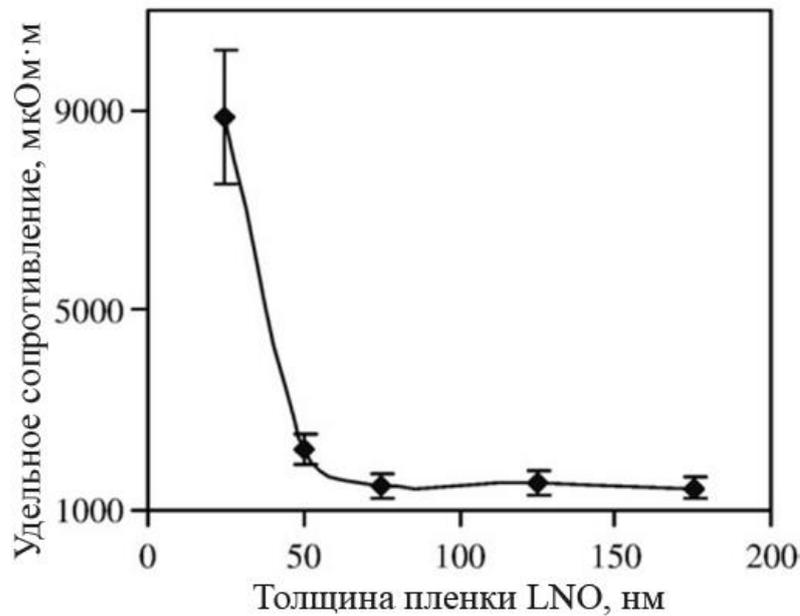


Рисунок 9. Зависимость удельного электросопротивления от толщины пленки LNO [142]

В работах [44,149] показано влияние концентрации раствора и толщины единичного слоя на образование столбчатой структуры. Авторам [44] удалось получить столбчатую структуру пленок из раствора на базе нитрата лантана и ацетата никеля в смеси растворителей 2-метоксиэтанола и моноэтаноламина только в случае концентрации раствора 0.1 моль/л. При такой же термической обработке раствор 0.2 моль/л позволил получить только поликристаллическую пленку с равноосными зёрнами. При этом стоит отметить, что для данного раствора и способа нанесения для концентрации 0.1 моль/л единичный слой составляет 25 нм, а для 0.2 моль/л — 40 нм [44], что может отличаться для

растворов другого состава. На основании полученных данных авторы предположили, что толщина единичного слоя определяет гомогенное и гетерогенное зарождение зерен: при уменьшении толщины осажденного слоя до некоторого критического значения, гомогенная нуклеация затормаживается и гетерогенная начинает доминировать, способствуя эпитаксиальному росту вышележащих слоев на нижележащих [44]. Ohya и др. [150] также приходили к определяющей роли толщины слоя в механизме кристаллизации, но при исследовании пленок других пленок – TiO_2 и ZnO , также полученных методом CSD. Авторы предположили, что критическая толщина слоя – это размер критического зародыша. Однако, как отмечают сами авторы работы [44], в их случае рост столбчатых зерен происходит при толщине слоя 25 нм, что определенно выше критического зародыша. Однако, другого объяснения формированию столбчатой структуры при слое 25 нм и равноосной – при 40 нм авторы не находят. Таким образом, тенденция LNO к гомогенной нуклеации давно наблюдается, однако нет полного понимания, каким образом происходит изменение структуры с равноосной на столбчатую при варьировании самых различных факторов.

1.2.3. Влияние LNO на структуру и свойства PZT

Известно, что в гетероструктурах часто нижележащий слой оказывает значительное влияние на структуру вышележащего слоя, как правило, когда имеет место гетерогенное зарождение зерен на межфазной границе. Поэтому особый интерес при разработке нового электрода в системе с PZT вызывают исследования взаимного влияния слоев гетероструктуры.

В работе [142] авторы проводят комплексный сравнительный анализ пленок PZT на стандартном платиновом и LNO электроде. Средний размер зерен PZT на LNO при одинаковой толщине пленки сегнетоэлектрика, равной 200 нм,

значительно меньше, чем размер зерен PZT на платине (58 нм для LNO, 100 нм для Pt) [151]. Авторы работы [142] считают, что такое уменьшение размера зерен связано главным образом с большей плотностью нуклеации на LNO по сравнению с платиной. При этом большая плотность нуклеации и ускоренная кристаллизация PZT на LNO оказывает и положительный эффект, значительно снижая количество нежелательной пироклорной фазы в PZT. Так, на рисунке 10 приведены микрофотографии PZT пленок, полученных на платиновом (а) и LNO (б) электродах нанесением одинакового прекурсора с 10% избытка PbO [142]. Пленка PZT, образованная на платиновом электроде, состоит на более чем 50% из пироклорной фазы, в то время как пленка из того же прекурсора на LNO проявляет значительное уменьшение областей пироклора. Для объяснения такой разницы авторы работы [142] прибегают к скорости кристаллизации. Известно, что скорость кристаллизации PZT может сильно влиять на образование пироклора [152]. Было обнаружено, что увеличение скорости кристаллизации приводит к уменьшению потерь PbO, и, таким образом, снижает содержание пироклора в пленке. В работе [142] показано, на LNO электроде PZT может кристаллизоваться при 500 °C за 30 минут, хотя на Pt пленка остается аморфной даже через час. Такое значительное снижение температуры является большим преимуществом, так как замедляются диффузионные процессы между слоями и снижаются потери PbO. Большая скорость кристаллизации на LNO достигается за счет быстрой нуклеации.

Схожесть структур PZT и LNO приводит к улучшению адгезии слоев и электрическому контакту между ними. Циклические испытания (Рисунок 11) показали, что пленки PZT с 10% избыточного PbO, сформированные на LNO, увеличили предел усталости с $7 \cdot 10^4$ до $7 \cdot 10^6$. Одной из причин такого значительного улучшения является резкое снижение пироклорной фазы (Рисунок 10), которое также может быть отмечено при сравнении пленок с 10% и 30% избыточного PbO на платине ($7 \cdot 10^4$ и $2 \cdot 10^7$ циклов, соответственно) и на LNO ($6 \cdot 10^6$ и $7 \cdot 10^8$ циклов, соответственно). Наиболее высокий предел усталости также достигается в структурах на LNO при добавлении 15% избытка PbO [142].

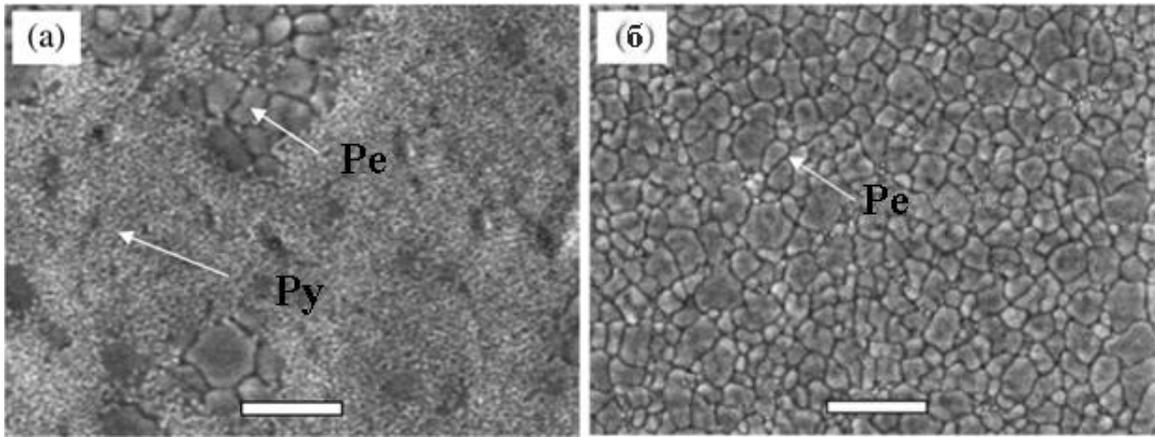


Рисунок 10. Морфология поверхности пленки PZT в 10% избытка PbO на Pt (а) и на LNO (б), метка – 200 нм [142]. Области перовскита (Pe) и пироклора (Py) указаны стрелками

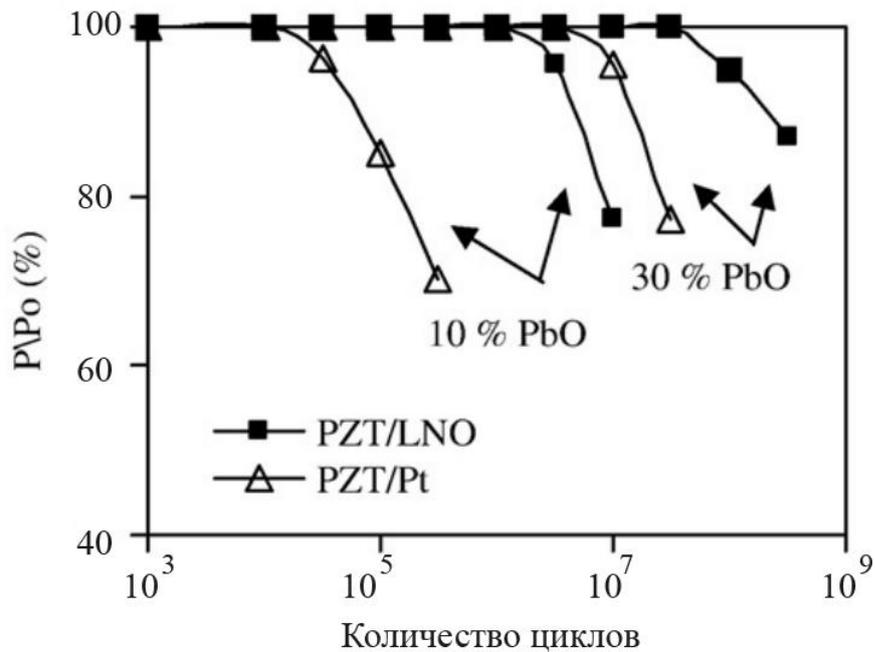


Рисунок 11. Изменение остаточной поляризации в зависимости от количества циклов; пленки имеют толщину 200 нм [142]

Различие практически на два порядка между количеством циклов для пленок с 30% избыточного оксида свинца на Pt и на LNO говорит о том, что не только пироклорная фаза оказывает сильное влияние на усталостные свойства системы. Существует предположение, что оксидные электроды компенсируют кислородные вакансии, образующиеся в процессе циклической работы. Эти вакансии способны диффундировать в оксидный проводящий слой вместо того,

чтобы задерживаться на межфазной границе, увеличивая, таким образом, срок службы. Другой причиной может быть то, что инжектированные заряды, приводящие в конечном счете к усталости, релаксируют обратно в электрод из-за большой межфазной зоны [142].

Электрические свойства пленок также улучшаются в системе PZT – LNO в сравнении с PZT – Pt: коэрцитивное поле уменьшается с 125 кВ/см для композиции с Pt до 100 кВ/см для композиции с LNO; остаточная поляризация возрастает с 25 мкКл/см² до 40 мкКл/см² для Pt и LNO, соответственно. Уменьшение коэрцитивного поля может быть связано с уменьшением количества пироклорной фазы в пленке, а также с улучшением электрического контакта на межфазной границе [142].

Выводы из литературных данных и постановка цели и задач

Формирование структур PZT-LNO-Si является крайне многосторонней, комплексной задачей, и хотя на данный момент большое количество публикаций посвящено исследованиям каких-либо технологических параметров на структуру и свойства пленок, получаемые композиции ещё далеки от совершенства.

Так, в приведенных выше работах особо указаны такие технологические аспекты, как состав растворов прекурсоров, их концентрация, обеспечивающая определенную толщину единичного слоя, различные виды термической обработки. При этом объединение всех результатов исследований в едином эксперименте может и не дать положительного эффекта, так как взаимосвязь факторов между собой не изучена. Таким образом, разработка технологии получения PZT-LNO-Si все еще требует большого внимания и является актуальной задачей.

Формирование пористых пленок PZT и композитов в рамках метода CSD также является активно изучаемой областью, однако большинство работ представлено лишь с минимальной структурной характеристикой. Также, как и с LNO, отсутствие понимания механизма формирования таких структур затрудняет дальнейшее исследование таких материалов и создание композитов на их основе. В частности, нам не известны работы с анализом трехмерной структуры пористых пленок PZT, а количество работ с ПЭМ исследованиями также весьма ограничено. Кроме подробного исследования пористой структуры пленок PZT с уже известными порогенами, особый интерес представляет синтез пленок с использованием блок-сополимерных поверхностно-активных веществ.

В связи с вышеописанным, **целью работы** является установление закономерностей формирования слоев LNO и PZT-LNO со структурой перовскитов, а также определение структуры пористых пленок PZT и композитов PZT/Ti-O на их основе, перспективных для применения в микро- и нанoeлектронике.

Задачи:

- 1) Визуализировать особенности структуры и определить фазовый и элементный состав композиций LNO-SiO₂-Si, LNO-PZT-SiO₂-Si, PZT/Ti-O и пористых пленок PZT и методами электронной микроскопии, электронной дифракции и энергодисперсионного анализа.
- 2) Установить роль температурных параметров на каждом этапе синтеза пленок LNO методом химического осаждения из растворов.
- 3) Проанализировать кинетику послойной кристаллизации пленок LNO и установить механизм формирования столбчатой структуры пленок LNO на подложках Si-SiO₂ на основе полученных данных.
- 4) Определить взаимное влияние слоев в композициях LNO-PZT-SiO₂-Si и установить оптимальные технологические параметры для получения столбчатой структуры слоя LNO.
- 5) Оценить возможность визуализации трехмерной структуры мезопористых диэлектрических пленок томографическими методами и подобрать оптимальные

параметры эксперимента для определения различных количественных характеристик.

б) На основе структурных исследований определить наиболее подходящие пористые пленки для создания композитов PZT/Ti-O путем заполнения пор методом ALD и выявить структурные особенности полученных композитов методами просвечивающей электронной микроскопии и ФИП-РЭМ нанотомографии.

Глава 2. Материалы и методы

В главе подробно освещен синтез методом химического осаждения из растворов пленок LNO, композиций PZT-LNO-Si и пористых пленок PZT при добавлении различных порогенов, а также композитов на их основе. Для изучения структурных особенностей пленок были использованы различные методы электронной микроскопии: получение изображений с помощью растровой (РЭМ), просвечивающей (ПЭМ) и просвечивающей растровой (ПРЭМ) электронной микроскопии, электронная дифракция, локальный энергодисперсионный анализ и в особенности ФИП-РЭМ нанотомография (ФИП – фокусированный ионный пучок), впервые используемая для мезопористых пленок PZT и композитов PZT/Ti-O. Полученные структурные данные дополнены рентгенофазовым анализом в качестве комплементарного метода, а изучение электрофизических свойств (электросопротивление пленок LNO, петли диэлектрического гистерезиса композиций PZT-LNO-Si и пористых пленок PZT на платинированных электродах, фотовольтаические характеристики) позволяет связать структуру и свойства исследуемых пленок. В диссертационной работе задействовано современное оборудование нескольких научных центров: Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва (структурные исследования и измерение электросопротивления), РТУ МИРЭА, Москва (синтез пленок и измерение сегнетоэлектрических свойств), ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург (измерение фотовольтаических свойств).

2.1. Объекты исследования

В диссертационной работе изучена кристаллическая и зеренная структура, а также электросопротивление пленок LNO в зависимости от таких параметров синтеза, как вид сушки, температура и время отжига с целью кристаллизации, наличия дополнительного гомогенизирующего отжига; изучено влияние структуры электродов LNO на структуру и свойства PZT в композициях PZT-LNO-Si. Исследовано влияние различных порогенов на структуру пористых пленок PZT и возможность их заполнения методом атомно-слоевого осаждения для создания композитов. Все пленки получены в РТУ МИРЭА под руководством д.т.н., проф. Воротилова К.А.

2.1.1. Растворы прекурсоров

Электроды LNO были получены с использованием растворов прекурсоров на основе гидрата ацетата лантана (III) ($\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99,9 %, Sigma-Aldrich) и тетрагидрата ацетата никеля (II) ($\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99,998 %, Sigma-Aldrich) в ледяной уксусной кислоте (CH_3COOH , 99,99+%, Sigma-Aldrich). Были использованы растворы с концентрацией 0,6 моль/л и 0,2 моль/л. Мольное соотношение La:Ni 1:1.

В качестве прекурсоров для приготовления пленкообразующего раствора PZT использовали изопропоксид циркония (IV) изопропанольный комплекс ($\text{Zr}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4 (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 99.9%, Sigma-Aldrich), изопропоксид титана (IV) ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, 99.999%, Sigma-Aldrich), и безводный ацетат свинца (II) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, полученный разработанным ранее методом твердофазного синтеза [174]. В качестве растворителя использовали 2-метоксиэтанол ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\geq 99,9\%$, Sigma-Aldrich). Конечная концентрация раствора по

сумме алкоксидов Ti и Zr составила 0.26 моль/л. Соотношение Zr/Ti было выбрано близким к морфотропной границе и составляло 52/48 [6]. Для компенсации потери свинца в процессе термической обработки было добавлено дополнительно 14 мол.% свинца к стехиометрическому составу [153].

Пленки наносили методом центрифугирования с использованием оборудования Spin-150i NPP (Semiconductor Production Systems) или WS-650-8NPP (Laurell, США). В качестве подложек использовались пластины кремния КДБ-10 и КДБ-12 («Телеком-СТВ») с ориентацией (100), легированные бором, с удельным сопротивлением 10-12 Ом·см, с естественным оксидом около 10 нм на поверхности или с искусственно созданным термическим оксидом 500 нм.

2.1.2. Тонкие пленки LNO и композиции PZT-LNO-Si

Раствор прекурсоров с концентрацией 0,6 моль/л использовали для серии пленок с вариацией температуры отжига в интервале 550-800°C. Для формирования пленки LNO прекурсор наносили послойно (всего 5 слоев), с проведением сушки и отжига после каждого подслоя. Данная серия была подготовлена с двухэтапной сушкой: низкотемпературная сушка T=200°C в течение четырех минут и высокотемпературная сушка при T=450°C в течение 10 минут. Отжиг при T=550, 650 и 800 °C проводился в печи в течение пяти минут на каждый слой. Также отдельно была изучена микроструктура образца сразу после этапа высокотемпературной сушки. Образцы данной серии далее будут обозначаться LNO-pyr-450 – LNO-pyr-800, где pyr – подчеркивает отличительную особенность серии – наличие этапа высокотемпературной сушки, при которой происходит пиролиз, а число – температуру конечной обработки.

Раствор с концентрацией 0,2 моль/л использовали для формирования всех остальных пленок LNO. Первые исследования пленок раствора данной

концентрации проводили на композициях PZT-LNO-(SiO_x)-Si, где каждый слой LNO сушили T=200°C в течение четырех минут и кристаллизовали при T=650°C в течение пяти минут. Пленки осаждали непосредственно на кремниевые пластины с естественным оксидом толщиной ~10 нм и на дополнительный буферный слой из пористого оксида кремния, обозначаемого далее как SiO_x. Слой PZT состоял из 8 слоев с сушкой при T=200°C в течение четырех минут в качестве низкотемпературной сушки и последующей высокотемпературной сушки при 400°C по 10 минут на каждый слой. Отжиг слоя PZT проводили после нанесения всех слоев при температуре 650°C в течение 10 минут. По аналогичной технологии получали также конденсаторную структуру LNO-PZT-LNO-SiO₂-Si, где верхний электрод LNO состоял из четырех слоев, а нижний – из семи слоев. Слой PZT в конденсаторе состоял из 10 слоев и был получен аналогично предыдущим композициям, но с отжигом после каждого пятого слоя для предотвращения растрескивания.

Исследование описанных выше пленок показало необходимость визуализации кинетики кристаллизации пленок LNO, и потому была подготовлена серия с варьированием времени отжига каждого слоя. Пленки данной серии состояли из семи слоев, каждый слой LNO сушили при T=200°C в течение 4 минут и кристаллизовали при 650°C от 2 до 20 минут. В качестве подложки использовали кремниевые пластины с изолирующим термическим оксидом SiO₂ (~500 нм) для измерения проводимости пленок без влияния подложки. Пленки данной серии обозначаются в работе как LNO-cryst-(2/5/7/10/20)min, чтобы подчеркнуть варьирование времени отжига. Также исследовались образцы с дополнительным временем отжига от 30 до 90 мин после нанесения последнего слоя. Данные образцы обозначены в работе как LNO-anneal-(30/60/90)min. В заключении темы были рассмотрены пленки PZT, полученные на электроде LNO с отжигом каждого слоя в течение 10 минут и с длительным отжигом в течение 30 минут после последнего слоя, обладающем столбчатой структурой. Описание образцов представлено в Таблице 2.

Таблица 2. Исследуемые образцы на основе пленок LNO и PZT

Группа образцов	Обозначение образцов	Описание
LNO-SiO ₂ (10nm)-Si с двухэтапной сушкой и варьированием температуры отжига	LNO-руг-450	Раствор 0,6 моль/л, 5 слоев. ТО*: сушка T=200°C, 4 мин + сушка T=450°C, 10 мин + отжиг каждого слоя при T = 550, 650 или 800°C, соответственно, 5 мин (послойно). Образец LNO-руг-450 без отжига
	LNO-руг-550	
	LNO-руг-650	
	LNO-руг-800	
PZT-LNO-SiO ₂ (10nm)-Si – пленки LNO на кремнии с нанесенным сверху PZT	PZT-LNO-SiO ₂ (10nm)-Si	Раствор LNO 0,2 моль/л, 7 слоев. Слой PZT – 8 слоев. ТО LNO: сушка T=200°C, 4 мин + отжиг каждого слоя T = 650 °C, 5 мин. ТО PZT: сушка T=200°C, 4 мин + сушка T=400°C, 10 мин + одновременный отжиг всех слоев T = 650°C, 10 мин.
PZT-LNO-SiO _x -Si – пленки LNO на буферном слое с нанесенным сверху PZT	PZT-LNO-SiO _x -Si	Аналогично PZT-LNO-SiO ₂ (10nm)-Si, но осаждение LNO проводили на дополнительный буферный слой пористого оксида кремния.
LNO-PZT-LNO-SiO ₂ (500nm)-Si – конденсаторная структура с двумя электродами	LNO-PZT-LNO	Раствор LNO 0,2 моль/л. Нижний электрод – 7 слоев, PZT – 10 слоев, верхний электрод – 4 слоя. ТО LNO: сушка T=200°C, 4 мин + отжиг каждого слоя T = 650 °C. ТО PZT: сушка T=200°C, 4 мин + сушка T=400°C, 10 мин + отжиг после каждого пятого слоя T = 650°C, 10 мин.
LNO-SiO ₂ (500nm)-Si с вариацией времени отжига в диапазоне 2-20 мин.	LNO-cryst-2min	Раствор LNO 0,2 моль/л, 7 слоев. ТО LNO: сушка T=200°C, 4 мин + отжиг каждого слоя T = 650 °C, 2, 5, 7, 10 или 20 мин, соответственно.
	LNO-cryst-5min	
	LNO-cryst-7min	
	LNO-cryst-10min	
	LNO-cryst-20min	
LNO-SiO ₂ (10nm)-Si с дополнительным гомогенизирующим отжигом после нанесения всех слоев в течение 30-90 мин.	LNO-anneal-30min	Раствор LNO 0,2 моль/л, 7 слоев. ТО LNO: сушка T=200°C, 4 мин + отжиг каждого слоя T = 650 °C, 10 мин. Затем образец был разделен на три части и каждая из них дополнительно отожжена при 650°C в течение 30, 60 и 90 мин соответственно после нанесения последнего слоя.
	LNO-anneal-60min	
	LNO-anneal-90min	
PZT-LNO-SiO ₂ (500nm)-Si	PZT-LNO(columnar)-SiO ₂ -Si	Раствор LNO 0,2 моль/л, 7 слоев. Шесть из семи слоев LNO сушили при T=200°C и отжигали при 650°C в течение 10 мин. Седьмой слой сушили при T=200°C и отжигали при 650°C в течение 30 мин. Сверху нанесен слой PZT аналогично LNO-PZT-LNO.

ТО - термообработка

2.1.3. Пористые пленки PZT

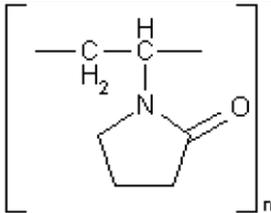
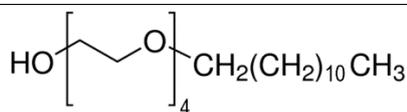
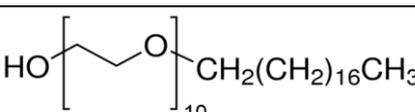
Пористые пленки получали путем добавления в растворы прекурсоров различных порошков.

В данной работе использовали три вида порогинов, добавляемых в разных количествах в растворы прекурсоров, для получения пористой структуры пленок. Один из них – поливинилпирролидон (PVP), активно используемый исследователями для создания пленок без растрескиваний [51,120,121,154,155]. Ранее было обнаружено, что толщина пленок увеличивается с увеличением количества PVP, так как при этом растет вязкость раствора [107,110,121]. Введение пористости приводит к релаксации механических напряжений, в результате чего может быть получена более толстая пленка без трещин. Matavž и др. [107] показали, что пористые PZT пленки обладают гораздо более высоким пьезоэлектрическим откликом в сравнении с плотными пленками за счет релаксации напряжений. Размер пор и шероховатость поверхности увеличивается с увеличением молекулярной массы PVP [120,123]. Увеличение содержания PVP приводит к повышению пористости, снижению диэлектрической проницаемости и остаточной поляризации [51]. Однако, требуется детальное изучение микроструктуры подобных пленок.

Другие порогины, используемые в этой работе, относятся к неионным блок-сополимерным поверхностно-активным веществам: полиэтиленгликоль додециловый эфир (Brij 30) и полиоксиэтилен (10) стеариловый эфир (Brij 76) (Таблица 3). Эти ПАВ используются для создания различных мезопористых материалов в процессе самосборки: силикатов, оксидов титана, циркония и гибридных органическо-неорганических материалов [156–160]. Насколько нам известно, на данный момент нет опубликованных работ с описанием получения пористых пленок PZT с добавлением порогинов типа Brij.

В качестве порогинов использовали поливинилпирролидон с молекулярной массой 360000 (PVP, Merck), полиоксиэтилен (10) стеариловый эфир с молекулярной массой 711 (Brij 76, Sigma-Aldrich) и додециловый эфир полиэтиленгликоля с молекулярной массой 362 (Brij 30, Sigma-Aldrich). В растворы добавляли различное количество порогинов: 1 и 6.6 мас. % PVP; 30, 40, и 60 мас. % Brij 76; а также 30 и 60 мас. % Brij 30 (Таблица 4). Выбранные значения процентного содержания были определены эмпирическим путем.

Таблица 3. Порогены, используемые для приготовления пористых пленок PZT

Пороген	Химическая формула	Средняя молекулярная масса, г/моль
PVP	 $(C_6H_9ON)_n$	360 000
Brij 30	 $(C_{20}H_{42}O_5)_n$	362
Brij 76	 $(C_{38}H_{78}O_{11})_n$	711

Пленки получали методом центрифугирования на платинированные кремниевые подложки Si (690 μm)–SiO₂ (300 nm)–TiO₂ (10 nm)–Pt (160 nm) (Inostek, Корея). Растворы прекурсоров наносили послойно, до получения заданной толщины. Каждый слой подвергали двухступенчатой сушке при 200°C и при 400°C в течение 10 минут для удаления органических остатков. Отжиг всей пленки с целью кристаллизации проводили после нанесения последнего слоя при $T = 650^\circ\text{C}$ в течение 15 минут в муфельной печи.

Контроль толщины пленок d и их показателя преломления n оценивали методом спектроскопической эллипсометрии (Sentech SE-850). Данные эллипсометрии были обработаны с использованием оптических моделей Брюггемана и Таука – Лоренца. Оптическая пористость пленок V оценивалась из

соотношения Лоренца-Лоренца с использованием показателей преломления плотной ($n_d = 2.6$) и пористой пленок (n_p) [161]:

$$V = 1 - \frac{(n_p^2 - 1) \cdot (n_d^2 + 2)}{(n_d^2 - 1) \cdot (n_p^2 + 2)} \quad (5)$$

Таблица 4. Общие характеристики некоторых пористых пленок PZT

Содержание порогена, мас%	Количество слоев	Данные эллипсометрии		
		Толщина d , нм	Показатель преломления, n	Оптическая пористость V , %
1% PVP	11	475	2.434	5.5
6.6% PVP	7	566	1.85	32
30% Brij 76	6	408	2.21	14.2
40% Brij 76	6	357	2.38	7.5

2.1.4. Композиты на основе пористых пленок PZT

На основе структурного анализа пористых пленок для создания композитов были выбраны пленки с добавлением порогенов PVP (6,6 мас. %) и Brij 76 (30–60 мас. %), так как их поры имеют наиболее подходящий размер и форму. Данные пленки синтезировали по методике, описанной в п.2.1.3, после чего подвергали заполнению оксидом методом атомно-слоевого осаждения (ALD).

Метод атомно-слоевого осаждения позволяет синтезировать наноструктуры на поверхности твердых тел посредством последовательных самоограниченных химических реакций между поверхностью твердого тела и газовой фазой [162]. Для обеспечения реакции на поверхности подложки

предусмотрено наличие определённых функциональных групп, которые взаимодействуют с низкомолекулярным реагентом и позволяют образовывать устойчивые соединения [162]. Процесс синтеза состоит из двух или нескольких химических реакций в определенной последовательности, каждая из которых приводит к образованию монослоя новых функциональных групп и начинается только полного завершения предыдущей реакции. Этот метод обеспечивает получение слоев заданной толщины с субнанометровой точностью, отсутствие примесей (реакции проходят не в газовой фазе), позволяет синтезировать многослойные структуры с резкими границами.

В данной работе исследовали структуру композитов на основе пленок PZT+Brij 76(30 мас. %) и PZT+PVP(6,6 мас. %), заполненных оксидом титана при различном количестве циклов заполнения (Таблица 5).

Таблица 5. Композиты на основе пористых пленок PZT

№	Образец	Количество циклов ALD
1	PZT+Brij 76(30 мас. %)/TiO ₂ (ALD)	500
2	PZT+Brij 76(30 мас. %)/TiO ₂ (ALD)	300
3	PZT+PVP(6,6 мас. %)/TiO ₂ (ALD)	1000

2.2. Методы электронной микроскопии

Методы электронной микроскопии основаны на взаимодействии высокоэнергетического пучка электронов с исследуемым материалом, которое приводит к генерации различных сигналов: оже-электроны, вторичные электроны, обратно-рассеянные электроны, рентгеновское излучение, прошедшие упруго- и неупругорассеянные электроны и др. Анализ данных сигналов позволяет получить информацию о топографии поверхности образца и

его зеренной структуре, о локальной кристаллической структуре и химическом составе, дефектах, текстуре.

Принципиально различают просвечивающую (ПЭМ) и растровую электронную микроскопию (РЭМ). В первом случае пучок электронов проходит тонкий образец насквозь, во втором – происходит сканирование поверхности образца сфокусированным электронным зондом. Изначально в ПЭМ использовалось одновременное освещение всей области интереса параллельным пучком электронов (классические методы ПЭМ), однако сейчас большинство просвечивающих микроскопов оснащено приставкой для осуществления сканирования площади образца сведенным в точку пучком (методы просвечивающе-растровой электронной микроскопии, ПРЭМ). И наоборот, в методах РЭМ на данный момент уже используются приставки для исследования тонких образцов на просвет. Таким образом, главным различием методов РЭМ и ПЭМ сейчас остается используемое напряжение для ускорения электронов (до 30кВ в РЭМ, и 80-300 кВ в ПЭМ) и возможный объем исследуемых образцов, а соответственно и связанные с этим конструктивные особенности приборов. Стоит отметить, что электронные микроскопы – это приборы со сложной вакуумной системой, при этом степень вакуума в различных узлах вакуумной системы зависит от используемых источников электронов (катодов), обеспечиваемого прибором ускоряющего напряжения и разрешения прибора.

Электронная микроскопия активно развивается, и уже позволяет исследовать различные биологические объекты (крио-ПЭМ, крио-РЭМ), измерять механические, электрические и магнитные свойства материалов в наномасштабе, проводить эксперименты *in-situ*, совмещать различные излучения внутри одного прибора, исследовать трехмерную структуру объектов исследования (ПЭМ-томография, ФИП-РЭМ нанотомография). Ниже приведены краткие сведения о методах электронной микроскопии, используемых в данной работе.

2.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Современные ПЭМ позволяют получить информацию о микроструктуре ультратонких (не более 0,1 мкм) образцов с субангстремным разрешением, изучить их магнитные и электрические свойства, особенности границ зерен и других дефектов, определить тип кристаллической решетки и ориентацию отдельных кристаллов, изучить химический состав материала вплоть до атомного уровня, исследовать превращения *in situ*. Этот уникальный прибор является незаменимым инструментом в материаловедении, микро- и нанoeлектронике, биологии и других областях науки.

Принципиальная оптическая схема ПЭМ при использовании освещения образца параллельным пучком электронов изображена на рисунке 12. Электронная пушка, состоящая из катода 1, фокусирующего электрода (цилиндра Венельта) 2 и анода 3, и электромагнитные конденсорные линзы 4 формируют пучок электронов, который рассеивается при прохождении через образец 5, расположенный в передней фокальной плоскости объективной линзы 6. В задней фокальной плоскости объективной линзы фокусируются лучи, рассеянные образцом под одинаковым углом, и таким образом формируется дифракционная картина. В плоскости I_1 формируется первое изображение. Дальнейшее увеличение изображения (Рисунок 12а) или дифракционной картины (Рисунок 12б) происходит за счет промежуточной 7 и проекционной 8 линз. Режим наблюдения изменяется посредством регулировки тока, а соответственно, и фокусного расстояния, промежуточной линзы [163].

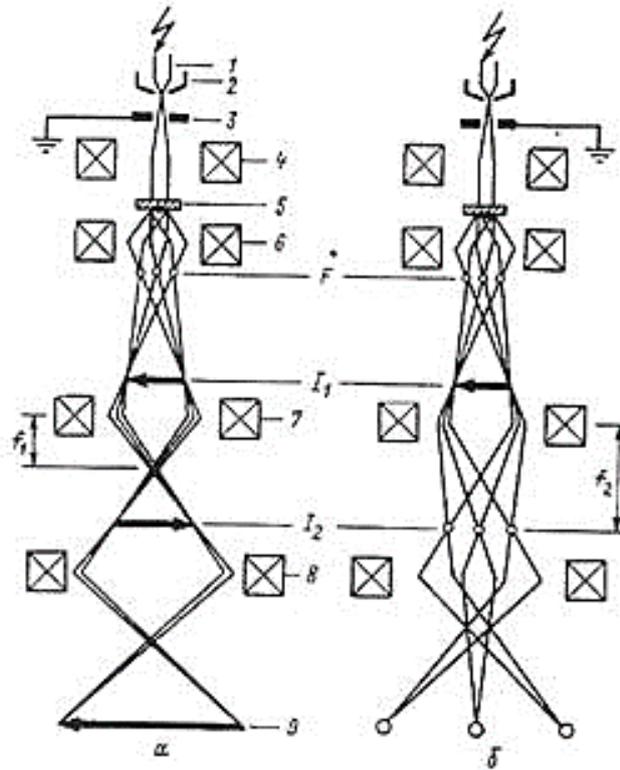


Рисунок 12. Принципиальная оптическая схема ПЭМ: а) в режиме изображения, б) в режиме дифракции. 1 – катод, 2 – фокусирующий электрод (цилиндр Венельта), 3 – анод, 4 – конденсорные линзы, 5 – образец, 6 – объективная линза, 7 – промежуточная линза, 8 – проекционная линза [163]

Контраст в ПЭМ формируется в зависимости от того, является ли объект исследования кристаллическим или аморфным. В случае аморфных объектов образование контраста связано с различной толщиной или/и плотностью разных участков объекта. При прохождении электронов через образец одни из них рассеиваются из-за столкновений с ядрами атомов образца, другие – из-за столкновений с электронами атомов, а третьи проходят, не претерпевая рассеяния. Степень рассеяния в какой-либо области образца зависит от толщины образца в этой области, его плотности и средней атомной массы (числа протонов) в данной точке. Эффект рассеяния электронов зависит также от их энергии: чем больше энергия (т.е. чем больше ускоряющее напряжение), тем меньше рассеяние электронов объектами, следовательно, ярче изображение объекта на

экране. Чем толще (или плотнее) участок образца, тем в большем интервале углов происходит рассеяние электронов. Объективная диафрагма, расположенная в задней фокальной плоскости в колонне микроскопа, ограничивает широко расходящиеся лучи, и потому области, рассеивающие электроны в большом интервале углов, оказываются на светлопольном изображении более темными [163,164].

Если объект или его части имеют кристаллическую структуру, то кроме диффузного рассеяния на контраст изображения будет влиять еще и дифракционное рассеяние. Контраст в этом случае может быть амплитудным или фазовым (интерференционным).

При амплитудном контрасте интенсивность дифрагированного пучка от участка образца I_d определяется тем, как кристаллические плоскости (hkl) расположены по отношению к падающему пучку электронов интенсивностью I_0 . Если угол падения равен брегговскому, то I_d имеет максимальное значение. Чем сильнее плоскости (hkl) отклоняются от точной брегговской ориентировки, тем меньше величина I_d [164]. Если пренебречь эффектами поглощения электронов в образце, то интенсивность пучка, прошедшего в направлении падающего луча

$$I_{\text{пр}} = I_0 - I_d \quad (6)$$

С помощью объективной диафрагмы, находящейся в фокальной плоскости, можно отсечь прошедший или дифрагированные лучи, определяя, таким образом, какие лучи будут участвовать в формировании изображения. При выборе прошедшего луча дифрагирующие области остаются затемненными на светлом фоне общего изображения – такое изображение называют светлопольным (СП). При прохождении дифрагированного пучка через апертурную диафрагму, дифрагирующие области будут светлыми на темном фоне – формируется темнопольное изображение (ТП).

При амплитудном контрасте можно определить только ориентацию зерен, в то время как особенности внутреннего строения кристалла выявляются при так называемом дифракционном контрасте – контрасте, обусловленном особенностями дифракции на дефектах кристаллической решетки.

Фазовый, или интерференционный, контраст в изображении кристаллов создается тогда, когда интерферируют лучи, дифрагированные на кристаллической решетке [164]. В этом случае в изображении возникает система параллельных полос, соответствующих той системе кристаллографических плоскостей (hkl) с межплоскостным расстоянием d_{hkl} , рассеяние электронов на которой «породило» дифрагированный. Часто используют большее количество проходящих лучей, тогда интерференционная картина представляет собой набор пятен, называемых прямым изображением кристаллической решетки. Для проведения таких экспериментов необходимо выполнение требований по ограничению аберраций, толщине образца, характеристикам прибора, и потому выделяют особый метод – электронную микроскопию высокого разрешения (ВРЭМ). Изображения высокого разрешения используют как для изучения несовершенств кристаллической структуры: дислокаций, границ блоков (субзерен), зерен, неоднородностей, возникающих при распаде твердых растворов (например, зон Гинье-Престона), так и для анализа кристаллической структуры, особенно в нанокристаллических или аморфно-кристаллических материалах.

В просвечивающем растровом режиме электронный пучок сводится в точку и сканирует образец по растру. Пучок электронов по-прежнему проходит насквозь образца и детектируется с помощью различных детекторов: светлого поля, темного поля, высокоуглового детектора темного поля (HAADF STEM). Кроме изображений, просвечивающий растровый режим позволяет собирать спектры характеристического рентгеновского излучения в каждой точке и, таким образом, получать информацию о локальном элементарном составе с точностью вплоть до атомных колонок, анализировать изменение состава по линии, строить карты распределения химических элементов по выбранной площади (EDX элементное картирование).

В данной работе были использованы классические методы ПЭМ (получение светлопольных (СП) и темнопольных (ТП) ПЭМ изображений, электронная дифракция), методы электронной микроскопии высокого

разрешения (ВРЭМ), методы просвечивающей растровой электронной микроскопии (светлопольные (СП) ПРЭМ изображения, темнопольные изображения с высокоугловым кольцевым детектором – HAADF STEM), методы анализа элементного состава (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX) в точке, по линии, элементное картирование). Исследования проводили с использованием электронного микроскопа Tescan Osiris (Thermo Fisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Данный прибор оснащен электронной пушкой XFEG и сверхбыстрым EDX-анализатором (Super-X SDD) с возможностью построения карт распределения элементов в образце с разрешением менее 1 нм. Разрешение микроскопа составляет до 0,12 нм в светлопольном режиме и до 0,18 нм в ПРЭМ-режиме.

2.2.2. Растровая электронная и электронно-ионная микроскопия

В растровом электронном микроскопе, в отличие от просвечивающего, используется сведенный в точку пучок, который сканирует поверхность образца по растру. Сигналы, генерируемые в каждой точке, собираются различными детекторами. Контраст формируется за счет отличия в интенсивности сигнала от 2-х разных точек. Для формирования изображения наиболее часто используют вторичные и обратно-рассеянные электроны, формирующие топографический и химический контраст, соответственно. Среди других методик, доступных на РЭМ, часто используют энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (EDX), основанную на анализе генерируемого образцом характеристического рентгеновского излучения, а также дифракцию обратно-рассеянных электронов (EBSD).

Широкое применение получили растровые электронно-ионные микроскопы, оснащенные дополнительной колонной, где в качестве источника излучения используется сфокусированный ионный пучок (ФИП).

Дополнительная колонна находится под фиксированным углом к вертикальной электронной колонне (52° в случае используемого в данной работе Scios DualBeam, Thermo Fisher Scientific), обеспечивая возможность координации по трем осям. Тяжелые ионы (как правило, галлий), ускоренные напряжением 2-30кВ позволяют не только использовать инструмент как средство визуализации, но и модифицировать образец путем контролируемого травления. Сочетание визуализации и возможности травления образца открывает целый спектр возможностей, начиная от изготовления тонких ламелей для ПЭМ и заканчивая созданием регулярных структур.

Для манипуляции образцом внутри камеры микроскопа такие двухлучевые системы оснащены манипулятором и газовой инжекционной системой (GIS), позволяющей напылять различные материалы на поверхность образцов (как правило, Pt, W, C). Напыление материалов используется в качестве защитного слоя, предотвращающего растравливание поверхности и имплантирование ионов в исследуемый материал, и для обеспечения соединения различных объектов при манипуляциях внутри камеры.

В данной работе для изготовления поперечных и продольных срезов, а также для получения экспериментальных данных использовали растровый электронно-ионный микроскоп Scios DualBeam (Thermo Fisher Scientific, США). Данный микроскоп оснащен катодом с полевой эмиссией, микроманипулятором и GIS, дополнительными приставками EDX, EBSD, детектором Эверхарта-Торнли и внутрилинзовыми детекторами вторичных и обратно рассеянных электронов (T1 и T2). Разрешение микроскопа до 1 нм в электронном пучке и до 7 нм в ионном позволяют получить полную картину структуры объектов исследования данной работы. Дополнительные данные для ФИП-РЭМ нанотомографии были получены на растровом электронно-ионном микроскопе Helios NanoLab 650 (Thermo Fisher Scientific, США).

2.2.3.1. Изготовление поперечного образца для ПЭМ

Двухлучевые растровые микроскопы открыли возможность прецизионного изготовления образцов для ПЭМ из массивных образцов. Главной особенностью является точное определение области интереса в отличие от стандартных методов. В первую очередь методика с использованием ФИП коснулась изготовления поперечных срезов тонкопленочных структур, многофазных и неоднородных материалов а также нанообъектов, для которых особую важность имеет точное определение расположения ламели.

Для изготовления поперечного среза на выбранный участок поверхности образца наносят защитное покрытие Pt (или другого материала в GIS) в режимах электронного (e-Pt) и ионного пучка (ion-Pt). Из образца перпендикулярно поверхности вытравливают пластину размером $15 \times 1,5 \times 7$ мкм³, поворачивая для этого столик микроскопа на 52° , то есть перпендикулярно ионной колонне. Схема вырезания ламели показана на рисунке 13. Вернув столик на 0° , к полученной пластине приваривают манипулятор, после чего подрезают её снизу. Затем пластину переносят с помощью манипулятора и прикрепляют с использованием GIS к специальному медному полукольцу со стойками. Данное полукольцо предварительно закреплено в вертикальном положении и загружается в камеру микроскопа одновременно с образцом. Перенесенную на полукольцо ламель утоняют с помощью ФИП до толщины ~ 50 нм. Для этого столик микроскопа позиционируют в положение $52 \pm 4^\circ$, попеременно стравливая тонкие слои то с одной, то с другой стороны ламели. Напряжение ионного пучка зависит от материала образца, и может первоначально составлять до 30 кВ с постепенным снижением до 1-5 кВ по мере уменьшения толщины образца. Все манипуляции проводятся в камере микроскопа.

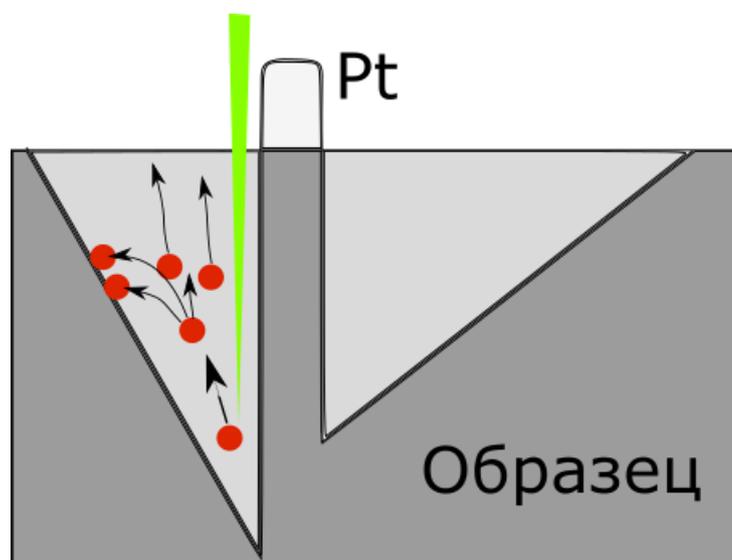


Рисунок 13. Схема вырезания ламели для изготовления поперечного среза образца. Вид с тонкой стороны будущей ламели

В данной работе все поперечные срезы пленок были изготовлены по данной методике.

2.2.3.2. Изготовление образца «в плане» для ПЭМ

Для исследования некоторых объектов требуется создание не поперечного среза, а продольного, то есть параллельного поверхности образца. Такие образцы называют «в плане». Данная методика используется реже, чем изготовление поперечных срезов, так как более трудоемка и требует определенных навыков оператора микроскопа. Тем не менее, для исследования тонких пленок LNO в данной работе была необходимость получения изображений и электронной дифракции с большого количества зерен одновременно, что невозможно при исследовании поперечных срезов. Для получения образцов «в плане» в данной работе использовались две методики.

Первая методика была адаптирована из работы [165]. Для получения продольной ламели, выбранный участок образца окружают по периметру тонкими защитными полосами Pt, формируя таким образом «колодец» (Рисунок 14). В некоторых методиках напыляется тонкий слой платины на всю поверхность выбранного участка, однако в таком случае впоследствии будет

необходимо удалить данный слой при утонении, что может быть затруднительно.

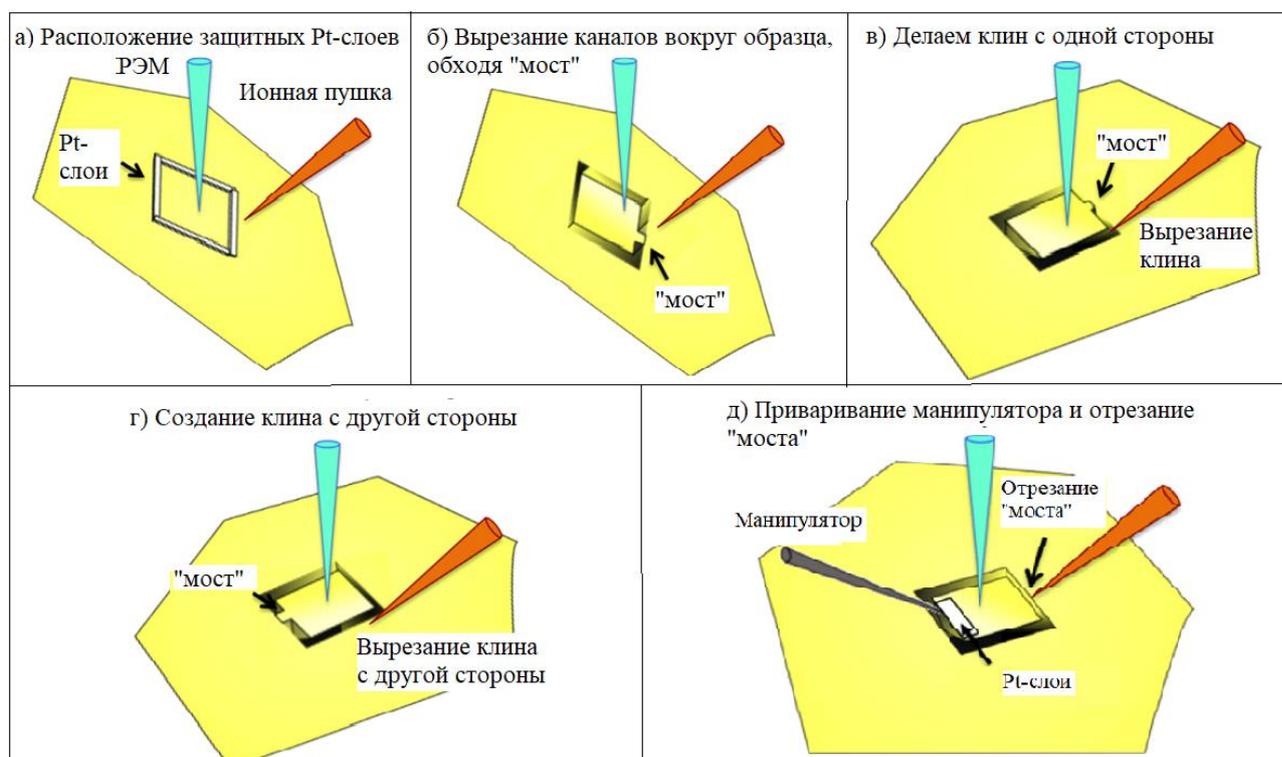


Рисунок 14. Схема вырезания образца «в плане» [165]

На следующем этапе ионным пучком вырезаются канавки с внешней стороны платинового колодца по всему периметру, за исключением одного «мостика» (Рисунок 14б). Данный мостик будет держать будущую ламель вплоть до приваривания её к манипулятору.

Для отделения ламели от образца необходимо протравить клиновидные канавки под наиболее острым углом к ламели. Для этого столик микроскопа наклоняется на максимально возможный отрицательный угол от ионного пучка, (17° в случае используемого в данной работе Scios DualBeam, Thermo Fisher Scientific). Такие клиновидные канавки протравливаются с двух противоположных сторон колодца, не подрезая мостик (Рисунок 14в,г). На данном этапе с большой вероятностью будет наблюдаться перепыление материала, не позволяющее отделить образец. При необходимости повторно пререзаются канавки со всех сторон, кроме мостика, а также используются все

возможности столика микроскопа для наблюдения канавок под разными углами. После успешного подрезания образца к ламели приваривается манипулятор, подрезается мостик и ламель переносится на стандартное полукольцо, закрепленное, однако, параллельно поверхности образца. В данной методике дальнейшее утонение ламели (преимущественно с нижней стороны) требует перестановки полукольца в вертикальное положение и повторного вакуумирования камеры.

Другая методика получения ламели «в плане» может использоваться, если есть возможность создать относительно ровный боковой срез образца. Тогда образец закрепляется вертикально полученным срезом вверх. Дальнейшая методика аналогична получению поперечных срезов за исключением того, что ламель располагается на самом краю массивного образца и срезается только с одной стороны. Данная методика проще, не требует перестановки полукольца с повторным вакуумированием прибора, однако возможна не на всех образцах и не позволяет выбрать любую интересующую область.

Обе описанные методики использовались в данной работе для получения ламелей «в плане» из тонких пленок LNO.

2.2.3.3. ФИП-РЭМ нанотомография

Сложностью разработки пористых пленок и композитов на их основе является необходимость оценки реальной структуры пор. Кроме общих оценок, таких как объем и размер пор, важным параметром является их связность, описывающая транспортные свойства системы (в случае нанокompозитов – возможность их заполнения). Для получения этих структурных характеристик ключевыми становятся подходы изучения трёхмерной структуры [166]. Трёхмерная ФИП-РЭМ нанотомография предназначена для изучения структур с характеристическим размером в диапазоне от десятков до сотен нанометров, занимая, таким образом, нишу между классическими томографическими методами (например, рентгеновская), работающими в диапазоне от единиц микрометров до миллиметров, и ПЭМ электронной томографией,

обеспечивающей высокое разрешение, однако подходящей только для тонких образцов. Так как размер пор в пористых пленках PZT составляет несколько десятков нанометров, ФИП-РЭМ нанотомография является оптимальным методом для их изучения. В данной работе проведены исследования трехмерной структуры типичных пленок PZT с добавлением 6.6 % PVP и 60 мас. % Brij 76, а также итоговой композитной пленки PZT+PVP(6,6 мас. %)/TiO₂ (ALD) методом ФИП-РЭМ нанотомографии.

Метод ФИП-РЭМ нанотомографии состоит из двух основных этапов: получение экспериментальных данных и их обработка для построения 3D-модели. На первом этапе в камере электронно-ионного растрового микроскопа получают наборы последовательных изображений срезов структуры с заданным шагом, так называемых z -стеков (z – ось, вдоль которой осуществляется резка). В данной работе для получения экспериментальных данных использовали микроскоп Scios DualBeam, оснащенный жидкометаллическим галлиевым ионным источником и электронной пушкой с полевой эмиссией. Электронная колонна располагается вертикально, а ионная – под углом 52° к ней (Рисунок 15). Система координат была выбрана следующим образом: ось x лежит в плоскости получаемых срезов и параллельна подложке (горизонтальная ось получаемых изображений), ось y расположена перпендикулярно подложке (вертикальная ось), а ось z совпадает с направлением резания и перпендикулярна осям x и y . Для получения z -стека образец выставляли в эвцентрическое положение, в котором каждая точка исследуемой области не смещается из своего положения при наклоне образца, и наклоняли таким образом, чтобы плоскость xz была перпендикулярна ионному пучку. Так, ионным пучком может осуществляться послойная резка «области интереса» с заданным шагом, а в электронном пучке проводится наблюдение срезов $xу$. Процедуру получения z -стеков выполняли с помощью специальной программы Slice&View, которая позволяет автоматически проводить последовательную резку и съемку, а также осуществляет коррекцию дрейфа изображения. Схема процесса показана на рисунке 15.

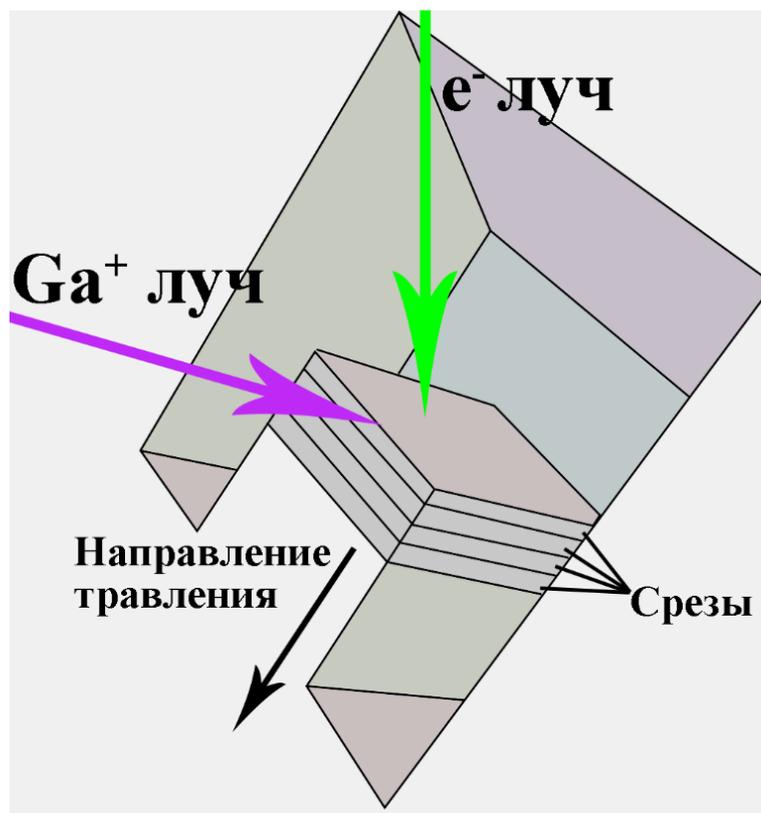


Рисунок 15. Схема получения z-стека методом ФИП-РЭМ нанотомографии

Для предварительной подготовки к послойной резке ионным пучком выбранного участка образца на его поверхность наносили защитный слой (Pt, W, C и др.). Рядом с выбранной областью вытравливали метку для автоматической коррекции дрейфа в плоскости xz , реализуемой от среза к срезу в ионной пушке. Для облегчения удаления материала и уменьшения переосаждения в процессе травления вокруг защищенной области с помощью ФИП вытравливали П-образную канавку (Рисунок 15). Средняя часть канавки открывает плоскость xu для наблюдения в электронном пучке, поэтому ее глубина и ширина должны обеспечивать необходимый обзор. Последний этап предварительной подготовки – чистка плоскости xu малым током в ионном пучке для получения качественного изображения структуры интересующего объема. Далее запускается процесс послойной резки и съемки.

Полученные данные обрабатывали с помощью программы Fiji с открытым исходным кодом. В Fiji использовали плагины: StackReg [167] и Template Matching [168] для выравнивания стека; DenoiseEM [169] с использованием

фильтра «non-local means» для фильтрации от шума; Nonuniform background removal для выравнивания фона; Trainable Weka Segmentation [170] для сегментации изображений и 3D ImageJ Suite [171] для визуализации и анализа полученных данных; Skeletonize3D и AnalyzeSkeleton для анализа связности пор [172]. Кроме того, часть сегментации и визуализации проводили с применением программы Drishti [173].

2.3. Рентгенофазовый анализ

Интегральная информация о фазовом составе пленок LNO была получена с помощью качественного рентгенофазового анализа с использованием настольного дифрактометра Miniflex 600 (Rigaku, Япония), оснащенного рентгеновской трубкой с $\text{CuK}\alpha$ -излучением, Ni-фильтром и кремниевым высокоскоростным стрип-детектором D/teX Ultra. Съёмку дифрактограмм проводили в геометрии Брегга-Брентано в диапазоне углов $10\text{--}66^\circ$ (2θ). Идентификацию фаз проводили при помощи банка рентгеновских данных ICDD PDF2 в программе HighScore Plus.

Измерения проводились сотрудниками ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН Ивановой А.Г. и Левиным Э. Е. при участии автора диссертации.

2.4. Четырехзондовый метод измерения сопротивления

Поверхностное сопротивление пленок LNO (Ом/квadrat) измеряли с помощью полуавтоматической четырехзондовой системы измерения поверхностного сопротивления/удельного сопротивления Cresbox (Napson, Япония) с использованием стандартного четырехзондового метода постоянного

тока. Несмотря на то, что поверхностное сопротивление пленок является более универсальной характеристикой, так как не зависит от толщины пленок, во многих работах приводится значение удельного сопротивления ($\text{Ом}\cdot\text{м}$), поэтому для сравнения с литературными данными измеренное поверхностное сопротивление также было пересчитано в удельное по формуле:

$$\rho = R_s \cdot d \quad (7)$$

где d – средняя толщина пленки [174].

Измерения проводились сотрудниками ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Волчковым И.С. и Подкур П.Л.

2.5. Электрофизические характеристики

Сегнетоэлектрические петли гистерезиса пленок PZT были сняты на приборе AixACST TF 2000 при частоте 100 Гц. Вольт-фарадные зависимости для определения диэлектрической проницаемости пленок PZT были получены на измерителе LCR (4284A, Agilent) при частоте 100кГц. Для металлического контакта использовался ртутный зонд (модель 802-150, MDC, США) площадью $0,515 \text{ мм}^2$.

Для измерения фотовольтаического эффекта в композитных пленках PZT-TiO₂ использовали установку Keithley 6487. Для проведения эксперимента верхние платиновые электроды толщиной 10 нм и площадью $9 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ наносили методом магнетронного напыления.

Измерение фототока проводили следующим образом. Сначала в короткозамкнутой структуре M/PZT/M в течение 10с записывался «темновой» ток, (чтобы определить уровень протекающего через структуру тока в отсутствие ее облучения светом, т.е. определяется нулевой ток измерительной схемы). Затем на светодиод подавалось питание, что включало освещение структуры светом либо светодиода «глубокий голубой» Deep Blue – 2.7эВ, 456,8 нм (примесное

возбуждение носителей заряда) –либо UV диод 4.59 эВ, 270 нм – межзонное возбуждение носителей заряда. В момент включения наблюдался всплеск фототока, который затем релаксировал к некой стационарной величине (в данных экспериментах запись велась до 100 сек., но были проведены измерения до 2000 сек, в которых стационарный ток сохранялся). Благодаря специальным отражателям светодиод DB формировал параллельный поток излучения, падающего на плоскость структуры, что позволяло при максимальной световой мощности 120 мВт оценивать плотность накачки фотонов $\sim 10^{16} \text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$. Световая мощность UV светодиода 5 мВт, она излучается в телесный угол 120° . Оценка мощности, падающей на полупрозрачный Pt контакт площадью $0.3 \times 0.3 \text{ мм}^2$ на расстоянии 6-9 мм дает величину $\sim 1.5\text{-}4 \text{ мкВт}$. В этом случае плотность накачки фотонов с энергией 4.59эВ в 1 секунду на единицу площади равна $\sim 10^{15} \text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$, то есть на порядок меньше, чем для примесного возбуждения. В PZT коэффициент поглощения света 4.59 эВ равен 36000 см^{-1} , соответственно глубина поглощения света $\sim 280 \text{ нм}$, то есть UV свет поглощается практически по всей толщине пленки.

Электрофизические характеристики были измерены в РТУ МИРЭА коллективом авторов под руководством Воротилова К.А. Оценка фотовольтаического эффекта в композитах была проведена в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург) под руководством Делимовой Л.А.

Глава 3. Структурные особенности пленок LNO и гетероструктур PZT-LNO

В данной главе описаны результаты исследования структуры, фазового состава и кинетики кристаллизации тонких пленок LNO на подложках Si/SiO₂ и композиций PZT-LNO-Si. Материалы опубликованы в работах [A1–A5].

3.1. Эволюция структуры пленок LNO при вариации температуры отжига

Для определения влияния высокотемпературной сушки, температуры отжига а также изучения эволюции микроструктуры LNO в данной работе была подготовлена серия образцов с отжигом при $T = 550, 650$ и 800 °C (образцы LNO-руг-550, 650 и 800, соответственно). Пленки наносили послойно, с проведением низкотемпературной сушки ($T=200$ °C) в течение четырех минут, высокотемпературной сушки ($T=450$ °C) в течение 10 минут и отжига в течение пяти минут для каждого слоя. Структура образца после этапа высокотемпературной сушки также была исследована (LNO-руг-450).

3.1.1. Структура пленок после высокотемпературной сушки

Согласно рентгенофазовому анализу, после высокотемпературной сушки пленка имеет преимущественно аморфное строение (Рисунок 16). Присутствие нескольких уширенных пиков, и в особенности ярко выраженного пика, соответствующего межплоскостному расстоянию $6,63$ Å, свидетельствует о наличии наноразмерной фазы, определение которой, однако, рентгенофазовым

методом в такой системе затруднительно. Острые тонкие пики принадлежат монокристаллической кремниевой подложке.

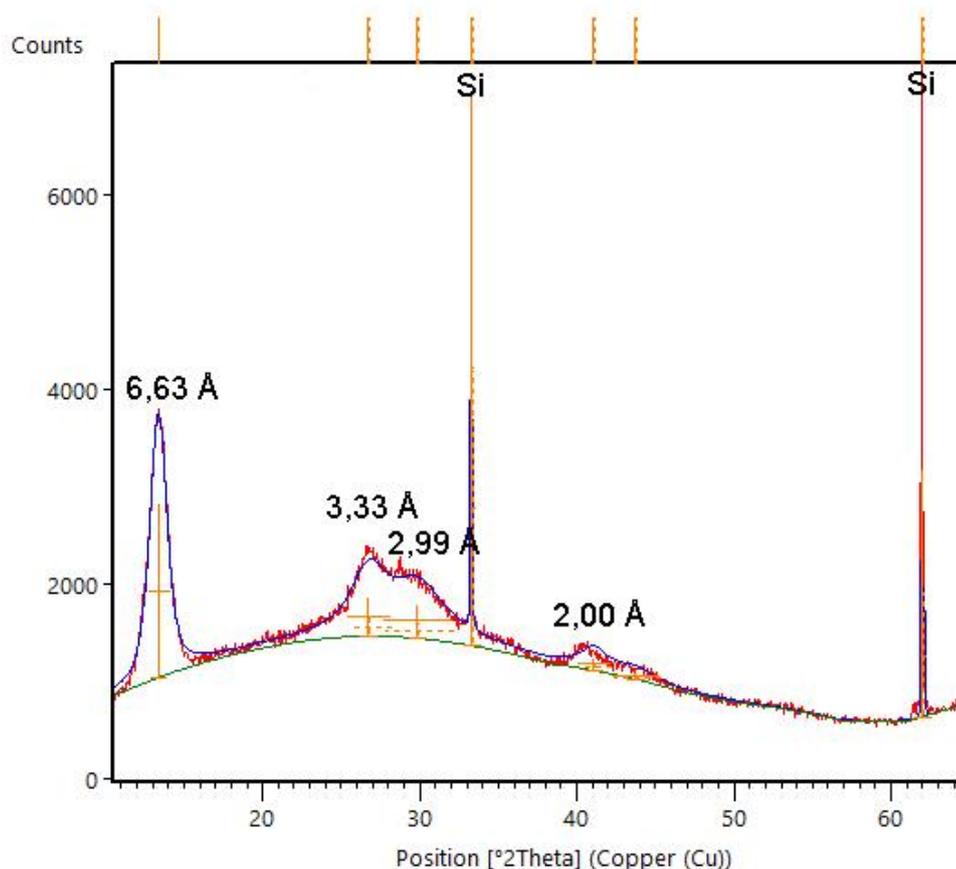


Рисунок 16. Дифрактограмма от пленки LNO-pyr-450

На рисунках 17 и 18 показана микроструктура и карты распределения элементов поперечного сечения пленки LNO после высокотемпературной сушки (LNO-pyr-450). На HAADF-STEM изображении (Рисунок 17а) наблюдается слоистая структура пленки с большим количеством пор, как распределенных по всему объему пленки, так и локализованных на границе раздела слоев. Поры в толще подслоя имеют размер 2–10 нм и обладают преимущественно равноосной формой, а вблизи границ наблюдаются более крупные пустоты размером 10-15 нм. EDX-картирование выявляет химическую неоднородность, выраженную в разделении никеля и лантана (Рисунок 17б-д). Обращает на себя внимание высокая концентрация никеля в верхней части каждого подслоя, под которым располагается область, обогащенная лантаном. Ниже располагается область

смешанного состава, где присутствуют и лантан, и никель. Такие особенности элементного состава одинаковы в каждом подслое LNO. При сравнении элементных карт с темнопольным ПЭМ-изображением (Рисунок 18а) можно видеть, что богатая никелем область представлена аморфной фазой (темные ровные полосы без какого-либо контраста), в то время как богатая лантаном область состоит из относительно крупных кристаллов размером 3-15 нм (отмечены белыми стрелками), а область смешанного состава демонстрирует чрезвычайно мелкозернистую структуру (размер кристаллитов менее 3 нм). Наибольшие поры располагаются на границе лантановой и никелевой областей, что вероятно связано с напряжениями на данной границе. Кислород распределен достаточно равномерно, что означает, что эти фазы могут быть оксидами La-, Ni- и (La, Ni) или также представлять собой более сложные фазы с содержанием легких элементов, не регистрируемых или сложно регистрируемых EDX. На электронограмме (Рисунок 18б) также видно соответствие данным областям: кристаллы размером 3-15 нм дают слабо различимые дуги, что говорит о присутствии преимущественной кристаллической ориентации, а высокодисперсная область – широкие кольца. Наличие преимущественной ориентации у кристаллитов видно также и на изображениях высокого разрешения и соответствующей Фурье-дифрактограмме (Рисунок 18в,г). Согласно расшифровке Фурье-дифрактограммы, лантан-содержащая фаза представлена оксикарбонатом лантана $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (пр.гр. I4/mmm, PDF 00-023-0320). Образование карбонатов, оксидов и оксикарбонатов в качестве промежуточных фаз в этом температурном диапазоне ожидается для растворов на основе ацетатов металлов (например, Ba, Sr) в уксусной кислоте [38].

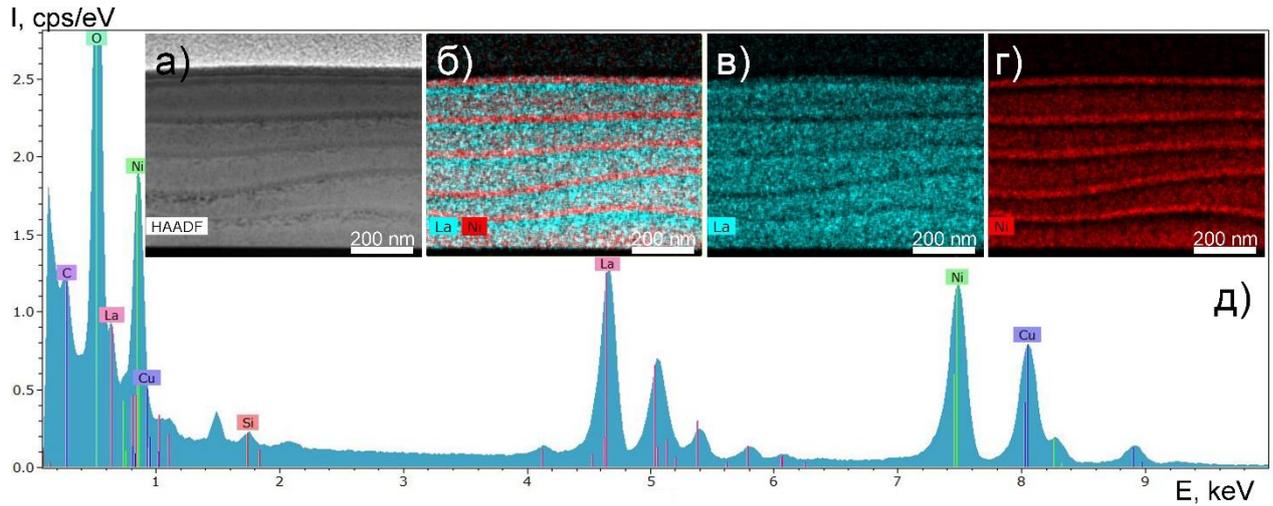


Рисунок 17. Распределение элементов в многослойной пленке LNO-pug-450: HAADF-STEM изображение (а), обобщенная карта распределения элементов La+Ni (б), карты La (в) и Ni (г) по отдельности и соответствующий EDX-спектр (д)

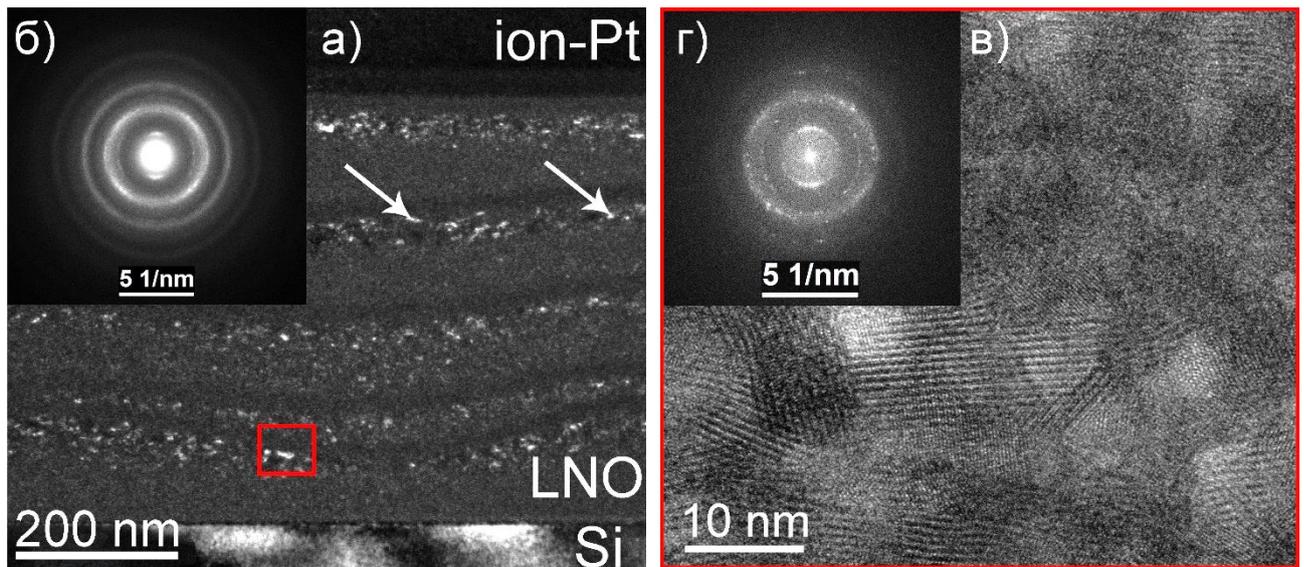


Рисунок 18. Микроструктура многослойной пленки LNO после двухэтапной сушки: темнопольное ПЭМ изображение (а), электронограмма (б), изображение высокого разрешения (в) и соответствующая Фурье-дифрактограмма (г). Стрелки указывают на текстурированные нанокристаллы $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

3.1.2. Эволюция структуры пленок LNO в процессе отжига в интервале температур 550–800°C

Исследования эволюции структуры пленок LNO в процессе отжига в интервале температур 550–800 °C представлены в работах [A1, A2]. Общий вид структуры образца LNO-пуг-550 (Рисунок 19) схож со структурой образца после высокотемпературной сушки LNO-пуг-450: пленка также является преимущественно аморфной, с присутствием слоев нанокристаллов La-содержащей фазы с преимущественной ориентацией вдоль оси [001]. Межплоскостные расстояния для этой фазы, однако, слегка отличаются от LNO-пуг-450: наблюдается уменьшение на 2,5% межплоскостного расстояния между плоскостями 002, а соответственно и 004. Уменьшение межплоскостных расстояний может быть связано с потерей углерода в решетке и постепенной трансформации фазы из оксикарбоната лантана в оксид. Химическое расслоение также наблюдается в данном образце.

В сравнении с образцами LNO-пуг-450 и LNO-пуг-550, образец LNO-пуг-650 имеет поликристаллическую пористую структуру (Рисунок 20а). Размер пор варьируется в диапазоне 15–30 нм в направлении, перпендикулярном слоям, а в продольном направлении не ограничивается даже 200 нм, т.к., поры, образующиеся на границе технологических слоев, активно сливаются в полости, переходящие по своему форм-фактору уже в трещины и расслоения. Размер зерен находится в диапазоне 12–26 нм.

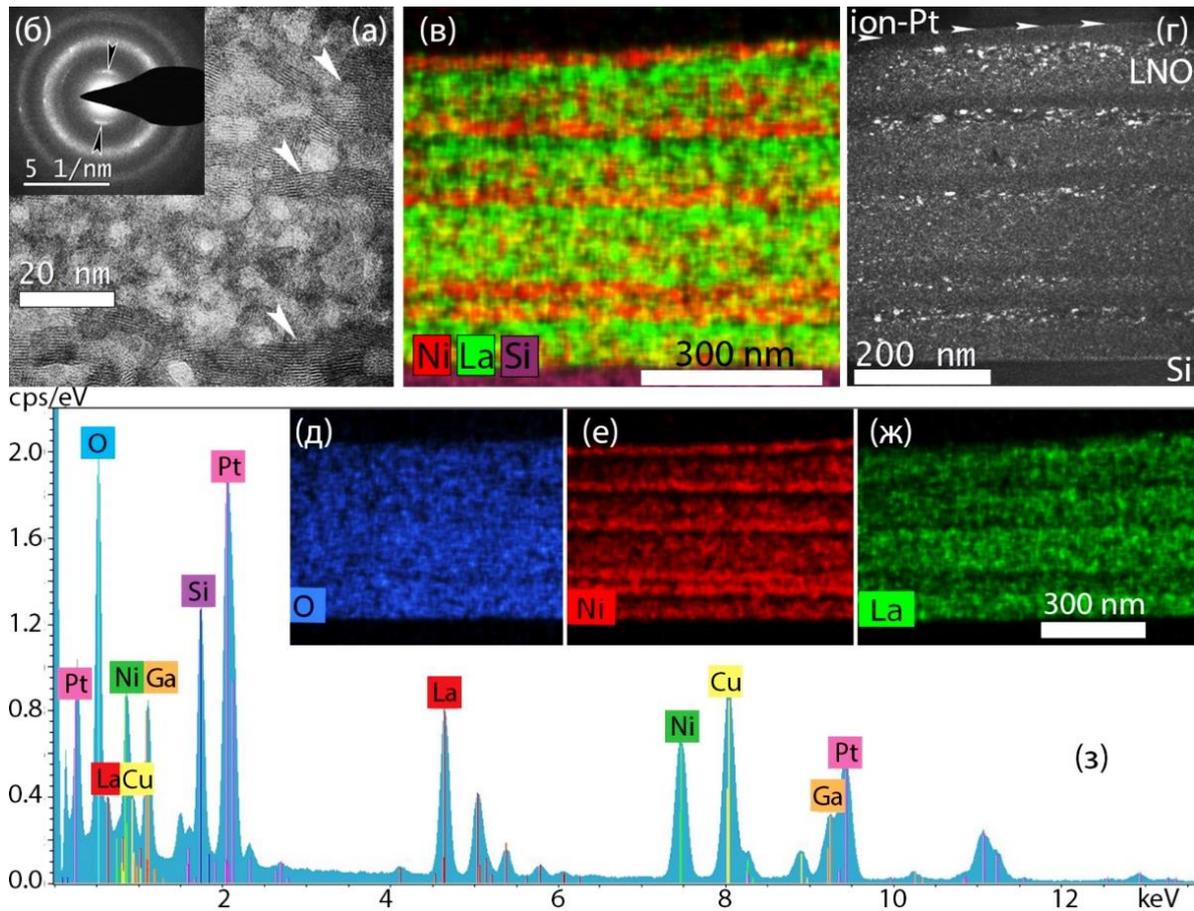


Рисунок 19. Структура пленки LNO-pur-550: светлопольное ПЭМ-изображение (а), электронограмма (б), темнопольное ПЭМ-изображение (г), а также карты распределения химических элементов: La+Ni+Si (в), O (д), Ni (е), La (ж), и EDX спектр (з) [A2]

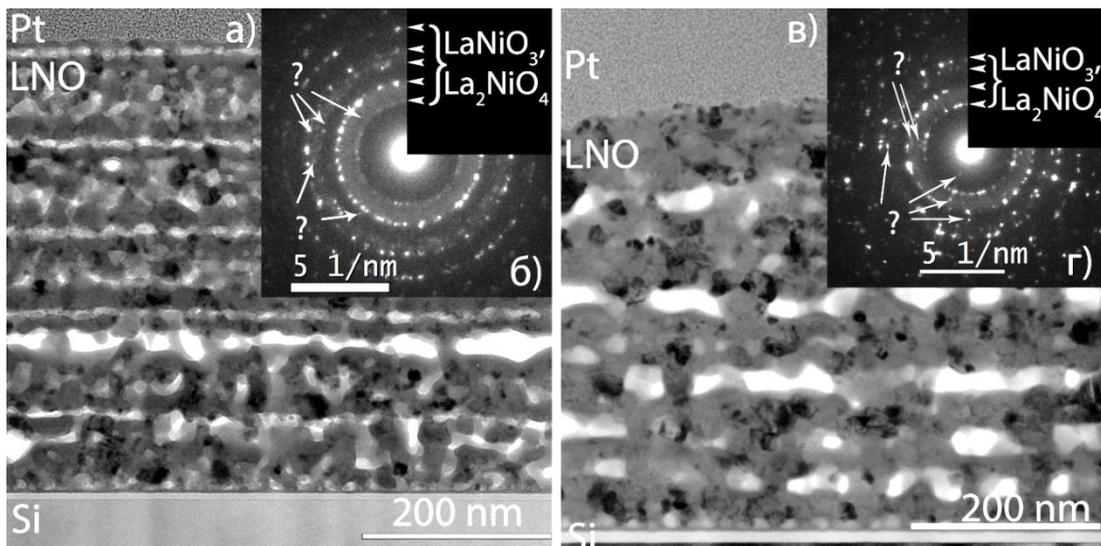


Рисунок 20. Светлопольные ПЭМ-изображения (а, в) и электронограммы (б, г) структуры пленки LNO-pur-650 (а, б) и LNO-pur-800 (в, г). Знаком «?» обозначены рефлексы, не принадлежащие LNO [A1]

При увеличении температуры до $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается дальнейшее увеличение пор и зерен (Рисунок 20в). Небольшие равноосные поры размером менее 30 нм, наблюдаемые при более низких температурах отжига, здесь практически отсутствуют. Размер кристаллитов для данного образца составляет 15–43 нм. Дифракционные картины образцов LNO-пуг-650 и LNO-пуг-800 схожи и имеют четкие кольца, которые могут принадлежать фазе LaNiO_3 ($Pm\bar{3}m$) или LaNiO_3 ($R\bar{3}c$), а также фазе La_2NiO_4 ($I4/mmm$) (Рисунок 20б,г). Кроме того, наблюдаются рефлексы более слабые и единичные, по всей видимости, от фаз оксидов La и Ni, однако данных электронограммы недостаточно. В сравнении с электронограммой от образца LNO-пуг-650, в образце LNO-пуг-800 наблюдается дальнейшее повышение фрагментированности колец. В областях, где присутствовало гало, образовались рефлексы, не принадлежащие LNO, что говорит об укрупнении зерен сторонних фаз. Зерна LNO в данной группе остаются в пределах слоев, не прорастая во всю ширину пленки. Формирование равноосных зерен в пределах слоев наблюдали авторы работы [37], связывая такой рост с этапом высокотемпературной сушки.

Локализация и определение фаз в образцах с отжигом при $T = 650$ и 800°C проводились с использованием комплексного подхода, включающего EDX-картирование с высокой локальностью и методы ВРЭМ (Рисунок 21). Сначала была снята общая картина распределения элементов с увеличением 35-50кх, что в нашем случае было достаточно для разделения областей разного состава. Затем выбранные области исследовали методом EDX-элементного картирования при увеличении 400-600 кх, где четко локализовались кристаллы размером 20 нм. Полученные данные о составе отдельных кристаллитов далее использовались для исследований методами ВРЭМ, где с помощью анализа Фурье были определены фазы.

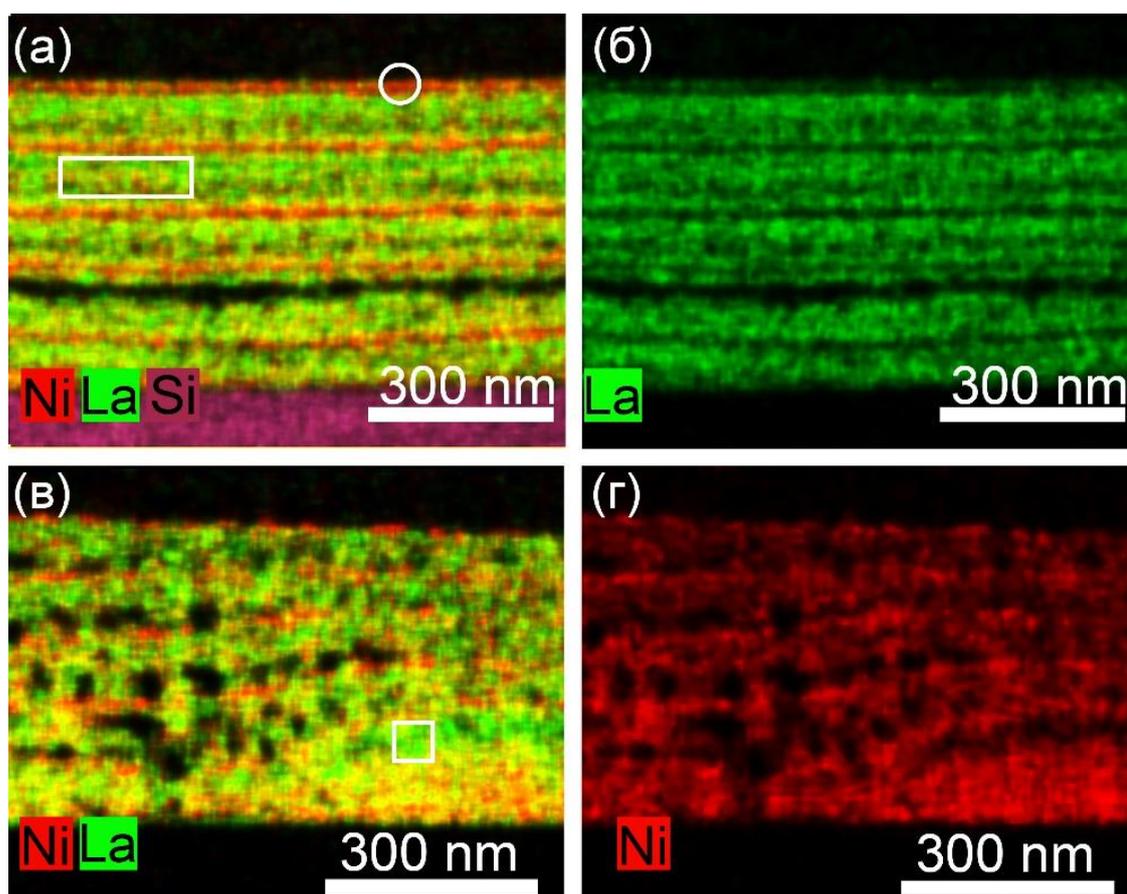


Рисунок 21. Карты распределения химических элементов в пленках LNO-
 pyr-650 (а, б) и LNO-pyr-800 (в, г). Отмечены области состава Ni-O (круг), La-O
 (квадрат) и La-Ni-O (прямоугольник) [A2]

Для области, обогащенной никелем, была определена фаза Ni_3O_4 (пр. гр. $C2/m$), а для области, обогащенной лантаном, оксид был определен как La_2O_3 с моноклинной кристаллической решеткой (пр. гр. $C2/m$) (Рисунок 22). Таким образом, при температуре 650°C и выше в областях, обогащенных La и Ni формируются их оксиды [A2].

Области смешанного состава представлены двумя фазами: желаемой кубической фазой LaNiO_3 ($Pm\bar{3}m$) и моноклинной фазой $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ ($C2/m$) с дефицитом кислорода (Рисунок 23). Последняя является хорошо известной фазой в системе La-Ni-O, а переход $\text{LaNiO}_3 - \text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ обратим в реакциях восстановления и окисления [86,175]. Проводимость LNO очень чувствительна к нехватке кислорода. Известно, что удаление кислорода в LNO вызывает плоскую квадратную координацию вдоль направлений $[110]$ с изменением

трехвалентного Ni^{3+} и металлических свойств LaNiO_3 на двухвалентный Ni^{2+} и изолирующих свойств в $\text{LaNiO}_{2.5}$ [86].

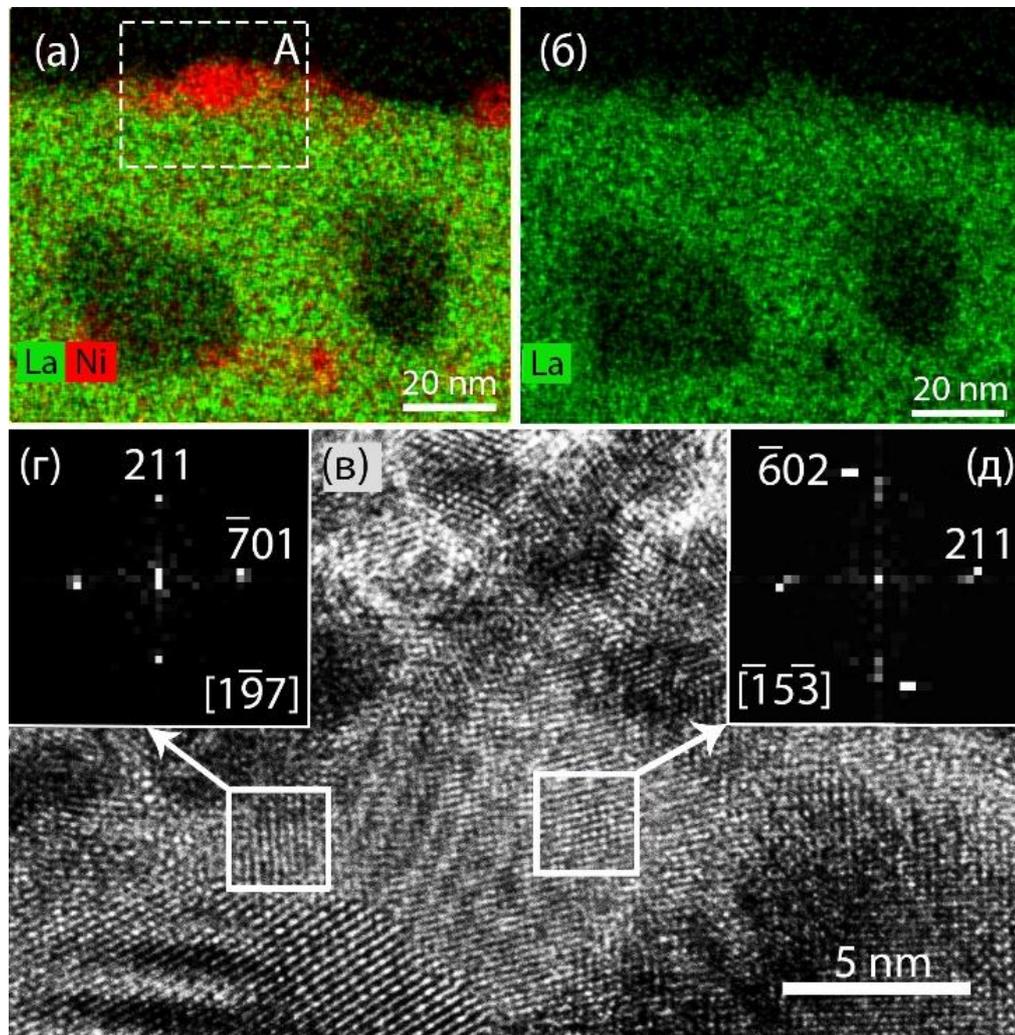


Рисунок 22. Локализация и определение фаз Ni_3O_4 : а–б – локальное элементное картирование, в – ВРЭМ-изображение области А (рис. а), г–д – соответствующие Фурье-дифрактограммы

Поверхностное сопротивление пленок уменьшается при росте температуры отжига (Таблица 6), однако весьма высоко для использования данных пленок в качестве электродов, что связано с присутствием пор и нежелательных фаз: Ni_3O_4 , La_2O_3 и $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$.

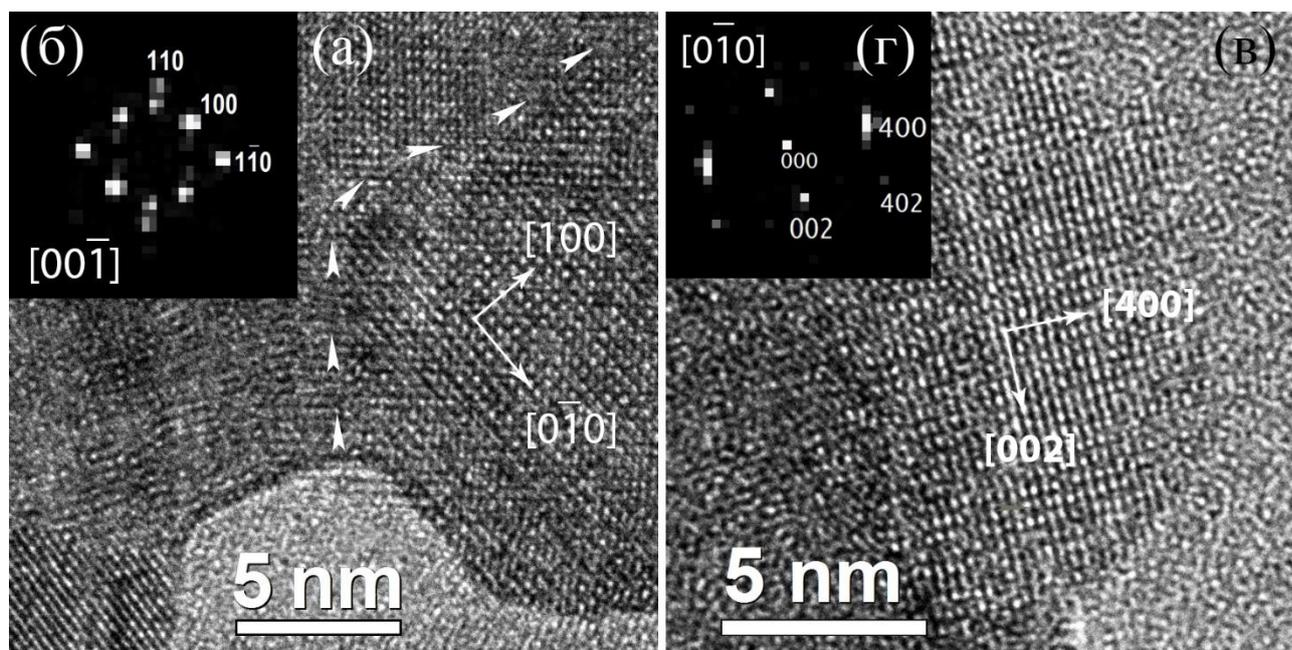


Рисунок 23. ВРЭМ-изображения области La-Ni-O: а) фаза LaNiO_3 ($Pm\bar{3}m$); в) фаза $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ ($C2/m$) и соответствующие Фурье-дифрактограммы (б, г)

Таблица 6. Электрическое сопротивление пленок

Т, °С	450	550	650	800
Поверхностное сопротивление, Ом/квадрат	6372200,0	2145400,0	576,1	108,6
Удельное сопротивление (расчетное) Ом·см	331,4	110,5	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$

3.1.3. Влияние высокотемпературной сушки на структуру LNO

Визуализация структуры пленок после высокотемпературной сушки и отжига при различных температурах показала, что структура пленок далека от желаемой столбчатой: зерна равноосные и находятся в пределах подслоев, разделенных порами [A1]. Этап высокотемпературной сушки в пленках LNO приводит к сильному химическому и фазовому расслоению [A2]. Уже при 450°C происходит активное взаимодействие пленок с окружающей средой, приводящее к образованию толстого слоя аморфной фазы состава Ni-O на поверхности слоев

(Рисунок 17). Диффузия никеля к поверхности создает обедненную область в нижележащем слое, где при температуре $T=450^{\circ}\text{C}$ растут ориентированные вдоль оси $[001]$ кристаллы оксикарбоната лантана. Под слоем оксикарбоната лантана наблюдается слой смешанного состава. Внутри областей смешанного состава фазового или химического расслоения на ранних этапах кристаллизации не наблюдается, что ставит под вопрос предполагаемый в работах [18,39] механизм образования LNO через двухстадийный процесс кристаллизации с первоначальным формированием оксидов NiO и La_2O_3 , которые затем уже реагируют с образованием LNO. При дальнейшем отжиге при $T = 650\text{--}800^{\circ}\text{C}$ фазы, обогащенные никелем и лантаном, распадаются на оксиды никеля и лантана соответственно, а в смешанной области образуется LNO [A2].

В работе [18] на базе рентгеноструктурного анализа порошков авторы показали, что оксиды La и Ni формируются в интервале $350\text{--}500^{\circ}\text{C}$, а LNO – $500\text{--}700^{\circ}\text{C}$, при этом температуры могут немного сдвигаться в зависимости от раствора прекурсоров. В нашем же случае, однако, фаза состава Ni-O при 450°C формируется аморфной и располагается на поверхности каждого слоя, то есть на поверхности, взаимодействующей с атмосферой при каждом цикле сушки и отжига. Под этой областью при $450\text{--}550^{\circ}\text{C}$ находится оксикарбонат лантана, который при $T=650\text{--}800^{\circ}\text{C}$ переходит в оксид без сохранения кристаллографической ориентации. В этом же интервале температур никельсодержащая аморфная фаза кристаллизуется. Таким образом, наблюдаемые оксиды лантана и никеля, по всей видимости, не являются результатом двухстадийного механизма кристаллизации, а возникают в результате процессов, протекающих на поверхности слоев.

В [86] показано, что в таких системах La и Ni могут реагировать с атмосферой в процессе обработки и образовывать гидроксиды, которые могут быть фазами-предшественниками образующихся оксидов. Такие реакции известны для электрохимических процессов Ni [176], хотя единого мнения по этому поводу нет. Оксид лантана также способен приводить к диссоциации воды [177,178], [179], [180] и взаимодействует с углеродом [181,182]. Химическая

неоднородность может начаться с диффузии никеля на поверхность с образованием обогащенной никелем аморфной фазы (например, гидроксида никеля) на верхней части подслоев и дефицита никеля в областях под ними. Дефицит никеля создает градиент концентраций, который способствует росту ориентированных кристаллов оксикарбоната лантана. Раствор прекурсоров высокой концентрации (0,6 моль/л), может затруднять выход продуктов распада прекурсоров, в том числе и углерод-содержащих, участвующих в образовании оксикарбонатов. Затрудненный выход продуктов реакции также может быть ответственен за образование большого количества пор в изучаемых пленках.

По всей видимости, интенсификация процессов взаимодействия прекурсоров LNO с атмосферой наблюдается вблизи $T=450^{\circ}\text{C}$, что подтверждается структурой пленок после высокотемпературной сушки в данной работе, а также рентгеноструктурным анализом, регистрирующим фазовое расслоение в работе [18]. В связи с этим, было сделано предположение о подавлении активного взаимодействия со средой прекурсоров LNO при быстром прохождении данного интервала температур, то есть понижении температуры сушки без использования второго высокотемпературного этапа с последующем отжигом. Кроме того, для упрощения удаления продуктов реакции целесообразно снижение концентрации раствора прекурсоров. Температура отжига $T=650^{\circ}\text{C}$, согласно полученным данным, достаточна для получения кристаллической структуры пленки. С учетом вышеуказанных промежуточных выводов, была подготовлена серия пленок LNO путем многослойного нанесения раствора концентрацией 0,2 моль/л с сушкой при $T=200^{\circ}\text{C}$ в течение четырех минут и отжигом при $T=650^{\circ}\text{C}$ в течение пяти минут.

3.2. Структура и свойства композиций PZT-LNO-Si, PZT-LNO-SiO_x-Si, LNO-PZT-LNO-Si

Для изучения пленок LNO, изготовленных без этапа высокотемпературной сушки, а также определения влияния LNO на формирование сегнетоэлектрического слоя были подготовлены композиции PZT-LNO-SiO_x-Si, PZT-LNO-SiO₂(10nm)-Si и конденсаторная структура LNO-PZT-LNO-SiO₂(500nm)-Si [A3, A4]. Осаждение пленок LNO проводили на стандартные кремниевые подложки с естественным окислом SiO₂(10nm)-Si, а также на кремниевые подложки с дополнительным буферным слоем SiO_x, выполняющим роль изоляционного и релаксирующего напряжения в гетероструктуре слоя. Панорамные изображения поперечных срезов композиций представлены на рисунке 24.

Слои PZT в обеих композициях характеризуются ярко выраженным, направленным ростом зерен от гетерофазной границы LNO-PZT. Большая часть зерен имеет столбчатую структуру и прорастает на всю толщину пленки, однако наблюдаются также более мелкие зерна, не достигшие верхней границы пленки PZT. Толщина PZT-зерен составляет 30–90 нм в обоих образцах, что отличается от классических композиций на платине, характеризующихся зернами толщиной 150–200 нм [183].

Как видно из рисунка 24, структура слоя LNO хоть и является более плотной и однородной, чем предыдущие пленки с этапом высокотемпературной сушки, но тем не менее имеет поликристаллическую и пористую структуру. Размер пор составляет 10–20 нм. Средний размер зерен d_{cp} 13–30 нм для образца с буферным слоем и 22–39 нм для образца без него. В образце с буферным слоем можно отчетливо различить отдельные подслои, которые наносили последовательно в процессе формирования нижнего электрода, так как зерна располагаются в пределах подслоя или имеют меньший размер, не прорастают в соседние подслои, а поры расположены строчками, преимущественно на

границах подслоев [A3]. Интересно отметить, что, так как в образце PZT–LNO–SiO₂(10nm)–Si слой LNO менее пористый, кристаллиты имеют возможность прорасти за пределы своего подслоя и в целом, как это было показано выше, имеют больший размер.

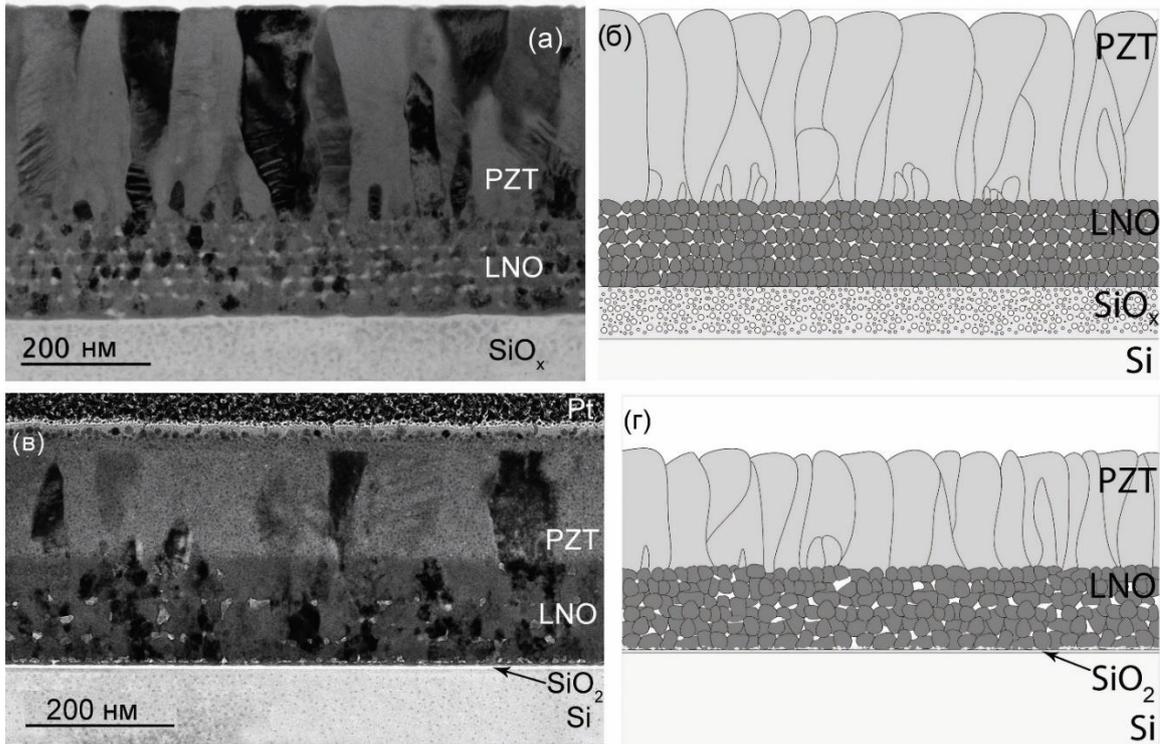


Рисунок 24. Структура поперечных срезов композиций PZT–LNO–SiO_x–Si (а, б) и PZT–LNO–SiO₂(10nm)–Si (в, г): а, в – ПЭМ-изображение, в, г – соответствующая схема структуры [A3]

На нижней границе слоя LNO в образце, в котором электрод сформирован непосредственно на кремнии с естественным оксидом, присутствует строчка пор на границе LNO–SiO₂, а при осаждении LNO на буферный слой скопления пор у границы не наблюдается. Вероятно, буферный слой облегчает зарождение зерен LNO, однако дальнейшая кристаллизация LNO на нем приводит к формированию более мелкозернистой и пористой структуры.

Анализ электронограмм и изображений высокого разрешения (Рисунок 25) показал, что пленка PZT кристаллизуется с образованием фазы перовскита с периодом решетки $a = 4.036 \text{ \AA}$ (пр. гр. $P4mm$, PCPDFWIN v. 1.30, № 33-084).

Необходимо отметить также отсутствие метастабильной не сегнетоэлектрической фазы пироклора, которая обычно присутствует в виде наноразмерных включений при температуре отжига $T = 650^\circ\text{C}$, как было показано в работах [183]. Межплоскостные расстояния, измеренные по электронограмме от области LNO (Рисунок 25б), могут принадлежать как кубической фазе со стехиометрией LaNiO_3 (пр. гр. $Pm\bar{3}m$), так и тригональной LaNiO_3 (пр. гр. $R\bar{3}c$), и тетрагональной фазе La_2NiO_4 (пр. гр. $I4/mmm$) с близкими значениями межплоскостных расстояний. Анализ изображений высокого разрешения, однако, подтвердил присутствие кубической фазы LaNiO_3 (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) (Рисунок 25в,г) [A3].

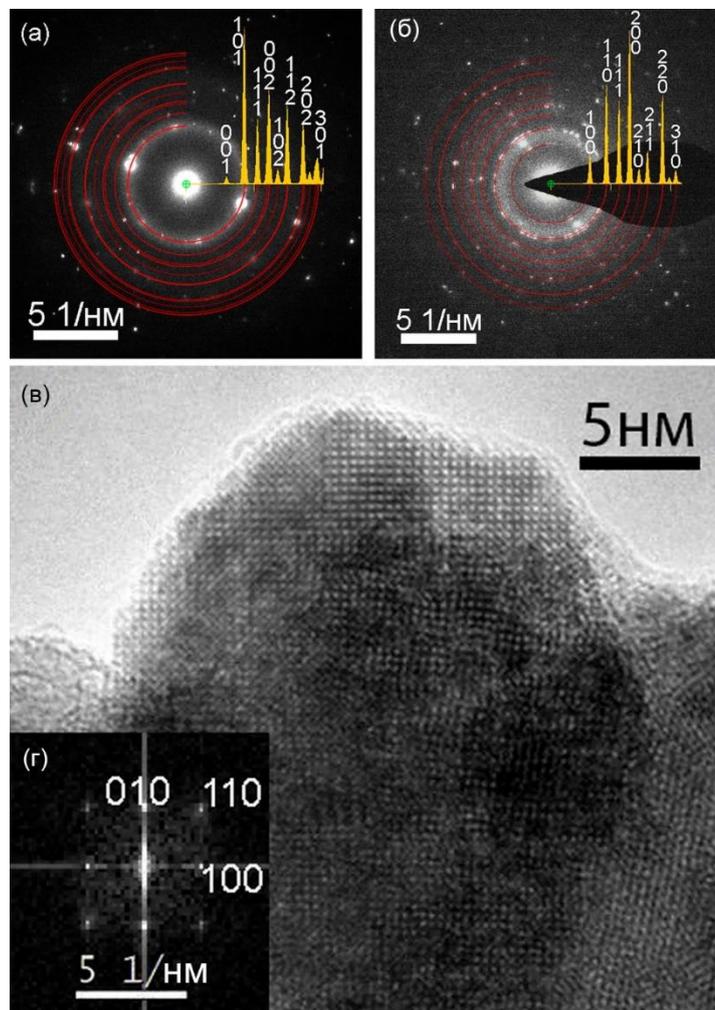


Рисунок 25. Фазовый состав слоев PZT и LNO: а – микроэлектронограмма слоя PZT; б – микроэлектронограмма слоя LNO; в, г – ВРЭМ-изображение и соответствующее Фурье-преобразование для выделенного участка с осью зоны [001] кристаллита LNO (образец PZT–LNO– SiO_x –Si) [A3]

Рассмотрим более подробно структуру межфазной границы PZT–LNO. На рисунке 26 показаны светлопольные и темнопольные ПЭМ-изображения зерен на границе раздела для обоих образцов. Можно отметить, что крупные зерна PZT, как правило, имеют специфическую форму с узким основанием и расширяются по мере приближения к верхней границе пленки (Рисунок 26а). Такая форма обусловлена зарождением зерен PZT на кристаллитах LNO малого размера (Рисунок 26б), которое может происходить как на отдельных кристаллах слоя (Рисунок 26а, в), так и на группе кристаллитов LNO с близкой ориентацией (Рисунок 26г).

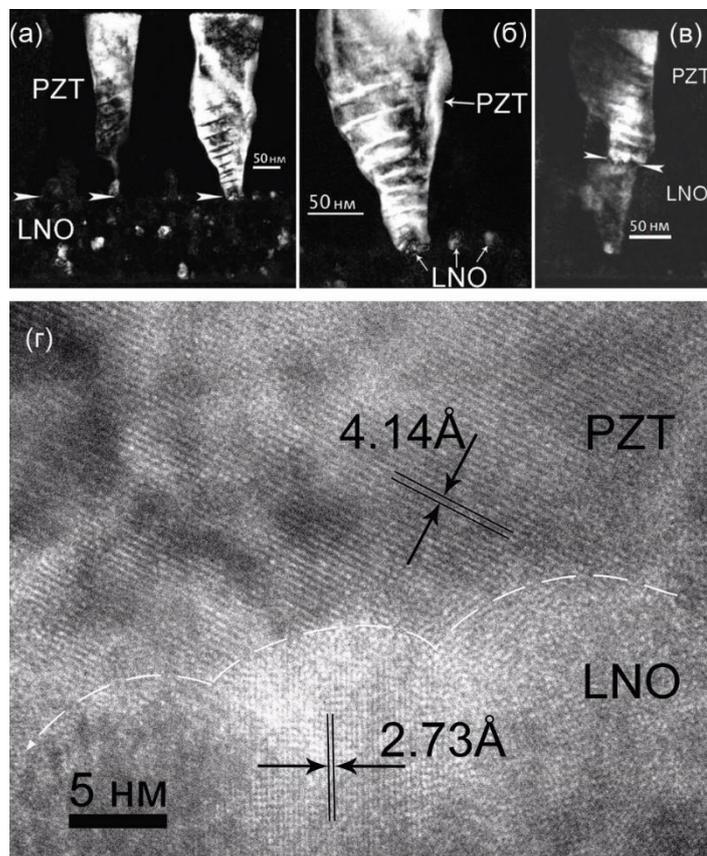


Рисунок 26. Структура границы раздела PZT–LNO (белыми стрелками обозначена граница раздела): а, б – темнопольное ПЭМ-изображение столбчатых зерен PZT, выросших на кристаллитах LNO в образце PZT–LNO–SiO_x–Si; в – темнопольное ПЭМ-изображение столбчатого зерна PZT, выросшего на кристаллите LNO в образце PZT–LNO–SiO₂(10nm)–Si; г – ВПЭМ-изображение основания зерна PZT, выросшего на зернах LNO с близкой ориентацией (пунктирной линией обозначены зерна слоя LNO) [А3]

Увеличение размера кристаллитов LNO в образце PZT–LNO–SiO₂(10nm)–Si приводит к увеличению ориентированной определенным образом площадки для зарождения перовскитовой фазы PZT. Это, в свою очередь, способствует формированию столбчатых зерен перовскита с более широким основанием, что иллюстрирует темнопольное изображение (Рисунок 26в). Прямая зависимость размера зерен PZT от размера зерен LNO также наблюдалась и в [19].

Наличие значительного количества не проросших до верхней границы слоя PZT зерен также связано с мелкозернистостью и хаотичной ориентацией слоя LNO: в процессе нуклеации зарождается большое количество кристаллитов, которые в дальнейшем конкурируют между собой за возможность роста, подавляя рост наименее выгодных зародышей. Таким образом, размер, морфология и ориентация элементов структуры нижнего электрода напрямую влияют на структуру пленки PZT [A3].

На картах распределения химических элементов (Рисунок 27) явного химического расслоения не наблюдается.

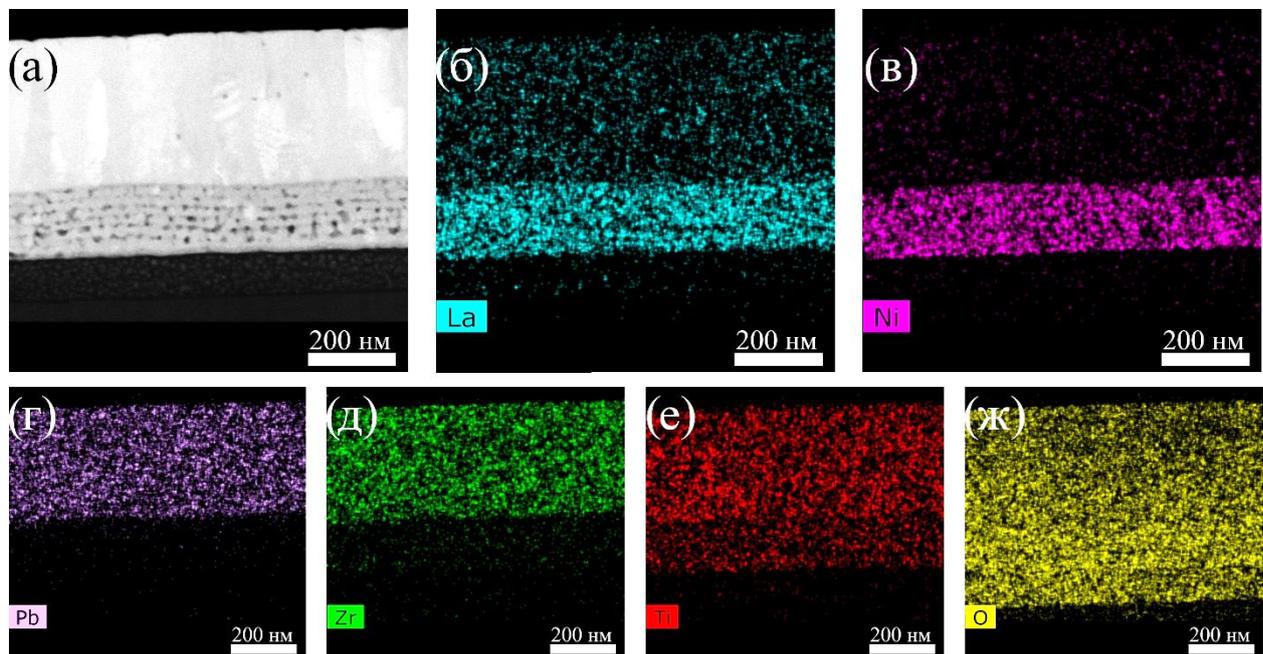


Рисунок 27. Распределение химических элементов в поперечном сечении образца PZT–LNO–SiO_x–Si: ПРЭМ-изображение с z-контрастом (а); карты распределения La (б), Ni (в), Pb (г), Zr (д), Ti (е), O (ж) в слоях

На рисунке 28 представлены электрические свойства пленок. Значение остаточной поляризации соответствует 26 и -27.4 мкКл/см² для образца PZT–LNO–SiO_x–Si и 29.4 и -31.0 мкКл/см² для образца PZT–LNO–SiO₂(10nm)–Si, а максимальное значение диэлектрической проницаемости составляет 788 для образца PZT–LNO–SiO_x–Si и 1019 для образца PZT–LNO–SiO₂(10nm)–Si. Данные значения характерны для пленок PZT, однако, в отличие от структур на платиновом электроде, петли диэлектрического гистерезиса содержат менее выраженный участок насыщения, особенно в случае структуры без буферного слоя, что может свидетельствовать об утечках в подобных структурах [184].

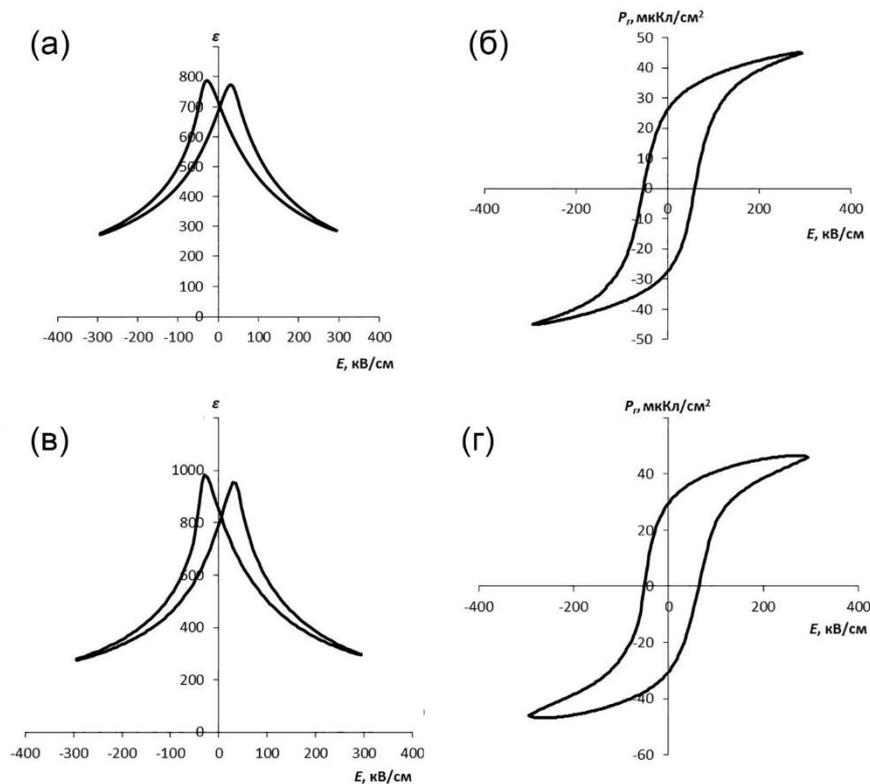


Рисунок 28. Сегнетоэлектрические свойства образцов композиций PZT–LNO–SiO_x–Si (а, б) и PZT–LNO–SiO₂(10nm)–Si (в, г): петли гистерезиса (а, в) и диэлектрическая проницаемость (б, г)

Несмотря на наличие пор и равноосную мелкозернистую структуру зерен, данные пленки являются весьма перспективными для микроэлектроники,

поэтому по такой же технологии была изготовлена конденсаторная структура на кремнии с естественным оксидом LNO-PZT-LNO-SiO₂(500nm)-Si.

На рисунке 29 представлены ПЭМ-изображения поперечного среза конденсаторной структуры LNO-PZT-LNO-SiO₂(500nm)-Si. Нижний электрод LNO имеет толщину 120-150 нм, слой PZT – 365-390 нм, а верхний электрод LNO – 70-80 нм. Довольно большой разброс в толщинах каждого из слоев связан с образованием неравномерного по толщине слоя LNO. Зерна PZT имеют преимущественно столбчатую форму, хотя также наблюдаются зерна, растущие от границы раздела PZT-LNO (bottom), но не дорастающие до верхней границы пленки (Рисунок 29б). Зерна PZT имеют ширину 53-111 нм, что в среднем в два раза меньше по сравнению с пленками на традиционно используемом платиновом электроде, где зерна имеют ширину 150-200 нм [183]. На границе раздела LNO-Si расположена цепочка пор (Рисунок 29а), аналогичная образцу PZT-LNO-SiO₂(10nm)-Si. Кроме того, аналогичную зону отмечают авторы работы [18].

Необычной является структура нижнего электрода: ранее наблюдаемая нами и другими авторами [37] слоистость LNO с порами по границам слоев в нижнем электроде заметна не по всей площади пленки, а только в некоторых участках (Рисунок 29а). Преимущественно эти пористые и слоистые участки располагаются в местах пленки с большей толщиной. В других же участках пленки структура уплотнена, а поры мигрировали в вышележащий слой PZT. Видно, что некоторые зерна в нижнем электроде проросли за пределы одного слоя, местами достигая всей ширины пленки (Рисунок 29в).

Структура верхнего электрода слоистая и пористая, схожая с наблюдаемой в структурах на основе PZT-LNO, описанных выше. Граница раздела LNO(top)-PZT довольно плотная, в некоторых областях зерна LNO растут ориентированно (Рисунок 29б). При этом стоит отметить, что технология получения нижнего и верхнего электрода одинаковая, за исключением количества слоев (нижний - 7, верхний – 4 слоя).

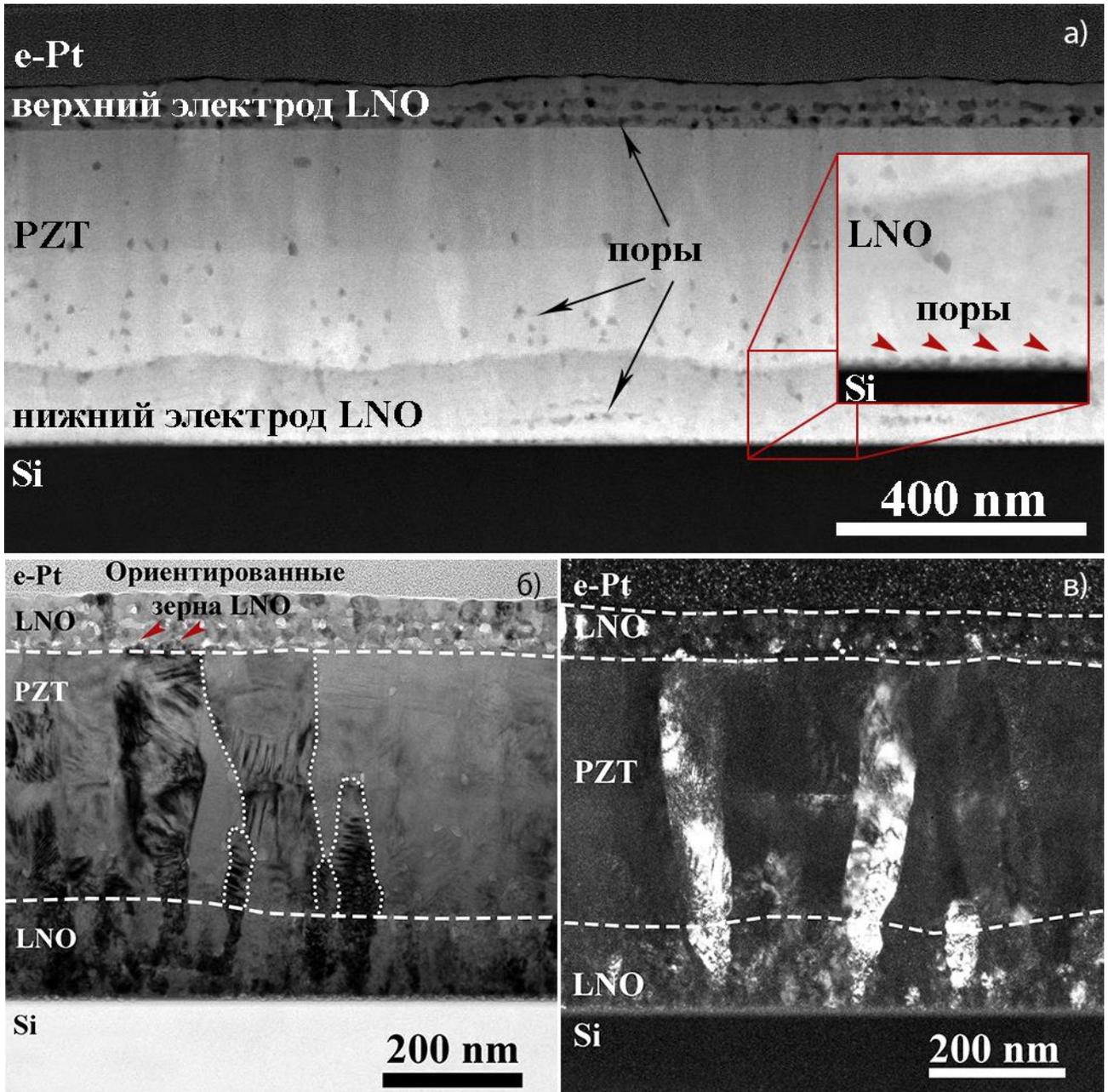


Рисунок 29. Структура поперечного среза композиции LNO-PZT-LNO-Si: а) HAADF STEM изображение общего вида с указанием локализации пор в слоях и на границе раздела LNO-Si, б) светлопольное ПЭМ изображение, стрелками обозначены ориентированные зерна LNO в верхнем электроде, точечным пунктиром – границы нескольких зерен PZT, в) темнопольное ПЭМ изображение

Различие в структурах может быть объяснено следующим образом. Нижний электрод осаждается самым первым на подложку, и потому подвергается вынужденной термической обработке при осаждении

последующих слоев PZT и верхнего LNO. Так, весь нижний электрод после нанесения и кристаллизации отжигается ещё раз при формировании слоя PZT (650°C, 10 мин.), а также ещё четыре раза при осаждении каждого слоя верхнего электрода LNO (сушка 200°C, 4 мин., отжиг каждого слоя 650°C, 10 мин.). Таким образом, зеренная структура LNO в данных пленках не является стабильной, и может подвергаться изменениям с увеличением времени отжига. Для изучения кинетики структурных изменений пленок LNO и описания механизма кристаллизации была синтезирована отдельная серия пленок с вариацией времени отжига каждого слоя от 2 до 20 минут, которая рассмотрена ниже.

3.3. Зависимость структуры от времени отжига

Для изучения механизма роста зерен в слое LNO проведены исследования пленок с различным временем отжига (2, 5, 7, 10 или 20 мин) каждого слоя при послойном нанесении на кремниевую подложку с окислом кремния толщиной 500 нм. Полученные результаты опубликованы в [A5].

На рисунке 30 представлена микроструктура пленки LNO с отжигом каждого слоя в течение двух минут. Толщина пленки составляет 100–180 нм и имеет заметный рельеф. В участках с минимальной толщиной пленки имеют неориентированную поликристаллическую структуру со средним размером зерен 6–22 нм. Равноосные зерна наблюдались нами ранее при отжиге в течение пяти минут (п.3.2), а также другими авторами [15,37,143] при различных условиях. Кристаллиты находятся преимущественно в пределах технологических слоев, между которыми расположены поры. Кристаллические участки чередуются с аморфными областями, формирующими выступы рельефа (Рисунок 30б) [A5]. На электроннограммах от разных областей пленки видно, что от аморфной области на картине присутствует характерное гало (Рисунок 30г), которого нет на картине от поликристаллической области (Рисунок 30д).

Наличие рефлексов на дифракции от аморфной области может быть связано как с присутствием в ней самой кристаллов, так и захватом соседних областей в поле селективной диафрагмы. Аморфные области образуют рельеф пленки, отчетливо видный на РЭМ изображениях (Рисунок 30а). На рисунке 30в представлено схематическое изображение структуры.

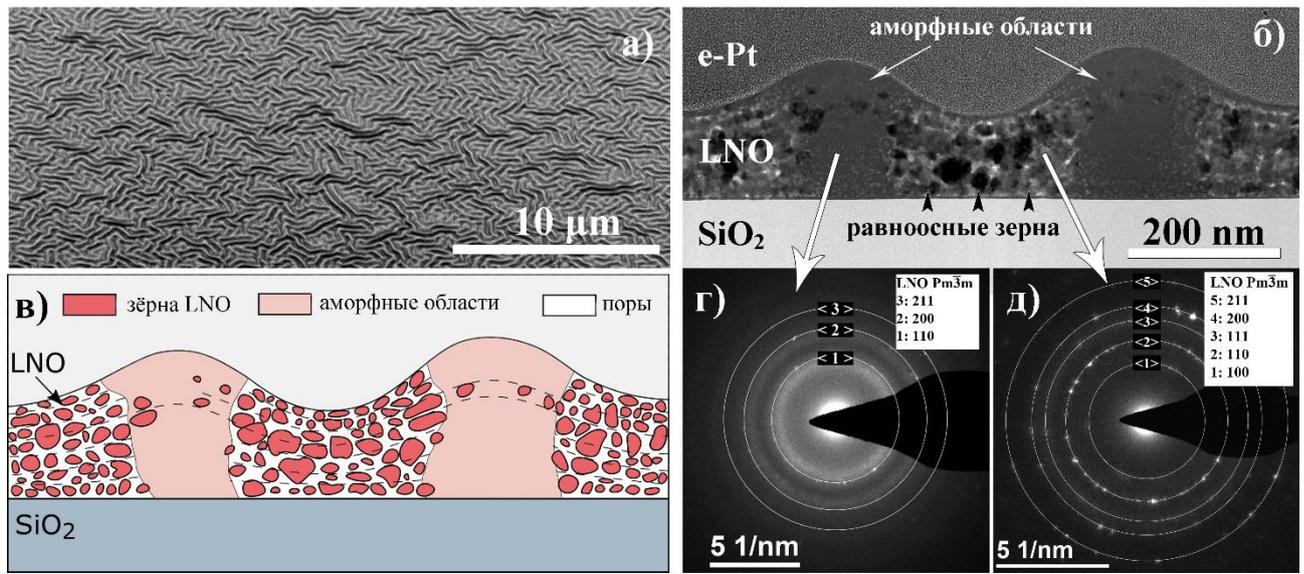


Рисунок 30. Микроструктура поперечного сечения образца LNO-cryst-2min: РЭМ-изображение поверхности под углом 52° (а); светлопольное ПЭМ-изображение (б), схематический рисунок структуры (в), а также электронограммы от аморфной (г) и кристаллической (д) областей [A5]

Для анализа фазового состава пленки был подготовлен образец «в плане», то есть параллельно подложке, электронная дифракция от которого содержит информацию от большего объема пленки в сравнении с поперечным срезом. На рисунке 31а представлено светлопольное ПЭМ-изображение пленки «в плане». Видно, что образец состоит из областей двух типов структур: аморфные полосы чередуются с поликристаллическими, что соответствует бугоркам и впадинам рельефа пленки. В поликристаллических областях между зернами видны поры. Кольцевая электронограмма (Рисунок 31б) от кристаллической области соответствует кубической фазе LaNiO_3 (пр.гр. $Pm\bar{3}m$), при этом рефлексов от других фаз в данном образце не обнаружено.

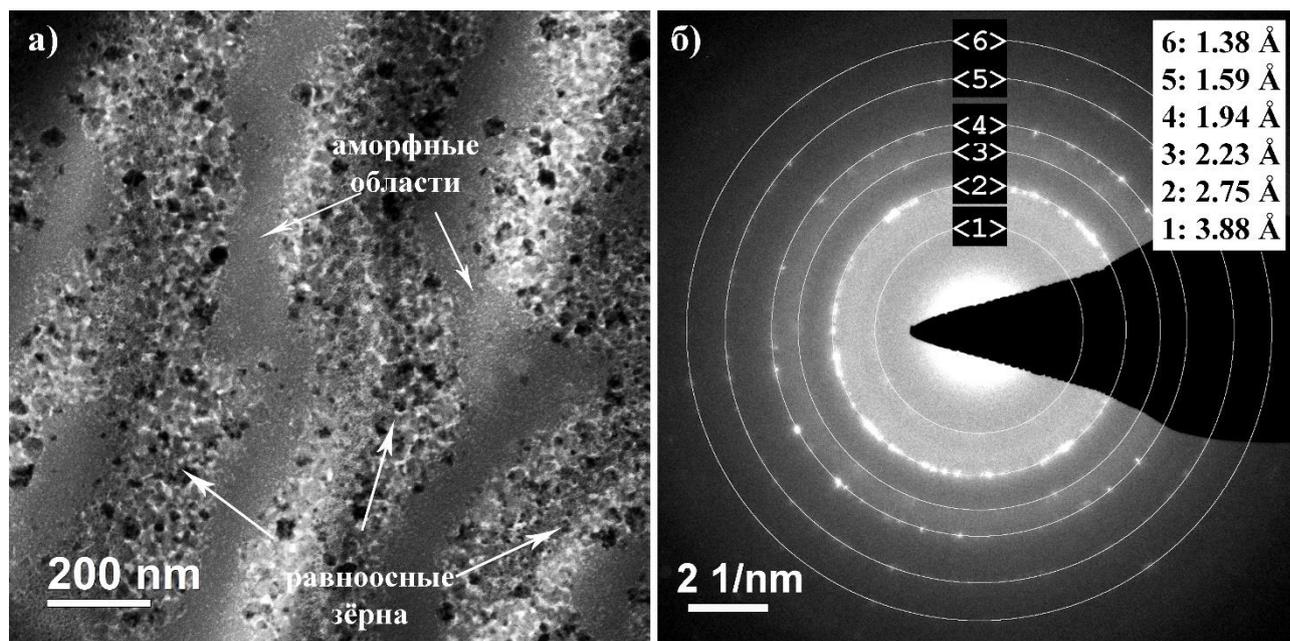


Рисунок 31. Вид в плане образца LNO-cryst-2min: СП ПЭМ-изображение образца (а) и соответствующая электронограмма (б) [A5]

Согласно данным элементного картирования (Рисунок 32), состав аморфных бугров не отличается от состава основной пленки. Однако, на картах распределения видно небольшое колебание содержания лантана и никеля в перпендикулярном к подложке направлении (слоистость). Данные колебания коррелируют с послойным нанесением растворов прекурсоров. Так, в каждом слое на поверхности наблюдается область, чуть более обогащенная лантаном, а ниже – никелем. Такой порядок противоположен тому, что наблюдался при сильном химическом и фазовом расслоении в образцах с этапом высокотемпературной сушки (п. 3.1). Однако природа таких колебаний, по всей видимости, близка – это взаимодействие с окружающей средой при сушке и отжиге.

Способность никелата лантана и, в частности, оксида лантана взаимодействовать с атмосферой известна давно [177,178,180–182,185]. Авторы [178] показали, что на поверхности пленок LaNiO_{3-x} после длительного пребывания в атмосфере присутствуют гидроксиды как лантана, так и никеля. Позднее той же группой авторов было показано, что нагрев образца выше

температуры разложения гидроксида никеля ($T_{пл} = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводит к потерям никеля на поверхности образца, а стехиометрическое соотношение Ni/La изменяется от 1,02 до 0,34 [181]. Наблюдаемые нами колебания состава также можно объяснить потерями никеля в приповерхностных слоях в каждом подслое при термическом разложении гидроксида никеля. Однако следует отметить большую разницу в степени флуктуаций пленок LNO, полученных методом CSD со стадией высокотемпературной сушки и без нее. Сильное взаимодействие пленок с атмосферой при температуре $T=450^{\circ}\text{C}$ приводит к утолщению модифицированного слоя и образованию после отжига устойчивых оксидов La_2O_3 и Ni_3O_4 [A2], чего не наблюдается при использовании только низкотемпературной сушки при $T=200^{\circ}\text{C}$.

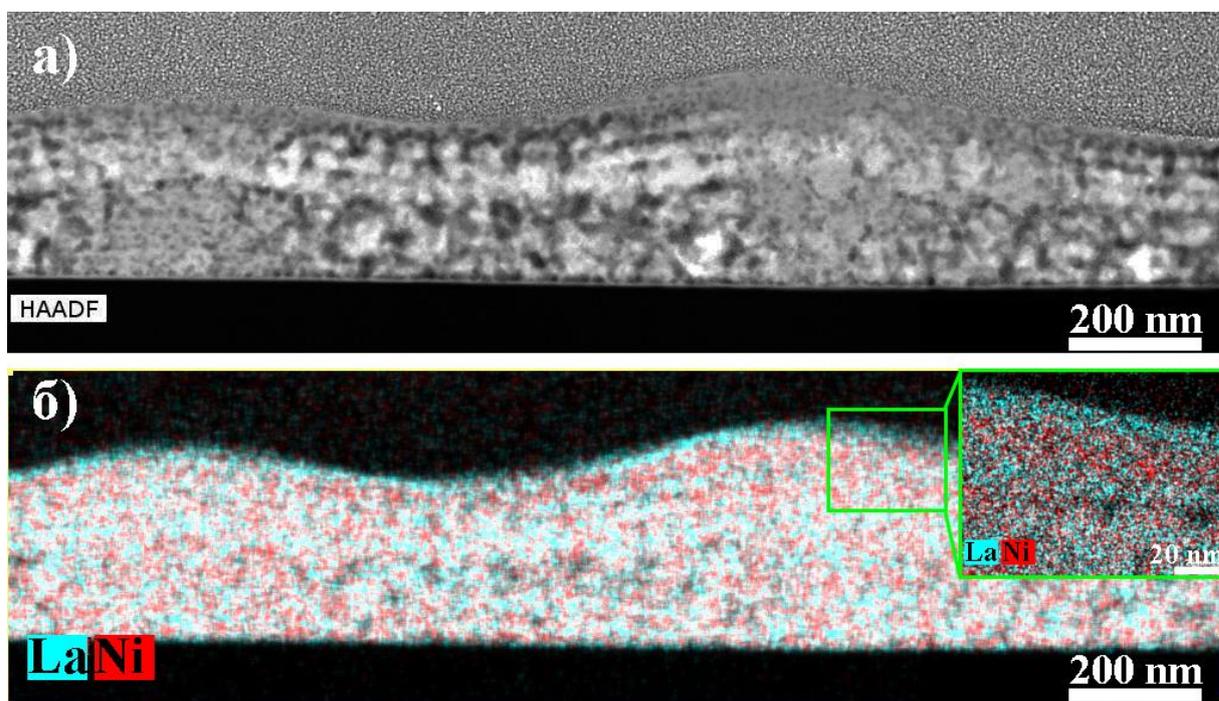


Рисунок 32. HAADF STEM изображение (а) и карта распределения La и Ni (б) образца LNO-cryst-2min

Для выяснения причины образования рельефа были проведены исследования поверхности образцов сразу после нанесения и после сушки при различных температурах. Пленка после нанесения и после сушки при 200°C в течение 10 мин демонстрируют плоскую поверхность (Рисунок 33а). Рельеф появляется в результате сушки при 300°C в течение 10 мин (Рисунок 33б). Таким

образом, формирование рельефа происходит не при нанесении, а в процессе сушки при определенных условиях (сушка при 300°C) [A5].

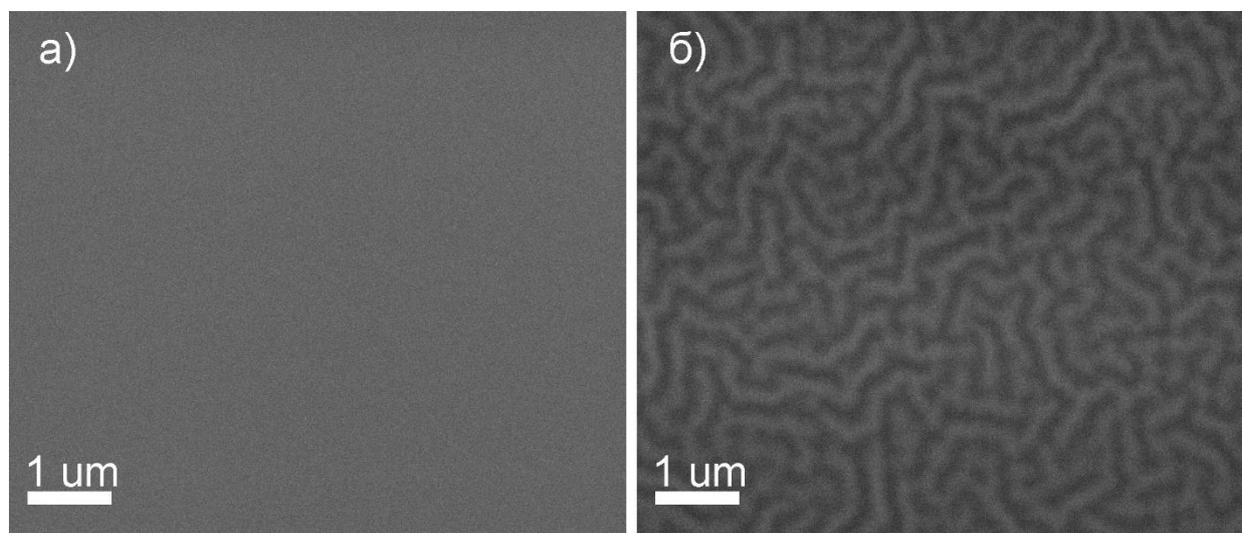


Рисунок 33. РЭМ изображения поверхности однослойных пленок LNO после сушки при 200°C, 10 мин (а) и при 300°C, 10 мин (б)

Микроструктура поперечного среза многослойной пленки после сушки каждого слоя при 300°C представлена на рисунке 34. На HAADF STEM изображении (Рисунок 34а) заметна разница в контрасте участков бугорков и впадин. Известно, что контраст в HAADF STEM режиме зависит от порядкового номера элемента (z-контраст) и плотности материала. Согласно картам распределения химических элементов (Рисунок 34б,в) и электронограммам от «впадины» (Рисунок 34г) и «бугорка» (Рисунок 34д), элементный состав и аморфное строение одинаковы в данных областях. Таким образом, разность контраста имеет чисто плотностной характер, и пленка в области бугорков более плотная, чем во впадинах. Также на картах распределения можно отметить тонкие слои, обогащенные никелем (Рисунок 34в), что соответствует предположению об образовании обогащенной никелем фазы на этапах сушки [A5].

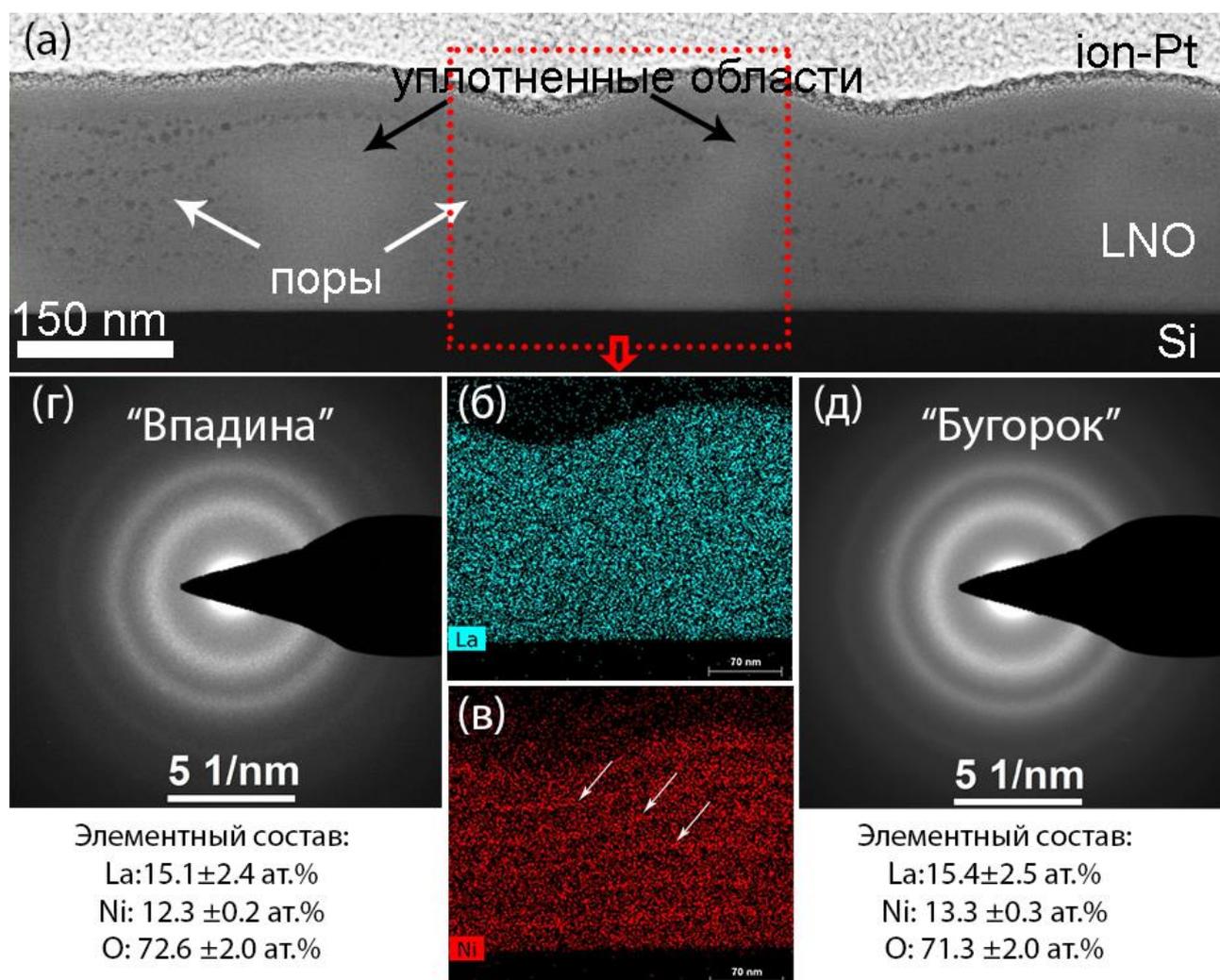


Рисунок 34. Структура и карты распределения химических элементов многослойной пленки LNO после сушки 300°C каждого слоя, без отжига: HAADF STEM изображение (а), карты распределения лантана (б) и никеля (в) и электронограммы от области «впадины» (г) и «бугорка» (д)

Поверхностное сопротивление пленок с отжигом каждого слоя в течение двух минут очень велико и составляет 1078–2862 Ом/квadrat, что с учетом толщины можно перевести в объемное сопротивление, равное $1,8..3,8 \cdot 10^{-2}$ Ом·см. Такое нехарактерное для LNO сопротивление связано с присутствием большого количества аморфной фазы.

При увеличении времени отжига пленок с двух до пяти минут кристаллиты LNO начинают прорастать за пределы подслоев, формируя столбчатые зерна шириной 25–63 нм (Рисунок 35). Столбчатые зерна растут преимущественно от

подложки, при этом примерно в равном количестве встречаются полностью и частично проросшие зерна. Тем не менее, в большинстве областей всё ещё присутствуют слои с мелкозернистыми неориентированными зёрнами размером 7–19 нм (Рисунок 35а,б). В этих же областях находятся и поры. Толщина пленки составляет 100–160 нм. Согласно анализу изображений высокого разрешения (Рисунок 35в,г) пленка кристаллизована с образованием кубической перовскитной фазы LaNiO_3 (пр.гр. $R\bar{3}m$), хотя необходимо отметить, что часть Фурье-дифрактограмм может быть расшифрована как с помощью кубической, так и с помощью тригональной фазы LaNiO_3 ($R\bar{3}c$). На HAADF STEM изображениях, для которых характерен z-контраст и плотностной контраст, (Рисунок 35б) прослеживается полосчатость параллельно подложке.

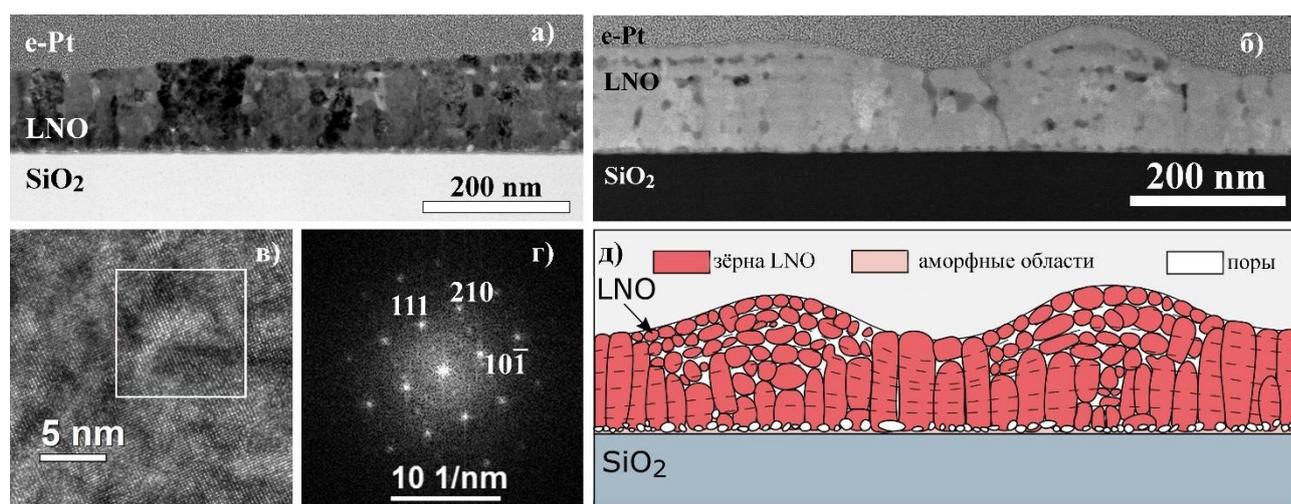


Рисунок 35. Структура пленки LNO-cryst-5min: СП ПЭМ изображение (а), HAADF STEM изображение (б), ВРЭМ изображение (в), соответствующая Фурье-дифрактограмма от выделенной области (г) и схематическое изображение структуры (д) [A5]

Для данной пленки также характерен рельеф поверхности. При этом в областях «бугров» чаще встречаются мелкие зерна, что согласуется с наблюдаемой в этих областях задержкой кристаллизации в образце LNO-cryst-2min. В связи с переходом в полностью кристаллическое состояние, поверхностное сопротивление пленок после отжига в течение пяти минут сильно

уменьшается в сравнении с двухминутным отжигом и составляет 86 ± 6 Ом/квadrat (удельное сопротивление $1.1, 1 \cdot 10^{-3}$ Ом·см), которое уже вполне подходит для применения данных пленок в качестве электродов и сопоставимо с результатами других авторов [37,43].

Ранее, при исследовании пленок LNO, изготовленных по такой же технологии, то есть с отжигом каждого подслоя в течение пяти минут (п.3.2), мы также наблюдали частичное прораствание зерен за пределы слоев, однако менее выраженное (Рисунок 24). Кроме того, прораствание полностью исчезало в случае осаждения пленки на буферный слой. Из этого следует, что время отжига пленки $T=5$ минут является начальным в переходе от равноосных к столбчатым зернам. При таком времени отжига структура LNO крайне чувствительна к малейшим изменениям в технологии, будь то небольшие колебания в концентрации раствора (от серии к серии), или же подложка, на которую осаждали раствор.

При дальнейшем увеличении времени отжига до 7 минут структура зерен становится преимущественно столбчатой с присутствием, однако, небольшого количества более мелких кристаллитов (Рисунок 36а,б). Размер столбчатых зерен в направлении вдоль подложки в среднем составляет 28–48 нм, а равноосные зерна имеют размер 8–18 нм, что схоже с пленкой с отжигом в течение пяти минут. Толщина пленки составляет 90–120 нм. Уменьшение толщины пленки при сохранении количества слоев может указывать на уплотнение структуры. На HAADF STEM изображениях также прослеживается полосчатость параллельно подложке (Рисунок 36в). Такое изменение контраста может быть связано с изменением плотности структуры или состава (z-контраст).

Согласно анализу электронограмм и изображений высокого разрешения (Рисунок 37), основной фазой является кубический перовскит LaNiO_3 (пр.гр. $Pm\bar{3}m$), однако на электронограмме присутствуют рефлексy, не принадлежащие данной фазе. Данные рефлексy ($d_{hkl} = 3.44, 3.15, 2.44, 1.54 \text{ \AA}$) не принадлежат ни платине (защитный слой), ни галию (от изготовления поперечного среза с использованием ФИП). Рефлексy, соответствующие межплоскостным $d_{hkl} = 2.44, 1.54 \text{ \AA}$ могут относиться к оксиду никеля NiO (пр.гр. $Fm\bar{3}m$), тогда как рефлексy

$d_{hkl} = 3.44, 3.15 \text{ \AA}$ могут свидетельствовать о наличии фазы оксида лантана La_2O_3 (пр.гр. $P\bar{3}m1$, PDF 00-005-0602) или других фаз. Количество и интенсивность рефлексов сторонних фаз подтверждает, что этих фаз мало, и задетектировать их методом рентгенофазового анализа или локализовать с помощью EDX или ВРЭМ изображений не удалось.

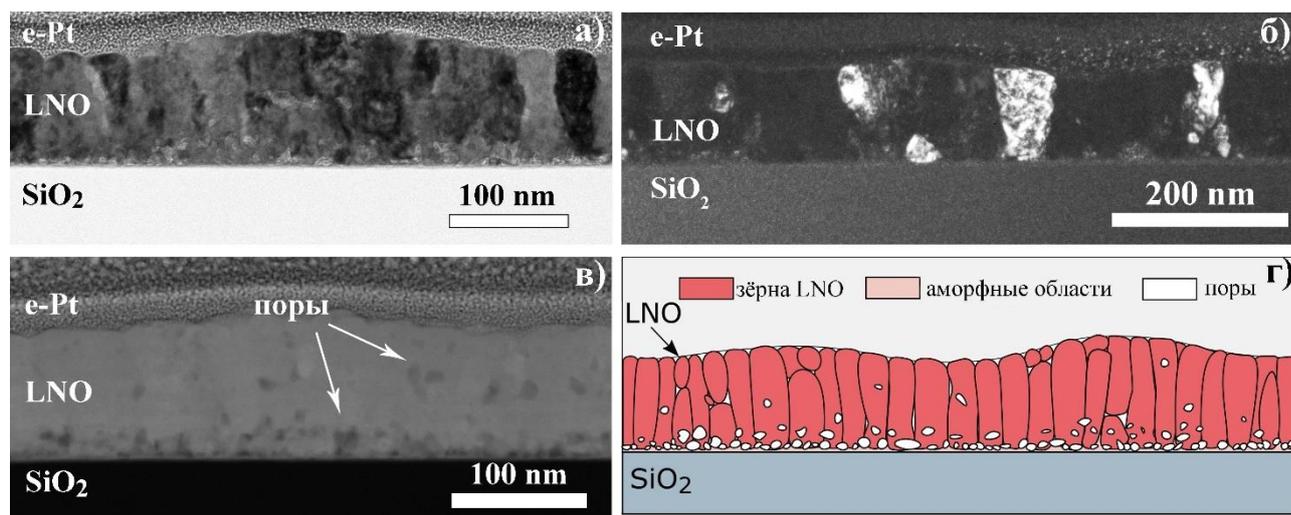


Рисунок 36. Микроструктура поперечного среза образца с отжигом каждого слоя в течение семи минут: (а) светлопольное ПЭМ изображение, (б) темнопольное ПЭМ изображение, (в) HAADF STEM изображение и схема структуры (г)

Поверхностное сопротивление пленок после отжига в течение семи минут составляет $90,5 \pm 4,2 \text{ Ом/квadrat}$ (удельное сопротивление $9\text{--}9,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$), что ещё чуть ниже, чем в предыдущих пленках. Улучшение электропроводности может быть связано с увеличением количества столбчатых зерен и уменьшением равноосных, что в целом приводит к уменьшению границ зерен, негативно сказывающихся на электропроводности.

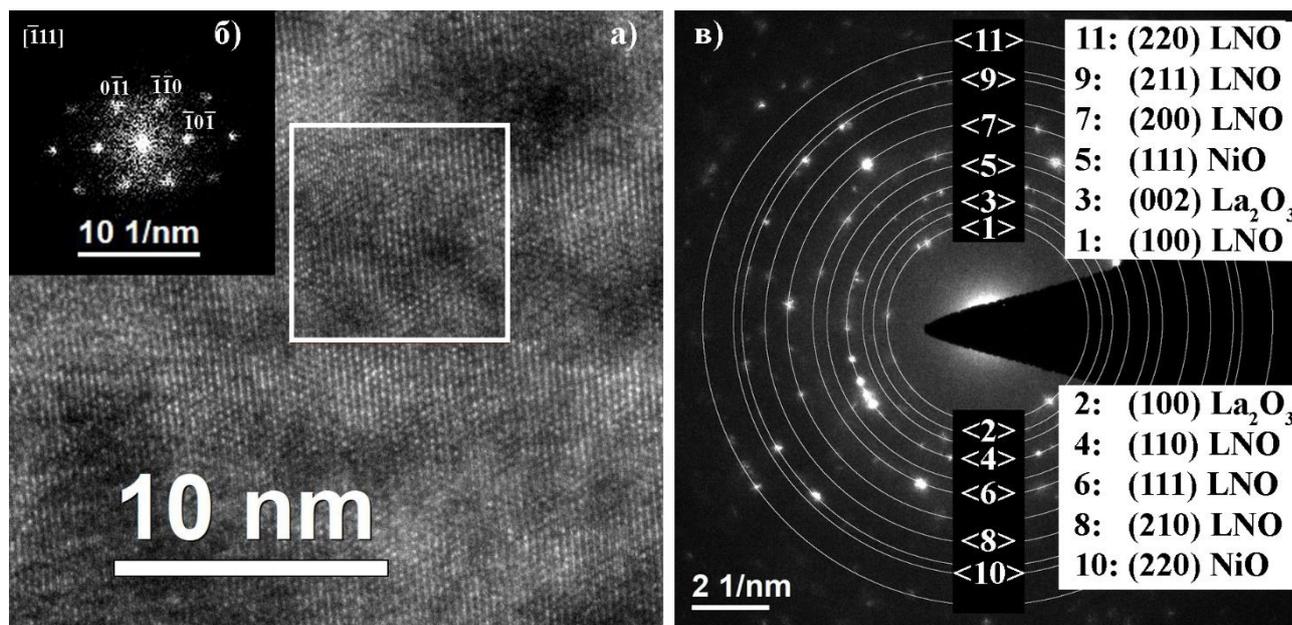


Рисунок 37. ВРЭМ изображение (а), соответствующая Фурье-дифрактограмма от выделенной области (б) и электронограмма (в) для образца LNO-cryst-7min

Увеличение времени отжига каждого слоя до 10 минут приводит к формированию столбчатых зерен размером 22–38 нм во всех областях, за исключением «бугорков» (Рисунок 38). Толщина пленки составляет 65–90 нм в относительно ровных участках и достигает 160 нм в местах бугорков. В данной серии образцов более выраженный рельеф привел к скоплению и коалесценции пор на границе «бугорков» и плоской пленки, что затруднило прорастание столбчатых зерен насквозь. На электронограмме (Рисунок 38б) все крупные рефлексы принадлежат фазе LaNiO_3 $R\bar{m}\bar{3}m$, однако есть пара очень слабых рефлексов, схожих с предыдущей пленкой: 3.44 и 3.17 Å. Кроме того, наблюдается пара рефлексов, соответствующих 2.83 Å. Межплоскостные 3.17 и 2.83 Å могут соответствовать тетрагональной фазе La_2NiO_4 ($I4/m\bar{m}m$ 00-034-0314). Полученные изображения высокого разрешения указывают на преимущественное наличие кубической перовскитной фазы (Рисунок 38).

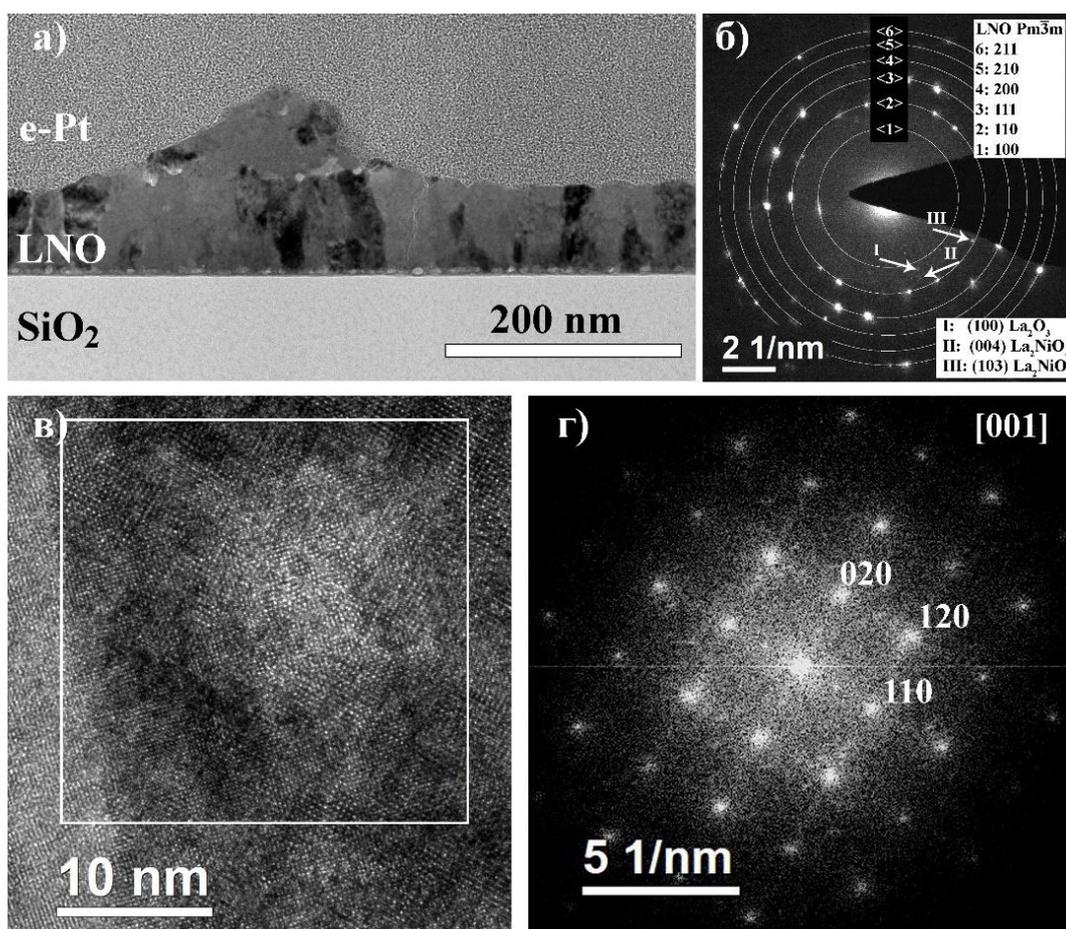


Рисунок 38. Микроструктура образца LNO-cryst-10min: СП ПЭМ изображение (а), электронограмма (б), ВРЭМ изображение (в) и соответствующая Фурье-дифрактограмма от выделенной области (г)

Поверхностное сопротивление пленок после отжига в течение 10 минут составляет $88,0 \pm 3,3$ Ом/квadrat, что соответствует удельному сопротивлению $6,8\text{--}7,3 \cdot 10^{-4}$ Ом·см и является очень хорошим значением для пленок, полученных методом CSD.

В образце с отжигом в течение 20 минут аналогично наблюдается скопление пор, однако в нижних слоях (Рисунок 39). В данном случае рост зерен также был затруднен крупными порами, и столбчатые зерна в таких областях росли не от подложки, а от пор (Рисунок 39а, б). Толщина пленки составляет от 70 нм в самых тонких местах и до 160 нм в бугорках. Ширина столбчатых зерен составляет 21–43 нм. Полосчатость на HAADF STEM изображениях также сохраняется (Рисунок 39а). ВРЭМ изображения расшифровываются кубической

перовскитной фазой LaNiO_3 (Рисунок 39в, г). Схема структуры представлена на рисунке 39д. В целом, структура образцов с отжигом при $t=10$ и 20 минут мало отличается, за исключением локализации пор.

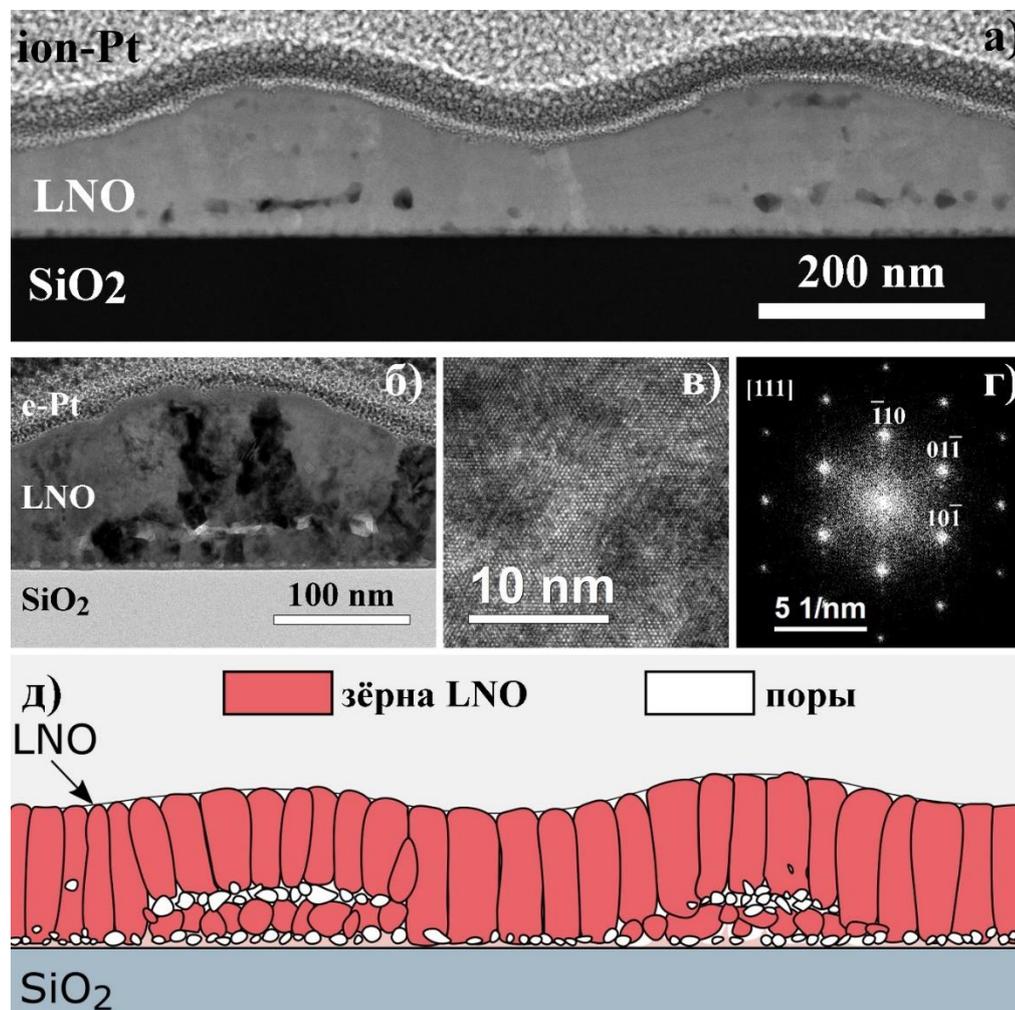


Рисунок 39. Микроструктура образца LNO-cryst-20min: HAADF STEM изображение (а), СП ПЭМ изображение (б), ВРЭМ изображение (в), соответствующая Фурье-дифрактограмма (г) и схематическое изображение структуры

Поверхностное сопротивление пленки после отжига в течение 20 минут составляет $85,6 \pm 5,7$ Ом/квadrat (удельное сопротивление составляет $9,2 \cdot 10^{-4} \dots 1,05 \cdot 10^{-3}$ Ом·см). Данное сопротивление немного выше, чем в пленках с отжигом в течение 10 минут, что может быть связано с влиянием дефектов на проводимость.

Исследования структуры и свойств серии образцов с варьированием времени отжига показали, что LNO имеет тенденцию к образованию равноосных зерен при времени отжига $t=2-5$ минут, а при отжиге более 10 минут на каждый слой формируются столбчатые зерна. Отжиг в интервале 5–7 минут является переходным и приводит к образованию и равноосных, и столбчатых зерен [A5]. Скопления пор могут приводить к локальным нарушениям столбчатой структуры. Во всех пленках серии наблюдается небольшое колебание состава по лантану и никелю в направлении, перпендикулярном пленке, вызванное взаимодействием поверхности слоев с атмосферой в процессе осаждения. С целью выравнивания состава и структуры пленки была подготовлена серия образцов с отжигом каждого слоя в течение 10 минут и дополнительным гомогенизирующим отжигом после последнего слоя.

3.4. LNO с дополнительным гомогенизирующим отжигом

На кремниевой подложке с естественным окислом толщиной 10 нм была сформирована семислойная пленка LNO с отжигом каждого слоя при $T=650^{\circ}\text{C}$ в течение 10 минут. Затем образец был разделен на 4 части, три из которых дополнительно отожжены при 650°C в течение 30, 60 и 90 минут.

Рентгенофазовый анализ (Рисунок 40), а также анализ электронограмм и Фурье-дифрактограм от поперечных срезов показал, что основной фазой является LaNiO_3 кубической (пр.гр. $R\bar{m}\bar{3}m$) или тригональной (пр.гр. $R\bar{3}c$) сингонии, однако различия в структурах достаточно малы, и по данным не удаётся различить фазы. Наблюдаемый сдвиг на рентгенограммах скорее всего связан с дефокусом и является систематической погрешностью.

Для всех плёнок серии характерен специфичный рельеф плёнки, аналогичный предыдущей серии, заметный как на РЭМ изображениях «в плане» (Рисунок 41а), так и на поперечных срезах на ПЭМ изображениях (Рисунок 41в,

г). Кроме того, на РЭМ изображениях отчетлива видна сетка дефектов, похожих на трещины (Рисунок 41а). Однако на светлопольном ПРЭМ изображении образца в плане (Рисунок 41б) вместо трещин видна цепочка пор. По-видимому, образование пор при кристаллизации и последующее их распространение может быть причиной образования трещиноподобных дефектов. Все полученные образцы этой серии имеют толщину около 120 нм и кристаллизуются с образованием столбчатых зерен размером 28–72 нм (Рисунок 41в) [A5].

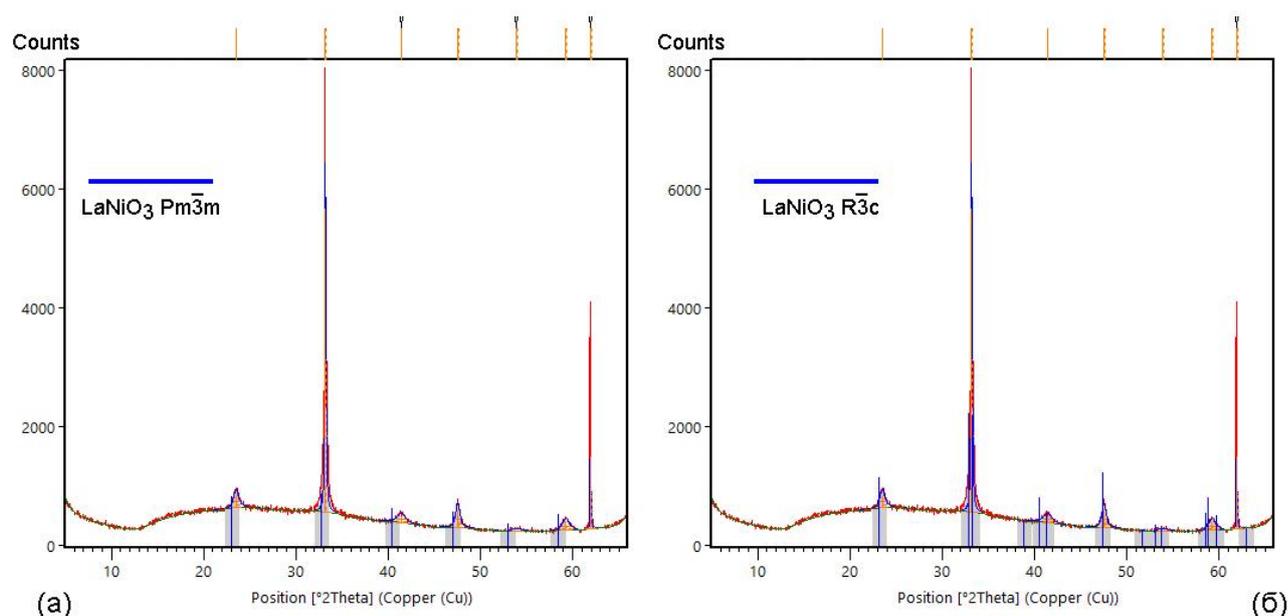


Рисунок 40. Дифрактограммы от образцов с отжигом в течение 30 минут с наложением кубической (а) и тригональной (б) фазы

На светлопольном ПЭМ изображении (Рисунок 41г) внутри отдельных столбчатых зерен наблюдается специфичный контраст, который может быть связан с небольшими разориентировками кристаллической решетки (блоками) внутри зерна. В отличие от образцов с отжигом каждого слоя по 10 и 20 минут из предыдущей серии, пленки LNO этой серии практически не имеют пор в объеме и имеют совершенную столбчатую структуру. Улучшение структуры может быть связано с дополнительным гомогенизирующим отжигом.

Для более информативной картины электронной дифракции был подготовлен образец «в плане» LNO-anneal-90min (Рисунок 41б). Согласно полученным электронограммам, образец кристаллизуется с образованием

кубической фазы (пр.гр. $R\bar{3}m$), однако на нескольких электронограммах были обнаружены единичные рефлексy, соответствующие межплоскостным 3.27 Å, 2.43 Å, 1.68 Å, 1.46 Å. Межплоскостные расстояния 2.43 Å и 1.46 Å могут свидетельствовать о присутствии остаточного количества NiO ($Fm\bar{3}m$, mp-19009, $d = 2.43$ и 1.49 Å), а 3.27 Å и 1.68 Å соответствуют La_2O_3 ($Ia\bar{3}$, PDF 00-022-0369 (HighScore), $d = 3.27, 1.70, 1.66$ Å), часто наблюдаемых в пленках LNO, полученных методом химического осаждения из растворов [18,39,186].

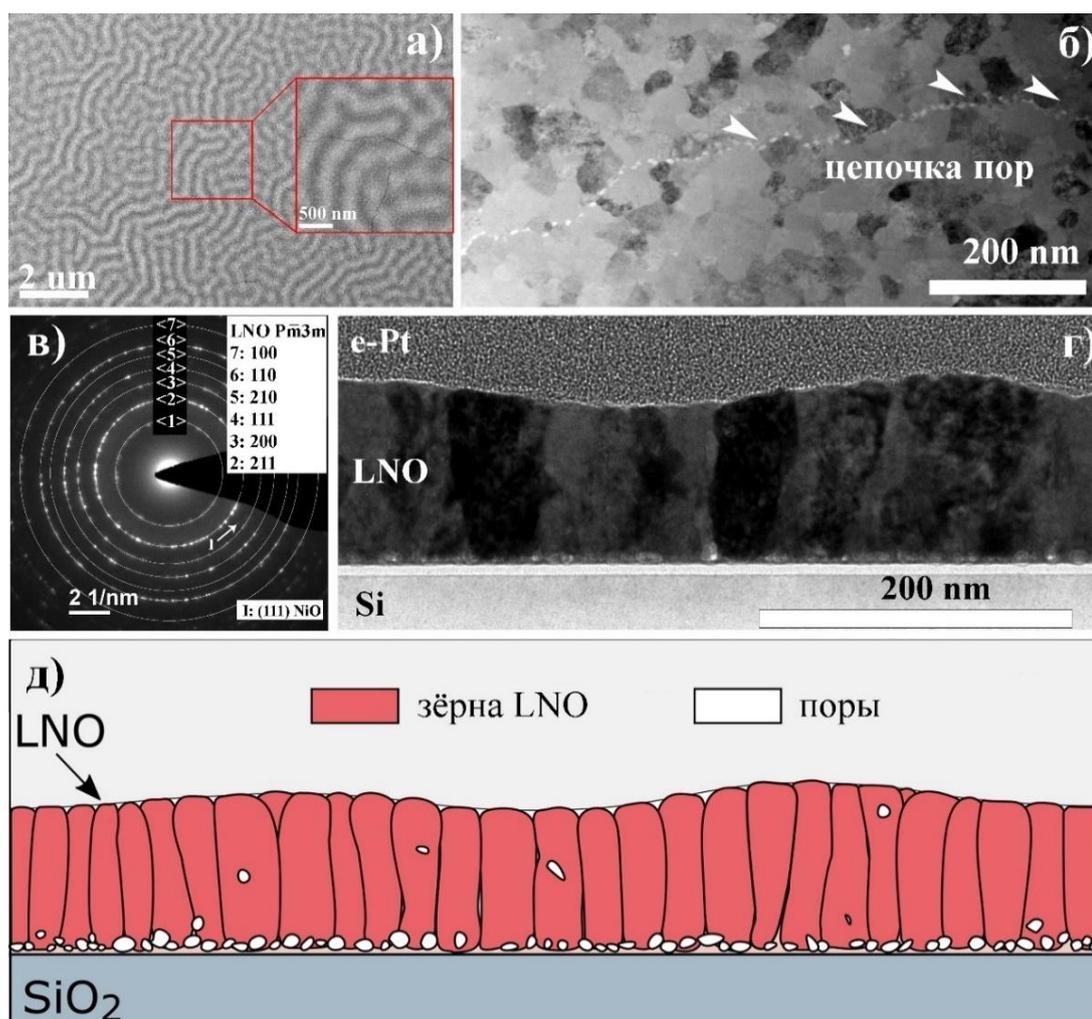


Рисунок 41. Структура пленок с дополнительным отжигом в течение 30-90 мин: РЭМ-изображение поверхности образца LNO-anneal-30min (а); СП ПРЭМ изображение образца «в плане» (б) и электронограмма «в плане» (в) образца LNO-anneal-90min; светлопольное ПЭМ изображение поперечного сечения LNO-anneal-30min (г); схема структуры образцов (д)

Соотношение лантана и никеля по данным элементного картирования составляет 51,2:48,8 (интегрально по области), что приблизительно 1:1. Однако, на картах распределения химических элементов и при количественном анализе элементного состава по линии (Рисунок 42) по-прежнему наблюдается колебание содержания лантана и никеля. При этом колебания не так велики: согласно данным EDX анализа по линии изменение количества как лантана, так и никеля находится в пределах 5 ат.%.

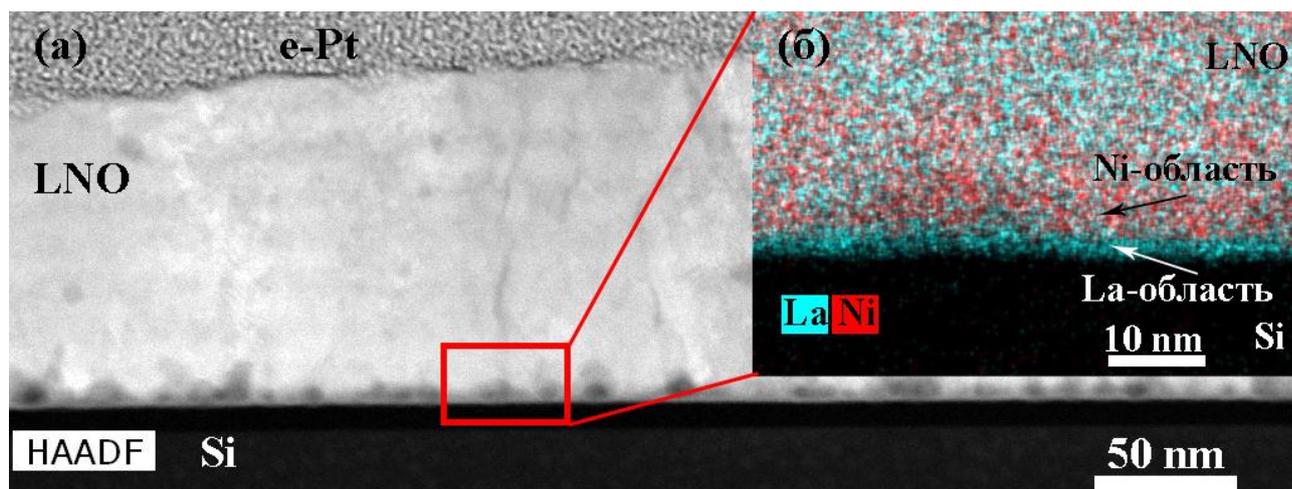


Рисунок 42. HAADF STEM изображение (а) и карта распределения La и Ni (б) в образце LNO-anneal-90min

Формирование столбчатой структуры на аморфном слое SiO_2 не является тривиальной задачей и требует детального исследования структуры. Во всех исследуемых пленках LNO наблюдается аморфный подслой толщиной примерно 5 нм на границе SiO_2/LNO . Схожий слой наблюдался в [18], однако подробного исследования элементного состава данной области не проводилось. На HAADF STEM изображениях отчетливо видна цепочка пор на границе раздела плёнка/подложка размером 4–12 нм, а также единичные поры в объеме плёнки. Кроме того, приграничный слой толщиной 2–3 нм насыщен лантаном, а над ним находится обогащенная никелем зона около 7 нм (Рисунок 42б). Локальное картирование элементов показывает, что диффузии кремния в слой LNO нет. Тем не менее несмотря на то, что дополнительный отжиг в течение 30–90 минут не

устраняет полностью химическую неоднородность, он позволяет получить близкие к идеальным, полностью закристаллизованные столбчатые зерна.

В Таблице 7 представлены обобщенные данные проведенного анализа структуры пленок LNO в зависимости от условий термообработки, описанных в пп. 3.1–3.4 [A5].

Таблица 7. Обобщенная структурная информация о пленках LNO

№	Образец	Особенности получения пленки	Особенности структуры	Фазовый состав	ρ , мкОм·см
1	LNO- руг-450	Сушка при $T=200^{\circ}\text{C}$ + $T=450^{\circ}\text{C}$, раствор 0,6М, без отжига	Аморфная структура с химическим расслоением и слоями ориентированных нанокристаллов 3-15 нм	Аморф. Ni-O фаза, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (пр.гр. I4/mmm), аморфная фаза состава La-Ni-O	331354400
2	LNO- руг-550	Сушка при $T=200^{\circ}\text{C}$ + $T=450^{\circ}\text{C}$, раствор 0,6М, $T_{\text{отж.}}=550^{\circ}\text{C}$, 5 мин.	Аналогично 1	Аналогично 1, но с уменьшением d_{002} в $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ на 2,5%	110488100
3	LNO- руг-650	Сушка при $T=200^{\circ}\text{C}$ + $T=450^{\circ}\text{C}$, раствор 0,6М, $T_{\text{отж.}}=650^{\circ}\text{C}$, 5 мин.	Поликристаллическая пористая структура с закономерным фазовым расслоением в каждом подслое. Равноосные зерна размером 12–26 нм.	Ni_3O_4 (пр. гр. C2/m), La_2O_3 (пр. гр. C2/m), LaNiO_3 ($Pm\bar{3}m$), $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ (C2/m)	26500
4	LNO- руг-800	Сушка при $T=200^{\circ}\text{C}$ + $T=450^{\circ}\text{C}$, раствор 0,6М, $T_{\text{отж.}}=800^{\circ}\text{C}$, 5 мин.	Аналогично 3. Равноосные зерна размером 15–43 нм.	Аналогично 3	4994
5	PZT- LNO- $\text{SiO}_2(10\text{нм})$ -Si	Раствор 0,2М, $T_{\text{суш.}}=200^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{отж.}}=650^{\circ}\text{C}$, 5 мин.	Равноосные зерна размером $26,4 \pm 12,9$ нм, находящиеся преимущественно в подслоях или частично проросшие за их пределы. Есть поры, но меньше, чем в обр. 1-4	LaNiO_3 ($Pm\bar{3}m$)*	-
6	PZT- LNO- SiO_x -Si	Аналогично 5, но осаждение на буферный слой	Равноосные зерна размером $21,1 \pm 8,5$ нм, находящиеся только в пределах подслоев. Слои разделены строчками пор,	LaNiO_3 ($Pm\bar{3}m$)*	-

			но меньшими, чем в обр.1-4.		
7	LNO-cryst-2min	Аналогично 5, но $t_{отж.}=2$ мин	Равноосные зерна размером 14 ± 8 нм и аморфные "бугорки". Между зернами располагаются поры.	Аморфная La-Ni-O + LaNiO ₃ ($Pm\bar{3}m$)*	18000–30000
8	LNO-cryst-5min	Аналогично 5, но $t_{отж.}=5$ мин	Равноосные зерна 13 ± 6 нм и столбчатые зерна шириной 44 ± 19 нм, частично или полностью проросшие во всю ширину пленки. Поры располагаются преимущественно между равноосными зернами.	LaNiO ₃ ($Pm\bar{3}m$)*	970–1130
9	LNO-cryst-7min	Аналогично 5, но $t_{отж.}=7$ мин	Преимущественно столбчатая структура с зернами шириной 38 ± 10 нм, с небольшим количеством равноосных зерен размером 13 ± 5 нм. Поры также наблюдаются.	LaNiO ₃ ($Pm\bar{3}m$)*	900–990
10	LNO-cryst-10min	Аналогично 5, но $t_{отж.}=10$ мин	Столбчатые зерна шириной 30 ± 8 нм во всей пленке, кроме «бугорков», в которых между верхней границей пленки и бугорком локализованы поры.	LaNiO ₃ ($Pm\bar{3}m$)*	680–730
11	LNO-cryst-20min	Аналогично 5, но $t_{отж.}=20$ мин	Столбчатые зерна 32 ± 11 нм шириной, разделенные локализованными в толще пленки порами в области некоторых «бугорков».	LaNiO ₃ ($Pm\bar{3}m$)*	920–1100
12	LNO-anneal-(30-90)min	$T_{отж.}=650^\circ\text{C}$, $T_{отж.}=10$ мин, после последнего слоя отжиг 30-90 мин.	Идеальные столбчатые зерна шириной 45 ± 27 нм. Местами наблюдаются единичные поры.	LaNiO ₃ ($Pm\bar{3}m$)*	890–1010, 1060–1120, 1070–1190 для пленок с доп. отжигом в течение 30, 60 и 90 мин., соотв.

*Возможно присутствие незначительного количества других фаз, таких как NiO, La₂O₃, La₂NiO₄, но их количество настолько мало, что локализовать их не удалось.

На рисунке 43 показана зависимость удельного сопротивления пленок LNO от времени отжига каждого слоя [A5]. Наиболее резкое десятикратное уменьшение

удельного сопротивления пленки происходит при изменении времени отжига с 2 мин до 5 мин. Очевидно, это связано с исчезновением аморфных участков и полной кристаллизацией объема пленки. Удельное сопротивление полностью кристаллических пленок, полученных при большей продолжительности отжига, мало различается. Однако увеличение времени отжига с 5 до 10 минут несколько снижает значение удельного сопротивления, что может быть связано с улучшением кристаллических характеристик пленки [44]. Столбчатая структура в пленке, полученной при 10-минутном отжиге, содержит меньше границ зерен, которые могут влиять на свободный пробег носителей заряда.

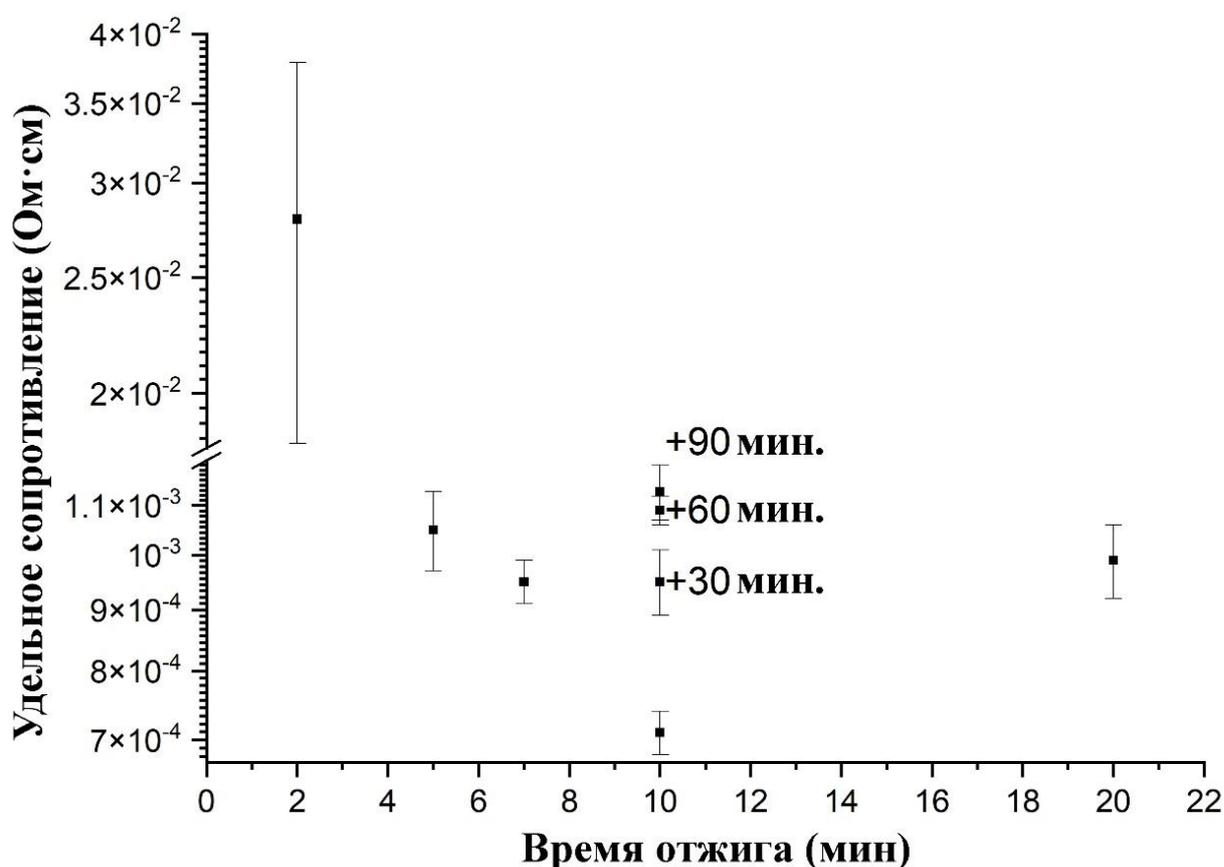


Рисунок 43. Зависимость удельного сопротивления пленки от времени отжига каждого слоя. Образцы с дополнительным отжигом пленки в течение 30, 60 и 90 мин показаны в позиции 10 мин с указанием дополнительного времени

Увеличение времени отжига каждого слоя до 20 мин или дополнительный отжиг пленки на 30–90 мин приводит к незначительному увеличению удельного сопротивления (Рисунок 43). Одной из возможных причин увеличения

удельного сопротивления может быть частичная потеря кислорода при отжиге. Пленки стехиометрического состава характеризуются металлическим поведением, тогда как пленки $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ с дефицитом кислорода демонстрируют переход металл-изолятор [37]. Зависимость проводимости от дефицита кислорода δ связывают с изменением валентности никеля от Ni^{3+} к Ni^{2+} с увеличением δ [37,88,89]. Другой возможной причиной может быть увеличение механического напряжения. Эти предположения нуждаются в более детальном изучении и являются логичным продолжением данной работы.

3.5. Гетероструктуры PZT-LNO со столбчатой структурой электрода

Слой PZT, сформированный на LNO по данной технологии с дополнительным отжигом после нанесения последнего слоя в течение 30 минут представлен на рисунке 44 [A5]. Видно, что структура как электрода, так и самого слоя PZT довольно плотная. На рисунке 44б представлено темнопольное ПЭМ изображение пары взаимноориентированных зерен LNO и PZT. Электронная дифракция от данной области и ВРЭМ изображение границы раздела PZT/LNO (Рисунок 44в, г) показывают, что плоскости (100) и (011) в PZT и LNO ориентированы одинаково. Таким образом, слой LNO оказывает ориентирующее действие на рост зерен PZT.

Электрические свойства сегнетоэлектрических конденсаторов PZT, изготовленных на подложке Si-SiO₂-LNO изучены в сравнении с аналогичной пленкой PZT, нанесенной на стандартную подложку Si-SiO₂-Ti-TiO₂-Pt. На рисунке 45 показаны зависимости поляризации, тока переключения и диэлектрической проницаемости в зависимости от напряженности электрического поля. Выборочно значения приведены в таблице 8, где $P_r^{(+)}$, $P_r^{(-)}$, $E^{(+)}$, $E^{(-)}$ — остаточная поляризация и коэрцитивное поле в положительном и отрицательном направлениях соответственно, извлеченные из диэлектрического

гистерезиса $P(E)$, а $\epsilon_{\max}^{(+)}$, $\epsilon_{\max}^{(-)}$, $E^{(+)}$, $E^{(-)}$ – максимальные значения диэлектрической проницаемости и соответствующие им значения электрического поля в положительном и отрицательном направлениях соответственно, извлеченные из вольт-фарадных зависимостей.

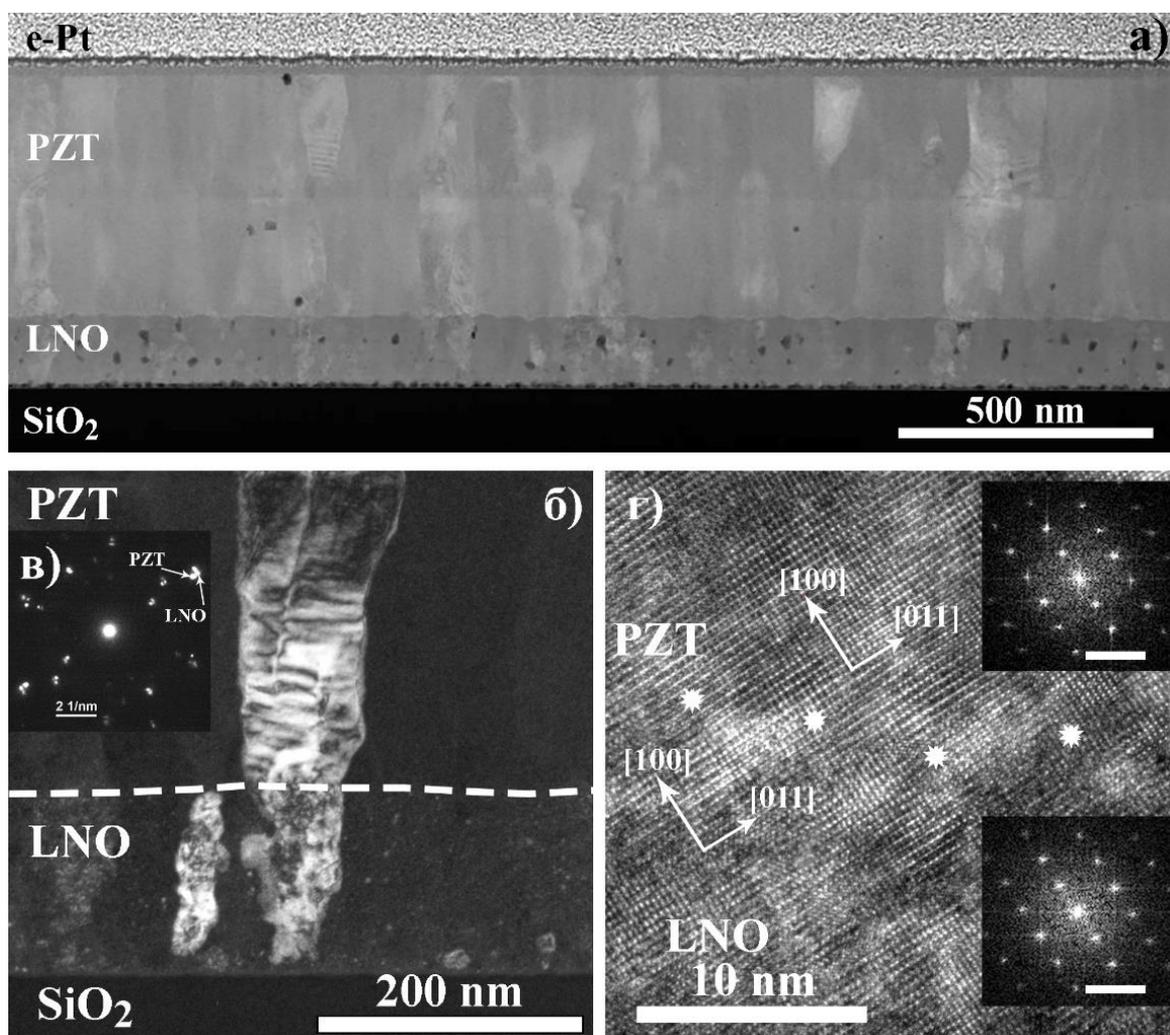


Рисунок 44. Структура композиции PZT-LNO-SiO₂-Si: HAADF STEM изображение (а), темнопольное ПЭМ изображение (б), электронограмма от границы раздела взаимно ориентированных зерен PZT и LNO (в), ВРЭМ изображение границы раздела взаимно ориентированных зерен PZT и LNO с вставками – Фурье-дифрактограммами (г). Метка на Фурье-дифрактограммах равна 5 нм⁻¹

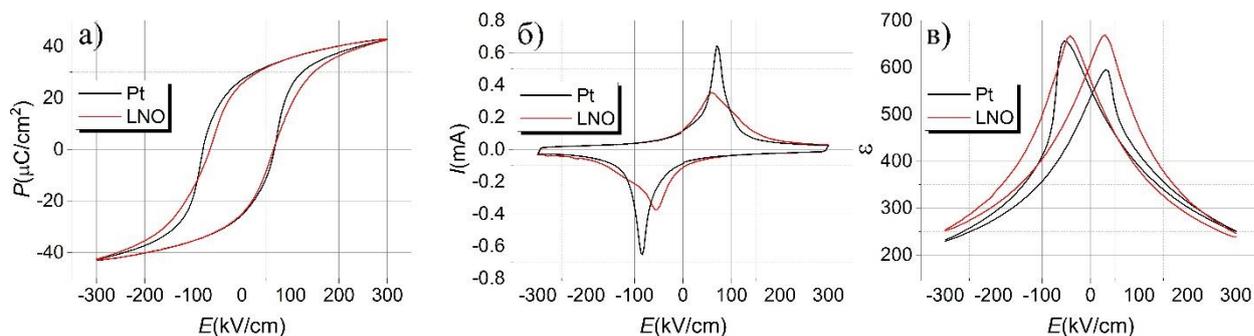


Рисунок 45. Зависимости поляризации P (а), тока переключения I (б) и диэлектрической проницаемости ε (в) от напряженности электрического поля E для пленок PZT на Pt (черные линии) и LNO электроде (красные линии)

Таблица 8. Результаты электрических измерений пленок PZT на Pt и LNO электроде

Structure	$P(E)$				$\varepsilon(E)$			
	$E(-)$, kV/cm	$Pr(-)$, $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$E(+)$, kV/cm	$Pr(+)$, $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$E(-)$, kV/cm	ε max(-)	$E(+)$, kV/cm	ε max(+)
PZT-Pt	-84.4	-25.2	68.4	27.2	-54	656	30	595
PZT-LNO	-65	-25.0	65	25.4	-42	668	30	669

В целом, PZT-LNO и PZT-Pt конденсаторы показывают схожие электрофизические характеристики, за исключением некоторой асимметрии и немного большего значения коэрцитивного поля для платинового электрода. Эти различия в первую очередь связаны с особенностями границ раздела «электрод–сегнетоэлектрик». PZT-Pt граница блокирует кислородные вакансии и приводит к их скоплению вблизи границы, тогда как PZT-LNO границы пропускают кислородные вакансии. Скопление вакансий может стимулировать инжекцию электронов с образованием индуцированного p-n перехода [187]. Дефекты в наибольшей степени отвечают за электрические свойства пленок PZT, включая токи утечки, усталость, удержание, отпечаток и т. д. [188]. Другая возможная причина — разная толщина мертвого слоя на границах раздела [189].

3.6. Механизм кристаллизации пленок LNO

Полученные структурные данные можно обобщить следующим образом (Рисунок 46) [A5]. Отжиг каждого слоя в течение двух минут приводит к образованию равноосных зерен, расположенных преимущественно в пределах нанесенных слоев. Это означает, что кристаллические зародыши образуются в объеме пленки. В результате одновременного зарождения множества зерен в объеме пленки между зернами образуется множество пор. Полный переход от аморфной к кристаллической структуре происходит при времени отжига каждого слоя $t=5$ мин. С увеличением времени отжига каждого слоя до 10 минут наблюдается постепенный переход от равноосных к столбчатым зернам (Рисунок 46) за счет поглощения одних зерен другими, при этом структура уплотняется, выталкивая поры. При этом возможна коалесценция пор, приводящая к локальным нарушениям столбчатой структуры. Длительный отжиг пленки после нанесения всех слоев улучшает кристаллическую структуру. Таким образом, формируется оптимальная столбчатая структура электрода LNO.

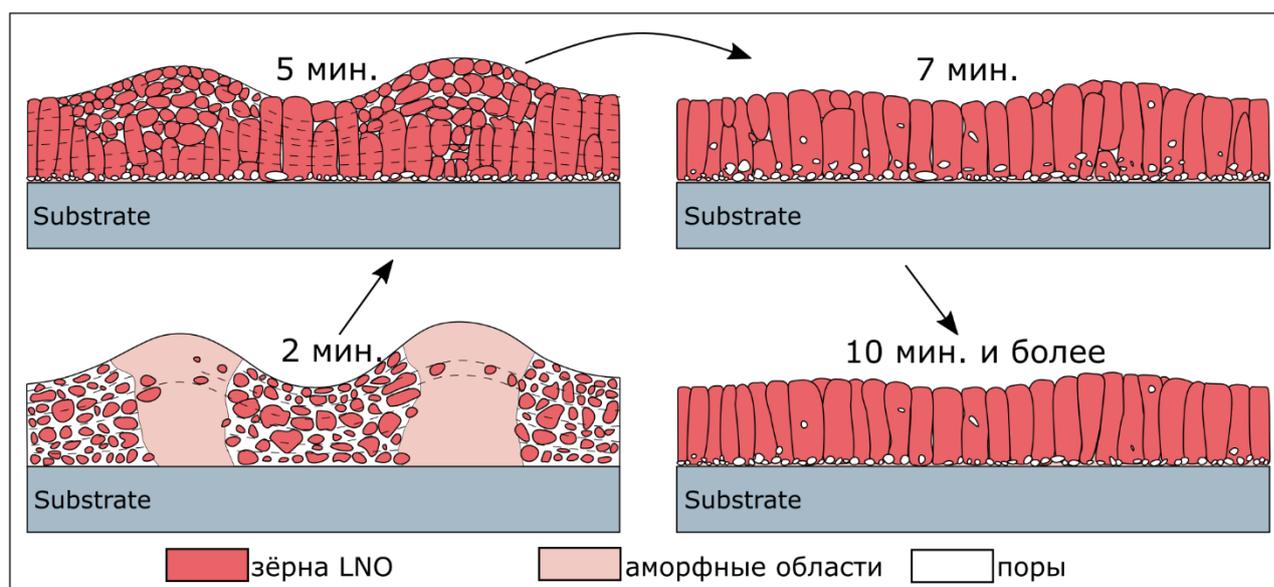


Рисунок 46. Схема изменения структуры пленок LNO в зависимости от времени отжига каждого слоя

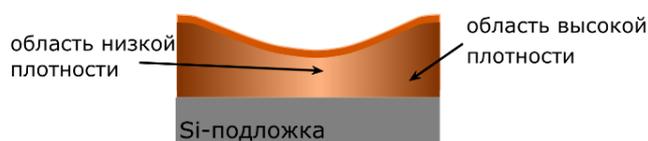
Рассмотрим более подробно этапы осаждения пленки (Рисунок 47). На первом этапе раствор $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ в уксусной кислоте CH_3COOH осаждают на кремниевую подложку. При низкотемпературной сушке (200°C) наблюдается испарение воды и уксусной кислоты ($T_{\text{кипения}} = 118^\circ\text{C}$). На данном этапе пленка имеет плоскую поверхность без какого-либо рельефа. При низкотемпературном отжиге ацетаты металлов LaAc_3 и NiAc_2 полностью или частично теряют воду. Основываясь на данных термогравиметрического анализа, Хуссейн сообщает о двух пиках при 130°C и 180°C из-за реакции дегидратации LaAc_3 [190]:



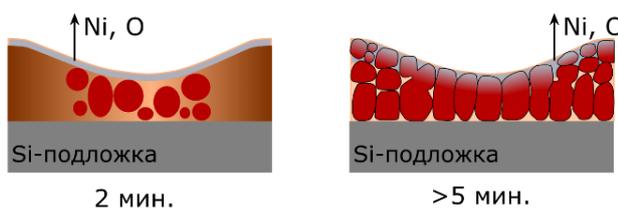
1. Центрифугирование и сушка (200°C)



2. Формирование рельефа в результате самоорганизации ацетатов никеля и лантана (300°C)



3. Отжиг первого слоя (650°C)



4. Осаждение следующего слоя с сушкой (200°C) и отжигом (650°C)

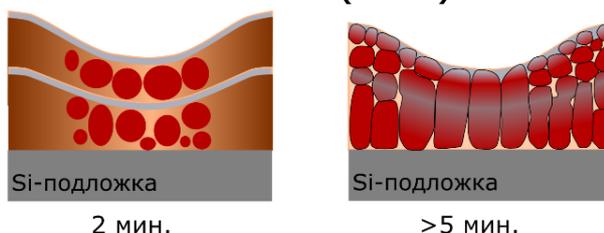


Рисунок 47. Схема механизма формирования пленки LNO

Частичная дегидратация NiAc_2 дает в качестве промежуточного продукта гидроксиды и ацетаты никеля [191–193]. Следует отметить, что сушка при 200°C не приводит к образованию оксидов металлов, которые могли бы взаимодействовать и образовывать новые фазы. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в работе [193], содержание карбоксилата никеля сильно уменьшается после нагревания при $300\text{--}350^\circ\text{C}$ и исчезает при нагревании при 450°C . При проведении сушки в этом диапазоне температур происходит взаимодействие между оксидами металлов и при кристаллизации образуются не только фаза LaNiO_3 (пр.гр. $Pm\bar{3}m$), но и Ni_3O_4 (C2/m), La_2O_3 (C2/m), and $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ (C2/m) [A2]. Таким образом, низкотемпературная сушка ($\sim 200^\circ\text{C}$) является ключевым этапом обработки, поскольку сушка при более высокой температуре приводит к образованию различных нежелательных фаз.

Вторым этапом можно выделить дальнейший нагрев в области 300°C , который хоть и не является отдельным технологическим этапом, однако очень важен для выяснения того, почему пленки демонстрируют ярко выраженный рельеф с достаточно регулярной структурой (Рисунки 31, 33). В данном интервале температур в пленке существуют кластеры ацетатов никеля и лантана после дегидратации, которые можно рассматривать как наночастицы в ещё не удаленном полностью растворителе. Мы предполагаем, что рельеф формируется в результате самосборки в системе «растворитель-частицы», вызванной испарением растворителя и взаимодействием между частицами (например, ван-дер-ваальсово взаимодействие) [194,195]. Явление самосборки в дисперсии твердых частиц впервые было замечено при высыхании капель кофе, когда частицы мигрируют к краю капли и образуют темное кольцо. С тех пор это явление было показано для широкого круга поверхностей, растворителей и частиц, и было показано, что механизм организации вызван внешним потоком внутри капли, который обусловлен потерей растворителя при испарении и геометрическими ограничениями [196,197]. Было показано, что системы, далекие от равновесия, могут иметь сложные переходные структуры даже при равновесных флуктуациях [194,195,198–201]. В тонкопленочных растворах

металлических и полупроводниковых наночастиц самосборка может происходить при необратимом испарении растворителя за счет дальнегодействующего ван-дер-ваальсова взаимодействия [194,195].

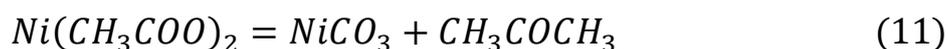
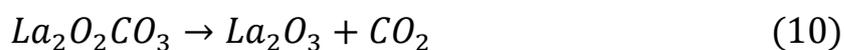
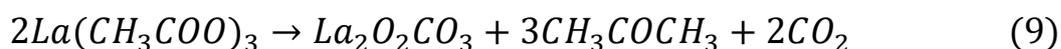
Механизмы самосборки неорганических наночастиц в тонких пленках при сушке подробно исследованы в работах [194,195]. Несколько сходные с нашей картины наблюдались авторами [194] при изучении двумерного упорядочения частиц CdSe в тонких пленках при сушке. Упорядочение частиц наблюдается как при однородном, так и при неоднородном испарении растворителя [195]. В первом случае движение частиц происходит за счет длинноволновых флуктуаций, а во втором — за счет зарождения и роста пузырьков пара.

Несмотря на то, что в работах [194,195] рассматривается двумерное упорядочение в очень тонких слоях, можно предположить, что в пленках LNO происходят аналогичные процессы с некоторыми отличиями. При осаждении LNO кластеры ацетатов никеля и лантана намного меньше толщины слоя, и их ожидаемое количество намного больше, чем в [194,195], что приводит к трехмерной самоорганизации и отличным структурам. Тем не менее, аналогично двумерной организации, систему можно представить как смесь трех фаз: раствор, газ и наночастицы. Как и в двумерной самосборке, движение частиц может быть инициировано длинноволновыми флуктуациями или фронтом пузырьков газовой фазы, в зависимости от параметров испарения. Так как частиц много, то полного фазового разделения в результате самосборки в рассматриваемой системе не происходит, а образуются области с большей концентрацией ацетатов (бугорки), и с меньшей концентрацией ацетатов, но с присутствием газовой фазы и растворителя (впадины). Данная гипотеза объясняет перераспределение плотности в пленке, показанное на рисунке 34.

Формирование рельефа требует дальнейшего углубленного изучения, которое выходит за рамки данной работы. В нашем исследовании рельеф не оказывает сильного влияния на свойства, поскольку с увеличением времени отжига он становится более гладким. Однако изучение механизма его формирования может оказаться весьма полезным в области создания

наноразмерных устройств нового поколения на основе самосборки и исследования функциональных материалов [202–207]. Сам рельеф может представлять интерес для создания особых оптических и функциональных свойств [208–210].

Третий этап – отжиг с целью кристаллизации при температуре 650°C. В процессе нагрева LaAc_3 и NiAc_2 переходят в оксиды лантана и никеля [190,193,211,212]:



Перовскитная фаза LNO может быть получена в результате взаимодействия оксидов:



При температуре 650°C перовскитная фаза LaNiO_3 является наиболее энергетически выгодной, тогда как при высокотемпературной сушке в интервале 300–450°C более выгодными являются промежуточные фазы оксидов никеля и лантана, что приводит к их стабилизации и формированию итоговой многофазной системы, как показано в [A2].

Кристаллизация начинается во впадинах рельефа, где меньшая плотность обеспечивает большую подвижность кластеров для их взаимодействия и роста (Рисунок 46). При увеличении времени отжига наблюдается рост зерен по всей пленке. При температуре отжига также наблюдается потеря никеля в приповерхностных слоях из-за взаимодействия слоев с атмосферой [177,178,180–182,185], как это было отмечено ранее (Рисунок 32).

Четвертый этап – осаждение следующего слоя. Новый слой наносится в тех же условиях, что и предыдущий. Увеличение времени отжига приводит к укрупнению и образованию столбчатых зерен за счет слияния кристаллитов. Движущей силой процесса поглощения и рекристаллизации является уменьшение поверхностной и межфазной энергии поликристаллической равноосной структуры [147,213]. Коалесценция кристаллитов является процессом, зависящим от времени, и в случае пленки LNO требует более пяти минут отжига каждого слоя. Так как каждый новый слой подвергается сушке при $T=200^{\circ}\text{C}$ и отжиге при $T=650^{\circ}\text{C}$, общее время отжига нижних слоев будет значительно выше (35 мин для первого нанесенного слоя). Дальнейшее формирование столбчатой структуры происходит за счет поглощения более крупными зернами в нижних слоях более мелких в верхних слоях. О процессе поглощения и рекристаллизации свидетельствует наличие промежуточного состояния при времени отжига $t=5-7$ минут, когда в верхних слоях наблюдаются равноосные зерна, выросшие в середине слоя, несмотря на возможность гетерогенного роста на нижележащих зернах. Кроме того, блочное строение столбчатых зерен также указывает на то, что они образованы объединением многих отдельных разориентированных кристаллитов.

Считается, что механизм роста (гетерогенный или гомогенный) определяется разницей поверхностных энергий подложки, пленки и границы раздела, а также напряжениями, вызванными несоответствием кристаллических решеток подложки и пленки. Однако некоторые оксиды, такие как $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{2-y}$, BaTiO_3 , SrTiO_3 , ZnO , а также изучаемый нами LaNiO_3 проявляют особую склонность к зародышеобразованию в объеме пленки [38,147,213]. Как правило, типичная структура таких пленок, полученных методом CSD, состоит из равноосных зерен размером 30-50 нм и приводит к снижению функциональных свойств. В таких пленках определяющее влияние подложки на механизм роста не столь однозначно. Авторы работы [214] отмечают, что даже при химическом осаждении титаната бария из раствора на эпитаксиальный слой того же

материала BaTiO_3 , полученного методом молекулярно-лучевой эпитаксии, может формироваться поликристаллическая пленка с равноосными зернами.

Другая точка зрения на механизм кристаллизации $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{2-y}$ и LaNiO_3 представлена в работе [147], где авторы показывают, что рост однослойных эпитаксиальных пленок на монокристаллических подложках происходит за счет образования поликристаллической структуры тех же оксидов с последующей рекристаллизацией зерен. Аналогичный механизм был описан для роста пленок ZnO на стекле, полученных методом CSD, в [213], где наблюдается единовременное гомогенное и гетерогенное зарождение зерен с их последующим ростом. В тот момент, когда равноосные зерна начинают касаться друг друга, они объединяются, движимые разницей энергий Гиббса. В области контакта сначала образуется шейка, а затем одно более крупное зерно за счет диффузии атомов. Авторы [213] подчеркивают, что формирование столбчатой структуры можно стимулировать увеличением температуры или продолжительности отжига при послойном осаждении с подходящей толщиной слоя, что согласуется с полученными нами результатами.

В работах [147,213] показано сосуществование поликристаллической и эпитаксиальной структур пленок на ранних стадиях, что свидетельствует о близости барьеров гомогенного и гетерогенного зарождения в таких пленках. В отличие от этих работ, в нашей работе гетерогенное зарождение зерен первого слоя LNO на подложке Si-SiO_2 не может быть реализовано из-за структурных различий. Однако, ожидаемого гетерогенного зарождения последующих слоев на предыдущих тоже не наблюдается. Это означает, что зарождение зерен в объеме преобладает над гетерогенным ростом зерен LNO на уже существующих в нижележащих слоях зернах LNO.

Причиной этого явления могут быть обнаруженные флуктуации состава пленки. Эта химическая неоднородность приводит к искажению решетки вблизи поверхности каждого подслоя из-за локального отклонения от стехиометрического состава. Отклонения в составе и толщина искаженных слоев, наблюдаемые в образцах со столбчатой структурой (пп.3.3-3.4), невелики,

поэтому такие флуктуации при более длительных выдержках не препятствуют рекристаллизации, в отличие от образцов, изготовленных с двухэтапной сушкой (п.3.1), где сильное химическое и фазовое расслоение оказывается непреодолимым препятствием для роста столбчатых зерен LNO. Поэтому в пленках с пиролизом даже при повышении температуры роста зерен LNO за пределы слоев не наблюдается.

Другие трудности получения столбчатой структуры пленок LNO даже при длительном отжиге по описанному механизму могут быть связаны с большими толщинами одиночных слоев. При слишком больших толщинах внутри каждого слоя существует больше количество гомогенно зарожденных равноосных зерен, которые значительно укрупняются за счет поглощения друг друга ещё в пределах своего слоя. Дальнейшая переориентация крупных кристаллов требует гораздо больше времени. Наши данные, показывающие, что при толщине одного слоя около 20 нм (для раствора 0,2 моль/л) можно получить столбчатую структуру за разумное время (10–20 мин на слой), согласуются с [38,44,146,147] для получения пленок LNO, BaTiO₃ и SrTiO₃ на различных подложках. Меньшие толщины также позволяют получать столбчатые зерна, однако получение пленок заданной толщины становится в этом случае более трудоемким, поэтому уменьшать толщину отдельного слоя до минимальных значений невыгодно. Влияние толщины слоя на переход от поликристаллической структуры к столбчатой было показано ранее в [38,44,146,149,215], однако его связывали с изменением механизма зародышеобразования от гомогенного к гетерогенному, что при достаточно больших толщинах слоев (десятки нанометров) не давало ясного понимания этого явления.

Описанный процесс формирования столбчатых зерен путем коалесценции мелких зерен в процессе многослойного осаждения и отжига уникален и позволяет выращивать пленки со столбчатой структурой на любых подложках.

3.7. Физические свойства пленок LNO

Как и ожидалось, столбчатая структура зерен LNO идеально подходит для роста PZT. На границе LNO/PZT наблюдается ориентированный рост зерен PZT без какой-либо переходной зоны (Рисунок 44). Столбчатая структура пленки PZT на столбчатом слое LNO гораздо более однородна, чем на LNO с равноосной структурой зерен [A3, A4], когда большое количество мелких и беспорядочно ориентированных кристаллитов LNO вызывает зарождение большого количества зерен PZT, конкурирующих друг с другом. В результате многие зерна прорастают лишь частично, не на всю толщину пленки. Таким образом, столбчатая структура слоя LNO предпочтительнее для получения более высоких характеристик пленки PZT.

Важным вопросом является влияние структуры пленки LNO на ее удельное сопротивление. На рисунке 48 представлено сравнение значений сопротивлений пленок LNO на основе литературных данных. Данные разделены в соответствии с их микроструктурой: объемные образцы, пленки с монокристаллической, столбчатой и равноосной поликристаллической структурой. В целом, можно заключить, что удельное сопротивление LNO увеличивается по следующей линии: объемные образцы, эпитаксиальные пленки < пленки со столбчатой структурой < пленки с равноосной структурой зерен. Значения удельного сопротивления для объемных материалов при комнатной температуре составляют $\rho \approx 90$ мкОм·см для монокристалла LNO [216] и $\rho = 380$ мкОм·см для порошкового образца [217], что сравнимо с удельным сопротивлением некоторых металлов (например, $\rho = 47,8$ мкОм·см для титана) или силицидов металлов и может быть использовано в качестве контактных и барьерных слоев. Эпитаксиальные тонкие пленки имеют приблизительно такие же значения удельного сопротивления: от $\rho \approx 100$ мкОм·см для метода PLD [34,218] до $\rho = 340$ мкОм·см для метода CSD [145]. Однако для эпитаксии требуется подложка с близкими параметрами решетки. К сожалению, при

использовании в качестве подложки кремниевой пластины сопротивление увеличивается 3-4 раза: $\rho = 420$ мкОм·см для PLD [33] и $\rho = 840$ мкОм·см для метода CSD, полученные в настоящей работе. Пленки с равноосными зёрнами имеют несколько более высокое значение $\rho = 900$ – 1050 мкОм·см для метода CSD [37,43], полученные также и в настоящей работе. Таким образом, структура пленки сильно влияет на удельное сопротивление LNO. Поскольку метод PLD не подходит для нанесения на стандартную кремниевую пластину, метод CSD для подготовки LNO со столбчатой структурой лучше подходит для различных приложений в электронике.

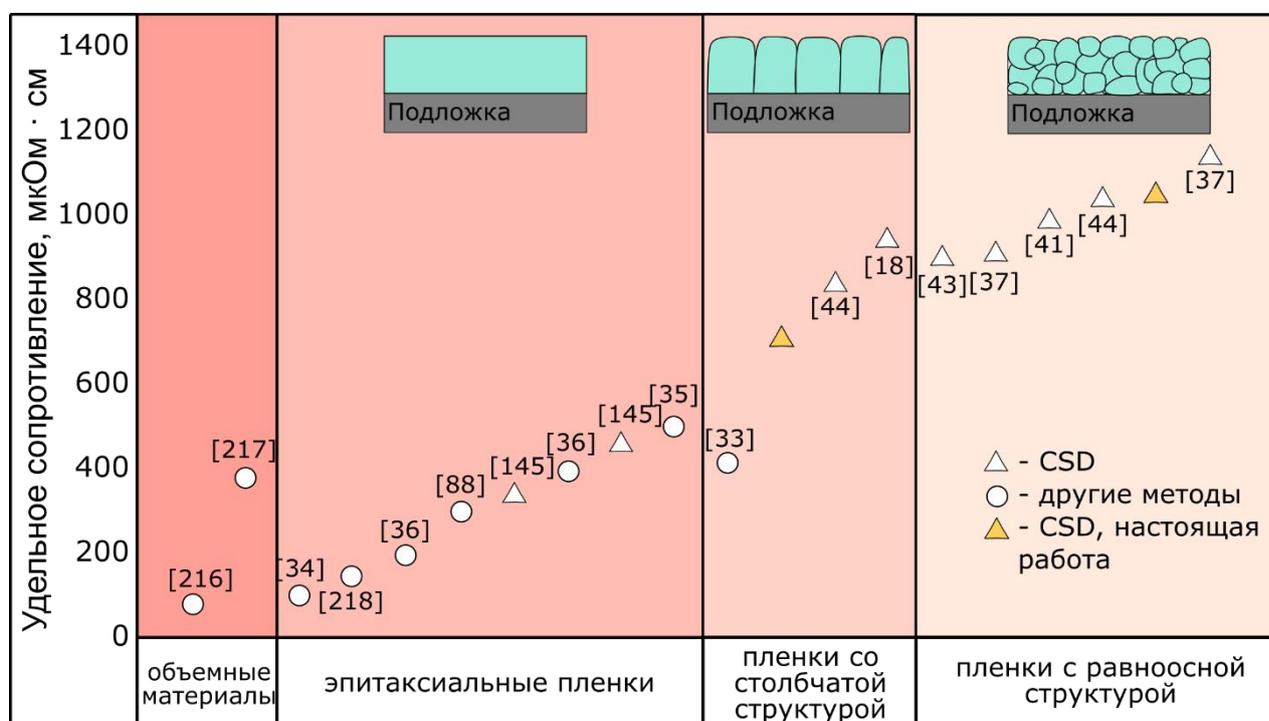


Рисунок 48. Удельное электрическое сопротивление LNO различной структуры

Следует отметить, что в данной работе не обсуждаются транспортные механизмы в пленках LNO. Известно, что LNO в стехиометрическом составе демонстрирует металлическую проводимость, а Ni имеет валентность 3+ [87]. Дефицит кислорода в $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ приводит к частичному изменению валентности никеля на Ni^{2+} , которые значительно снижают проводимость [87,219]. Например,

удельное сопротивление изменяется на порядок и более при изменении δ от 0 до 0,1 [219]. С уменьшением отношения $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, LNO проявляет полупроводниковые свойства [220]. Кроме того, удельное сопротивление пленки сильно зависит и от рассеяния носителей заряда на границах зерен (длина свободного пробега носителей заряда в LNO составляет около 30-40 Å [221]). Изучение данных механизмов требует специальных экспериментов и методов характеристики (например, [44,87,181,219–221]) и выходит за рамки данной работы.

Заключение по главе 3

В работе исследованы структура, фазовый состав и кинетика кристаллизации тонких пленок LNO на подложках Si/SiO₂ и композиций на основе PZT-LNO, полученных методом химического осаждения из раствора.

Изучено влияние двухэтапной сушки, состоящей из низкотемпературной сушки при T=200°C и высокотемпературной сушки при T=450°C, на структуру и свойства пленок LNO. Данные пленки обладают поликристаллической, слоистой, пористой структурой с химическим и фазовым расслоением уже на этапе высокотемпературной сушки, устойчивым при дальнейшем отжиге. Анализ структуры пленки позволяет сделать заключения об интенсивном взаимодействии прекурсоров LNO с атмосферой при температуре T=450°C и стабилизации промежуточных фаз, и потому определить двухэтапную сушку неподходящей для LNO.

Серии пленок с сушкой без высокотемпературной сушки показали возможность получения столбчатой структуры в LNO. При этом установлено, что время отжига каждого слоя имеет ключевое значение в формировании столбчатой структуры кристаллитов. Пленки LNO имеют тенденцию к образованию равноосных зерен при отжиге каждого слоя в течение 2-5 минут, а

при увеличении времени отжига более 10 минут образуются столбчатые зерна. Отжиг в течение 5-7 минут носит переходящий характер и приводит к образованию как равноосных, так и столбчатых зерен.

Показано, что дополнительный отжиг после нанесения всех слоев позволяет получить плотную столбчатую структуру. Слой PZT, нанесенный на такой электрод, растет ориентированно на LNO. Сформированные структуры PZT/LNO характеризуются высокими электрическими параметрами, в частности, остаточная поляризация достигает ~ 25 мкКл/см², а диэлектрическая проницаемость ~ 690 . Пленки LNO со столбчатой структурой имеют удельное сопротивление $\rho \approx 700$ мкОм·см и являются привлекательными для многих применений в кремниевой электронике.

Впервые показано, что механизм кристаллизации LNO на подложках Si-SiO₂ имеет гомогенный характер зарождения зерен одной фазы с последующей стадией рекристаллизации. Преобладание гомогенной нуклеации даже в многослойном процессе может быть связано с локальными искажениями кристаллической решетки, вызванными флуктуациями химического состава пленок на поверхности слоев из-за взаимодействия слоев LNO с атмосферой. При этом, в отличие от термической обработки LNO с двухступенчатой сушкой, использование только низкотемпературной сушки не приводит к образованию устойчивых вторичных фаз и, следовательно, не предотвращает рост столбчатых зерен при достаточно длительном отжиге. Эти факты могут позволить получить пленки со столбчатой структурой оптимальной толщины при оптимальном числе циклов нанесения.

На пленках LNO, полученных методом CSD, впервые обнаружен регулярный рельеф поверхности. Мы связываем появление этого рельефа с процессами самосборки ацетатов никеля и лантана при сушке пленок с использованием нагрева от 300 °С. Это явление требует дальнейшего углубленного рассмотрения.

Глава 4. Пористые плёнки PZT и нанокompозиты

Создание пористых сегнетоэлектриков привлекает внимание учёных по многим причинам, среди которых возможность создания толстых плёнок без растрескивания за счёт релаксации напряжений [49,51], управление структурой и сегнетоэлектрическими свойствами материалов [50,118], получение наноструктур в процессе самосборки [53,119], изучение фундаментальных основ дефектных сегнетоэлектриков [106,222] и др. [A18].

В данной работе в качестве объектов исследования рассмотрены пористые плёнки PZT, полученные методом химического осаждения из растворов с добавлением в растворы прекурсоров различных структурообразующих компонентов – порогенов, таких как поливинилпирролидон (PVP) и блок-сополимерные поверхностно-активные вещества (Brij 30, Brij 76), а также композиты PZT-TiO₂ на их основе, полученные заполнением пористых пленок методом ALD.

4.1. Анализ структуры пористых пленок PZT методами РЭМ и ПЭМ

Результаты анализа структуры пористых пленок PZT методами ПЭМ и РЭМ опубликованы в работе [A6]. На рисунке 49 показана микроструктура пористых пленок PZT с добавлением 1 мас. % PVP. Согласно РЭМ-изображению в плане (Рисунок 49а), пленка с 1 мас. % PVP имеет относительно гладкую поверхность с необычно большими зёрнами PZT, достигающими 2 мкм, и порами размером от 20 до 100 нм. На ПЭМ-изображении поперечного сечения пленки с добавлением 1 мас. % PVP видно, что толщина пленки составляет ~ 470 нм, а поры вытянуты вдоль подложки (Рисунок 49б). На поперечных сечениях поры имеют ширину 10–20 нм и длину 100 нм. С учетом двух проекции структуры (Рисунок 49а, б) можно предположить, что поры имеют форму диска

и сосредоточены в основном на границах раздела слоев, формируемых в процессе нанесения пленки. Темнопольное ПЭМ-изображение (Рисунок 49в) показывает, что зерна PZT вырастают во всю толщину пленки и имеют сложную изогнутую форму. Анализ электронограмм показал, что пленка PZT с 1 мас. % PVP состоит из перовскитных зерен (пр. гр. $R4mm$), при этом пироклорная фаза не обнаружена. Схема структуры показана на рисунке 49г.

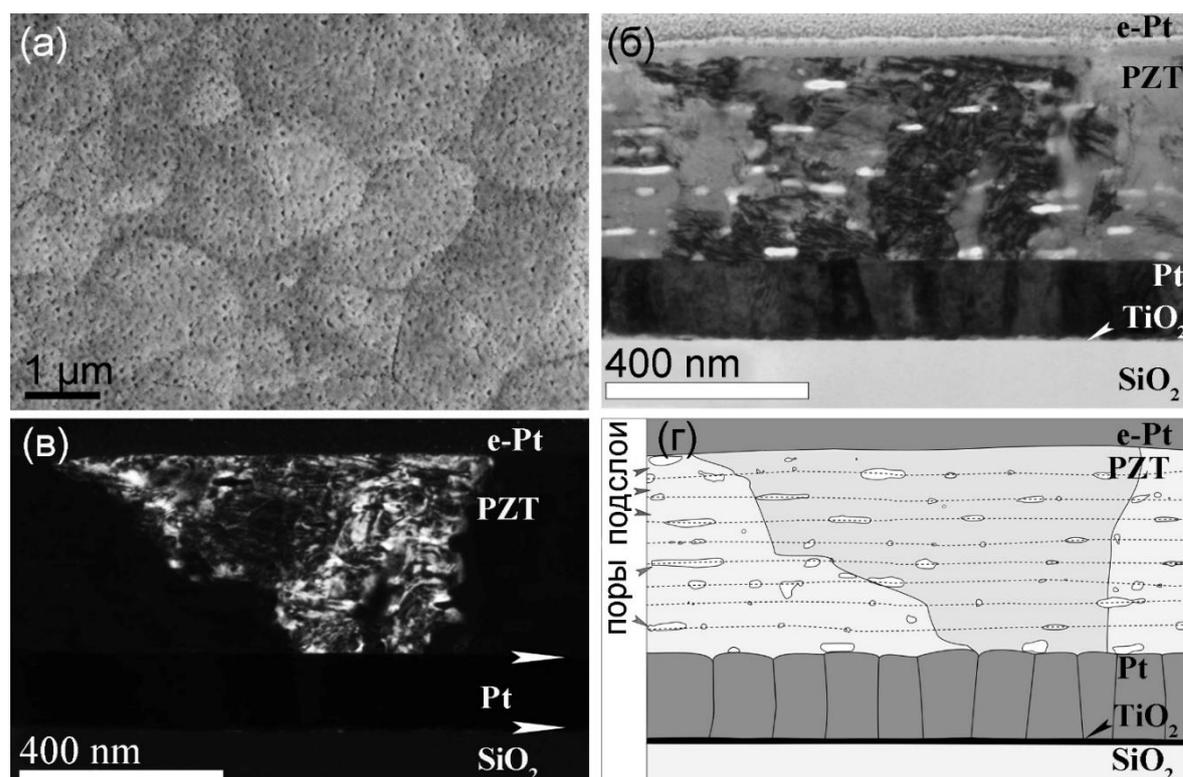


Рисунок 49. Микроструктура пористой пленки PZT с 1 мас. % PVP: (а) РЭМ-изображение в плане, (б) светлопольное ПЭМ-изображение, (в) темнопольное ПЭМ-изображение и (г) схема структуры

При увеличении концентрации PVP до 6.6 мас. %, наблюдается значительное изменение структуры [А6]. Размер и форма пор становятся неоднородными, на границах слоев вытянутых пор более не наблюдается (Рисунок 50). На РЭМ-изображении в плане видна шероховатая развитая поверхность, однако границы зерен не видны (Рисунок 50а). ПЭМ-изображения поперечных сечений также показывают повышение извилистости структуры.

Анализ светлопольных и темнопольных ПЭМ изображений (Рисунок 50в, г), а также электронной дифракции показал, что зерна имеют столбчатую структуру и представлены перовскитной фазой ($P4mm$).

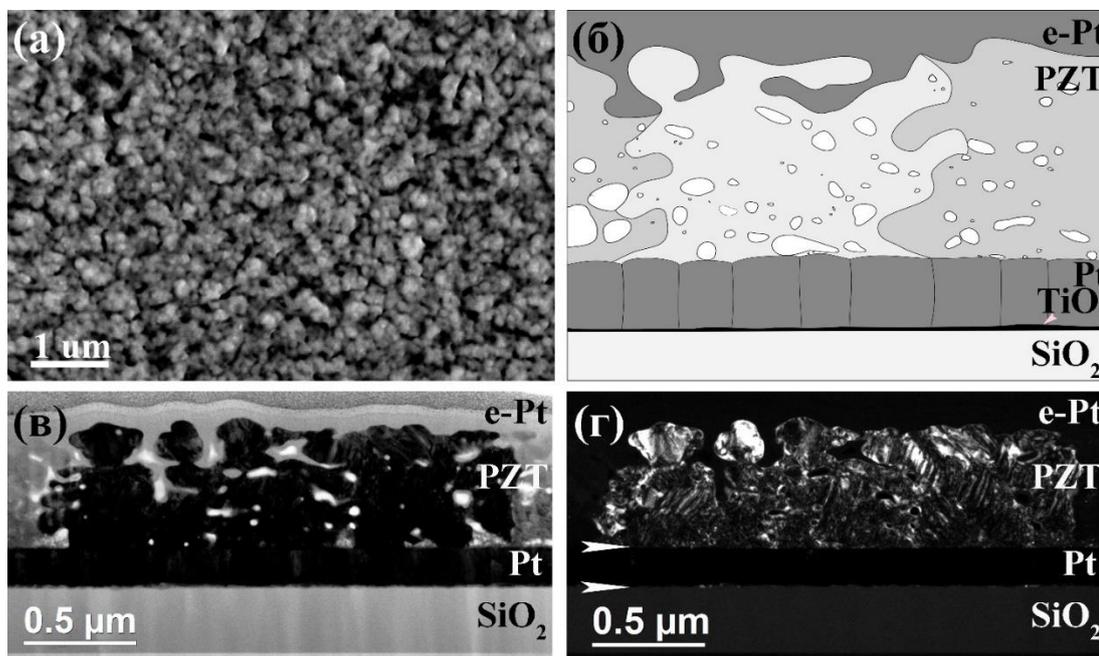


Рисунок 50. Микроструктура пористой пленки PZT с 6.6 мас. % PVP: (а) РЭМ изображение в плане, (б) схема структуры, (в) СП ПЭМ изображение и (г) ТП ПЭМ изображение

В целом, анализ структуры пленок с PVP показал, что образцы с добавлением как 1, так и 6,6 мас. % PVP состоят из необыкновенно крупных перовскитных зерен размером 0,8–1,6 мкм (Рисунок 51) с высоко извилистыми границами зерен. Мы предполагаем, что два фактора могут оказывать влияние на такую морфологию зерен: наличие пор и остатков продуктов разложения PVP, главным образом – углерода [А6]. Наличие пустот вблизи границы раздела Pt–PZT препятствует массопереносу, усложняя зародышеобразование и рост перовскитных зерен. При этом горение PVP (420–600°C) [154] и процессы кристаллизации (начиная с 550°C) [223] происходят одновременно, что означает, что при переходе от аморфного состояния к кристаллическому в порах может ещё оставаться пороген. Рост кристаллической фазы замедляется порами и

остатками PVP, в то время как рост в других направлениях продолжается. В результате границы кристаллов имеют неправильную форму, и эта извилистость увеличивается с увеличением содержания PVP.

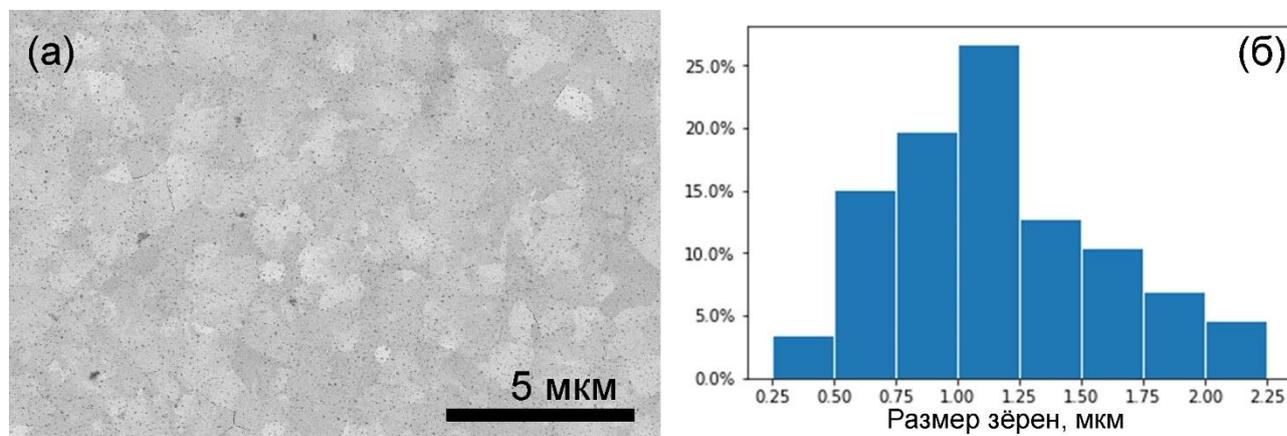


Рисунок 51. РЭМ изображение поверхности образца с 1 мас. % PVP (а) и гистограмма распределения размеров зерен (б)

Несколько отличная структура наблюдается у образцов с порогенами типа Vrij. В случае Vrij 76 наблюдается дисперсная структура с размерами пор 22 ± 9 нм, 27 ± 9 нм и 20 ± 5 нм для образцов с содержанием порогенов 30, 40 и 60 мас. %, соответственно (Рисунки 52–54) [А6]. Стоит отметить, что для пор сложной формы, как в данном случае, размер пор является трудноопределимым параметром при исследовании только двухмерных изображений. В этой главе используются значения, определенные как диаметры у круглых сечений пор в поперечных срезах, и как ширина каналов у вытянутых сечений. Данный метод подходит для сравнительного анализа образцов, однако при необходимости точного определения размера пор можно использовать методику определения через реконструкцию трехмерного объема, которая подробно представлена в п. 4.2.

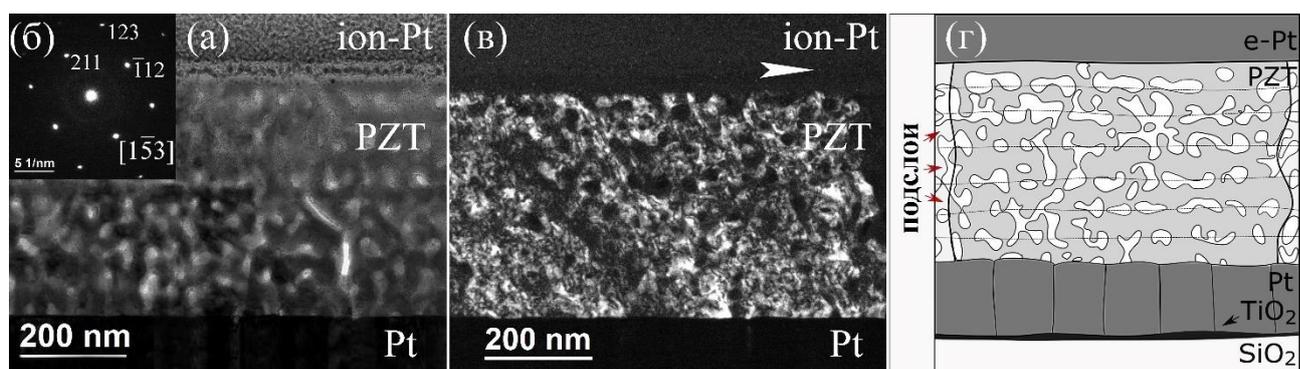


Рисунок 52. Микроструктура пористых пленок PZT с 30 мас. % Brij 76: (а) светлопольное ПЭМ изображение; (б) микроэлектронограмма; (в) темнопольное ПЭМ изображение; (г) схема структуры

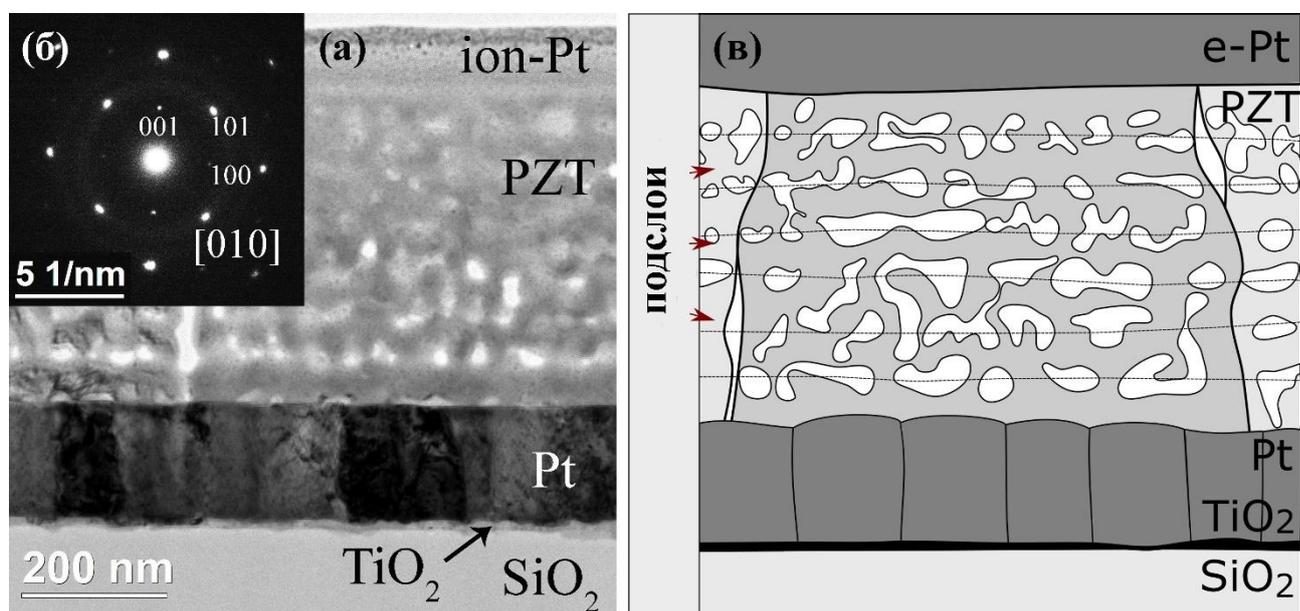


Рисунок 53. Микроструктура пористых пленок PZT с 40 мас. % Brij 76: (а) светлопольное ПЭМ изображение; (б) микроэлектронограмма; (в) схема структуры

Аналогично пленкам с PVP, при фиксированном количестве нанесенных слоев мы наблюдаем увеличение толщины пленки с 420 нм для образца с 30 мас. % порогена до 440 и 820 нм для образцов с 40 и 60 мас. % порогена, соответственно. Однако, в отличие от пленок на основе PVP, в пленках на основе Brij 76 размер пор практически не изменяется с увеличением содержания порогена. Поры в пленках с Brij 76 распределены в основном равномерно, однако в образцах с 30 и 40 мас. % присутствует предпочтительное расположение на

границах раздела между нанесенными слоями (Рисунки 52, 53). Пористая структура образца с 60 мас. % Brij 76 характеризуется каналобразными порами, равномерно распределенными по всей толщине пленки, без видимой слоистости, что особенно заметно на соответствующих изображениях HAADF STEM (Рисунок 54б). На границах зерен наблюдается слияние пор. Согласно РЭМ и ПЭМ изображениям, размер перовскитных зерен в пленках с Brij 76 ещё более неоднородный и крупный, чем в пленках с PVP, и составляет 1,5–3,9 мкм (Рисунок 55) [А6].

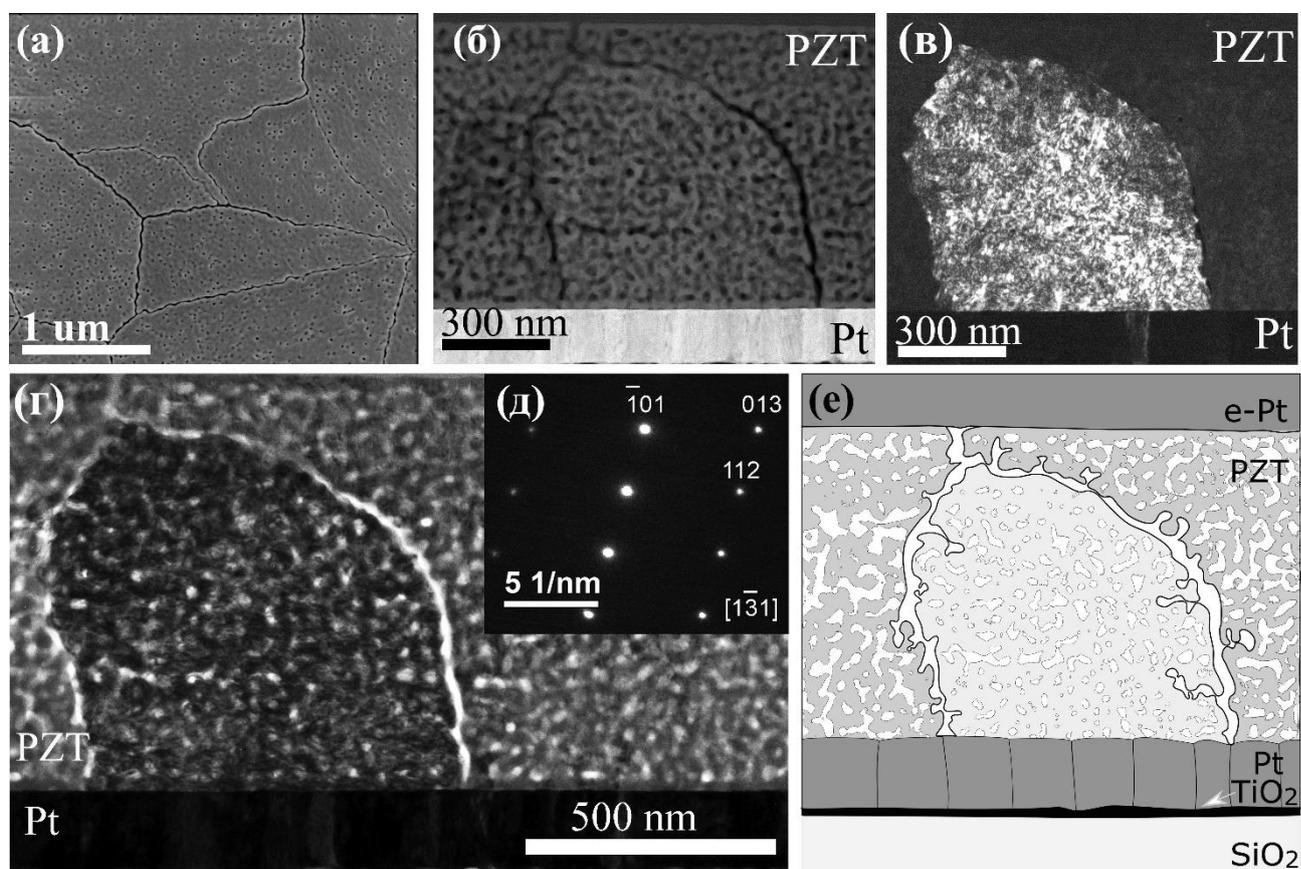


Рисунок 54. Микроструктура пористых пленок PZT с 60 мас. % Brij 76: (а) РЭМ-изображение в плане; (б) HAADF STEM изображение; (в) темнопольное ПЭМ изображение; (г) светлопольное ПЭМ изображение; (д) микроэлектронограмма; (е) схема структуры

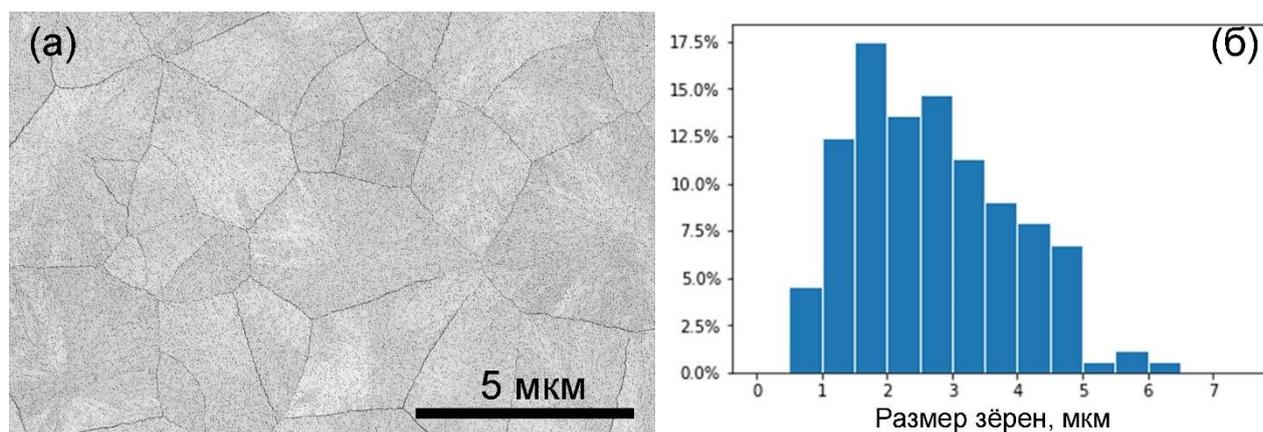


Рисунок 55. РЭМ изображение поверхности образца с 30 мас. % Brij 76 (а) и гистограмма распределения размеров зерен (б)

Подобная структура взаимосвязанных пор наблюдается в пленках PZT, полученных из растворов с Brij 30 (Рисунки 56, 57) [А6]. Аналогично всем ранее обсужденным образцам, PZT кристаллизуется с образованием столбчатых перовскитных зерен ($P4mm$) без включений пирохлорной фазы. Пленки с содержанием порогена 30 и 60 мас. % имеют толщину 213 и 320 нм соответственно. Как и в образцах с Brij 76, в данных пленках размер пор не претерпевает заметных изменений с увеличением содержания порогена, однако примерно в два раза меньше: 14 ± 4 нм для 30 мас. % и 13 ± 4 нм для 60 мас. %. Также в данных пленках наблюдается скопление пор на границах зерен (Рисунки 56а, 57в). При добавлении 60 мас. % Brij 30 наблюдается уплотнение нижней части пленки вблизи границы раздела с Pt (Рисунок 57в). Перовскитные зерна существенно меньше, чем в пленках с добавлением Brij 76 и PVP, и имеют размер 280–680 нм (Рисунок 58). Тем не менее эти значения также превышают размер зерен в типичных плотных пленках PZT (80–250 нм) [153,223,224].

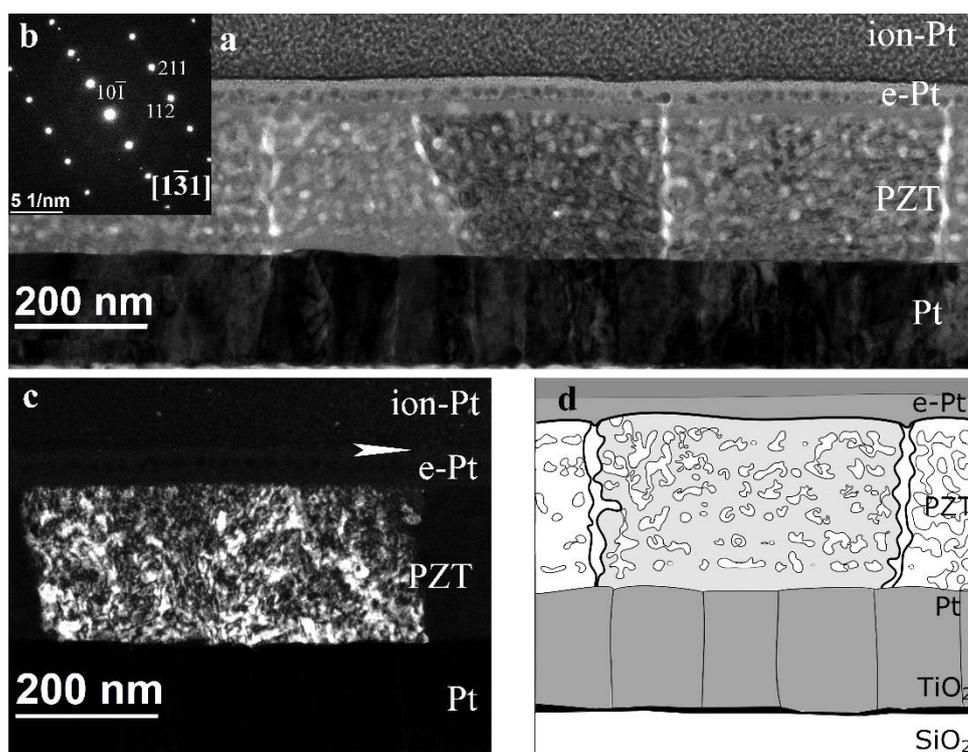


Рисунок 56. Микроструктура пористых пленок PZT с 30 мас. % Brij 30: (а) светлопольное ПЭМ изображение; (б) микроэлектроннограмма; (в) темнопольное ПЭМ изображение; (г) схема структуры

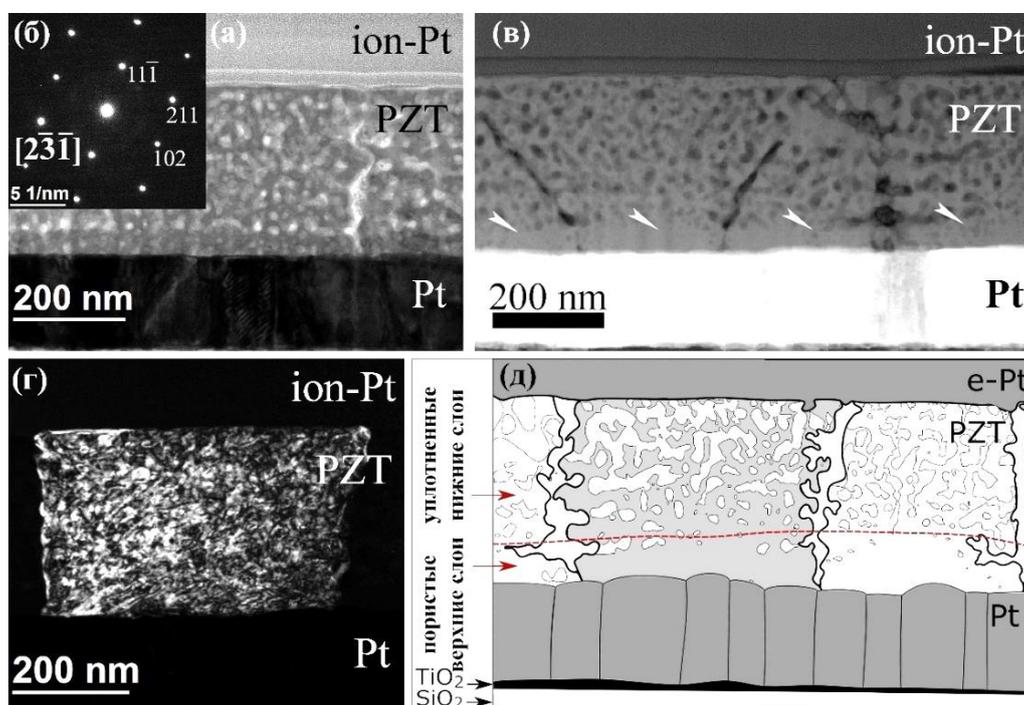


Рисунок 57. Микроструктура пористых пленок PZT с 60 мас. % Brij 30: (а) светлопольное ПЭМ изображение; (б) микроэлектроннограмма; (в) HAADF-STEM изображение; (г) темнопольное ПЭМ изображение; (д) схема структуры. Стрелки показывают уплотненные слои структуры

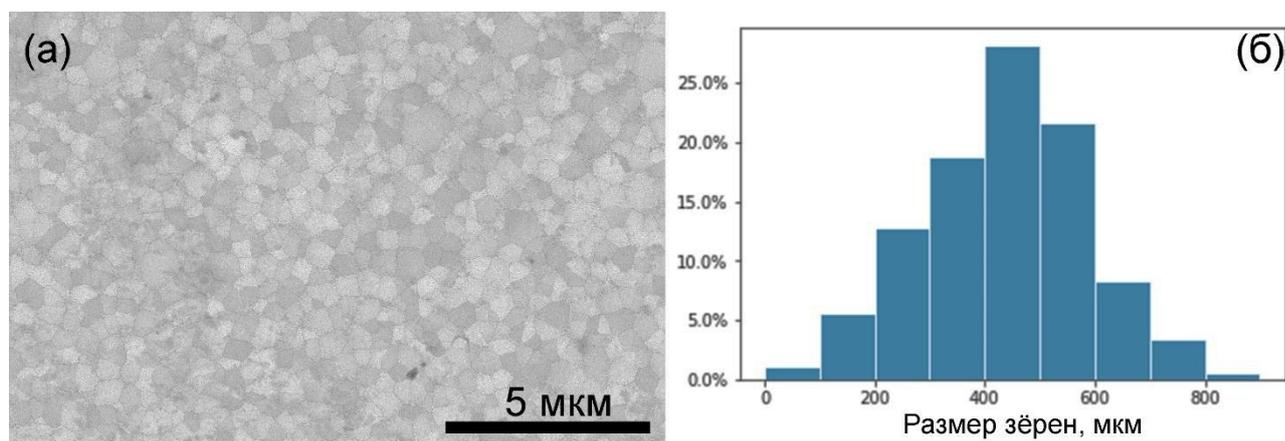


Рисунок 58. РЭМ изображение поверхности образца с 30 мас. % Brij 30 (а) и гистограмма распределения размеров зерен (б)

Brij с разной молекулярной массой ($C_nH_{2n+1}[EO]_mOH$) использовался в качестве структурирующего агента при самосборке силикатов, диоксида титана, диоксида циркония или других оксидов переходных металлов [156–159]. Поверхностно-активные вещества Brij представляют собой гидрофильные неионные блок-сополимерные поверхностно-активные вещества с гидроксильными группами [157]. Испарение растворителя при нанесении покрытия запускает самосборку молекул поверхностно-активного вещества (т.е. спонтанную организацию в структуры различной формы) сначала в сферические мицеллы, затем в цилиндрические мицеллы посредством ван-дер-ваальсовых и других межчастичных взаимодействий [225]. Неорганическая фаза может претерпевать конденсацию вокруг органической фазы без взаимодействия [226] или с некоторым взаимодействием между ними (т.е. модель кооперативной самосборки) [227].

Получение пленок с Brij аналогично получению пленок с PVP, за исключением более низкой температуры разложения Brij ($250^{\circ}C$ – $350^{\circ}C$) [156–159,228], а также меньшей молекулярной массы, коррелирующей с формируемым размером пор. Это различие может быть причиной более линейной формы границы (в основном вертикальной или наклонной) в пленках Brij. Зерна перовскита в целом крупнее, чем в плотных пленках PZT, однако различаются по размеру: 280–580 нм для пленок с Brij 30 и 1,5–3,9 мкм для

пленок с Brij 76. По-видимому, различие размера зерен связано с меньшим размером и молекулярной массой Brij 30, что приводит к более слабому влиянию на зарождение зерен [А6].

По сравнению с растворами PVP, растворы Brij обеспечивают более однородную мезопористую структуру с меньшим размером пор ввиду взаимодействия молекул поверхностно-активного вещества [А6]. Кроме того, все пленки с добавлением порогенов типа Brij позволяют получить относительно плоскую поверхность пленки в отличие от пленки с добавлением 6,6 мас. % PVP, что может быть удобно для интеграции пористых пленок в различные устройства. Размер пор коррелирует с молекулярной массой поверхностно-активного вещества: Brij 76 дает размер пор 20–27 нм, тогда как Brij 30 дает размер пор 10–19 нм. Эти диаметры пор намного больше, чем обычно наблюдаемые в пористых силикатных пленках (примерно 2–5 нм) [124,229]. Более крупный размер пор в пленках PZT может быть объяснен перестроением пористой структуры в процессе кристаллизации. Толщина плотных пленок PZT после кристаллизации уменьшается примерно на 20–30%. Стенки пор могут разрушаться с образованием более крупных пор в процессе кристаллизации, что согласуется с поведением, описанным для различных материалов [158,230].

Для подтверждения изменения размера пор в процессе кристаллизации был изготовлен поперечный срез однослойной пленки PZT+40 мас. % Brij 76 после сушки при 200°C и пиролиза при 400°C, но до кристаллизации. На данном этапе пленка еще находится в аморфном состоянии, но пороген уже удален (Рисунок 59). Размер пор в аморфной пленке составляет всего 2–6 нм, что коррелирует с данными для силикатных пленок [124,229] и подтверждает влияние кристаллизации на структуру пор.

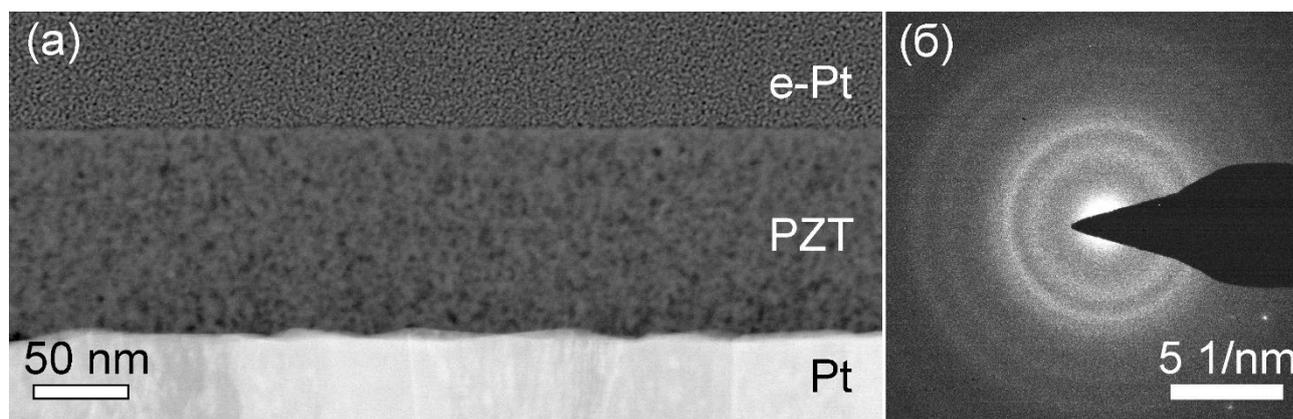


Рисунок 59. Микроструктура пленки PZT+40 мас. % Brij 76 после отжига при 400°C: HAADF STEM изображение (а) и электронограмма (б)

Так как температура разложения PVP совпадает с интервалом кристаллизации PZT, для пленок с данным порогеном ожидается меньшее влияние кристаллизации на структуру пор. PVP, частично содержащийся в порах при кристаллизации, может защищать их от разрушения и агломерации [А6]. Данное предположение может объяснить отсутствие в пленках с PVP скопления пор на границах зерен и значительно меньшее требуемое количество порогена для их получения (1-6,6 мас. % PVP против 30-60 мас. % Brij). Наоборот, низкая температура горения Brij (250°C–350°C) [156–159,228] и низкая размерность органического каркаса делает пористую структуру менее устойчивой к уплотнению во время осаждения и кристаллизации.

Электрические измерения (Рисунки 60, 61) показывают, что исследованные пористые пленки PZT демонстрируют сегнетоэлектрические свойства, несмотря на их пористость [А6]. Некоторые образцы (30 мас. % Brij 30, 60 мас. % Brij 30 и 6,6 мас. % PVP) демонстрируют значение остаточной поляризации ($P_r \sim 35$ мкКл/см²) выше обычно наблюдаемого в плотных пленках PZT ($P_r = 25 - 30$ мкКл/см²). Однако в этом случае петли гистерезиса не показывают ярко выраженной области насыщения, что может быть связано с повышенными токами утечки [231–233]. Для других пористых пленок PZT петли гистерезиса аналогичны петлям для плотных пленок. Значения диэлектрической проницаемости пористых пленок PZT примерно в два раза меньше ($450 \leq \epsilon \leq$

630), чем в плотных пленках PZT ($800 \leq \epsilon \leq 1300$) [6,223,234]. Основные структурные данные, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, и электрические свойства пористых пленок PZT приведены в Таблице 9.

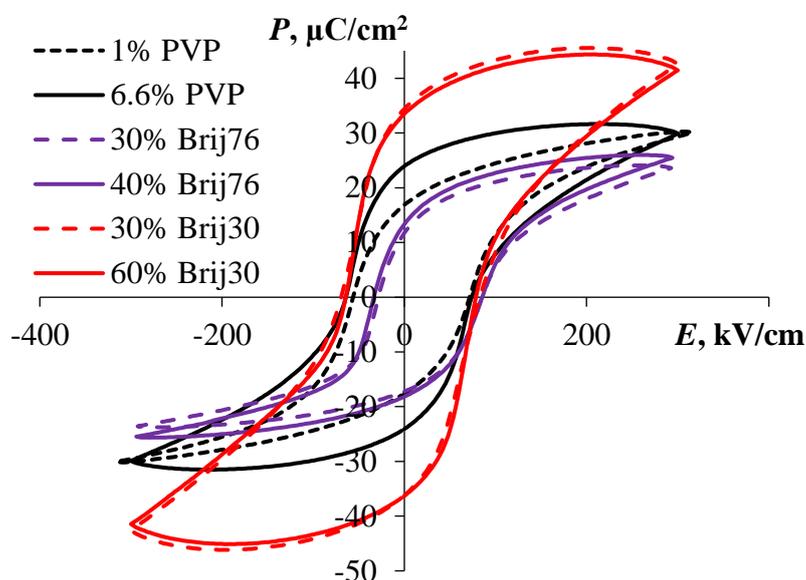


Рисунок 60. Петли гистерезиса поляризации пористых пленок PZT с различными порогенами

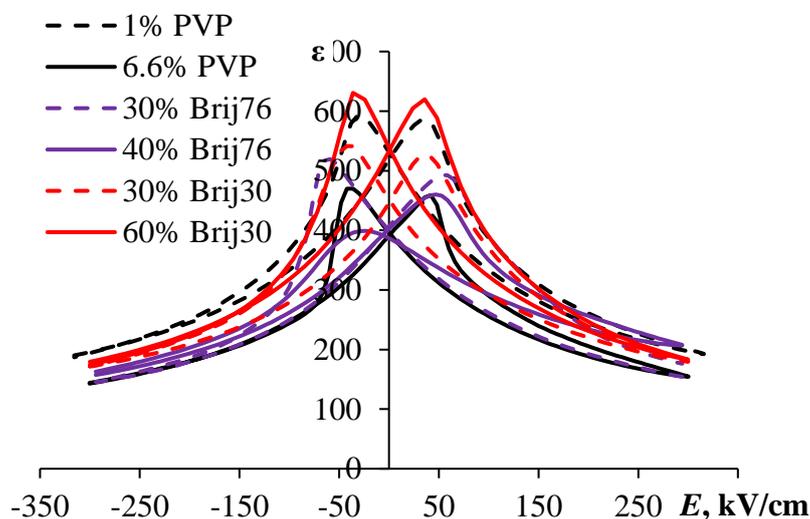


Рисунок 61. Зависимость диэлектрической проницаемости от приложенного электрического поля для пористых пленок PZT с различными порогенами

Таблица 9. Основные структурные и электрические свойства пористых пленок PZT, полученных золь-гель-методом с использованием различных порожен

Содержание порога, мас. %	Кол-во слоев	Данные ПЭМ			Электрофизические свойства	
		d , нм	Размер пор, нм	Кристаллическая структура	P_r , мкКл/с м ²	ϵ_{\max}
1% PVP	11	470	100 × (10–20) нм, Поры в форме дисков, изолированные, преимущественно локализованные на границах слоев	Рс (пр.гр. $P4mm$), большие столбчатые зерна (0.5–2 мкм) с извилистыми границами	15.3–16	584
6.6% PVP	7	500	10–110 нм Неоднородные по размеру поры	Рс (пр.гр. $P4mm$), большие столбчатые зерна (0.5–2 мкм) с извилистыми границами	24.2–24.3	474
30% Brij 76	6	420	22 ± 9 нм Поры каналоподобной формы, наблюдается небольшая слоистость в распределении пор	Рс (пр.гр. $P4mm$), большие столбчатые зерна (0.6–6.2 мкм) с вертикальными, наклонными или извилистыми границами	11.8–17.2	519
40% Brij 76	6	440	27 ± 9 нм Поры каналоподобной формы, наблюдается небольшая слоистость в распределении пор	Рс (пр.гр. $P4mm$), большие столбчатые зерна (0.6–6.2 мкм) с вертикальными, наклонными или извилистыми границами	13.4–18.2	454
60% Brij 76	6	820	20 ± 5 нм Равномерно распределенные по объему поры каналоподобной формы	Рс (пр.гр. $P4mm$), большие столбчатые зерна (0.6–6.2 мкм) с вертикальными, наклонными или извилистыми границами	Высокие токи утечки	
30% Brij 30	6	213	14±4 нм Равномерно распределенные по объему поры	Рс (пр.гр. $P4mm$), столбчатые зерна (90–800 нм) с вертикальными,	34.4–36.2	541

			каналоподобной формы	наклонными или извилистыми границами		
60% Brij 30	6	320	13±4 нм Поры каналоподобной формы, уплотненные у подложки (~50 нм)	Ре (пр.гр. <i>P4mm</i>), столбчатые зерна (90–800 нм) с вертикальными, наклонными или извилистыми границами	31.0–32.6	631

4.2. 3D-визуализация пористой структуры пленок PZT

Как показано в предыдущей главе, полученные пористые пленки PZT обладают сложной пористой структурой, перспективной как для самостоятельного применения, так и для создания композитов на их основе. Однако, для развития обоих направлений необходимо наиболее полное описание пористой структуры. Общая пористость, реальный размер пор, их распределение и связность – параметры, определяющие физические свойства пленок, а также технологические возможности их заполнения.

Существует большое количество косвенных методов оценки данных параметров, однако все они построены на приближенных моделях и не позволяют изучать локальные особенности материалов, которые, в свою очередь, оказывают значительное влияние на свойства микро- и наноструктур. Наиболее точно охарактеризовать пористую структуру можно томографическими методами, в частности, с использованием ФИП-РЭМ нанотомографии. Данный метод открывает новые возможности для анализа структур, а следовательно, позволяет осуществлять более контролируемый синтез материалов. Несмотря на широкое использование ФИП-РЭМ нанотомографии, при исследовании пористых диэлектриков возникает ряд сложностей, требующих отработки индивидуального подхода [A8, A18].

Кроме скопления заряда на поверхности сегнетоэлектриков в процессе реализации ФИП-РЭМ нанотомографии, возможного перепыления материала в поры, а также артефактов, вызванных неоднородным травлением пористого образца, исследуемые плёнки с характеристическим размером пор вплоть до 10–20 нм являются вызовом по разрешению для ФИП-РЭМ томографии [А7]. При этом, при использовании методов с более высоким разрешением (например, ПЭМ-томографии) станет невозможным исследование формы и связности пор, так как реконструируемый объем будет слишком мал.

На основе проведенного в п. 4.1. анализа, наиболее подходящими с точки зрения размера и морфологии пор для создания композитов оказались пленки с добавлением порогенов PVP (6,6 мас. %) и Brij 76 (30–60 мас. %) (Рисунки 50, 52, 54). В данной главе приведены исследования структуры пленок PZT и композитов PZT-TiO₂ методом ФИП-РЭМ нанотомографии.

4.2.1. Оптимизация параметров ионной и электронной пушек для реализации ФИП-РЭМ нанотомографии пористых плёнок PZT

Подробно особенности визуализации 3D структуры пленок PZT методом ФИП-РЭМ нанотомографии освещены в работе [А7]. Визуализация мезопористых структур методом ФИП-РЭМ томографии требует обеспечения малого шага реза для получения достаточного количества срезов на каждую пору. В целом считается оптимальным 10 сечений на объект, однако минимальный доступный шаг в автоматизированных программах (например, Auto Slice & View) составляет 3 нм. Поры в исследуемых в данной работе пленках могут быть визуализированы с таким шагом, но находятся на пределе разрешения. Получить данные с меньшим шагом можно вручную, однако в таком случае не будет автоматической коррекции дрейфа изображения, что приведет к получению нестабильного шага резания. В автоматизированных

программах коррекция дрейфа по глубине резки (в направлении оси z) осуществляется после каждого среза с помощью специально нанесенной метки (маркера), сравнивая положение которой программа компенсирует сдвиги. В связи с близким к предельному для данного метода размером объектов интереса, крайне важно получить качественный набор данных. В свою очередь, качество z-стека определяется подбором оптимальных параметров резания (ионной пушки) и съемки (электронной пушки) [A7].

Параметры травления (напряжение и ток ионного пучка) напрямую влияют на качество получаемого среза, а соответственно, и реконструкции. Основными проблемами при травлении пористых образцов ионным пучком (в частности, ионами галлия) являются переосаждение материала и появление треков под порами (эффект «занавесок») [166,235,236]. Данные треки приводят к трудностям при сегментации объема, так как имеют отчетливый контраст на изображении, а также вносят искажение в форму пор, вытягивая их в вертикальном направлении. Треки могут быть уменьшены при увеличении ускоряющего напряжения ионного пучка, однако переосаждение материала и негативное воздействие на реальную структуру материала, наоборот, увеличиваются. В связи с этим, была проведена серия срезов для оптимизации параметров резания [A7].

Для отработки режимов был подготовлен образец PZT с 60 мас. % порогена Вг_{ij} 76. На поверхность области резания был осажден защитный слой платины с использованием GIS в камере растрового электронно-ионного микроскопа. Вокруг области резания были изготовлены углубления для уменьшения переосаждения материала. Само травление ионным пучком осуществлялось с помощью встроенной программы щадящего резания для получения наиболее приближенной к реальности структуре поперечного среза («cleaning cross section»). Были изготовлены срезы в диапазоне от 16 кВ до 30 кВ [A7].

На рисунке 62 представлены полученные срезы при различных напряжениях. Видно, что при 16–20кВ отчетливо наблюдается пористая структура, но при этом нарушается геометрия из-за разной скорости травления,

видны треки под порами (обозначены черными стрелками). При 30кВ «эффект занавесок» полностью отсутствует, однако материал выглядит менее пористым. На самом деле, данный участок образца не является уплотненным, а поры закупориваются в результате воздействия высокоэнергетичного пучка ионов. Чтобы показать это, сразу после 30кВ был сделан новый тонкий срез при 16кВ, на котором проявились незаметные ранее в результате перепыления поры. Данные срезы показаны внизу на рисунке 62. Оптимальным с точки зрения сохранения структуры и минимизации неравномерного растравливания для данного образца является напряжение 22кВ, которое в дальнейшем и использовалось при получении стека изображений для трехмерной реконструкции [A7].

Кроме ускоряющего напряжения, на качество z-стека влияет и ток ионного пучка [166]. Чем меньше ток, тем выше точность и воспроизводимость срезов, что крайне важно при таком малом шаге реза, как 3 нм. Однако, при слишком малых токах время травления становится нерационально большим, а также снижается контраст изображения в ионной пушке, что препятствует выполнению коррекции дрейфа по нанесенному маркеру. В связи с этим, в работе использовался ток $\sim 6,6$ пА, соответствующий второй минимальной по размеру диафрагме в используемом микроскопе [A7].

Дальнейшее получение качественного набора данных определяется параметрами съемки в электронном пучке. Сложностью съемки пористых сегнетоэлектриков является плохая проводимость образцов, что приводит к скоплению зарядов на поверхности (в особенности вблизи стенок пор), а также малый размер интересующих объектов. При увеличении ускоряющего напряжения электронного пучка глубина проникновения электронов в материал увеличивается, что приводит к увеличению области генерации сигнала и «просвечиванию» нижележащих слоев, а также ухудшению разрешения. Подавление скопления заряда на поверхности образца достигается подбором оптимального напряжения, когда количество падающих электронов становится равным количеству уходящих, использованием подходящих детекторов и/или

дополнительного напряжения смещения на них [166]. Таким образом, поиск оптимального режима съемки проводили в диапазоне малых напряжений (1-5 кВ). Для образца PZT+60 мас. % Вгij 76 оптимальными оказались параметры: напряжение 2 кВ, напряжение смещения 20 В, ток 25 пА, детектор ETD [A7]. Для визуализации структуры композитов более подходящим оказалось использование детектора обратно-рассеянных электронов T1, так как при этом усиливается химический контраст между матрицей (PZT) и наполнителем (Ti-O).

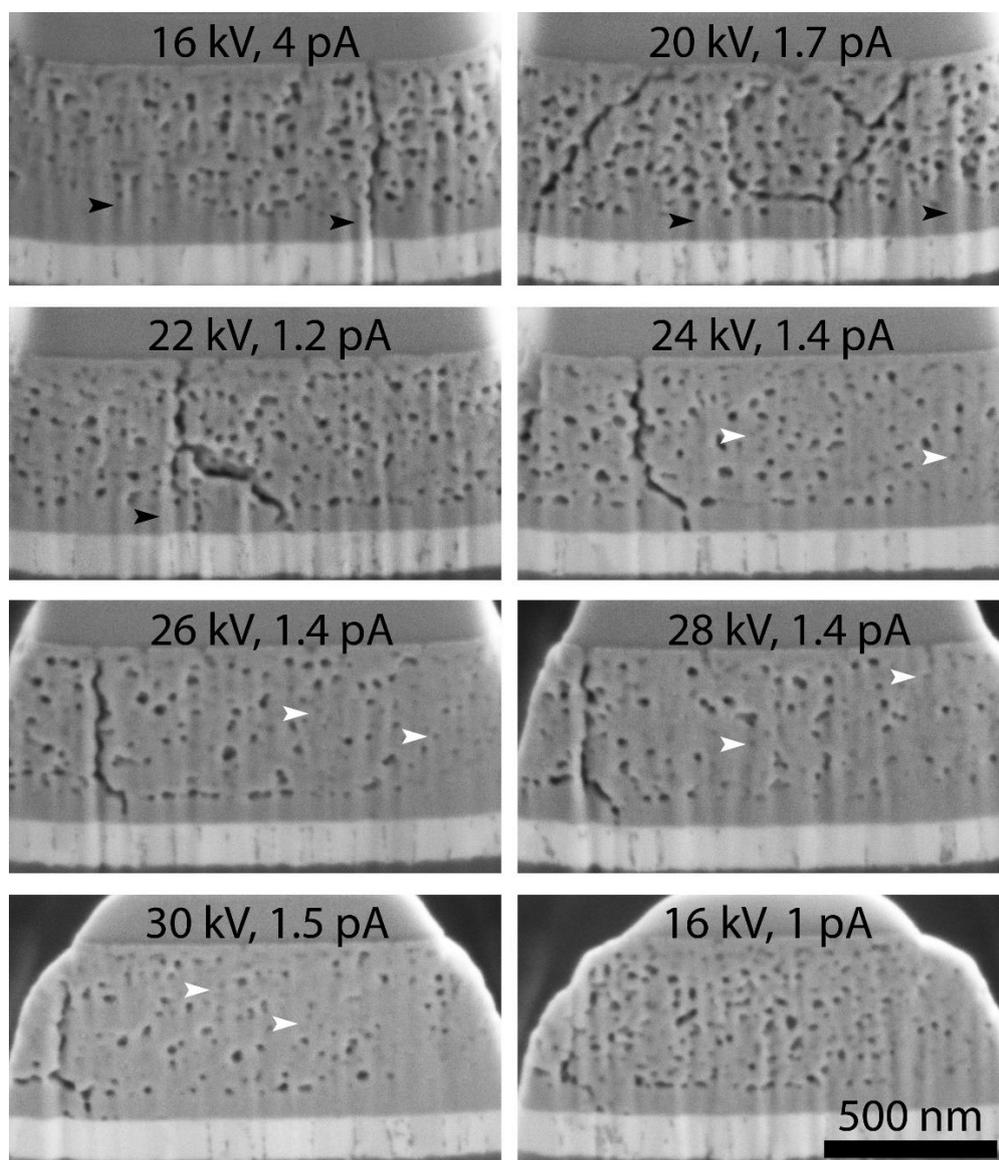


Рисунок 62. Серия срезов при разных напряжениях. Черные стрелки указывают на треки («эффект занавесок»), а белые – на участки с закупоренными в результате травления порами

4.2.2. Обработка полученных стеков

Перед непосредственной реконструкцией трехмерного объема полученный z-стек требует дополнительной обработки [A7]. Среди множества возможных коррекций можно выделить:

- 1) Выравнивание стека. В полученных данных, как правило, наблюдаются небольшие сдвиги в последовательных изображениях, которые должны быть выровнены до реконструкции объема. В данной работе выравнивание стека проводилось с помощью плагинов StackReg [167] и Template Matching [168] в программе Fiji. После выравнивания выделяется область интереса и обрезается лишнее.
- 2) Коррекцию размерности по трем осям. Полученный z-стек имеет разные размерности во всех трех направлениях. Размер вокселя в направлении x определяется выбранным разрешением при съемке, однако в направлении y данное разрешение искажается за счет геометрии съемки в ФИП-РЭМ нанотомографии: так как ионная и электронная колонны расположены под углом 52° в используемом микроскопе, реальный размер вокселя в направлении y составляет:

$$y = \frac{y'}{\sin 52^\circ}, \quad (14)$$

где y' – размер пикселя на изображениях. В направлении z размер вокселя будет соответствовать заданному шагу реза.

- 3) Выравнивание шума. Наличие значительного шума на изображениях препятствует качественной сегментации, реконструкции и анализу трехмерных моделей. В данной работе фильтрация проводилась с использованием фильтра «non-local means», реализованного в плагине DenoiseEM [169] в Fiji. Данный фильтр позволяет значительно уменьшить шум при сохранении четких границ, что крайне важно при

визуализации объектов на пределе разрешения. Пример изображения до и после фильтрации представлен на рисунке 63.

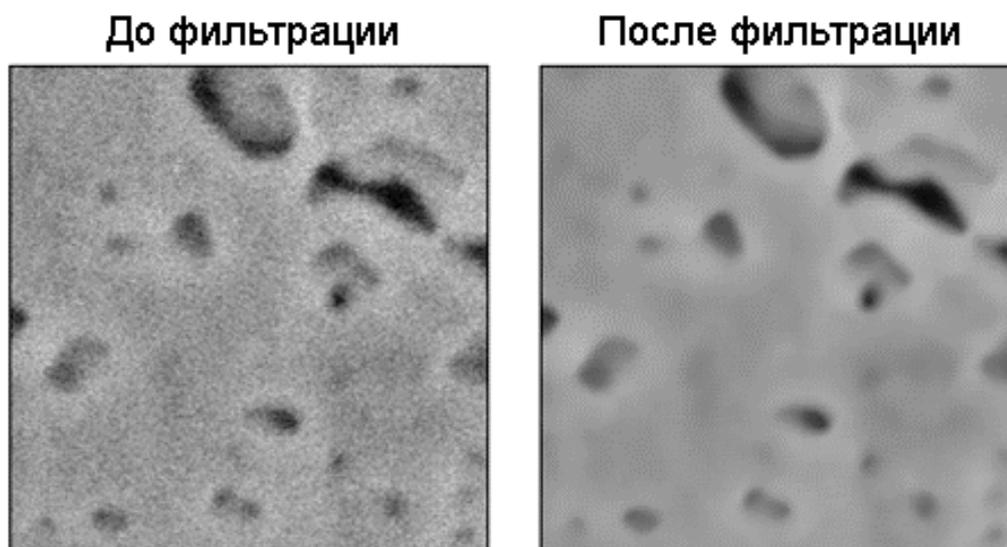


Рисунок 63. Применение фильтра "non local means" для уменьшения шума для образца PZT+60 мас. % Brij

- 4) Выравнивание фона. Часто в полученных z-стеках наблюдается неравномерный в пределах одного среза или между последовательными срезами фон, который при последующей сегментации может стать серьезной помехой. В данной работе был использован плагин Nonuniform background removal в Fiji для решения данной проблемы.

После проведения всех необходимых коррекций, полученный стек сегментируют – то есть выделяют объекты, принадлежащие той или иной категории. В пористых пленках выделяемые категории – это поры и матрица, а в композитах – матрица, наполнитель и незаполненные участки. Сегментацию изображения можно проводить простым способом – с использованием пороговых значений пикселей («thresholding»). Однако данным способом не всегда удастся корректно выделить желаемые объекты, особенно при наличии остаточного шума на изображении, близкого контраста в некоторых областях различных фаз, «занавесок» под порами, областей скопления заряда, неравномерного фона. В данной работе пористые пленки были сегментированы

с использованием плагина Trainable Weka Segmentation [170] в Fiji, в основе которого лежит использование нейросети [A7, A8]. Для сегментации композитов достаточным оказалось использование пороговых значений. В результате были получены отдельные z-стеки для каждой категории объектов, представляющие собой набор бинаризованных изображений, где выделенные объекты имели отличное от нуля значения, а все остальные приравнивались к фону (значение 0). Далее данные стеки визуализировали и анализировали с помощью плагина 3D ImageJ Suite [171] в Fiji и в программе Drishti [173].

4.2.3. Количественный и качественный анализ трехмерной модели

4.2.3.1. Количественные параметры пористой структуры

Основными структурными характеристиками пористых пленок являются площадь поверхности, общая пористость, размер пор. Первые две характеристики достаточно просто извлекаются из любой трехмерной модели. Площадь поверхности в данной работе была получена с помощью модуля 3D ImageJ Suite в Fiji [A7]. Общая пористость рассчитывается как соотношение объема пор к общему объему, приведенное к процентам:

$$\eta = \frac{V_{pores}}{V_{total}} \cdot 100\% \quad (15)$$

Погрешность значений площади поверхности и объема пор может быть вызвана целым рядом факторов, однако главным источником погрешности является сегментация изображений. На реальных изображениях граница раздела фаз не является резкой, а представлена переходной зоной с шириной, зависящей от качества полученного стека [166]. В процессе сегментации выбранная граница между фазами находится в пределах этой переходной зоны. В данной работе погрешность значений объема пор определялась по крайним возможным значениям при сегментации [A7].

Размер пор является более неоднозначной характеристикой структуры. Часто в трехмерных моделях адаптируют метод БЭТ, используемый при расчете среднего размера пор в адсорбционных методах через площадь поверхности и объем фаз, как наиболее простой для определения размера пор и/или других фаз [237,238]. Однако, данный расчет предполагает сферическую форму частиц/пор, и потому в общем случае не отображает данные о реальной структуре и подходит только для условного сравнения. В рассматриваемых пористых сегнетоэлектриках форма пор крайне далека от сферической, а истинный размер пор имеет большое значение при создании композитов на основе данных пленок [A7]. В связи с особенностями строения пор, размер пор оценивали по методу определения локальной толщины для трехмерных объектов, описанному Хилдебрандом и Руесгсеггером [239], где за локальную толщину в точке p принимается максимальный диаметр сферы, содержащей p и полностью вписанной в структуру. Данный метод реализован в модуле Local Thickness [240] в Fiji.

Другим крайне важным параметром для пористых структур является однородность распределения пор. Данный анализ может быть осуществлен путём подсчета пористости в каждом срезе в любом интересующем направлении [237]. Кроме получаемого стека в направлении оси z , можно получить стеки в направлении x и y в Fiji или других программах.

Связность фаз является одним из основных параметров, характеризующих транспортные свойства сред. В случае пористых пленок связность пор характеризует возможность заполнения их другими материалами для создания нанокompозитов, транспорт жидких и газовых сред для мембран и катализаторов и др. Как правило, анализ связности проводят путем «скелетирования» структуры, то есть представления её в виде графа толщиной в один пиксель, проходящего через центр фазы [237,241,242]. Реализованный в модуле ITKThickness3D (ITK – Insight Toolkit) фильтр MedialThicknessImageFilter3D, основан на построении медиальной оси и вычислении двойного расстояния от оси до поверхности объекта, то есть диаметра максимальной вписанной сферы в

данной области. Такой алгоритм обеспечивает минимальное количество точек скелетона для полного описания объекта [243]. Центры данных сфер и являются точками скелетона. Кроме того, модули для скелетирования также есть в Fiji (плагин Skeletonize3D). Стоит отметить, что скелетирование может быть весьма чувствительным к шуму, и потому рекомендуется дополнительно отфильтровать уже бинаризованный стек перед построением. На рисунке 64 представлен общий вид скелетона после дополнительной фильтрации стека и сечения наложений скелетона на контуры пор от нефильтрованного и дополнительно фильтрованного стека изображений [A8].

Анализ полученных графов позволяет получить ряд полезных характеристик системы. Каждый граф состоит из узлов («nodes») и ветвей («branches»), количество которых равно N и B , соответственно. Анализ скелетона в Fiji (AnalyzeSkeleton [172]) позволяет получить такие полезные характеристики сети, как количество отдельных графов (в интерпретации рассматриваемой системы – связанных пор), количество узлов (N_i) и ветвей в каждом из них (B_i), длины ветвей по отдельности, средние длины ветвей для каждого графа, а также суммарные длины графов. Кроме того, анализ позволяет узнать количество тройных и четверных узлов, то есть тех узлов, из которых выходит по 3 и 4 ветви, соответственно [A8].

Полезным расчетным параметром является средняя топологическая длина (\bar{L}), которая определяет среднее расстояние по сети между узлами. Физически это свойство можно интерпретировать как своего рода длину свободного пробега частиц, перемещающихся по сети [235]. \bar{L} рассчитывается как отношение суммы длин всех ветвей в сети (l_i) к количеству всех узлов N :

$$\bar{L} = \frac{\sum l_i}{N} \quad (16)$$

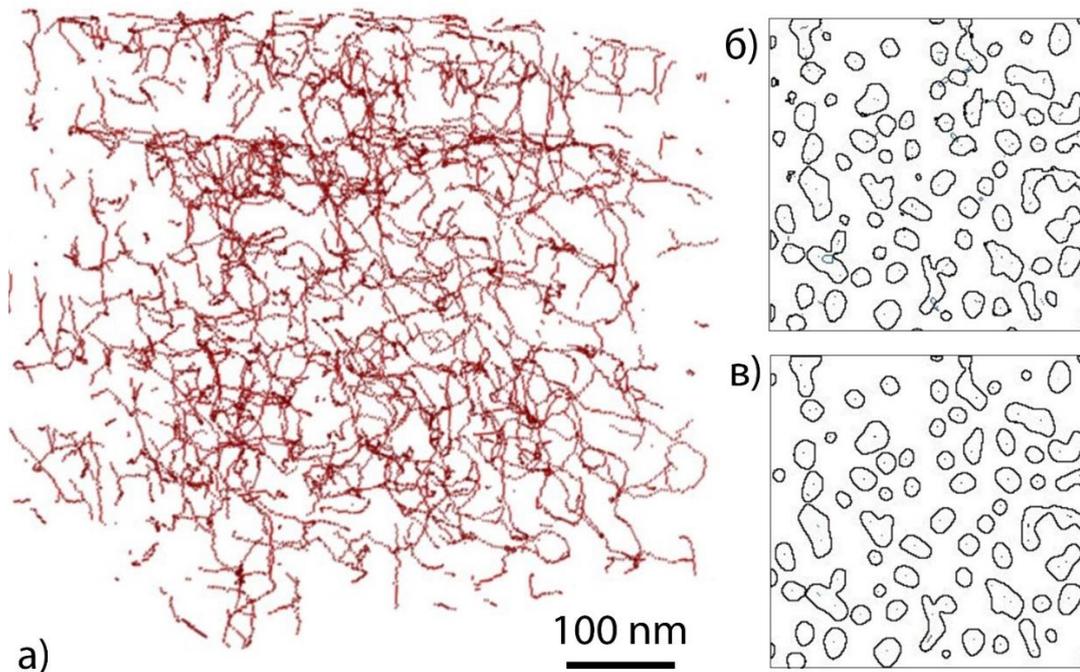


Рисунок 64. Общий вид скелетона после дополнительной фильтрации стека (а) и сечения наложений скелетона на контуры пор от нефильтрованного (б) и дополнительно фильтрованного (в) стека изображений

Другим параметром является степень связности (p). Этот параметр содержит информацию о доле скелетона, которая взаимосвязана, и описывает транспортные свойства фазы. Методика расчета степени связности хорошо описана в [237]. Скелетон любой фазы (с общей длиной L и средней топологической длиной \bar{L}) состоит конечного числа отдельных графов (с длинами L_i). Если фаза слабо связана, то её скелетон состоит из большого числа небольших графов. Если же фаза полностью связана, то её скелетон представляется одним большим графом. В работе [237] предложен способ определения степени связности (p) как отношение кумулятивной (накопленной) длины ($L_{\text{кум}}$) к общей длине скелетона в точке, при которой кумулятивная длина сети изменяется менее чем на 1%. Для её нахождения индивидуальные графы с длинами L_i сортируют в порядке убывания и для каждого графа была вычисляют соответствующую кумулятивную длину всех графов до текущего включительно. Если общая длина скелетона равна L , то p определяется как отношение $L_{\text{кум}}/L$ в

точке, где последующее увеличение кумулятивной длины приводит к её изменению ($\Delta L_{\text{кум}}$) на менее, чем 1%. Таким образом:

$$p = \frac{\sum L_n}{L} \text{ при } \frac{L_{n+1}}{L} < 1\% \quad (17)$$

Значение p , близкое к единице, соответствует полностью связанной фазе.

4.2.3.2. Анализ трехмерной структуры пор в PZT

На рисунке 65 представлена трехмерная реконструкция пленки PZT с добавлением 6,6 мас. % PVP [A7]. Пленка представляет собой высокоизвилистую кораллоподобную структуру. Ввиду сильной извилистости структуры, при определении размера пор через метод локальной толщины верхняя граница пленки была определена как плоскость чуть ниже самых выступающих вершин зерен. Размер пор составляет 44–110 нм (Рисунок 66). Измеренная по подготовленному по такому принципу стеку общая пористость составила 48%. Удельная площадь поверхности, отнесенная к объему, составляет $0,01321 \text{ нм}^2/\text{нм}^3$ [A7].

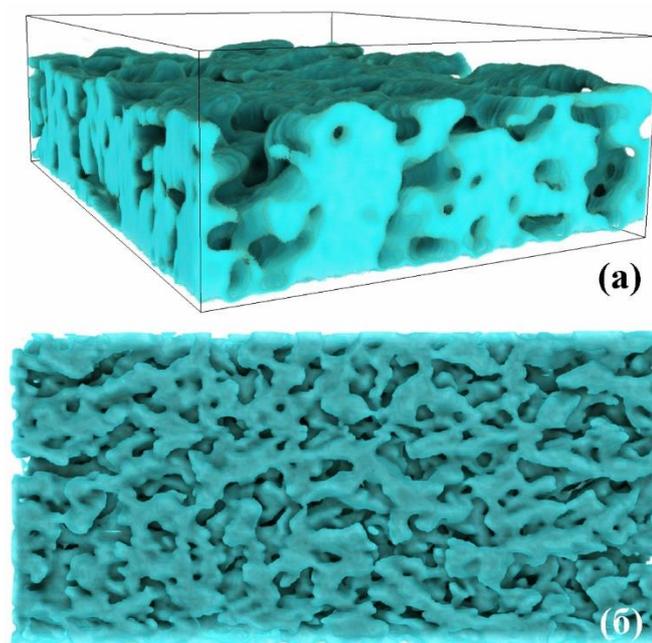


Рисунок 65. Трехмерная реконструкция пленки PZT с добавлением 6,6 мас. % PVP: общий вид (а) и вид сверху (б)

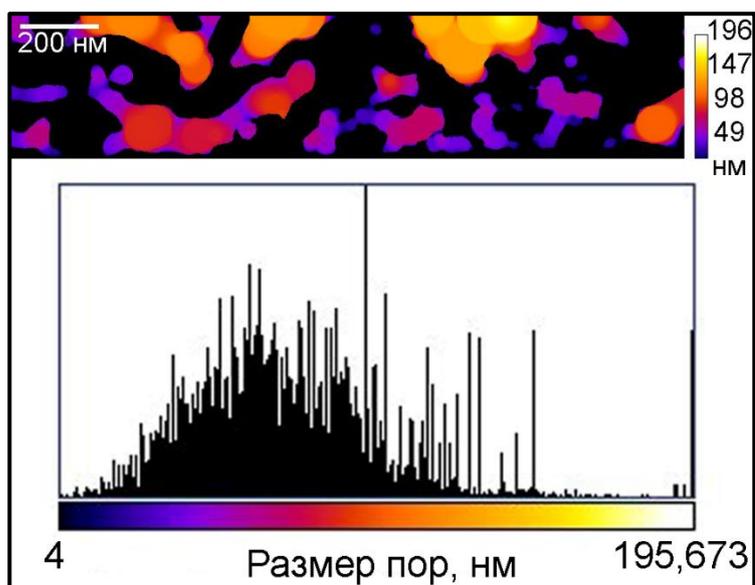


Рисунок 66. Анализ размера пор в пленке PZT+6,6 мас. % PVP, определенный по методу локальной толщины [A7]

На рисунке 67 представлена трехмерная реконструкция пленки PZT с добавлением 60 мас. % Brij 76 в объеме $0,5 \times 0,5 \times 0,5$ мкм. Средняя пористость пленки составляет $23,3 \pm 3\%$. Для сравнения, пористость, определенная по двумерному изображению, полученному в ПЭМ от этой же пленки, составляет 35% (Рисунок 68). Существенное завышение пористости при измерении по двумерному изображению связано с тем, что в ПЭМ в формировании изображения участвует одновременно весь объект, и хотя ламель очень тонкая, она всё же имеет конечную толщину, то есть все поры в исследуемой ламели накладываются друг на друга и таким образом суммируются при подсчете итоговой пористости [A7]. На рисунке 67б показаны выделенные поры в данном объеме. Как видно на рисунке, поры представляют собой переплетённые каналы переменной толщины. Результаты измерений размера пор по методу локальной толщины (Рисунок 69) показывают, что размер пор составляет 21–33 нм [A7]. Основные характеристики структуры пленок с PVP и Brij представлены в таблице 10.

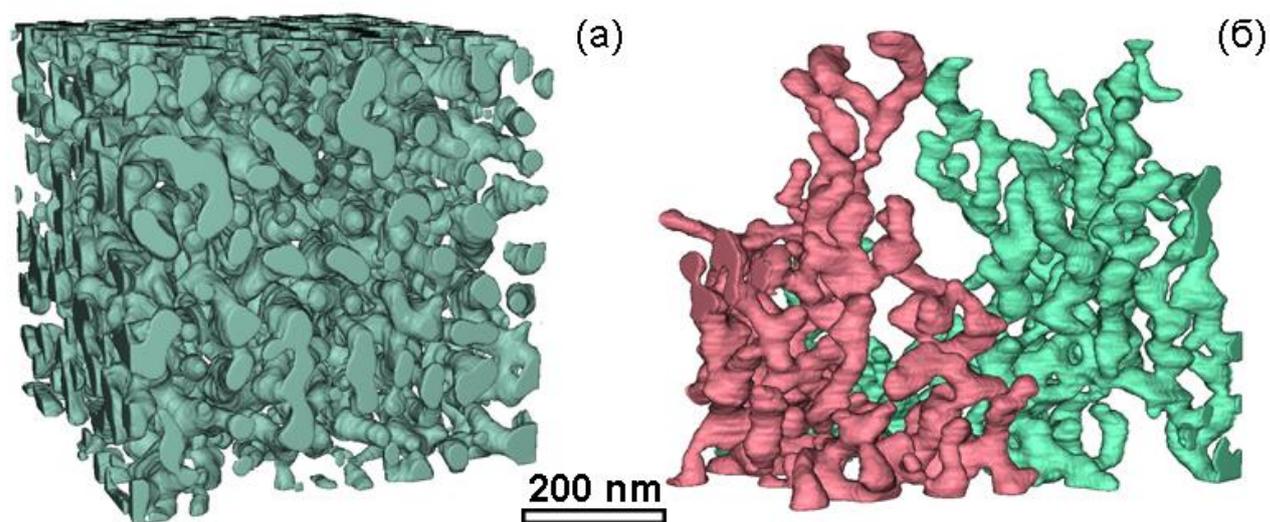


Рисунок 67. Общий вид пористой структуры (а) и отдельной поры (б) пленки PZT+ 60 мас. % Brij 76 [A7]

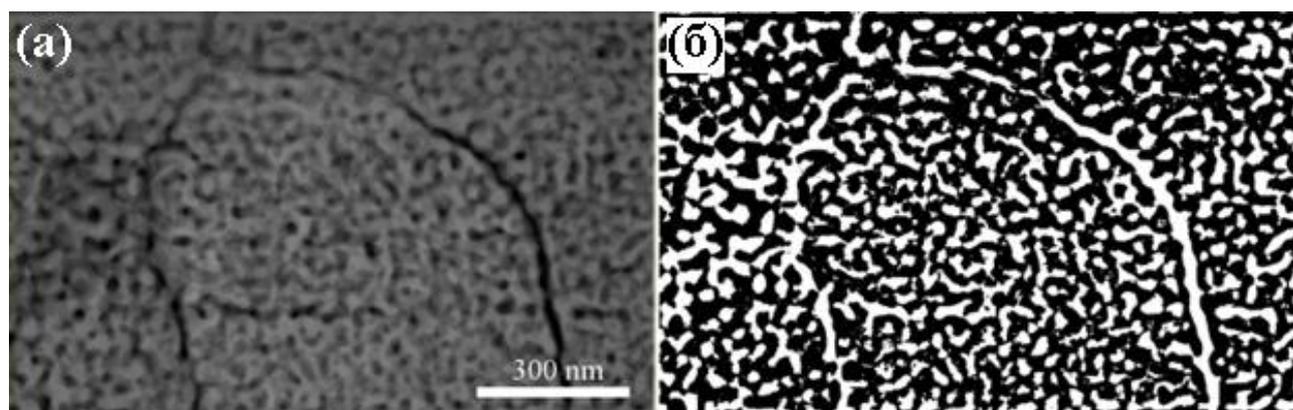


Рисунок 68. Определение пористости в пленке PZT+60 мас. % Brij 76 по двумерному изображению: HAADF STEM изображение (а) и бинаризованное изображение (б) [A7]

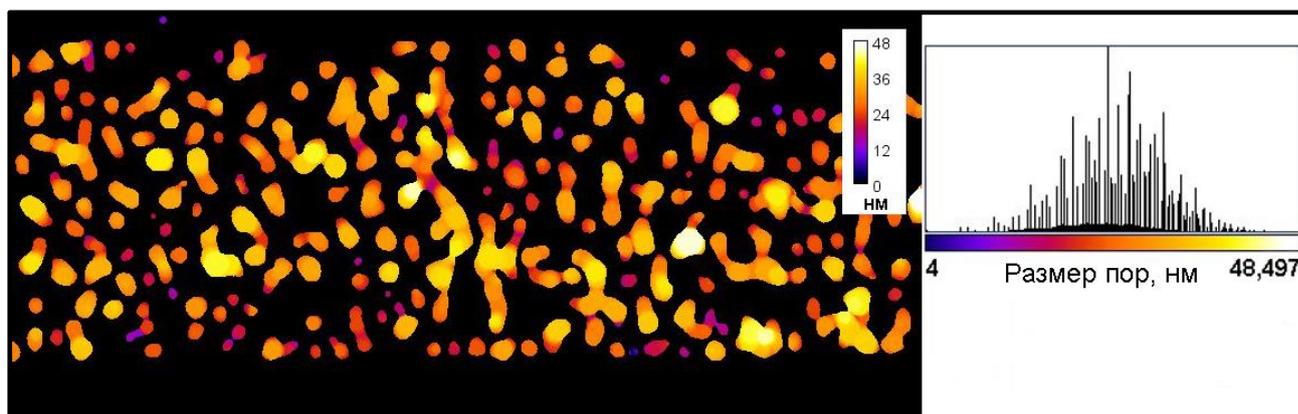


Рисунок 69. Анализ размера пор в пленке PZT+60 мас. % Brij 76, определенный по методу локальной толщины

Таблица 10. Основные структурные характеристики пористых пленок

Образец	Общая пористость, %	Удельная поверхность поверхности нм ² /нм ³	площадь пор, пор,	Размер пор, нм
PZT + PVP	48±3	0,01321		77±33
PZT + Brij 76	23,3±3	0,03747		27±6

На рисунке 70а представлен результат суммирования последовательных срезов по оси z (по глубине) от области интереса размером 2156×740×600 нм [A8]. Видно, что поры распределены не однородно, а по слоям. Количественный анализ пористости в слоях, параллельных подложке, показан на графике (Рисунок 70б). Видно, что слоистость пор совпадает с количеством нанесенных слоев (6 слоев для данного образца), между слоями пористость составляет 13,0-16,0%, а внутри слоев наблюдается по 2 пика: в верхней части слоя количество пор составляет 22,2-28,4%, в середине 20,4 – 28,0%, а в нижней части пористость максимальная и составляет 26,9 – 36,8%. В нижней части пленки находится практически беспоритый слой толщиной около 40 нм с пористостью до 2% [A8].

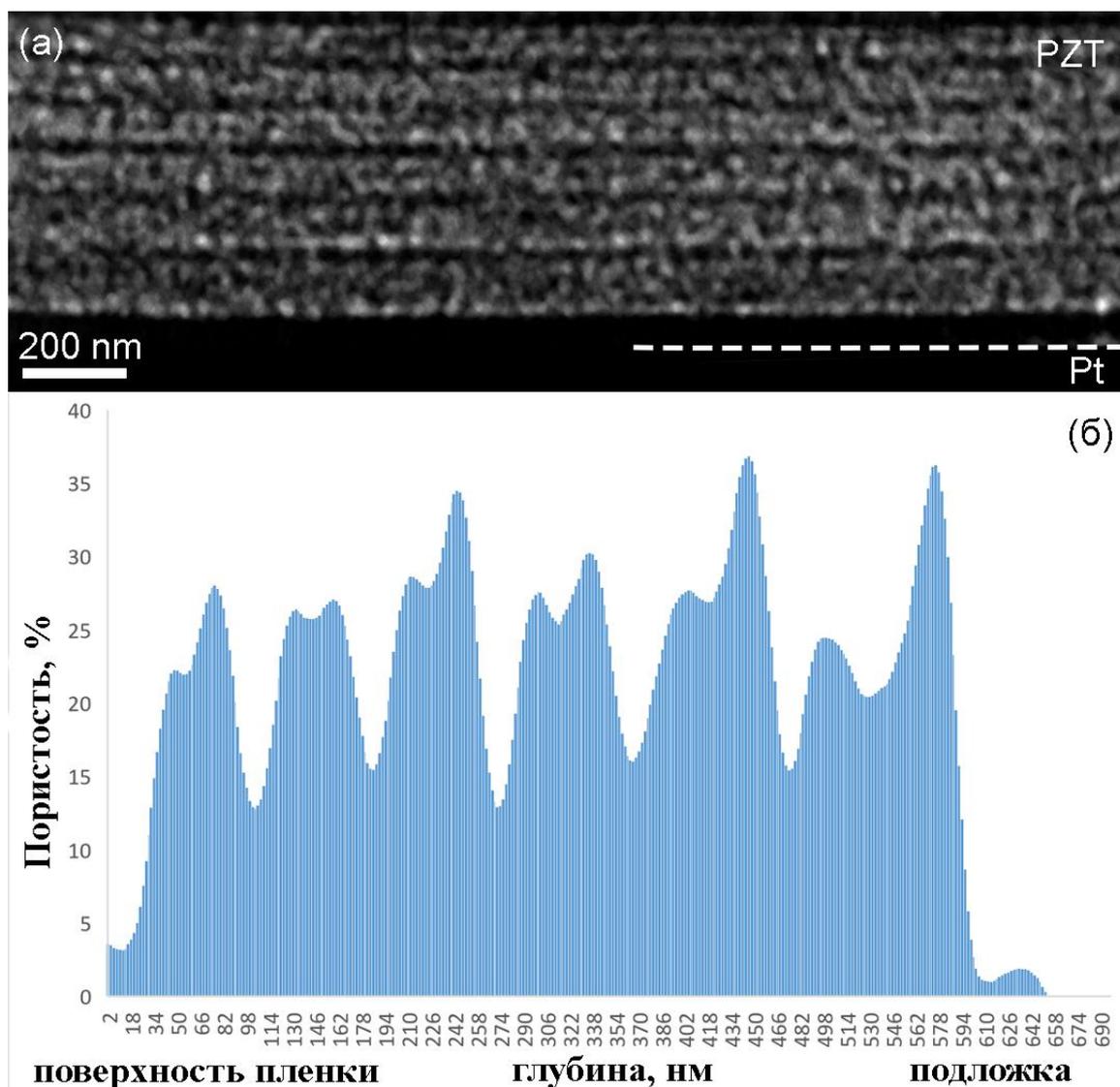


Рисунок 70. Распределение пор в пленке PZT+60 мас. % Brij 76: суммирование изображений на глубине 600 нм (а) и график распределения пор в слоях, параллельных подложке (б)

Такое необычное распределение пор, как и их форма и размер, могут быть сформированы в процессе кристаллизации пленки [A8]. Исследуемые пленки были получены путем послойного нанесения с проведением сушки и пиролиза после каждого слоя и единовременной кристаллизации после нанесения последнего слоя. Как было показано методами ПЭМ, в процессе нанесения и сушки с пиролизом образуются первые мелкие поры (Рисунок 59). Вполне вероятно, что открытые поры на поверхности слоев частично заполняются в процессе нанесения следующего слоя, что приводит к формированию

уплотнение на границе слоев. Однако, если считать, что заполнение происходит только PZT-раствором (не порогами), то над уплотненной зоной должен скапливаться пороген. Это вполне вероятно, так как при синтезе пористых пленок методом химического осаждения из растворов размер пор сразу после удаления порога соответствует размерам агрегатов самого порога. В случае порога $\text{Br}_{ij}76$, размер агрегатов и, соответственно, образованных пор находится в узком диапазоне 4–7 нм. В таком случае попадание агрегата из наносимого раствора в пору в уже сформированном слое крайне затруднительно и без дополнительного воздействия (например, давления), невозможно. Далее происходит зарождение и рост перовскитных зерен. Как было показано в работах [183,223], при аналогичном синтезе плотных пленок PZT на платиновых электродах зерна PZT зарождаются гетерогенно на границе раздела PZT-Pt и растут с образованием столбчатых зерен. В случае синтеза пористых пленок, фронт кристаллизации,двигающийся от подложки, встречает на своем пути наноразмерные поры и приводит к их движению и перераспределению в объеме. Коллективное движение пор наиболее вероятно, если, как ожидается, пороги типа Br_{ij} изначально образуют цилиндрические структуры. При критическом скоплении поры становятся неподвижными, объединяются и образуют более крупные – этот пик мы наблюдаем в первом слое вблизи подложки. Стенки пор могут разрушаться в процессе коалесценции во время кристаллизации, что согласуется с поведением, описанным для различных материалов [158,230]. Уплотненная же часть в первом слое – результат движения пор фронтом кристаллизации. Дальше фронт кристаллизации двигает уже следующие поры, начиная заново, поэтому пористость «проседает» в середине слоя. Однако по мере приближения к границе подслоев,двигающиеся поры упираются в уплотненный слой, их движение прекращается, поры двигаться больше не могут, и объединяются прямо перед ним – это и есть второй пик. После этого мы наблюдаем уплотненную зону между слоями, над которыми, как мы предполагаем, может скапливаться пороген в результате пропитки нижележащего слоя только раствором PZT, без крупных молекул порога. Если

порогена достаточно много, то поры уже слабо подвижны и формируют нижний пик пористости в слоях. Аналогичные процессы происходят дальше в каждом слое [A8].

Согласно описанному механизму [A8], величина локальной пористости определяется:

- В первом слое – критическим скоплением пор, которые дальше легко двигаться не могут – это наблюдаемый нижний пик.
- В каждом слое сверху – количеством пор, которые удалось подвинуть в толще слоя до столкновения с уплотненным слоем. Данный пик может быть меньше или равен пику в нижней части слоев.
- В каждом слое снизу, кроме первого – количеством порогена, который скопился из-за локального ухода раствора PZT в нижний слой.

Данный механизм объясняет закономерное распределение пор и увеличение их размера при кристаллизации. Кроме того движение пор фронтом кристаллизации подтверждается и скоплением пор на границах зерен, наблюдаемым нами в различных пленках с порогенами типа Brij (Рисунки 54, 56, 57) [A6]. Низкая температура горения Brij (250°C – 350°C) и низкая размерность органического каркаса делает пористую структуру менее устойчивой к уплотнению во время осаждения и кристаллизации [A8].

Оценку связности структуры пленки PZT с добавлением 60 мас. % Brij 76 проводили на области размером $2078 \times 660 \times 500$ нм [A8]. Степень связности, рассчитанная по формуле (17), составляет 0,75. При этом кумулятивная длина сети представлена тремя графами, один из которых составляет 48,4 % от общей сети, второй – 25,2 %, а третий – 1,4 %. Общее количество ветвей в скелетоне равно 1086, 927 из которых состоят более, чем из одного пикселя. На рисунке 71 представлен график приращения кумулятивной длины для определения степени связности. Отношение кумулятивной длины к общей длине сети в точке, где приращение составляет менее 1% определяет степень связности. В таблице 11 приведены данные этих трёх графов, составляющих 75% скелетона, а в таблице 12 – наиболее важные общие характеристики скелетона в целом. Такая

высококовязная система пор должна позволить получить композиты путем их заполнения методом атомно-слоевого осаждения (ALD).

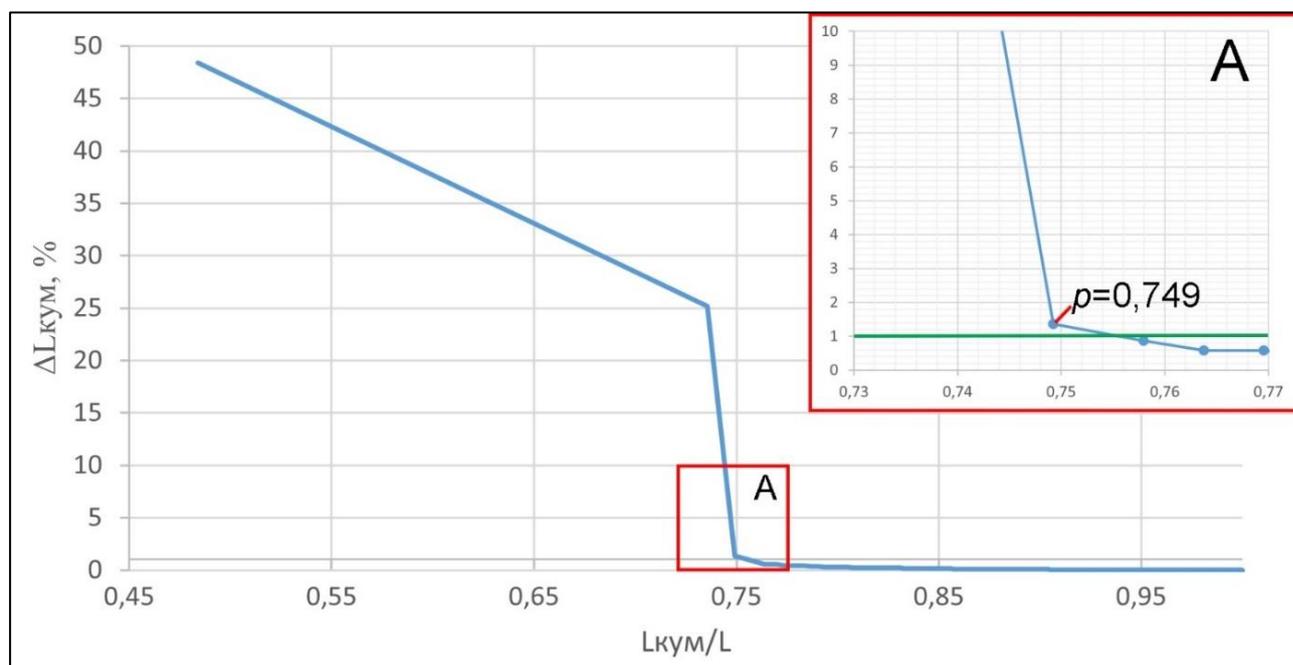


Рисунок 71. График приращения кумулятивной длины для определения степени связности

Стоит отметить, что определенные выше количественные характеристики пористой системы являются очень чувствительными к методике получения данных и их реконструкции. В частности, графы, состоящие из одного пикселя, с большой вероятностью являются результатом остаточного шума на изображениях, однако также могут появляться на границе выбранного объема из-за обрезки пор или свидетельствовать о присутствии единичных сферических закрытых пор. Кроме того, фильтрация и сегментация могут также влиять на получаемый размер пор, общую пористость и связность. Однако, как показала практика, при должном аккуратном отношении к каждому этапу реконструкции, на этапе обработки данных погрешности редко составляют более 3%.

Таблица 11. Некоторые параметры графов в скелетоне для пленки PZT+60 мас. % Brij 76

Граф	Ветви, B_i , шт	Узлы, N_i , шт	Средняя длина ветвей, нм	3-ные узлы	4-ные узлы	МАХ длина ветви, нм	Длина графа, нм	$L_{\text{кум}}$	$L_{\text{кум}}/L$
1	4046	1964	36,395	1733	208	249,83	147254,17	147254,17	0,48
2	1900	904	40,331	816	81	249,29	76628,9	223883,07	0,74
3	96	45	43,328	40	5	151,11	4159,488	228042,56	0,75

Таблица 12. Характеристики скелетона для пленки PZT+60 мас. % Brij 76

Количество графов	Общая длина (L)	Общее количество узлов (N)	Общее количество ветвей (B)	Средняя топологическая длина (\bar{L})	Степень связности (p)
1086	304364,64	3611	8399	84,29	0,75

Интерес вызывает степень влияния самих параметров резки на получаемые количественные данные. Для сравнения был дополнительно проведен анализ стека изображений пленки PZT+60 мас. % Brij 76, полученного при напряжении ионного пучка 30кВ [A7]. Как было показано ранее (Рисунок 62), при данном напряжении часть пор становится не видна из-за перепыления материала.

Проведенный анализ показал ожидаемые снижения количественных характеристик: общая пористость для данного стека составляет 15,6% (при 23,3% для стека при 22кВ), а площадь поверхности уменьшается на 26,7%. Средний размер пор при таком подходе составляет $23,1 \pm 7,3$ нм, а степень связности – 0,71. Однако, контролируемое использование высоких напряжений может быть полезным при решении определенных задач. Сглаживание пористой структуры в результате высокого напряжения ионного пучка при получении стека можно использовать для визуализации границ зерен, которые, согласно ПЭМ исследованиям поперечных срезов, являются скоплениями пор. При более низких напряжениях, используемых для визуализации трехмерной структуры пор, высокая пористость зерен, сложность формы самих пор, а также их

связность мешают четко выделить скопления пор на границах. Однако при напряжении 30кВ поры внутри зерен, которые имеют каналоподобную форму и расположены преимущественно вдоль подложки, часто попадают тонким сечением в область среза и закупориваются, тогда как крупные пустоты на границах зерен уже отчетливо видны на срезах. Такой подход был использован для визуализации границ зерен в пленке PZT+60 мас. % Brij 76 [A7].

На рисунке 72 представлены трехмерные модели пор в двух ракурсах с выделенной границей зерен и граница отдельно в объеме $1458 \times 744 \times 702$ нм³. Видно, что поры на границе зерен сливаются в единую поверхность (показана зеленым). Данные области при создании нанокомпозитов будут заполнены наиболее толстым слоем второй фазы.

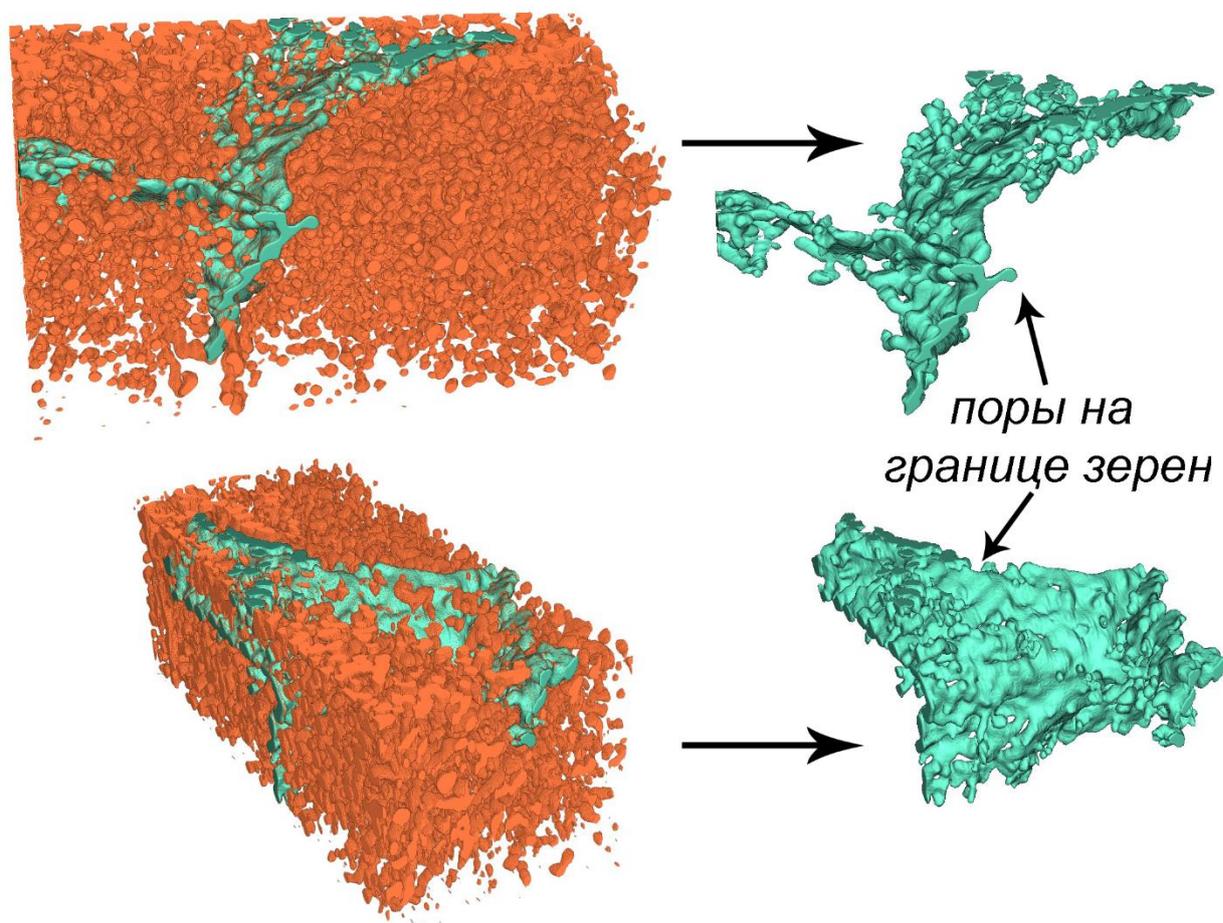


Рисунок 72. Визуализация скопления пор на границе зерен в пленке PZT+60 мас. % Brij 76 с помощью использования высокого напряжения ионного пучка в процессе ФИП-РЭМ нанотомографии, вид в двух ракурсах всех пор и отдельно границы зерен

4.3. Композиты на основе пористых пленок

Проведенный анализ структуры пленок методами РЭМ, ПЭМ и ФИП-РЭМ нанотомографии позволил выделить несколько пленок, перспективных для создания на их основе нанокомпозитов. К этим пленкам относятся: PZT+PVP (6,6 мас. %), PZT+Vrij 76 (30-60 мас. %). Данные анализа трехмерной структуры пленок показали, что данные пленки имеют связную систему пор, что должно позволить заполнить данные пленки методом атомно-слоевого осаждения (ALD), обеспечивая доступ среды в самые удаленные от поверхности участки пор. Полученные композиты исследовали методами ПЭМ, а композит с более крупным характеристическим размером фаз PZT+PVP(6,6 мас. %)/TiO₂ (ALD) был также визуализирован методом ФИП-РЭМ нанотомографии.

4.3.1. Композиты на основе пленок PZT с добавлением порогена PVP

На рисунке 73 представлена структура поперечного среза композиции PZT+PVP(6,6 мас. %)/TiO₂. Композит представляет собой пористую пленку PZT толщиной 320-360 нм и сплошного слоя оксида титана на поверхности пленки и внутри пор. Толщина слоя оксида титана составляет 45-75 нм на поверхности и 10-20 нм на стенках пор, не заполняя до конца середины некоторых крупных пор. Остановка заполнения, по всей видимости, обусловлена закупориванием каналов пор на поверхности пленки и/или в более тонких участках пор. Действительно, как было показано при анализе трехмерной модели этой пленки PZT, размер пор в среднем составляет 44–110 нм, и минимальное из данного интервала значение размера близко к удвоенной толщине слоя TiO₂ внутри пор.

Согласно данным изображений высокого разрешения и анализу картин электронной дифракции, оксид титана в данном композите кристаллизуется с

образованием фазы брукита (пр.гр. $R\bar{3}c$). Зерна брукита ориентированно растут на PZT, граница раздела с PZT плотная, без пор (Рисунок 74).

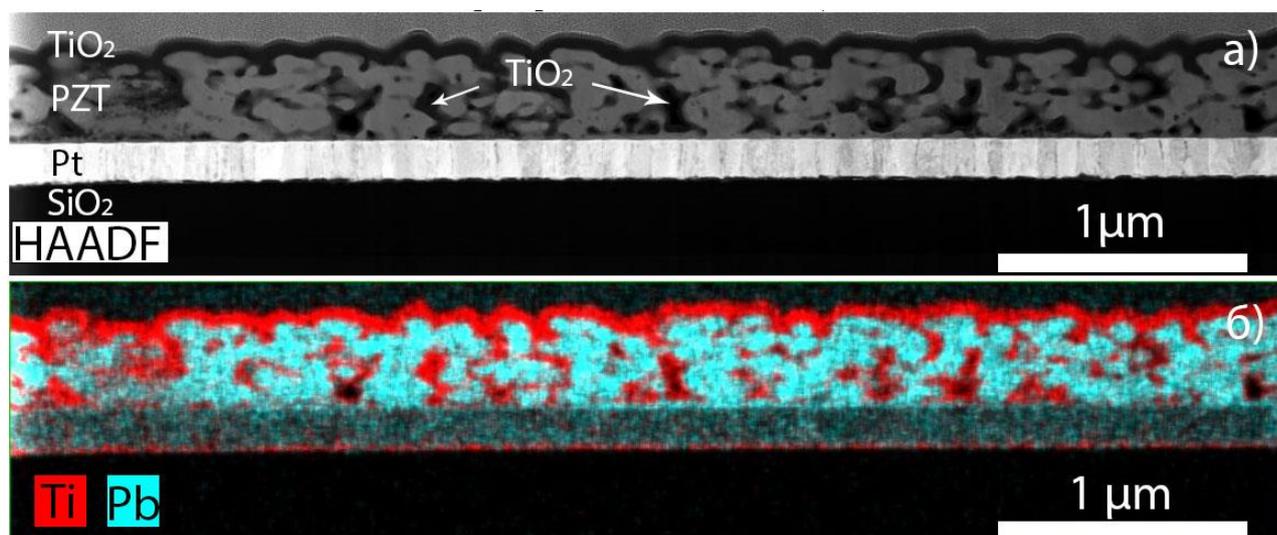


Рисунок 73. Структура поперечного среза пленки PZT+PVP(6,6 мас. %)/TiO₂: HAADF STEM изображение (а) и карта распределения Ti и Pb (б)

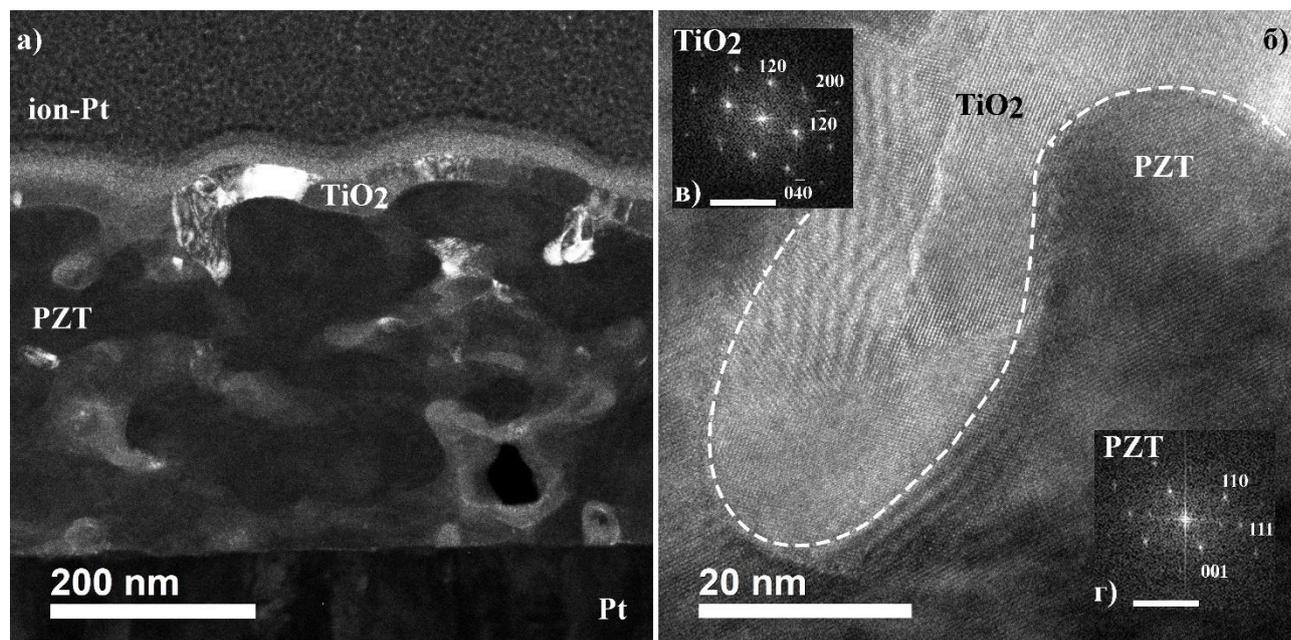


Рисунок 74. Структура поперечного среза пленки PZT+PVP(6,6 мас. %)/TiO₂: темнопольное ПЭМ изображение (а), ВРЭМ-изображение (б) и Фурье-дифрактограммы от области TiO₂ (в) и PZT (г). Метка на Фурье-дифрактограммах соответствует 5 nm^{-1}

На рисунке 75 представлена трехмерная структура композита PZT+PVP(6,6 мас. %)/TiO₂. Согласно полученной модели, композит на 51,3% состоит из PZT и на 47,3% из брукита TiO₂, а незаполненные участки составляют всего 1,4% от всего объема композита. Данные пустоты в среднем имеют размер 19–43 нм в соответствии с размером заполняемых пор.

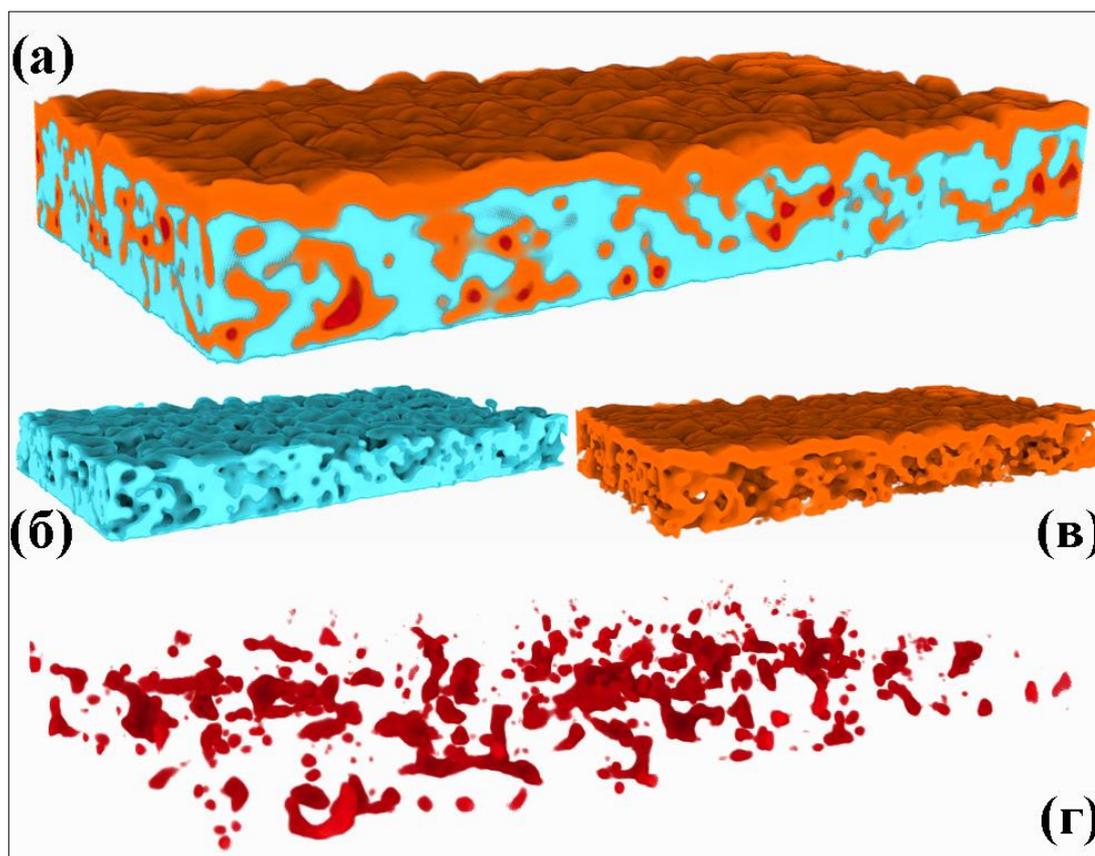


Рисунок 75. Трехмерная модели структуры композита PZT+PVP(6,6 мас. %)/TiO₂ (а). Голубым показана пленка PZT (б), оранжевым – TiO₂ (в), бордовым – незаполненные участки пор (г)

4.3.2. Композиты на основе пленок PZT с добавлением порога Brij 76

Композит состоит из пленки PZT с добавлением порога Brij 76 (30 мас. %) толщиной 450-500 нм, на поверхности которой наблюдается сплошной слой оксида титана толщиной 15-25 нм, а на внутренних поверхностях пор –

толщиной всего 5-7 нм (Рисунок 76). Согласно темнопольным (Рисунок 76г) и ВРЭМ (Рисунок 77) изображениям, слой оксида титана на поверхности является кристаллическим, тогда как на внутренних поверхностях пор оксид титана имеет аморфное строение, вызванное, по всей видимости, малой толщиной слоя и образующимися напряжениями в пленке из-за несоответствия PZT и различных полиморфных модификаций оксида титана. Кристаллическая структура оксида титана не соответствует типичным природным фазам рутила, анатаза или брукита и требует более подробных структурных исследований. Слой оксида титана на поверхности состоит из столбчатых зерен.

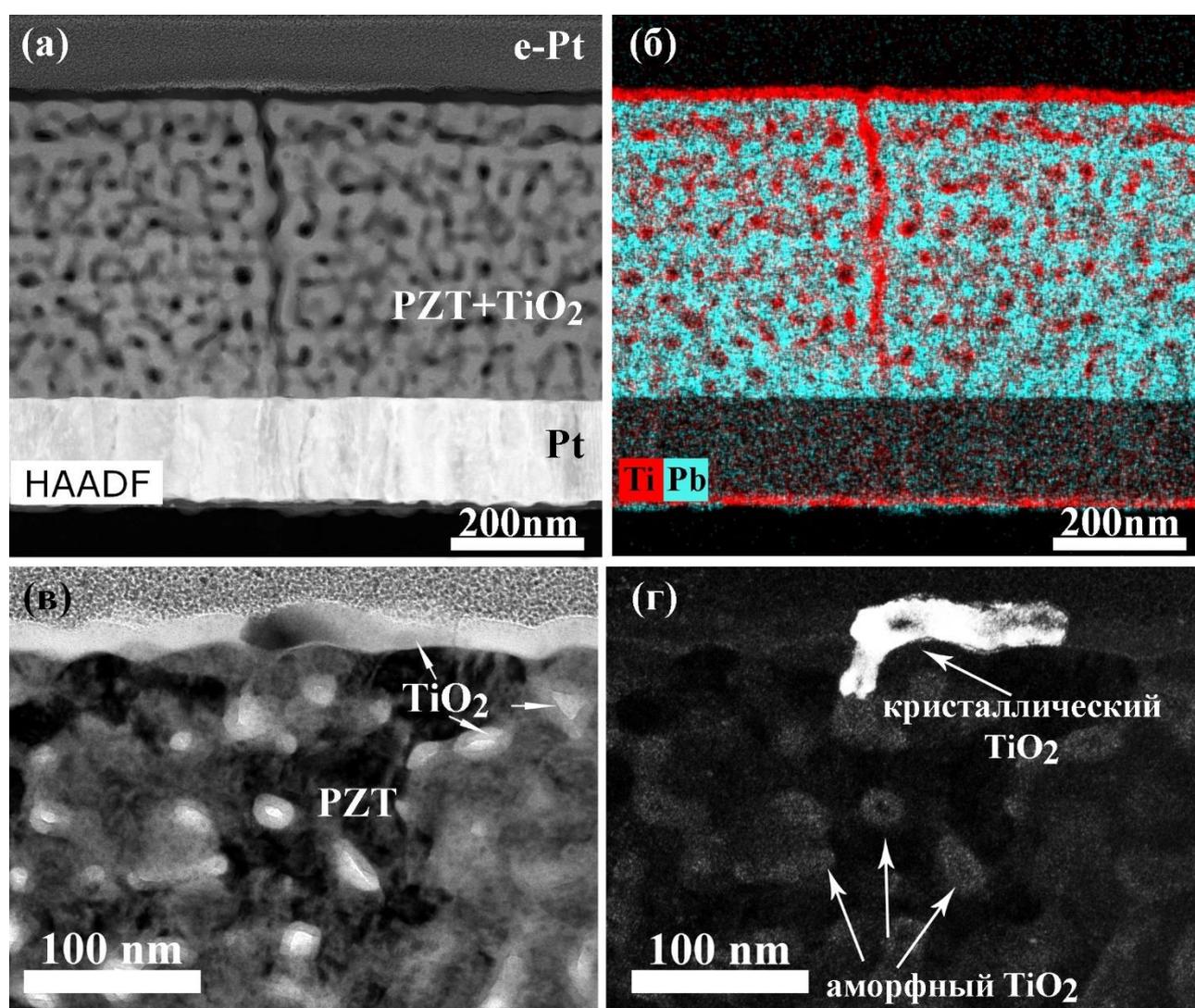


Рисунок 76. Микроструктура композита PZT+Brij 76(30мас%)/TiO₂: HAADF STEM изображение (а), карта распределения Ti и Pb (б), СП (в) и ТП (г) ПЭМ изображения

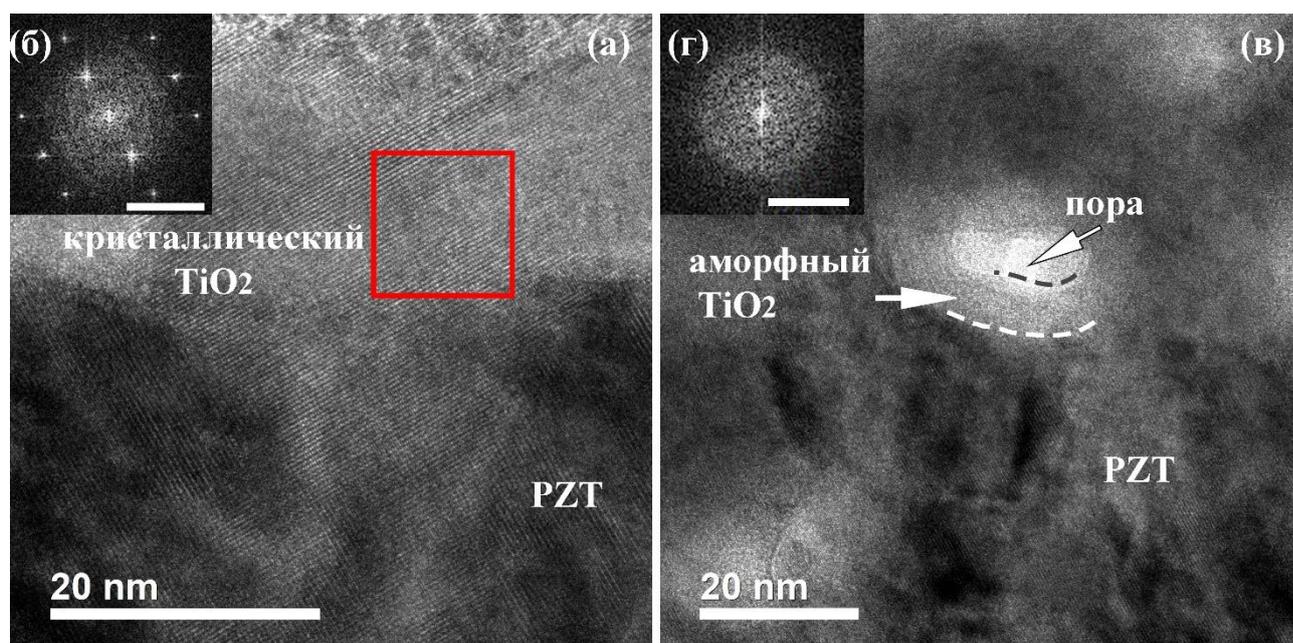


Рисунок 77. ВРЭМ изображения (а, в) и Фурье-дифрактограммы от областей кристаллического (б) и аморфного (г) оксида титана в композите PZT+Brij 76(30мас%)/TiO₂

Так как толщины слоев оксида титана сильно разнятся на поверхности и внутри пор, по всей видимости, циклы ALD после закупорки пор приводят только к осаждению на поверхности пленки. В связи с этим, рационально применение меньшего количества циклов при создании композитов. Так, была получена ещё одна композиционная пленка на основе PZT с добавлением порогена Brij 76 (30 мас. %), заполненная оксидом титана. Количество циклов, приводящих к закупорке пор, определяли методом адсорбционной порометрии с использованием азота в качестве газа-носителя и изопропилового спирта в качестве адсорбата. Для адсорбционных методов возможно измерение только открытой пористости, то есть тех пор, которые доступны для адсорбата. Таким образом, нулевое значение пористости после 300 циклов заполнения, определенной таким методом, говорит о полной закупорке пор в данных пленках [A14].

Как и в рассматриваемом ранее композите с 500 циклами заполнения, после 300 циклов для пленки характерно наличие тонкого слоя оксида титана на поверхности пленки и внутри пор (Рисунок 78). Поры заполнены как вблизи

поверхности пленки (Рисунок 78б), так и у границы с платиновым электродом (Рисунок 78в), что возможно только при системе пор высокой связности, как и было показано в п.4.2.3.2 для пористых пленок с порогеном Brij 76. Слой на поверхности имеет толщину 11-17 нм, а его кристаллическая структура также сильно искажена и не соответствует типичным природным равновесным фазам рутила, анатаза или брукита (рисунок 79б). Внутри пор слой более тонкий и, как и в предыдущем случае, составляет 4-7 нм (Рисунок 79б, в). На темнопольных изображениях видно, что в некоторых областях внутри пор присутствуют равноосные зерна оксида титана, однако в большинстве пор оксид аморфный (Рисунок 79а). Равноосные зерна наблюдаются в более широких каналах, как правило, расположенных на границах зерен. Причиной искажения кристаллической структуры оксида титана на поверхности пленки, по всей видимости, является несоответствие параметров кристаллических решеток различных полиморфных модификаций оксида титана с PZT. Данные напряжения, вероятно, приводят к искажению решетки в тонких слоях оксида.

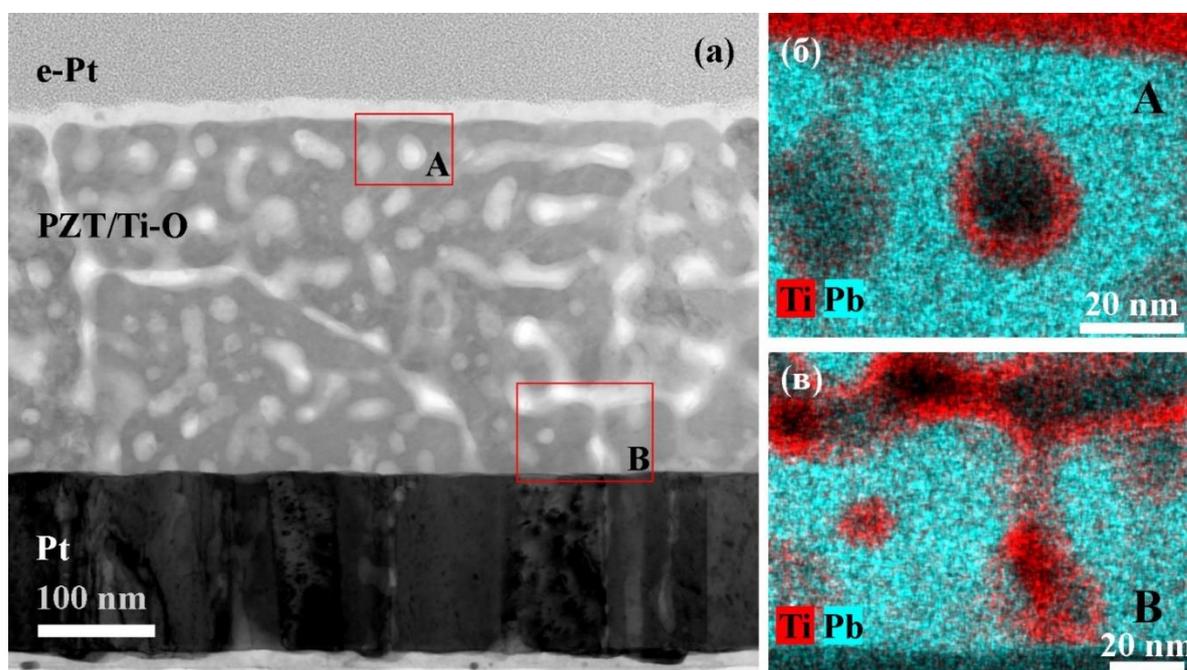


Рисунок 78. Микроструктура пленки PZT+Brij 76(30мас%)/TiO₂ (300 сл): светлопольное ПРЭМ изображение (а) и карты распределения Ti+Pb от выделенной А(б) и В(в) областей

Так, описанным выше методом можно получить композит с контролируемой структурой, состоящий из матрицы PZT, тонкого аморфного слоя оксида титана и кристаллического оксида титана на поверхности пленки и на границах зерен.

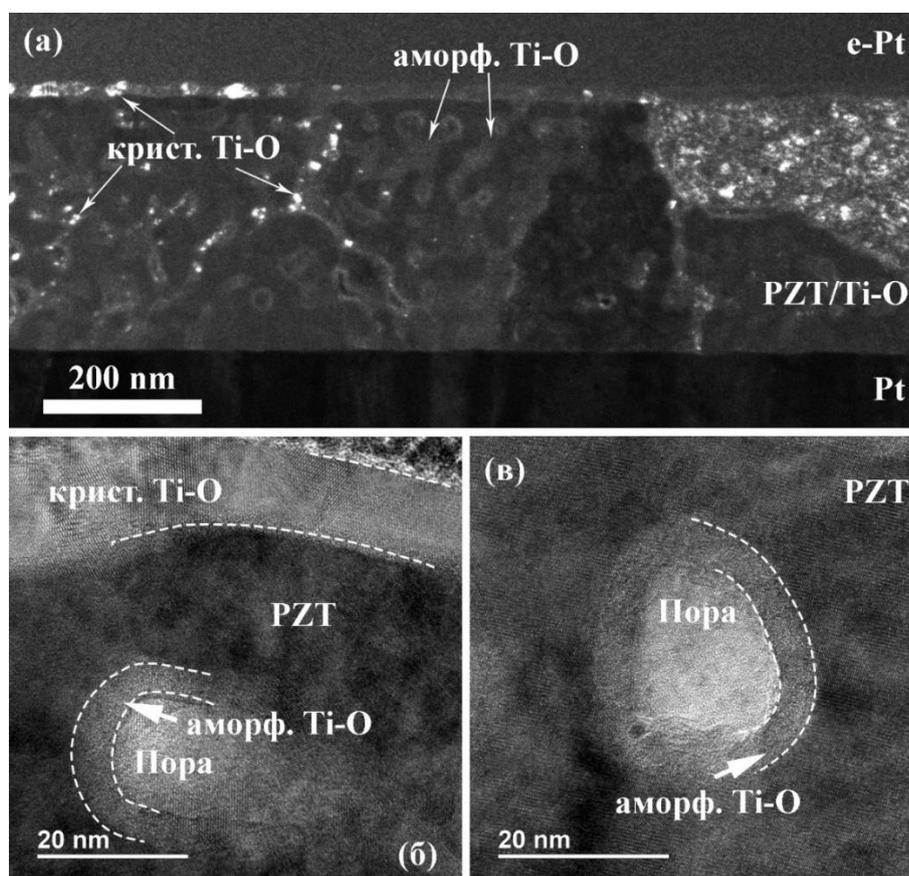


Рисунок 79. Темнопольное ПЭМ изображение (а) и ВРЭМ изображения Ti-O близко к поверхности композита PZT+Brij 76(30мас%)/Ti-O (300 сл) (б) и внутри поры (в)

Для композита PZT+Brij 76(30мас%)/TiO₂ (300 сл) обнаружены стационарные фототоки. На рисунке 80 представлено сравнение свойств данной пленки, обозначенной на рисунке как BrI, а также пленок с меньшим количеством циклов заполнения: BrII – 100 циклов, BrIII – 200 циклов, и матричной пленки без заполнения – BrIV. Видно, что стационарные токи связаны с присутствием оксида титана: чем больше масса оксида титана, тем больше величина фототока (Рисунок 80а). В пленках с пустыми порами встроенного

поля не обнаружено. При межзонном возбуждении носителей стационарный ток намного меньше из-за их сильной рекомбинации (Рисунок 80б). Возбуждение носителей в короткозамкнутых структурах с пустыми порами как видимым светом для примесного возбуждения (Рисунок 80в), так и UV светом для межзонного возбуждения (Рисунок 80г), вызывает всплеск фототока и дальнейшую релаксацию к нулю, что указывает на отсутствие в них стационарного фотогальванического тока и внутреннего поля. Токи измерены для трех состояний предварительной поляризации.

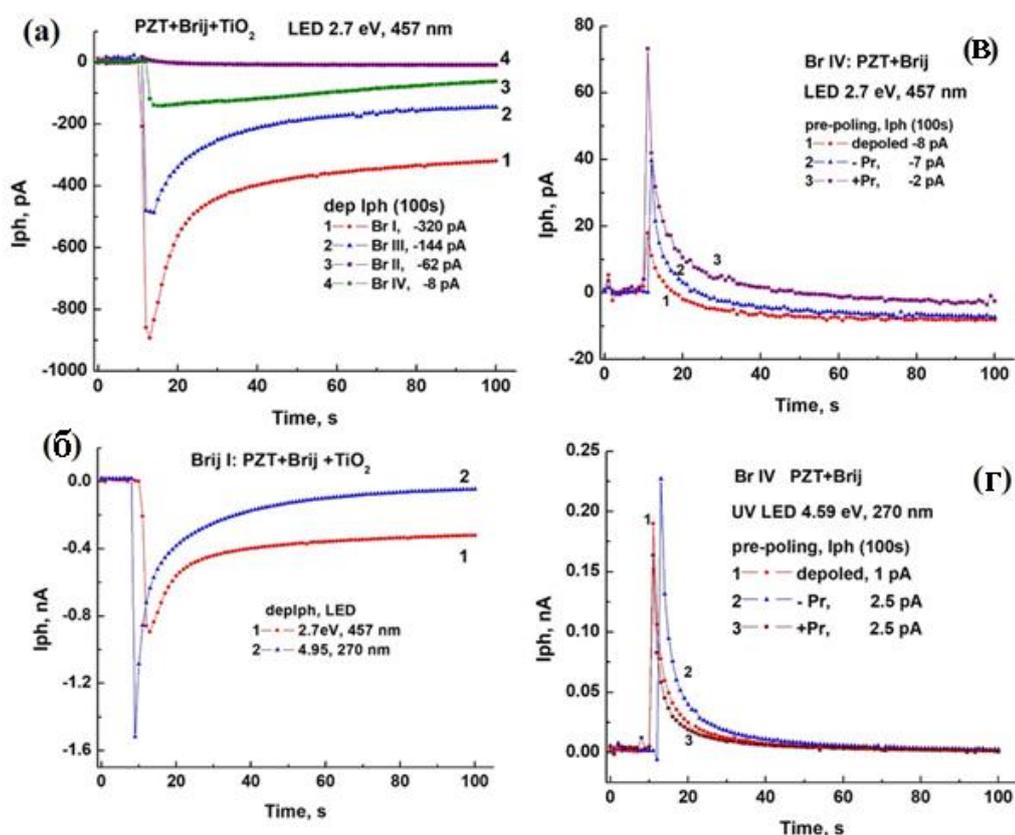


Рисунок 80. Фотогальванические токи, измеренные в деполяризованном состоянии структур (а) Br I – Br IV с разной степенью заполнения пор фазой TiO₂ при возбуждении примесным светом и (б) в структуре Br I для примесного (1) и межзонного (2) возбуждения; и для разных предварительных поляризации в структуре Br IV с пустыми порами в случае примесного (в) и межзонного (г) возбуждения носителей

Заключение по главе 4

Исследована микроструктура пористых пленок PZT, полученных золь-гель методом на подложках Si-SiO₂-TiO₂-Pt, при добавлении различных порогенов: PVP с молекулярной массой 360 000, который часто используется при синтезе пористых пленок PZT, а также поверхностно-активных веществ на основе сополимера Brij с разной молекулярной массой (711 для Brij 76 и 362 для Brij 30), впервые используемых в синтезе пористых пленок PZT.

ПЭМ исследования показали значительные структурные различия пленок. Пленки с добавлением PVP демонстрирует столбчатую зеренную структуру с крупными перовскитными зернами (0,5–2 мкм) и высоко извилистыми границами зерен, что необычно для плотных пленок PZT, обычно имеющих размер 80-200 нм и вертикальные границы. Пленки с добавлением порогена типа Brij также характеризуются формированием необыкновенно крупных зерен, размер которых, однако, связан с молекулярной массой порогена: для пленок с Brij 30 размер зерен составляет 280–580 нм, а для пленок с Brij 76 1,5–3,9 мкм. Формирование такой крупнозернистой структуры, а также извилистых и наклонных границ зерен может быть связано с локальными препятствиями в виде пор и возможных углеродных остатков для массопереноса, а соответственно и нуклеации и роста кристаллической фазы. Различие размера зерен в пленках с добавлением Brij 76 и Brij 30 связано с меньшим размером и молекулярной массой Brij 30, что приводит к более слабому влиянию на зарождение зерен.

Распределение пор в объеме пленок с добавлением 1 мас. %. PVP неоднородно: они образуются преимущественно на границах раздела слоев в процессе многослойного осаждения. Поры вытянуты вдоль поверхности пленки под действием центростремительных сил, действующих на пленку в процессе осаждения методом центрифугирования, и достигают 100 нм в длину. Высокая концентрация PVP (6,6 мас. %) приводит к ещё большему искривлению границ

зерен, нарушению слоистости структуры и неоднородному размеру пор (10–110 нм).

Пленки с Brij демонстрируют более однородную мезопористую структуру с мелкими каналобразными порами, образованными в результате самосборки поверхностно-активного вещества. В отличие от пленок на основе PVP, в пленках на основе Brij 76 размер пор практически не изменяется с увеличением содержания порогена. Размер пор коррелирует с молекулярной массой поверхностно-активного вещества: Brij 76 дает размер пор 20–27 нм, тогда как Brij 30 дает размер пор 10–19 нм. Эти диаметры пор намного больше, чем обычно наблюдаемые в пористых силикатных пленках (примерно 2–5 нм), а также, как показано в данной работе, пористых пленках PZT до кристаллизации. Пory в пленках с Brij 76 распределены в основном равномерно, однако обнаружено предпочтительное расположение на границах раздела между нанесенными слоями, которое количественно проанализировано методом ФИП-РЭМ нанотомографии. Увеличение размера пор в итоговых пленках и их закономерное распределение в верхней и нижней части каждого слоя, а также скопление на границах зерен связано с их миграцией под действием фронта кристаллизации пленок и частичным заполнением пор раствором прекурсоров в рамках многослойного нанесения. Так как температура разложения PVP совпадает с интервалом кристаллизации PZT, для пленок с данным порогеном ожидается меньшее влияние кристаллизации на структуру пор, так как PVP, частично содержащийся в порах при кристаллизации, может защищать их от разрушения и агломерации. Данное предположение объясняет отсутствие в пленках с PVP скопления пор на границах зерен и значительно меньшее требуемое количество порогена для их получения (1–6,6 мас.% PVP против 30–60 мас.% Brij). Наоборот, низкая температура горения Brij (250°C–350°C) и низкая размерность органического каркаса делает пористую структуру менее устойчивой к уплотнению во время осаждения и кристаллизации.

Несмотря на пористую структуру пленок, все пленки обладают сегнетоэлектрическими свойствами: пленки демонстрируют поляризационный

гистерезис $P(E)$ и значения остаточной поляризации (14–35 мкКл/см²), характерные для пленок PZT. Более высокие значения поляризации для некоторых образцов (30% Brij 30, 60% Brij 30 и 6,6% PVP) и искажение петель гистерезиса могут быть связаны с повышенным током утечки. Диэлектрическая проницаемость пленок уменьшается с увеличением пористости.

Таким образом, блок-сополимеры типа Brij могут быть использованы для получения пленок PZT с равномерно распределенными мезопорами и столбчатой перовскитной структурой. Из-за большей толщины пленки и более низкой диэлектрической проницаемости по сравнению с плотными пленками PZT эти пленки имеют потенциальное применение в электронике, включая МЭМС, пирозлектрические датчики, датчики газа и композитные структуры.

Анализ трехмерной структуры пленок PZT с добавлением PVP и Brij 76 также показал их возможное применение в качестве матриц композиционных пленок, заполняемых Ti-O методом ALD. Проведена оценка общей пористости, реального размера пор и их связности. Пленки с добавлением 6,6 мас.% PVP имеют извилистую кораллоподобную структуру с пористостью 48%, размером пор 44–110 нм и удельной площадью поверхности 0,01321 нм²/нм³. Для Brij 76 общая пористость составляет 23,3%, размер пор – 21–33 нм, а и удельная площадь поверхности 0,03747 нм²/нм³. Оценка связности пор в пленке с Brij 76 показала, что пористая система является высокосвязной, степень связности составляет 0,75. Данные пленки подходят для заполнения методом ALD.

Полученные композиты PZT-TiO₂ имеют равномерное заполнение всех пор в пленках вплоть до подложки. В случае использования порогена PVP, более толстые слои оксида титана в фазе брукита сформированы как внутри, так и на поверхности пленок. Незаполненные пустоты в центрах пор связаны с закупориванием каналов в процессе осаждения, но их количество составляет всего 1,4% от объема композита. В случае использования пленки с Brij 76, на стенках пор формируются более тонкие слои оксида титана толщиной всего 4-7 нм, которые в связи со структурными несоответствиями материалов остаются аморфными. Данные композиты обладают фотовольтаическими свойствами.

Выводы

1) Методами ПЭМ, РЭМ, электронной дифракции, энергодисперсионного анализа, ФИП-РЭМ нанотомографии изучены закономерности формирования слоев LNO и PZT-LNO на подложках SiO₂-Si, пористых пленок PZT, сформированных методом CSD при добавлении порогенов PVP и Brij с разной молекулярной массой (711 для Brij 76 и 362 для Brij 30), а также композитов PZT/Ti-O, полученных заполнением пористых пленок методом ALD.

2) Показано, что этап высокотемпературной сушки в пленках LNO-SiO₂-Si приводит к сильному химическому и фазовому расслоению из-за взаимодействия пленок с окружающей средой. Использование только низкотемпературной сушки (T=200°C) позволяет избежать расслоения.

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

4) Впервые показано, что механизм кристаллизации LNO на подложках Si-SiO₂ имеет гомогенный характер зарождения зерен фазы LaNiO₃ (пр.гр. *Rm3m*) с последующей стадией рекристаллизации. Преобладание гомогенной нуклеации даже в многослойном процессе связано с обнаруженными в работе флуктуациями химического состава пленок на поверхности слоев из-за взаимодействия LNO с атмосферой.

5) Показано, что размер зерен в пористых пленках PZT значительно (от 4 до 20 раз в зависимости от порогена) превышает размер зерен в плотных

пленках PZT. Формирование такой структуры и извилистых границ зерен связано с воздействием пор и углеродных остатков на нуклеацию и рост зерен.

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

7) Проведена оценка общей пористости, реального размера пор, их распределения и связности пористых пленок методом ФИП-РЭМ нанотомографии. Пленки с добавлением 6,6 мас. % PVP имеют пористость 48%, размер пор: 44–110 нм и удельную площадь поверхности $0,01321\text{ нм}^2/\text{нм}^3$. Для Brij 76 общая пористость составляет 23,3%, размер пор – 21–33 нм, а и удельная площадь поверхности $0,03747$. Степень связности для Brij 76 составляет 0,75. Увеличение размера пор в пленках с добавлением Brij и их закономерное распределение связано с многослойным нанесением и движением фронта кристаллизации. Данные пленки подходят для заполнения методом ALD.

8) Показано, что при создании композитов PZT+PVP(6,6 мас. %)/TiO₂ и PZT+Brij 76(30 мас. %)/ TiO₂ путем заполнения пор оксидом титана методом ALD наблюдается равномерное заполнение всех пор в пленках с образованием слоев толщиной 10-20 нм (пороген PVP), 5-7 нм (пороген Brij 76) на стенках пор и 17-75 нм на поверхности пленок. Однородное заполнение обусловлено высокой связностью пор, обнаруженной методом трехмерной ФИП-РЭМ нанотомографии. Данные композиты обладают фотовольтаическими свойствами, величина которого зависит от количества TiO₂.

Список сокращений и условных обозначений

ВРЭМ – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

ИК – инфракрасное излучение

МФГ – морфотропная фазовая граница

МЭМС – микроэлектромеханическая система

ПРЭМ – просвечивающая растровая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия, просвечивающий электронный микроскоп

ПЭО – полиэтиленоксид

РЭМ – растровая электронная микроскопия, растровый электронный микроскоп

СП (изображение) – светлопольное (изображение)

ТО - термообработка

ТП (изображение) – темнопольное (изображение)

ФИП-РЭМ (нанотомография) – нанотомография с использованием сфокусированного ионного пучка в растровом электронно-ионном микроскопе

ФИП – сфокусированный ионный пучок

Brij 30 – полиэтиленгликоль додециловый эфир

Brij 76 – полиоксиэтилен (10) стеариловый эфир

CSD – химическое осаждение из растворов

EDX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

EISA – evaporation induced self-assembly – процесс самосборки, вызванной испарением

FRAM – сегнетоэлектрическое запоминающее устройство с произвольным доступом

GIS – газовая инжекционная система

HAADF STEM – просвечивающая растровая электронная микроскопия с широкоугловым детектором темного поля

LAO - LaAlO_3

LNO – никелат лантана LaNiO_3

LSAT - $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$

Pe – перовскитная фаза PZT

PLD – импульсное лазерное напыление

PVP – поливинилпирролидон

Pу – пироклорная фаза PZT

PZT - цирконат-титанат свинца, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

STO - SrTiO_3

Публикации автора по теме диссертации**Статьи в журналах, рекомендуемых ВАК:**

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

A2. Atanova, A. V. Chemical and phase inhomogeneity in LaNiO₃ electrodes prepared by chemical solution deposition / A. V. Atanova, O. M. Zhigalina, D. N. Khmelenin, N. M. Kotova, D. S. Seregin, K. A. Vorotilov // Ferroelectrics. – 2021. – Vol. 574. – №1. – P. 29-36.

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

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

A5. Atanova, A. V. Control of columnar grain microstructure in CSD LaNiO₃ films/ A. V. Atanova, D. S. Seregin, O. M. Zhigalina, D. N. Khmelenin, G. A. Orlov, D. I. Turkina, A. S. Sigov, K. A. Vorotilov // Molecules. – 2023. – Vol.28. – №4. – P. 1938.

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

A7. Атанова, А. В. Особенности визуализации трехмерной структуры мезопористых пленок PZT методом FIB-SEM нанотомографии / А. В. Атанова,

Д. Н. Хмеленин, О. М. Жигалина // Кристаллография. – 2023. – Т.68. – №1. – С. 105–114.

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

Тезисы конференций:

А9. Атанова, А.В. FIB-SEM нанотомография пористых пленок цирконата титаната свинца / А.В. Атанова, О.М. Жигалина, Д.Н. Хмеленин, В.И. Бондаренко, Д.С. Серегин, К.А. Воротилов // XXIX Российская конференция по электронной микроскопии. – Черногловка, 29-31 августа 2022. – С. 420–421.

А10. Жигалина, О.М. Пористые пленки PZT и композиты на их основе / О.М. Жигалина, А.В. Атанова, Д.Н. Хмеленин, О.В. Серая, Д.С. Серегин, К.А. Воротилов // XXIX Российская конференция по электронной микроскопии. – Черногловка, 29-31 августа 2022. – С. 46–48.

А11. Туркина Д.И. Структура композиций PZT-LNO-SI для изделий микроэлектроники / Д.И. Туркина, А.В. Атанова // Всероссийская научно-техническая конференция студентов «Студенческая научная весна: Машиностроительные технологии». – МГТУ им. Н.Э. Баумана, 04-08 апреля 2022.

А12. Жигалина, О.М. Структура пористых пленок титаната-цирконата свинца. / О.М. Жигалина, А.В. Атанова, Д.Н. Хмеленин, О.В. Серая, Д.С. Серегин, К.А. Воротилов, А.С. Сигов // Девятая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». – МИСиС, Москва, 22–26 ноября 2021. – С. 43.

А13. Атанова, А.В. Исследование пористых плёнок PZT томографическими методами электронной микроскопии // А.В. Атанова, Д.Н. Хмеленин, О.М. Жигалина, В.И. Бондаренко, О.В. Серая, Д.С. Серегин, К.А.

Воротиллов / XXII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. – УрФУ, Екатеринбург, 25-28 августа 2021. – С. 238.

A14. Орлов, Г.А. Метод формирования композитных сегнетоэлектрических пленок PZT/TiO₂ / Г.А. Орлов, А.В. Атанова, В.А. Сторонкин, Д.С. Серегин, А.С. Вишнеvский, О.В. Серая, Д.Н. Хмеленин, О.М. Жигалина, К.А. Воротиллов // XXII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. – УрФУ, Екатеринбург, 25-28 августа 2021. – С. 250.

A15. Atanova, A. Structural features of porous sol-gel PZT films / A. Atanova, O. Zhigalina, D. Khmelenin, D. Seregin, K. Vorotilov // IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectric (ISAF). – Virtual Conference, 16-21 May 2021.

A16. Серая, О.В. Формирование пористого нанокompозитного слоя Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O₃-TiO₂ с различной диэлектрической проницаемостью компонентов на подложках / О.В. Серая, А.В. Атанова // Всероссийская научно-техническая конференция студентов «Студенческая научная весна: Машиностроительные технологии» – МГТУ им. Н.Э. Баумана, 06-09 апреля 2021.

A17. Atanova, A. V. Crystallization Features in PZT/LNO/Si Heterostructures / A. V. Atanova, D. N. Khmelenin, O. M. Zhigalina, D. S. Seregin, K. A. Vorotilov, N.M. Kotova // Virtual Early Career European Microscopy Congress 2020. – Virtual Conference, 24-26 November 2020.

A18. Атанова, А.В. Электронно-микроскопические исследования пористых плёнок цирконата-титаната свинца / А.В. Атанова, О.М. Жигалина, Д.Н. Хмеленин, А.А. Климкина, Г.А. Орлов, Д.С. Серегин, К.А. Воротиллов // Международная онлайн-конференция «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества» (СЭ-100). – Екатеринбург, УрФУ, 17-19 августа 2020. – С. 194–195.

A19. Жигалина, О.М. Электронная микроскопия композиций на основе пористых пленок PZT / О.М. Жигалина, А.А. Климкина, А.В. Атанова, Д.Н. Хмеленин, Г.А. Орлов, Д.С. Серегин, К.А. Воротиллов // XXVIII Российская

конференция по электронной микроскопии, VI школа молодых учёных. – Черноголовка, 5-6 сентября 2020. – С. 50–51.

A20. Атанова, А.В. Структурные особенности композиций PZT–LNO–Si / А.В. Атанова, О.М. Жигалина, Д.Н. Хмеленин, Д.С. Серегин, К.А. Воротилов, Н.М. Котова // XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии, Черноголовка, 7-10 сентября 2020. – С. 19–20.

A21. Atanova, A.V. Crystallisation of layers in PZT/LNO/Si heterostructures / A.V. Atanova, O.M. Zhigalina, D.N. Khmelenin, D.S. Seregin, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov // Mechanisms and non-linear problems of nucleation and growth of crystals and thin films. – Russia, Saint-Petersburg, 01 – 05 July 2019. – P. 6.

A22. Атанова, А.В. Влияние нижнего электрода LNO на структуру тонких пленок PZT / А.В. Атанова // XXVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов». – МГУ, 8 -12 апреля 2019.

A23. Серегин, Д.С. Микроструктура и электрические свойства $\text{PbZr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52}\text{O}_3/\text{LaNiO}_3/\text{Si}$ гетероструктур, сформированных золь-гель методом / Д.С. Серегин, А.С. Вишнеvский, Н.М. Котова, К.А. Воротилов, О.М. Жигалина, А.В. Атанова, Д.Н. Хмеленин // XXIII Всероссийская конференция с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям. – ИХС РАН, 7-9 октября 2019. – С. 160–161.

Список литературы

1. Zheng, X.Q. Characterization of thin film lead zirconate titanate (PZT) multimode piezoelectric cantilevers vibrating in ultrasonic band / X.Q. Zheng, L.M. Sanchez, J.S. Pulskamp, R.G. Polcawich, P.X.L. Feng // Proceedings of the 2016 IEEE International Frequency Control Symposium, 9-12 May 2016. – 2016. – P. 1–3.
2. Blach, N.T. Design of FerroElectric MEMS energy harvesting devices / N.T. Blach, R.A. Lake, R.A. Coutu // Proceedings of the IEEE National Aerospace Electronics Conference, NAECON, 25-29 July 2016. – 2016. – Vol. 0. – P. 16–22.
3. Kanno, I. Piezoelectric PZT thin films: deposition, evaluation and their applications / I. Kanno // Proceedings of the IEEE 2019 20th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems and Eurosensors XXXIII, (TRANSDUCERS 2019 and EUROSENSORS XXXIII), 23-27 June 2019. – 2019. – P. 785–788.
4. Catalano, S. Rare-earth nickelates $RNiO_3$: thin films and heterostructures / S. Catalano, V. Gibert, J. Fowlie, J. Íñiguez, J.-M. Triscone, J. Kreisel // Reports on Progress in Physics. – 2018. – Vol. 81 – № 4 – P. 046501.
5. Moalla, R. Large anisotropy of ferroelectric and pyroelectric properties in heteroepitaxial oxide layers / R. Moalla, S. Cueff, J. Penuelas, B. Vilquin, G. Saint-Girons, N. Baboux, R. Bachelet // Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8 – № 1. – P. 4332.
6. Izyumskaya, N. Processing, structure, properties, and applications of PZT thin films / N. Izyumskaya, Y.I. Alivov, S.J. Cho, H. Morkoç, H. Lee, Y.S. Kang // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2007. – Vol. 32 – № 3–4. – P. 111–202.
7. Sano, R. Fabrication of multilayer $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin film by sputtering deposition for MEMS actuator applications / R. Sano, J. Inoue, K. Kanda, T. Fujita, K. Maenaka // Japanese Journal of Applied Physics. – 2015. – Vol. 54 – № 10S. – P. 10ND03.

8. Zhang, Q. Effect of electrode interfaces on peak-drift switching current of PZT thin films / Q. Zhang, W. Geng, J. Zhang, X. Qiao, X. Chen, X. Fan, X. Chou // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45 – № 3. – P. 3159–3165.
9. George, J.P. Lanthanide-assisted deposition of strongly electro-optic PZT thin films on silicon: toward integrated active nanophotonic devices / J.P. George, P.F. Smet, J. Botterman, V. Bliznuk, W. Woestenborghs, D. Van Thourhout, K. Neyts, J. Beeckman // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2015. – Vol. 7 – № 24. – P. 13350–13359.
10. Zhang, Y. Enhanced pyroelectric and piezoelectric properties of PZT with aligned porosity for energy harvesting applications / Y. Zhang, M. Xie, J. Roscow, Y. Bao, K. Zhou, D. Zhang, C.R. Bowen // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5 – № 14. – P. 6569–6580.
11. Stancu, V. The ferroelectric-electric characterization of PZT-PbS composites / V. Stancu, M. Buda, L. Pintilie, M. Popescu, F. Sava // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 9 – № 5. – P. 1516–1520.
12. Pontes, D.S.L. Structural, dielectric, ferroelectric and optical properties of PBCT, PBST and PCST complex thin films on LaNiO₃ metallic conductive oxide layer coated Si substrates by the CSD technique / D.S.L. Pontes, A.J. Chiquito, F.M. Pontes, E. Longo // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 609. – P. 33–39.
13. Goodenough, J.B. Orbital ordering in orthorhombic perovskites / J.B. Goodenough, J. Zhou // *Journal of Materials Chemistry*. – 2007. – Vol. 17 – № 23. – P. 2394–2405.
14. Rajeev, K.P. Low-temperature electronic properties of a normal conducting perovskite oxide (LaNiO₃) / K.P. Rajeev, G. V Shivashankar, A.K. Raychaudhuri // *Solid State Communications*. – 1991. – Vol. 79 – № 7. – P. 591–595.
15. Amoresi, R.A.C. Role of morphological characteristics on the conductive behavior of LaNiO₃ thin films / R.A.C. Amoresi, A.A. Felix, G.M.M.M. Lustosa, G. Gasparotto, A.Z. Simões, M.A. Zaghete // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42 – № 14. – P. 16242–16247.

16. Schneller, T. Chemical solution deposition of functional oxide thin films / T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne. – Vienna: Springer Vienna, 2013. –796 p.
17. Xiao, J. Tailoring Ferroelectric Properties of $0.37\text{BiScO}_3\text{-}0.63\text{PbTiO}_3$ Thin Films Using a Multifunctional LaNiO_3 Interlayer / J. Xiao, M. Tomczyk, I.M. Reaney, P.M. Vilarinho // *Crystal Growth and Design*. – 2018. – Vol. 18 – № 7. – P. 4037–4044.
18. Duan, Z. Growth of highly c-axis oriented LaNiO_3 films with improved surface morphology on Si substrate using chemical solution deposition and rapid heat treatment process / Z. Duan, Y. Cui, Z. Yang, K. Li, Y. Wan, Z. Lu, Y. Xie, J. Zhang // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44 – № 1. – P. 695–702.
19. Suzuki, H. Orientation control and electrical properties of PZT/LNO capacitor through chemical solution deposition / H. Suzuki, Y. Miwa, T. Naoe, H. Miyazaki, T. Ota, M. Fuji, M. Takahashi // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2006. – Vol. 26 – № 10–11. – P. 1953–1956.
20. Ma, H. Development and characterization of an electrically rechargeable zinc-air battery stack / H. Ma, B. Wang, Y. Fan, W. Hong // *Energies*. – 2014. – Vol. 7 – № 10. – P. 6549–6557.
21. Ma, J. A membraneless direct borohydride fuel cell using LaNiO_3 -catalysed cathode / J. Ma, Y. Liu, Y. Liu, Y. Yan, P. Zhang // *Fuel cells*. – 2008. – Vol. 8 – № 6. – P. 394–398.
22. Liu, X. NiO/LaNiO_3 film electrode with binder-free for high performance supercapacitor / X. Liu, G. Du, J. Zhu, Z. Zeng, X. Zhu // *Applied Surface Science*. Elsevier, – 2016. – Vol. 384. – P. 92–98.
23. Chaloupka, J. Orbital order and possible superconductivity in $\text{LaNiO}_3/\text{LaMO}_3$ superlattices / J. Chaloupka, G. Khaliullin // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 100 – № 1. – P. 16404.
24. Boris, A. V. Dimensionality control of electronic phase transitions in nickel-oxide superlattices / A. V. Boris, Y. Matiks, E. Benckiser, A. Frano, P.

Popovich, V. Hinkov, P. Wochner, M. Castro-Colin, E. Detemple, V.K. Malik // Science. – 2011. – Vol. 332 – № 6032. – P. 937–940.

25. Gibert, M. Interlayer coupling through a dimensionality-induced magnetic state / M. Gibert, M. Viret, P. Zubko, N. Jaouen, J.-M. Tonnerre, A. Torres-Pardo, S. Catalano, A. Gloter, O. Stéphan, J.-M. Triscone // Nature communications. – 2016. – Vol. 7 – № 1. – P. 11227.

26. Hoffman, J. Charge transfer and interfacial magnetism in $(\text{LaNiO}_3)_n/(\text{LaMnO}_3)_2$ superlattices / J. Hoffman, I.C. Tung, B.B. Nelson-Cheeseman, M. Liu, J.W. Freeland, A. Bhattacharya // Physical Review B. – 2013. – Vol. 88 – № 14. – P. 144411.

27. Piamonteze, C. Interfacial properties of $\text{LaMnO}_3/\text{LaNiO}_3$ superlattices grown along (001) and (111) orientations / C. Piamonteze, M. Gibert, J. Heidler, J. Dreiser, S. Rusponi, H. Brune, J.-M. Triscone, F. Nolting, U. Staub // Physical Review B. – 2015. – Vol. 92 – № 1. – P. 14426.

28. Meng, X.J. Growth of (1 0 0)-oriented LaNiO_3 thin films directly on Si substrates by a simple metalorganic decomposition technique for the highly oriented PZT thin films / X.J. Meng, J.G. Cheng, J.L. Sun, H.J. Ye, S.L. Guo, J.H. Chu // Journal of Crystal Growth. – 2000. – Vol. 220 – № 1–2. – P. 100–104.

29. Aman, D. Synthesis of a perovskite LaNiO_3 nanocatalyst at a low temperature using single reverse microemulsion / D. Aman, T. Zaki, S. Mikhail, S.A. Selim // Catalysis Today. – 2011. – Vol. 164 – № 1. – P. 209–213.

30. Vu, H.T. Ferroelectric and piezoelectric responses of (110) and (001)-oriented epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin films on all-oxide layers buffered silicon / H.T. Vu, M.D. Nguyen, E. Houwman, M. Boota, M. Dekkers, H.N. Vu, G. Rijnders // Materials Research Bulletin. Elsevier Ltd, – 2015. – Vol. 72. – P. 160–167.

31. Zhang, X.D. Preparation of LaNiO_3 thin films with very low room-temperature electrical resistivity by room temperature sputtering and high oxygen-pressure processing / X.D. Zhang, X.J. Meng, J.L. Sun, T. Lin, J.H. Ma, J.H. Chu, D.Y. Kwon, C.W. Kim, B.G. Kim. – 2008. – Vol. 516. – P. 919–924.

32. Sergeenkov, S. Scaling like behaviour of resistivity observed in LaNiO_3 thin films grown on SrTiO_3 substrate by pulsed laser deposition / S. Sergeenkov, L.C. Jr, M. Zampieri, E. Longo // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2015. – Vol. 27. – №. 48. – P. 485307.
33. He, B. Effect of substrate temperature on microstructure and electrical properties of LaNiO_3 films grown on SiO_2/Si substrates by pulsed laser deposition under a high oxygen pressure / B. He, Z. Wang // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2016. – Vol. 122 – № 10. – P.905.
34. Zhu, M. Effect of composition and strain on the electrical properties of LaNiO_3 thin films / M. Zhu, P. Komissinskiy, A. Radetinac, M. Vafae, Z. Wang, L. Alff // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 103 – № 14. – P. 141902.
35. Berini, B. High temperature ellipsometry of the conductive oxide LaNiO_3 / B. Berini, W. Noun, Y. Dumont, E. Popova, N. Keller // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 101 – № 2. – P. 023529.
36. Sánchez, F. High-quality epitaxial LaNiO_3 thin films on $\text{SrTiO}_3(100)$ and $\text{LaAlO}_3(100)$ / F. Sánchez, C. Ferrater, C. Guerrero, M. V. García-Cuenca, M. Varela // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2000. – Vol. 71 – № 1. – P. 59–64.
37. Zhu, M.W. Microstructure and transport properties of solgel derived highly (100)-oriented lanthanum nickel oxide thin films on SiO_2/Si substrate / M.W. Zhu, Z.J. Wang, Y.N. Chen, Z.D. Zhang // *Journal of Crystal Growth*. – 2011. – Vol. 336 – № 1. – P. 44–49.
38. Schwartz, R.W. Control of microstructure and orientation in solution-deposited BaTiO_3 and SrTiO_3 thin films / R.W. Schwartz, P.G. Clem, J.A. Voigt, E.R. Byhoff, M. Van Stry, T.J. Headley, N.A. Missert // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1999. – Vol. 82 – № 9. – P. 2359–2367.
39. Suzuki, H. Deposition of highly oriented lanthanum nickel oxide thin film on silicon wafer by CSD / H. Suzuki, T. Naoe, H. Miyazaki, T. Ota // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – Vol. 27 – № 13–15. – P. 3769–3773.

40. Cichetto, L. Influence of substrate on structural and transport properties of LaNiO_3 thin films prepared by pulsed laser deposition / L. Cichetto, S. Sergeenkov, J.C.C.A. Diaz, E. Longo, F.M. Araújo-Moreira // *AIP Advances*. – 2017. – Vol. 7 – №2.
41. Park, J. Rapid Fabrication of Chemical Solution-Deposited Lanthanum Nickelate Thin Films via Intense Pulsed-Light Process / J. Park, Y. Lim, S. Kong, H. Lee, Y.-B. Kim // *Coatings*. – 2019. – Vol. 9 – № 6. – P. 372.
42. Vu, T.H. Synthesis and characterisations of sol-gel-derived LaNiO_3 thin-film electrodes on Si substrates / T.H. Vu, D.M. Nguyen, N.H. Vu // *Int. J. Nanotechnol.* – 2015. – Vol. 12 – № 5–7. – P. 496–504.
43. Chen, Y.N. Rapid microwave annealing of amorphous lead zirconate titanate thin films deposited by sol-gel method on $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrates / Y.N. Chen, Z.J. Wang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 96 – № 1. – P. 90–95.
44. Zhu, M.W. Effect of grain boundary on electrical properties of polycrystalline lanthanum nickel oxide thin films / M.W. Zhu, Z.J. Wang, Y.N. Chen, H.L. Wang, Z.D. Zhang // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2013. – Vol. 112 – № 4. – P. 1011–1018.
45. Benoit, R.R. Advances in piezoelectric PZT-based RF MEMS components and systems / R.R. Benoit, R.Q. Rudy, J.S. Pulskamp, R.G. Polcawich, S.S. Bedair // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2017. – Vol. 27 – № 8.
46. Inoue, J.I. Thin-film piezoelectric bimorph actuators with increased thickness using double $\text{Pb}[\text{Zr},\text{Ti}]\text{O}_3$ layers / J.I. Inoue, K. Kanda, T. Fujita, K. Maenaka // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2015. – Vol. 25 – № 5. – P. 55001.
47. Pulskamp, J.S. Ferroelectric PZT MEMS HF/VHF resonators/filters / J.S. Pulskamp, R.Q. Rudy, S.S. Bedair, J.M. Puder, M.G. Breen, R.G. Polcawich // *Proceedings of the 2016 IEEE International Frequency Control Symposium*. – 2016. – P. 5–8.

48. Roscow, J. Porous ferroelectrics for energy harvesting applications / J. Roscow, Y. Zhang, J. Taylor, C.R. Bowen // *European Physical Journal: Special Topics*. – 2015. – Vol. 224 – № 14–15. – P. 2949–2966.
49. Kozuka, H. Single-step deposition of gel-derived lead zirconate titanate films: critical thickness and gel film to ceramic film conversion / H. Kozuka, S. Takenaka // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2002. – Vol. 85 – № 11. – P. 2696–2702.
50. Ferreira, P. Nanoporous piezo- and ferroelectric thin films / P. Ferreira, R.Z. Hou, A. Wu, M.G. Willinger, P.M. Vilarinho, J. Mosa, C. Laberty-Robert, C. Boissière, D. Grosso, C. Sanchez // *Langmuir*. – 2012. – Vol. 28 – № 5. – P. 2944–2949.
51. Seregin, D. Porous PZT films prepared by PVP assisted sol-gel process / D. Seregin, K. Vorotilov, A. Sigov, N. Kotova // *Ferroelectrics*. – 2015. – Vol. 484 – № 1. – P. 43–48.
52. Castro, A. Block copolymer-assisted nanopatterning of porous lead titanate thin films for advanced electronics / A. Castro, P. Ferreira, P.M. Vilarinho // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120 – № 20. – P. 10961–10967.
53. Justin, M. Fabrication of arrays of PZT nanodots via block copolymer self-assembly / M. Justin, O. Regan, W. Roger, A. Michael, D. Justin, J. Varghese, T. Ghoshal, N. Deepak, C.O. Regan, R.W. Whatmore // *Chemistry of Materials*. – 2013. – Vol. 25 – № 8. – P. 1458–1463.
54. Assirey, E.A.R. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application / E.A.R. Assirey // *Saudi Pharmaceutical Journal*. The Author, – 2019. – Vol. 27 – № 6. – P. 817–829.
55. Mitchell, R.H. Nomenclature of the perovskite supergroup: A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition / R.H. Mitchell, M.D. Welch, A.R. Chakhmouradian // *Mineralogical Magazine*. – 2017. – Vol. 81 – № 3. – P. 411–461.

56. Bhalla, A.S. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology / A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy // *Materials Research Innovations*. – 2000. – Vol. 4 – № 1. – P. 3–26.
57. Mundet, B. Atomic-scale characterization of structural distortions in perovskite oxide thin films / B. Mundet. – 2018. 179 p.
58. Shcheka, S.S. The origin of the terrestrial noble-gas signature / S.S. Shcheka, H. Keppler // *Nature*. – 2012. – Vol. 490 – № 7421. – P. 531–534.
59. Britvin, S.N. Perovskites with the framework-forming xenon / S.N. Britvin, S.A. Kashtanov, M.G. Krzhizhanovskaya, A.A. Gurinov, O. V Glumov, S. Strekopytov, Y.L. Kretser, A.N. Zaitsev, N. V Chukanov, S. V Krivovichev // *Angewandte Chemie*. – 2015. – Vol. 127 – № 48. – P. 14548–14552.
60. Roy, R. Multiple ion substitution in the perovskite lattice / R. Roy // *Journal of American Ceramic Society*. – 1952. – Vol. 37 – № 12. – P. 581–588.
61. Тябликов, О.А. Новый гомологический ряд анион-дефицитных перовскитов $A_nB_nO_{3n-2}$ со структурой кристаллографического сдвига / О.А. Тябликов. МГУ, – 2017.
62. Antipov, E. V. Target-aimed synthesis of anion-deficient perovskites / E. V. Antipov, A.M. Abakumov, S.Y. Istomin // *Inorganic chemistry*. – 2008. – Vol. 47 – № 19. – P. 8543–8552.
63. Taskin, A.A. Fast oxygen diffusion in A-site ordered perovskites / A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2007. – Vol. 35 – № 2–4. – P. 481–490.
64. Cho, K.T. Selective growth of layered perovskites for stable and efficient photovoltaics / K.T. Cho, G. Grancini, Y. Lee, E. Oveisi, J. Ryu, O. Almora, M. Tschumi, P.A. Schouwink, G. Seo, S. Heo // *Energy & Environmental Science*. – 2018. – Vol. 11 – № 4. – P. 952–959.
65. Kim, J.K. Sol–gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO_3 / J.K. Kim, S.S. Kim, W.-J. Kim // *Materials Letters*. – 2005. – Vol. 59 – № 29. – P. 4006–4009.

66. Fujii, E. Preparation of (001)-oriented $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films and their piezoelectric applications / E. Fujii, R. Takayama, K. Nomura, A. Murata, T. Hirasawa, A. Tomozawa, S. Fujii, T. Kamada, H. Torii // 2007 Sixteenth IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, Nara, Japan. – 2007. – Vol. 54 – № 12. – P. 2431.
67. Tani, M. A two-axis piezoelectric tilting micromirror with a newly developed PZT-meandering actuator / M. Tani, M. Akamatsu, Y. Yasuda, H. Toshiyoshi // 2007 IEEE 20th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS). – 2007. – P. 699–702.
68. Nicolas, S. Fabrication and characterization of a new varifocal liquid lens with embedded PZT actuators for high optical performances / S. Nicolas, M. Allain, C. Bridoux, S. Fanget, S. Leseq, M. Zarudniev, S. Bolis, A. Pouydebasque, F. Jacquet // 2015 28th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS). – 2015. – P. 65–68.
69. Pulskamp, J.S. Piezoelectric PZT MEMS technologies for small-scale robotics and RF applications / J.S. Pulskamp, R.G. Polcawich, R.Q. Rudy, S.S. Bedair, R.M. Proie, T. Ivanov, G.L. Smith // MRS bulletin. – 2012. – Vol. 37 – № 11. – P. 1062–1070.
70. Akasheh, F. Development of piezoelectric micromachined ultrasonic transducers / F. Akasheh, T. Myers, J.D. Fraser, S. Bose, A. Bandyopadhyay // Sensors and Actuators A: Physical. – 2004. – Vol. 111 – № 2–3. – P. 275–287.
71. Жигалина, О.М. Электронная микроскопия функционально активных наноразмерных материалов для микро- и наноэлектроники: дисс. д. физ.-мат. наук / О.М. Жигалина. М. – 2010. 364 с.
72. Noheda, B. Bridging phases at the morphotropic boundaries of lead oxide solid solutions / B. Noheda, D.E. Cox // Phase Transitions. – 2006. – Vol. 79 – № 1–2. – P. 5–20.
73. Burfoot, J.C. Polar dielectrics and their applications / J.C. Burfoot, G.W. Taylor. Univ of California Press, – 1979. – 482 p.

74. Millon, C. Control of the Ti diffusion in Pt/Ti bottom electrodes for the fabrication of PZT thin film transducers / C. Millon, C. Malhaire, C. Dubois, D. Barbier // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2002. – Vol. 5 – № 2–3. – P. 243–247.
75. Velu, G. Electrical properties of sputtered PZT films on stabilized platinum electrode / G. Velu, D. Remiens // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1999. – Vol. 19 – № 11. – P. 2005–2013.
76. Brooks, K.G. Orientation of rapid thermally annealed lead zirconate titanate thin films on (111) Pt substrates / K.G. Brooks, I.M. Reaney, R. Klissurska, Y. Huang, N. Setter // *Journal of Materials Research*. – 1994. – Vol. 9 – № 10. – P. 2540–2553.
77. Chen, Y.-C. Improved fatigue properties of lead zirconate titanate films made on oxygen-implanted platinum electrodes / Y.-C. Chen, Y.-M. Sun, J.-Y. Gan // *Thin solid films*. – 2004. – Vol. 460 – № 1–2. – P. 25–29.
78. Bernstein, S.D. Effects of stoichiometry on PZT thin film capacitor properties / S.D. Bernstein, Y. Kisler, J.M. Wahl, S.E. Bernacki, S.R. Collins // *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. – 1991. – Vol. 243. – P. 373.
79. Lee, K. B. Highly c-axis oriented Pb (Zr,Ti)O₃ thin films grown on Ir electrode barrier and their electrical properties / K. B. Lee, S. Tirumala, S. B. Desu // *Applied Physics Letters*. – 1999. – Vol. 74. – №. 10. – P. 1484-1486.
80. Bernstein, S.D. Fatigue of ferroelectric PbZr_xTi_yO₃ capacitors with Ru and RuO_x electrodes / S.D. Bernstein, T.Y. Wong, Y. Kisler, R.W. Tustison // *Journal of materials research* – 1993. – Vol. 8 – № 1. – P. 12–13.
81. Nakamura, T. Preparation of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films on electrodes / T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa, H. Takasu // *Ferroelectrics*. – 1994. – Vol. 65 – № 12. – P. 91–93.
82. Chen, M. S. Effect of textured LaNiO₃ electrode on the fatigue improvement of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ thin films / M. S. Chen, T.B. Wu, J.M. Wu // *Applied Physics Letters*. – 1996. – Vol. 68 – № 10. – P. 1430–1432.

83. Guerrero, C. Pulsed laser deposition of epitaxial $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ferroelectric capacitors with LaNiO_3 and SrRuO_3 electrodes / C. Guerrero, F. Sánchez, C. Ferrater, J. Roldán, M. V. García-Cuenca, M. Varela // *Applied surface science*. – 2000. – Vol. 168 – № 1–4. – P. 219–222.
84. Marshall, M.S.J. Conduction at a ferroelectric interface / M.S.J. Marshall, A. Malashevich, A.S. Disa, M.G. Han, H. Chen, Y. Zhu, S. Ismail-Beigi, F.J. Walker, C.H. Ahn // *Physical Review Applied*. – 2014. – Vol. 2 – № 5. – P. 1–6.
85. Nozdrin, V.S. Optical characteristics of LaNiO_3 thin films in the terahertz–infrared frequency range / V.S. Nozdrin, G.A. Komandin, I.E. Spektor, N. V. Chernomyrdin, D.S. Seregin, A.S. Vishnevskiy, K.A. Vorotilov // *Journal of Applied Physics*. – 2022. – Vol. 131 – № 2. – P. 025305.
86. Berini B., Reversible phase transformation of LaNiO_{3-x} thin films studied in situ by spectroscopic ellipsometry / B. Berini, N. Keller, Y. Dumont, E. Popova, W. Noun, M. Guyot, J. Vigneron, A. Etcheberry, N. Franco, R.M.C. Da Silva // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2007. – Vol. 76 – № 20.
87. Gayathri, N. Electronic conduction in $\text{LaNiO}_{3-\delta}$: The dependence on the oxygen stoichiometry δ / N. Gayathri, A.K. Raychaudhuri, X.Q.Q. Xu, J.L.L. Peng, R.L.L. Greene // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1998. – Vol. 10 – № 6. – P. 1323–1338.
88. Tsubouchi, K. Epitaxial growth and surface metallic nature of LaNiO_3 thin films / K. Tsubouchi, I. Ohkubo, H. Kumigashira, Y. Matsumoto, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Koinuma, M. Oshima // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 92 – № 26. – P. 1–4.
89. Escote, M.T. Microstructural and transport properties of $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ films grown on Si (111) by chemical solution deposition / M.T. Escote, F.M. Pontes, E.R. Leite, J.A. Varela, R.F. Jardim, E. Longo. // *Thin Solid Films*. – 2003. – Vol. 445. – P. 54–58.
90. Li, A.D. Conductive metallic LaNiO_3 films from metallo-organic precursors / A.D. Li, C.Z. Ge, D. Wu, P. Lü, Y.Q. Zuo, S.Z. Yang, N. Ben Ming // *Thin Solid Films*. – 1997. – Vol. 298 – № 1–2. – P. 165–169.

91. Haavik, C. Conducting Oxide Thin Films / C. Haavik, P.M. Rørvik // *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. – 2013. – P. 621–654.
92. Efros, A.L. Nonlinear optical effects in porous silicon: Photoluminescence saturation and optically induced polarization anisotropy / A.L. Efros, M. Rosen, B. Averboukh, D. Kovalev, M. Ben-Chorin, F. Koch // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 1997. – Vol. 56 – № 7. – P. 3875–3884.
93. Колмычек, И.А. Оптические свойства гиперболических метаматериалов (Миниобзор) / И.А. Колмычек, И.В. Малышева, В.Б. Новиков, А.И. Майдыковский, А.П. Леонтьев, К.С. Напольский, Т.В. Мурзина // *Письма В Журнал Экспериментальной И Теоретической Физики*. – 2021. – Т. 114 – № 11-12(12). – С. 727–739.
94. Митетело, Н.В. Усиление нелинейно-оптических эффектов в пористых композитных плазмонных структурах / Н.В. Митетело, С.Е. Сваховский, А.Д. Гартман, А.А. Кудринский, Т.В. Мурзина, А.И. Майдыковский // *Письма В Журнал Экспериментальной И Теоретической Физики*. – 2018. – Т. 107 – № 5. – С. 315–319.
95. Gates, S.M. Preparation and structure of porous dielectrics by plasma enhanced chemical vapor deposition / S.M. Gates, D.A. Neumayer, M.H. Sherwood, A. Grill, X. Wang, M. Sankarapandian // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 101 – № 9. – P. 094103.
96. Baklanov, M.R. Porous low dielectric constant materials for microelectronics / M.R. Baklanov, K. Maex // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2006. – Vol. 364 – № 1838. – P. 201–215.
97. Головань, Л.А. Эффективная генерация второй гармоники при рассеянии в пористом фосфиде галлия / Л.А. Головань, В.А. Мельников, С.О. Коноров, А.Б. Федотов, С.А. Гаврилов, А.М. Желтиков, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко, Г.И. Петров, Л. Ли, В.В. Яковлев // *Письма В Журнал Экспериментальной И Теоретической Физики*. – 2003. – Т. 78 – № 4. – С. 229–233.

98. Yi, J.-M. Doubly resonant plasmonic hot spot–exciton coupling enhances second harmonic generation from Au/ZnO hybrid porous nanosponges / J.-M. Yi, D. Wang, F. Schwarz, J. Zhong, A. Chimeh, A. Korte, J. Zhan, P. Schaaf, E. Runge, C. Lienau // *ACS Photonics*. – 2019. – Vol. 6 – № 11. – P. 2779–2787.
99. Морозов, В.А. Пьезоэлектрические свойства пористого кремния / В.А. Морозов, А.Г. Зегря, Г.Г. Зегря, Г.Г. Савенков // *Письма В Журнал Экспериментальной И Теоретической Физики*. – 2021. – Т. 114 – № 10. – С. 680–684.
100. Matavž, A. Nanostructured multiferroic $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ thin-film composites / A. Matavž, P. Koželj, M. Winkler, K. Geirhos, P. Lunkenheimer, V. Bobnar // *Thin Solid Films*. Elsevier, – 2021. – Vol. 732. – P. 138740.
101. Skinner, D.P. Flexible composite transducers / D.P. Skinner, R.E. Newnham, L.E. Cross // *Materials Research Bulletin*. – 1978. – Vol. 13 – № 6. – P. 599–607.
102. Ayusawa, K. Properties of porous PZT ceramics for hydrophobe applications / K. Ayusawa, T. Arai, H. Sato, K. Kawamura, T. Miyata, K. Kobayashi // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1989. – Vol. 28 – № S2. – P. 187–189.
103. Li, J.F. Fabrication and evaluation of porous piezoelectric ceramics and porosity-graded piezoelectric actuators / J.F. Li, K. Takagi, M. Ono, W. Pan, R. Watanabe, A. Almajid, M. Taya // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2003. – Vol. 86 – № 7. – P. 1094–1098.
104. Gheorghiu, F. Porosity-dependent properties of Nb-doped $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics / F. Gheorghiu, L. Padurariu, M. Airimioaei, L. Curecheriu, C. Ciomaga, C. Padurariu, C. Galassi, L. Mitoseriu // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 100 – № 2. – P. 647–658.
105. Shaw, C.P. Porous, functionally gradient pyroelectric materials / C.P. Shaw, R.W. Whatmore, J.R. Alcock // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – Vol. 90 – № 1. – P. 137–142.
106. Zhang, Y. Understanding the effect of porosity on the polarisation-field response of ferroelectric materials / Y. Zhang, J. Roscow, R. Lewis, H. Khanbareh,

V.Y. Topolov, M. Xie, C.R. Bowen // *Acta Materialia*. – 2018. – Vol. 154. – P. 100–112.

107. Matavž, A. Self-assembled porous ferroelectric thin films with a greatly enhanced piezoelectric response / A. Matavž, A. Bradeško, T. Rojac, B. Malič, V. Bobnar // *Applied Materials Today*. – 2019. – Vol. 16. – P. 83–89.

108. Eom, C.-B. Thin-film piezoelectric MEMS / C.-B. Eom, S. Trolier-McKinstry // *Mrs Bulletin*. – 2012. – Vol. 37 – № 11. – P. 1007–1017.

109. Han, G. Effect of film thickness on the piezoelectric properties of lead zirconate titanate thick films fabricated by aerosol deposition / G. Han, J. Ryu, W. Yoon, J. Choi, B. Hahn, D. Park // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 94 – № 5. – P. 1509–1513.

110. Kozuka, H. Crack-free, thick ceramic coating films via non-repetitive dip-coating using polyvinylpyrrolidone as stress-relaxing agent / H. Kozuka, M. Kajimura, T. Hirano, K. Katayama // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2000. – Vol. 19 – № 1. – P. 205–209.

111. Ma, J. Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: From bulk to thin films / J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.W. Nan // *Advanced Materials*. – 2011. – Vol. 23 – № 9. – P. 1062–1087.

112. Chien, D. Tuning magnetoelectric coupling using porosity in multiferroic nanocomposites of ALD-grown $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ and templated mesoporous CoFe_2O_4 / D. Chien, A.N. Buditama, L.T. Schelhas, H.Y. Kang, S. Robbennolt, J.P. Chang, S.H. Tolbert // *Applied Physics Letters* – 2016. – Vol. 109 – № 112904.

113. Buditama, A.N. Strain transfer in porous multiferroic composites of CoFe_2O_4 and $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ / A.N. Buditama, K. Fitzell, D. Chien, C. Ty Karaba, S.K. Patel, H.Y. Kang, J.P. Chang, S.H. Tolbert // *Applied Physics Letters*. – 2022. – Vol. 120 – № 19. – P. 192902.

114. Sengupta, L. Novel ferroelectric materials for phased array antennas / L. Sengupta, S. Sengupta // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. – 1997. – Vol. 44 – № 4. – P. 792–797.

115. Nie, H. Enhanced shock performance by disperse porous structure: a case study in PZT95/5 ferroelectric ceramics / H. Nie, Y. Yu, Y. Liu, H. He, G. Wang, X. Dong // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 100 – № 12. – P. 5693–5699.
116. Mercadelli, E. How to make porous piezoelectrics? Review on processing strategies / E. Mercadelli, C. Galassi // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. – 2020. – Vol. 68. – № 2. – P. 217-228.
117. Pinheiro, E.D. A concise review encircling lead free porous piezoelectric ceramics / E.D. Pinheiro, T. Deivarajan // *Acta Physica Polonica A*. – 2019. – Vol. 136 – № 3. – P. 555–565.
118. Castro, A. The role of nanoporosity on local piezo and ferroelectric properties of lead titanate thin films / A. Castro, P. Ferreira, B.J. Rodriguez, P.M. Vilarinho // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – Vol. 3 – № 5. – P. 1035–1043.
119. Kim, Y.Y. Ultrahigh density array of epitaxial ferroelectric nanoislands on conducting substrates / Y.Y. Kim, H. Han, Y.Y. Kim, W. Lee, M. Alexe, S. Baik, J.K. Kim // *Nano Letters*. – 2010. – Vol. 10 – № 6. – P. 2141–2146.
120. Fei, C. Modification of microstructure on PZT films for ultrahigh frequency transducer / C. Fei, Z. Chen, W.M. Fong, B. Zhu, L. Wang, W. Ren, Y. Li, J. Shi, K.K. Shung, Q. Zhou // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41 – № S1. – P. S650–S655.
121. Stancu, V. Effects of porosity on ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ films / V. Stancu, M. Lisca, I. Boerasu, L. Pintilie, M. Kosec // *Thin Solid Films*. – 2007. – Vol. 515 – № 16 SPEC. ISS. – P. 6557–6561.
122. Komandin, G.A. Electrodynamic properties of porous PZT-Pt films at terahertz frequency range / G.A. Komandin, O.E. Porodinkov, I.E. Spektor, A.A. Volkov, K.A. Vorotilov, D.S. Seregin, A.S. Sigov // *Physica Status Solidi C*. – 2017. – Vol. 14 – № 1–2. – P. 1600211.

123. Abdullaev, D.A. Ion beam etching of dense and porous PZT films / D.A. Abdullaev, D.S. Seregin, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov // *Ferroelectrics*. – 2019. – Vol. 544 – № 1. – P. 75–81.

124. Vishnevskiy, A.S. Effect of water content on the structural properties of porous methyl-modified silicate films / A.S. Vishnevskiy, D.S. Seregin, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, K.P. Mogilnikov, M.R. Baklanov // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2019. – Vol. 92 – № 2. – P. 273–281.

125. Zdravkov, B.D. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective / B.D. Zdravkov, J.J. Cermak, M. Sefara, J. Janku // *Central European Journal of Chemistry*. – 2007. – Vol. 5 – № 2. – P. 385–395.

126. Rouquerol, J. Recommendations for the characterization of porous solids / J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger. – 1994. – Vol. 66 – № 8. 1739–1758 p.

127. Ruike, M. Inaccessible pore characterization of less-crystalline microporous solids / M. Ruike, T. Kasu, N. Setoyama, T. Suzuki, K. Kaneko // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – Vol. 98 – № 38. – P. 9594–9600.

128. Kaneko, K. Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts / K. Kaneko // *Journal of Membrane Science*. – 1994. – Vol. 96 – № 94. – P. 59–89.

129. Nasui, M. Morphological and structural evolution of chemically deposited epitaxially LaNiO₃ thin films / M. Nasui, R.B. Sonher, E. Ware, A. Daniel, T. Petrisor, M.S. Gabor, L. Ciontea, T. Petrisor // *Coatings*. – 2021. – Vol. 11. – P. 1356.

130. Hoffmann-Eifert, S. Orientation and microstructure design / S. Hoffmann-Eifert, T. Schneller // *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. – 2013. – P. 407–429.

131. Zhigalina, O.M. Microstructure of PZT capacitor structures / O.M. Zhigalina, P. V. Burmistrova, A.L. Vasiliev, V. V. Roddatis, A.S. Sigov, K.A. Vorotilov // *Ferroelectrics*. – 2003. – Vol. 286 – № 1. – P. 311–320.

132. Muralt, P. Polar oxide thin films for MEMS applications / P. Muralt // *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. – 2013.

133. Zhigalina, O.M. Influence of crystallization process on structural state of CSD BST thin films / O.M. Zhigalina, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, A.S. Kumskov // *Ferroelectrics*. – 2006. – Vol. 335 – № 1. – P. 13–21.
134. Turova, N.Y. Oxoalkoxides / N.Y. Turova, E.P. Turevskaya, V.G. Kessler, M.I. Yanovskaya // *The Chemistry of Metal Alkoxides*. – Boston, MA: Springer US, – 2002. – P. 69–75.
135. Schneller T., Epitaxial Films / F. Lange / T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne // *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. – Vienna: Springer Vienna, – 2013. – P. 383–405.
136. Burmistrova, P.V. Microstructure and Dielectric Properties of $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ Thin Films / P.V. Burmistrova, A.S. Sigov, K.A. Vorotilov, D.N. Zakharov, O.M. Zhigalina // *Ferroelectrics*. – 2003. – Vol. 286 – № 1. – P. 261–265.
137. Vorotilov, K.A. Sol-Gel Derived Ferroelectric Thin Films: Avenues for Control of Microstructural and Electric Properties / K.A. Vorotilov, M.I. Yanovskaya, E.P. Turevskaya, A.S. Sigov // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 1999. – Vol. 16 – № 1. – P. 109–118.
138. Yin, S.Q. Improved properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ films by hot plate annealing on LaNiO_3 bottom electrode / S.Q. Yin, A.D. Liu, Y.Y. Zhang, K.S. Venkatesh, M. Manikandan, Y.C. Shi, P.Y. Chen, M.Z. Hou, S.Y. Shang, J. Shang, X.W. Wang // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2020. – Vol. 96 – № 1. – P. 83–90.
139. Won, S.S. Flexible vibrational energy harvesting devices using strain-engineered perovskite piezoelectric thin films / S.S. Won, H. Seo, M. Kawahara, S. Glinsek, J. Lee, Y. Kim, C.K. Jeong, A.I. Kingon, S.-H. Kim // *Nano Energy*. – 2019. – Vol. 55. – P. 182–192.
140. Wang, H.L. Enhanced electrical conductivity of Au-LaNiO_3 nanocomposite thin films by chemical solution deposition / H.L. Wang, X.K. Ning, Z.J. Wang // *RSC advances*. – 2015. – Vol. 5 – № 94. – P. 76783–76787.

141. Matavž, A. Enhanced electrical response in ferroelectric thin film capacitors with inkjet-printed LaNiO_3 electrodes / A. Matavž, J. Kovač, M. Čekada, B. Malič, V. Bobnar // *Applied Physics Letters*. – 2018. – Vol. 113 – № 1. – P. 12904.
142. Shturman, I. Effect of LaNiO_3 electrodes and lead oxide excess on chemical solution deposition derived $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ films / I. Shturman, G.E. Shter, A. Etin, G.S. Grader // *Thin Solid Films*. – 2009. – Vol. 517 – № 8. – P. 2767–2774.
143. Miyazaki, T. Low-temperature crystallization of CSD-derived PZT thin film with laser annealing / T. Miyazaki, T. Imai, N. Wakiya, N. Sakamoto, D. Fu, H. Suzuki // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. – 2010. – Vol. 173 – № 1–3. – P. 89–93.
144. Bao, D. Preparation of conductive LaNiO_3 film electrodes by a simple chemical solution deposition technique for integrated ferroelectric thin film devices / D. Bao, X. Yao, N. Wakiya, K. Shinozaki // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2003. – Vol. 36 – № 10. – P. 1217–1221.
145. Cho, C.R. Solution deposition and heteroepitaxial crystallization of LaNiO_3 electrodes for integrated ferroelectric devices / C.R. Cho, D.A. Payne // *Applied Physics Letters* – 1997. – Vol. 71 – № 20. – P. 3013–3015.
146. Jia, C.L. Microstructure of columnar-grained SrTiO_3 and BaTiO_3 thin films prepared by chemical solution deposition / C.L. Jia, K. Urban, S. Hoffmann, R. Waser // *Journal of materials research*. – 1988. – Vol. 13 – № 8. – P. 2206–2217.
147. Queraltó, A. Disentangling epitaxial growth mechanisms of solution derived functional oxide thin films / A. Queraltó, M. De Mata, J. Arbiol, X. Obradors, T. Puig // *Advanced Materials Interfaces*. – 2016. – Vol. 3. – P. 1600392.
148. Miyazaki, H. Preparation and evaluation of LaNiO_3 thin film electrode with chemical solution deposition / H. Miyazaki, T. Goto, Y. Miwa, T. Ohno, H. Suzuki, T. Ota, M. Takahashi // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – Vol. 24 – № 6. – P. 1005–1008.
149. Cheng, J.G. Chemical solution deposition of columnar-grained metallic lanthanum nitrate thin films / J.G. Cheng, R. Gabl, D. Pitzer, R. Primig, M. Schreiter,

W. Wersing // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2003. – Vol. 86 – № 10. – P. 1786–1788.

150. Ohya, Y. Microstructure of TiO_2 and ZnO films fabricated by the sol-gel method / Y. Ohya, H. Saiki, T. Tanaka, Y. Takahashi // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1996. – Vol. 79 – № 4. – P. 825–830.

151. Etin, A. Interrelation of ferroelectricity, morphology, and thickness in sol-gel-derived $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ films / A. Etin, G.E. Shter, G.S. Grader, G.M. Reisner // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – Vol. 90 – № 1. – P. 77–83.

152. Muralt, P. PZT thin films for microsensors and actuators: Where do we stand? / P. Muralt // *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*. – 2000. – Vol. 47 – № 4. – P. 903–915.

153. Sigov, A.S. Effect of lead content on microstructure of sol-gel PZT structures / A.S. Sigov, K.A. Vorotilov, O.M. Zhigalina // *Ferroelectrics*. – 2012. – Vol. 433 – № 1. – P. 146–157.

154. Du, Z.H. Densification of the PLZT films derived from polymer-modified solution by tailoring annealing conditions / Z.H. Du, J. Ma, T.S. Zhang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – Vol. 90 – № 3. – P. 815–820.

155. Seregin, D.S. Formation and properties of porous films of lead zirconate titanate / D.S. Seregin, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, E.N. Zubkova, D.A. Abdullaev, N.M. Kotova, A.S. Vishnevskiy // *Physics of the Solid State*. – 2015. – Vol. 57 – № 3. – P. 499–502.

156. Grosso, D. Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly / D. Grosso, F. Cagnol, G.J.D.A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez // *Advanced Functional Materials*. – 2004. – Vol. 14 – № 4. – P. 309–322.

157. Soler-Illia, G.J.A.A. Critical aspects in the production of periodically ordered mesoporous titania thin films / G.J.A.A. Soler-Illia, P.C. Angelomé, M.C. Fuertes, D. Grosso, C. Boissiere // *Nanoscale*. – 2012. – Vol. 4 – № 8. – P. 2549–2566.

158. Mahoney, L. Versatility of evaporation-induced self-assembly (EISA) method for preparation of mesoporous TiO₂ for energy and environmental applications / L. Mahoney, R.T. Koodali // *Materials*. – 2014. – Vol. 7 – № 4. – P. 2697–2746.

159. Herregods, S.J.F. The use of different templates for the synthesis of reproducible mesoporous titania thin films and small pore ultrafiltration membranes / S.J.F. Herregods, K. Wyns, A. Buekenhoudt, V. Meynen // *Advanced Engineering Materials*. – 2019. – Vol. 21 – № 11. – P. 1900603.

160. Van Der Voort, P. Periodic Mesoporous Organosilicas: From simple to complex bridges; a comprehensive overview of functions, morphologies and applications / P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, S.S. Francisco Romero // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – Vol. 42 – № 9. – P. 3913–3955.

161. Baklanov, M.R. Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry / M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov, V.G. Polovinkin, F.N. Dultsev // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. – 2000. – Vol. 18 – № 3. – P. 1385.

162. Лучинин, В.В. Атомно-слоевое осаждение – прецизионный метод синтеза тонких пленок / В.В. Лучинин, Е.В. Осачев, А.А. Романов, Э.А. Майоров // Редакционная коллегия. – 2014. – Т. 24 – № 1. – С. 28.

163. Фульц, Б. Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия материалов / Б. Фульц, Д.М. Хау. – Москва: Техносфера, – 2011. 903 с.

164. Иванов, А.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков, Я.С. Уманский – М.: МИСиС. – 2009.

165. Li, C. An improved FIB sample preparation technique for site-specific plan-view specimens: A new cutting geometry / C. Li, C. Li, G. Habler, L.C. Baldwin, R. Abart // *Ultramicroscopy*. – 2017. – Vol. 184. – P. 310–317.

166. Holzer, L. Three-dimensional analysis of porous BaTiO₃ ceramics using FIB nanotomography / L. Holzer, F. Indutnyi, P. Gasser, B. Münch, M. Wegmann // *Journal of Microscopy*. – 2004. – Vol. 216 – № 1. – P. 84–95.
167. Thévenaz, P. A pyramid approach to subpixel registration based on intensity / P. Thévenaz, U.E. Ruttimann, M. Unser // *IEEE Transactions on Image Processing*. – 1998. – Vol. 7 – № 1. – P. 27–41.
168. Tseng, Q. A new micropatterning method of soft substrates reveals that different tumorigenic signals can promote or reduce cell contraction levels / Q. Tseng, I. Wang, E. Duchemin-Pelletier, A. Azioune, N. Carpi, J. Gao, O. Filhol, M. Piel, M. Théry, M. Balland // *Lab on a Chip*. – 2011. – Vol. 11 – № 13. – P. 2231–2240.
169. Roels, J. An interactive ImageJ plugin for semi-automated image denoising in electron microscopy / J. Roels, F. Vernailen, A. Kremer, A. Gonçalves, J. Aelterman, H.Q. Luong, B. Goossens, W. Philips, S. Lippens, Y. Saeys // *Nature Communications*. – 2020. – Vol. 11 – № 1. – P. 771.
170. Arganda-Carreras, I. Trainable Weka Segmentation: a machine learning tool for microscopy pixel classification / I. Arganda-Carreras, V. Kaynig, C. Rueden, K.W. Eliceiri, J. Schindelin, A. Cardona, H. Sebastian Seung // *Bioinformatics*. – 2017. – Vol. 33 – № 15. – P. 2424–2426.
171. Ollion, J. TANGO: a generic tool for high-throughput 3D image analysis for studying nuclear organization / J. Ollion, J. Cochenec, F. Loll, C. Escudé, T. Boudier // *Bioinformatics*. – 2013. – Vol. 29 – № 14. – P. 1840–1841.
172. Arganda-Carreras, I. 3D reconstruction of histological sections: Application to mammary gland tissue / I. Arganda-Carreras, R. Fernández-González, A. Muñoz-Barrutia, C. Ortiz-De-Solorzano // *Microscopy research and technique*. – 2010. – Vol. 73 – № 11. – P. 1019–1029.
173. Hu, Y. Three-dimensional segmentation of computed tomography data using Drishti Paint: New tools and developments / Y. Hu, A. Limaye, J. Lu // *Royal Society Open Science*. – 2020. – Vol. 7 – № 12. – P. 201033.
174. Valdes, L.B. Resistivity Measurements on Germanium for Transistors / L.B. Valdes // *Proceedings of the IRE*. – 1954. – Vol. 42 – № 2. – P. 420–427.

175. Alonso, J.A. Preparation and crystal structure of the deficient perovskite $\text{LaNiO}_{2.5}$, solved from neutron powder diffraction data / J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope // *Journal of the Chemical Society*. – 1995. – № 17. – P. 2819–2824.

176. Kowal, A. Observation of nickel hydroxide layer on Ni electrode by in situ atomic force microscopy / A. Kowal, R. Niewiara, B. Perończyk, J. Haber // *Acta Physica Polonica A*. – 1996. – Vol. 89 – № 3. – P. 401–404.

177. De Asha, A.M. Molecular adsorption characteristics of lanthanum oxide surfaces: The interaction of water with oxide overlayers grown on Cu(111) / A.M. De Asha, J.T.S. Critchley, R.M. Nix // *Surface Science*. – 1998. – Vol. 405 – № 2–3. – P. 201–214.

178. Mickevičius, S. Investigation of epitaxial LaNiO_{3-x} thin films by high-energy XPS / S. Mickevičius, S. Grebinskij, V. Bondarenka, B. Vengalis, K. Šliužiene, B.A. Orłowski, V. Osinniy, W. Drube // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 423 – № 1-2 SPEC. ISS. – P. 107–111.

179. Samata, H. Synthesis of lanthanum oxyhydroxide single crystals using an electrochemical method / H. Samata, D. Kimura, Y. Saeki, Y. Nagata, T.C. Ozawa // *Journal of Crystal Growth*. – 2007. – Vol. 304 – № 2. – P. 448–451.

180. Milt, V.G. Thermal analysis of $\text{K}(x)/\text{La}_2\text{O}_3$, active catalysts for the abatement of diesel exhaust contaminants / V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró // *Thermochimica Acta*. – 2003. – Vol. 404 – № 1–2. – P. 177–186.

181. Mickevičius, S. Surface stability of epitaxial $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ thin films / S. Mickevičius, S. Grebinskij, V. Bondarenka, H. Tvardauskas, M. Senulis, V. Lisauskas, K. Šliužiene, B. Vengalis, B.A. Orłowski, E. Baškys // *Lithuanian Journal of Physics*. – 2010. – Vol. 50 – № 3. – P. 317–323.

182. De Asha, A.M. Interaction of carbon dioxide with oxidised La/Cu(111) / A.M. De Asha, R.M. Nix // *Journal of the Chemical Society* – 1995. – Vol. 91 – № 20. – P. 3611–3617.

183. Vorotilov, K.A. Specific Features of the Formation of the Crystal Structure of Lead Zirconate Titanate in the $\text{Si} - \text{SiO}_2 - \text{Ti}(\text{TiO}_2) - \text{Pt} - \text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

Systems / K.A. Vorotilov, O.M. Zhigalina, V.A. Vasiljev, A.S. Sigov // *Physics of the Solid State*. – 2009. – Vol. 51 – № 7. – P. 1337–1340.

184. Подгорный, Ю.В. Влияние тока утечки и релаксационных потерь на определение параметров гистерезиса сегнетоэлектрических наноструктур / Ю.В. Подгорный, К.А. Воротилов, А.С. Сигов, П.П. Лавров // *Наноматериалы и наноструктуры-XXI век*. – 2016. – Т. 7 – № 2. – С. 20–29.

185. Baškys, E. XPS study of sol-gel produced lanthanum oxide thin films / E. Baškys, V. Bondarenka, S. Grebinskij, M. Senulis, R. Sereika // *Lithuanian Journal of Physics*. – 2014. – Vol. 54 – № 2. – P. 120–124.

186. Norman, A.K. Preparation of the single-phase perovskite LaNiO_3 / A.K. Norman, M.A. Morris // *Journal of Materials Processing Technology*. – 1999. – Vol. 92–93. – P. 91–96.

187. Podgorny, Y. V. Effect of metal electrodes on the steady-state leakage current in PZT thin film capacitors / Y. V Podgorny, A.N. Antonovich, A.A. Petrushin, A.S. Sigov, K.A. Vorotilov // *Journal of Electroceramics*. – 2022. – P. 1–7.

188. Zhang, M.-M. Effects of electrodes on the properties of sol-gel PZT based capacitors in FeRAM / M.-M. Zhang, Z. Jia, T.-L. Ren // *Solid-State Electronics*. – 2009. – Vol. 53 – № 5. – P. 473–477.

189. Podgorny, Y. V. Dead layer thickness estimation at the ferroelectric film-metal interface in PZT / Y. V Podgorny, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, J.F. Scott // *Applied Physics Letters*. – 2019. – Vol. 114 – № 13. – P. 132902.

190. Hussein, G.A.M. Spectrothermal investigation of the decomposition course of lanthanum acetate hydrate / G.A.M. Hussein // *Journal of thermal analysis*. – 1994. – Vol. 42 – № 6. – P. 1091–1102.

191. Ivanova, T. Nickel oxide films deposited by sol-gel method: effect of annealing temperature on structural, optical, and electrical properties / T. Ivanova, A. Harizanova, M. Shipochka, P. Vitanov // *Materials*. – 2022. – Vol. 15 – № 5.

192. Doremieux, J.L. Thermal evolution of nickel acetate. I. Thermolysis in a nitrogen stream / J.L. Doremieux // *Bulletin de la societe chimique de France*. – 1969. – № 5. – P. 1508.

193. De Jesus, J.C. Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate: an integrated study by TGA, QMS and XPS techniques / J.C. De Jesus, I. González, A. Quevedo, T. Puerta // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – Vol. 228 – № 1. – P. 283–291.
194. Ge, G. Evidence for Spinodal Phase Separation in Two-Dimensional Nanocrystal Self-Assembly / G. Ge, L. Brus. UTC, – 2000. – Vol. 104. – P. 41.
195. Rabani, E. Drying-mediated self-assembly of nanoparticles / E. Rabani, D.R. Reichman, P.L. Geissler, L.E. Brus // *Nature*. – 2003. – Vol. 426 – № 20. – P. 271–274.
196. Deegan, R.D. Contact line deposits in an evaporating drop / R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten // *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*. – 2000. – Vol. 62 – № 1 B. – P. 756–765.
197. Deegan, R.D. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops / R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont // *Nature*. – 1997. – Vol. 389 – № 23. – P. 827–829.
198. Gibert, M. Growth of strain-induced self-assembled BaZrO₃ nanodots from chemical solutions / M. Gibert, T. Puig, X. Obradors // *Surface Science*. – 2007. – Vol. 601. – P. 2680–2683.
199. Craster, R. V. Dynamics and stability of thin liquid films / R. V. Craster, O.K. Matar // *Reviews of Modern Physics*. – 2009. – Vol. 81 – № 3. – P. 1131–1198.
200. Gelbart, W.M. Array formation in nano-colloids: Theory and experiment in 2D / W.M. Gelbart, R.P. Sear, J.R. Heath, S. Chaney // *Faraday Discussions*. – 1999. – Vol. 112. – P. 299–307.
201. Sear, R.P. Spontaneous patterning of quantum dots at the air-water interface / R.P. Sear, S.W. Chung, G. Markovich, W.M. Gelbart, J.R. Heath // *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*. – 1999. – Vol. 59 – № 6. – P. R6255–R6258.
202. Queraltó, A. Unveiling the nucleation and coarsening mechanisms of solution-derived self-assembled epitaxial Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-y} nanostructures / A. Queraltó,

M. de la Mata, J. Arbiol, R. Hühne, X. Obradors, T. Puig // *Crystal Growth & Design*. – 2017. – Vol. 17 – № 2. – P. 504–516.

203. Sun, X. Spontaneous ordering of oxide-oxide epitaxial vertically aligned nanocomposite thin films / X. Sun, J.L. Macmanus-driscoll, H. Wang // *Annual Review of Materials Research*. – 2020. – P. 229–255.

204. Moulin, E. Advances in supramolecular electronics – from randomly self-assembled nanostructures to addressable self-organized interconnects / E. Moulin, J. Cid, N. Giuseppone // *Advanced Materials*. – 2013. – Vol. 25. – №. 3. – P. 477-487.

205. Xu, J. Evaporation-induced self-assembly of nanoparticles from a sphere-on-flat geometry / J. Xu, J. Xia, Z. Lin // *Angewandte Chemie*. – 2007. – Vol. 46 – № 11. – P. 1860–1863.

206. Bigioni, T.P. Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers / T.P. Bigioni, X.M. Lin, T.T. Nguyen, E.I. Corwin, T.A. Witten, H.M. Jaeger // *Nature Materials*. – 2006. – Vol. 5 – № 4. – P. 265–270.

207. Han, W. Learning from “coffee rings”: Ordered structures enabled by controlled evaporative self-assembly / W. Han, Z. Lin // *Angewandte Chemie* – 2012. – Vol. 51 – № 7. – P. 1534–1546.

208. Romano, J. Triangular laser-induced submicron textures for functionalising stainless steel surfaces / J. Romano, A. Garcia-giron, P. Penchev, S. Dimov // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 440. – P. 162–169.

209. Lutey, A.H.A. Towards laser-textured antibacterial surfaces / A.H.A. Lutey, L. Gemini, L. Romoli, G. Lazzini, F. Fuso, M. Faucon, R. Kling // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8 – № 1. – P. 1–10.

210. Long, J. Superhydrophobic and colorful copper surfaces fabricated by picosecond laser induced periodic nanostructures / J. Long, P. Fan, M. Zhong, H. Zhang, Y. Xie, C. Lin // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 311. – P. 461–467.

211. Da Rocha, S.M.R. Synthesis and characterization of lanthanum acetate for application as a catalyst / S.M.R. da Rocha, C.A. da Silva Queiroz, A. Abrão // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 344 – № 1. – P. 389–393.

212. Zhan, G. Kinetics of thermal decomposition of lanthanum oxalate hydrate / G. Zhan, J. Yu, Z. Xu, F. Zhou, R. Chi // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2012. – Vol. 22 – № 4. – P. 925–934.
213. Zhu, M.W. Heat-activated structural evolution of sol-gel-derived ZnO thin films / M.W. Zhu, J.H. Xia, R.J. Hong, H. Abu-Samra, H. Huang, T. Staedler, J. Gong, C. Sun, X. Jiang // Journal of Crystal Growth. – 2008. – Vol. 310 – № 4. – P. 816–823.
214. Gust, M.C. In-situ transmission electron microscopy crystallization studies of sol-gel-derived barium titanate thin films / M.C. Gust, N.D. Evans, L.A. Momoda, M.L. Mecartney // Journal of the American Ceramic Society. – 1997. – Vol. 80 – № 11. – P. 2828–2836.
215. Hoffmann, S. Chemical solution deposited BaTiO₃ and SrTiO₃ thin films with columnar microstructure / S. Hoffmann, U. Hasenkox, R. Waser, C.L. Jia, K. Urban // MRS Online Proceedings Library (OPL). – 1997. – Vol. 474. – P. 9–14.
216. Guo, H. Antiferromagnetic correlations in the metallic strongly correlated transition metal oxide LaNiO₃ / H. Guo, Z.W. Li, L. Zhao, Z. Hu, C.F. Chang, C.Y. Kuo, W. Schmidt, A. Piovano, T.W. Pi, O. Sobolev, D.I. Khomskii, L.H. Tjeng, A.C. Komarek // Nature Communications. – 2018. – Vol. 9 – № 1.
217. Xu, X.Q. Resistivity, thermopower, and susceptibility of RNiO₃ (R=La,Pr) / X.Q. Xu, J.L. Peng, Z.Y. Li, H.L. Ju, R.L. Greene // Physical Review B. – 1993. – Vol. 48 – № 2. – P. 1112–1118.
218. Son, J. Low-dimensional Mott material: Transport in ultrathin epitaxial LaNiO₃ films / J. Son, P. Moetakef, J.M. Lebeau, D. Ouellette, L. Balents, S.J. Allen, S. Stemmer // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 96 – № 6. – P. 22–25.
219. Malashevich, A. First-principles study of oxygen-deficient LaNiO₃ structures / A. Malashevich, S. Ismail-Beigi // Physical Review B. – 2015. – Vol. 92 – № 14. – P. 144102.
220. Qiao, L. Direct observation of Ni³⁺ and Ni²⁺ in correlated LaNiO_{3-δ} films / L. Qiao, X. Bi // Europhysics Letters. – 2011. – Vol. 93 – № 5. – P. 57002.

221. Cappelli, E. A laser-ARPES study of LaNiO_3 thin films grown by sputter deposition / E. Cappelli, W.O. Tromp, S. McKeown Walker, A. Tamai, M. Gibert, F. Baumberger, F.Y. Bruno // *APL Materials*. – 2020. – Vol. 8 – № 5. – P. 51102.

222. Levanyuk, A.P. Defects and structural phase transitions / A.P. Levanyuk, A.S. Sigov. – New York (USA): Gordon and Breach Science Publishers, – 1988. – 222 p.

223. Vorotilov, K. Crystallization behaviour of PZT in multilayer heterostructures / K. Vorotilov, A. Sigov, D. Seregin, Y. Podgorny, O. Zhigalina, D. Khmelenin // *Phase Transitions*. – 2013. – Vol. 86 – № 11. – P. 1152–1165.

224. Schneller, T. Chemical modifications of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ precursor solutions and their influence on the morphological and electrical properties of the resulting thin films / T. Schneller, R. Waser // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2007. – Vol. 42 – № 3. – P. 337–352.

225. Blin, J.L. Mechanism of self-assembly in the synthesis of silica mesoporous materials: In situ studies by X-ray and neutron scattering / J.L. Blin, M. Impéror-Clerc // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – Vol. 42 – № 9. – P. 4071–4082.

226. Beck, S. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates / J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker // *Journal of the American Chemical Society*. – 1992. – Vol. 114 – № 27. – P. 10834–10843.

227. Jorge, M. Modelling the self-assembly of silica-based mesoporous materials / M. Jorge, A.W. Milne, O.N. Sobek, A. Centi, G. Pérez-Sánchez, J.R.B. Gomes // *Molecular Simulation*. – 2018. – Vol. 44 – № 6. – P. 435–452.

228. Hong, M.H. Effect of surfactant concentration variation on the thermoelectric properties of mesoporous ZnO / M.H. Hong, C.S. Park, S. Shin, H.H. Cho, W.S. Seo, Y.S. Lim, J.K. Lee, H.H. Park // *Journal of Nanomaterials*. – 2013. – Vol. 2013.

229. Vishnevskiy, A.S. Effects of methyl terminal and carbon bridging groups ratio on critical properties of porous organosilicate-glass films / A.S. Vishnevskiy, S.

Naumov, D.S. Seregin, Y.-H. Wu, W.-T. Chuang, M. Rasadujjaman, J. Zhang, J. Leu, K.A. Vorotilov, M.R. Baklanov // *Materials*. – 2020. – Vol. 13 – № 20. – P. 4484.

230. Agarwala, S. Synthesis and tuning of ordering and crystallinity of mesoporous titanium dioxide film / S. Agarwala, G.W. Ho // *Materials Letters*. – 2009. – Vol. 63 – № 18–19. – P. 1624–1627.

231. Scott, J.F. Ferroelectrics go bananas / J.F. Scott // *Journal of Physics Condensed Matter*. – 2008. – Vol. 20 – № 2. – P. 9–11.

232. Scott, J.F. Ferroelectrics, multiferroics and artifacts: Lozenge-shaped hysteresis and things that go bump in the night / J.F. Scott, J. Gardner // *Materials Today*. – 2018. – Vol. 21 – № 5. – P. 553–562.

233. Dawber, M. Physics of thin-film ferroelectric oxides / M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott // *Reviews of modern physics*. – 2005. – Vol. 77 – № 4. – P. 1083–1130.

234. Pérez De La Cruz, J. Thickness effect on the dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of ferroelectric lead zirconate titanate thin films / J. Pérez De La Cruz, E. Joanni, P.M. Vilarinho, A.L. Kholkin // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – Vol. 108 – № 11.

235. Taillon, J.A. Improving microstructural quantification in FIB/SEM nanotomography / J.A. Taillon, C. Pellegrinelli, Y.L. Huang, E.D. Wachsman, L.G. Salamanca-Riba // *Ultramicroscopy*. – 2018. – Vol. 184. – P. 24–38.

236. Fager, C. Optimization of FIB-SEM tomography and reconstruction for soft, porous, and poorly conducting materials / C. Fager, M. Röding, A. Olsson, N. Lorén, C. Von Corswant, A. Särkkä, E. Olsson // *Microscopy and Microanalysis*. – 2020. – Vol. 26 – № 4. – P. 837–845.

237. Taillon, J.A. Advanced analytical microscopy at the nanoscale: applications in wide bandgap and solid oxide fuel cell materials / J.A. Taillon. University of Maryland, – 2016. – 312 p.

238. Smith, J.R. Evaluation of the relationship between cathode microstructure and electrochemical behavior for SOFCs / J.R. Smith, A. Chen, D. Gostovic, D.

Hickey, D. Kundinger, K.L. Duncan, R.T. DeHoff, K.S. Jones, E.D. Wachsman // *Solid state ionics*. – 2009. – Vol. 180 – № 1. – P. 90–98.

239. Hildebrand, T. A new method for the model-independent assessment of thickness in three-dimensional images / T. Hildebrand, P. Rügsegger // *Journal of microscopy*. – 1997. – Vol. 185 – № 1. – P. 67–75.

240. Dougherty, R. Computing Local Thickness of 3D Structures with ImageJ / R. Dougherty, K.-H. Kunzelmann // *Microscopy and Microanalysis*. – 2007. – Vol. 13 – № S02. – P. 1678–1679.

241. Homann, H. Implementation of a 3D thinning algorithm / H. Homann // *Insight Journal*. – 2007. – Vol. 421.

242. Gostovic, D. Microstructure and connectivity quantification of complex composite solid oxide fuel cell electrode three-dimensional networks / D. Gostovic, N.J. Vito, K.A. O'Hara, K.S. Jones, E.D. Wachsman // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 94 – № 2. – P. 620–627.

243. Johnson, H.J. *The ITK Software Guide: Book 1: Introduction and Development Guidelines. Book 2: Design and Functionality* / H.J. Johnson, M. McCormick, L. Ibáñez. Insight Software Consortium, – 2021. – 983 p.