

Учреждение образования  
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 621.315.592:66.091.3:544.77

**ХОЛОВ**  
**Пайрав Алимахмадович**

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ПЛЕНОК ТИТАНАТА БАРИЯ И ТИТАНАТА  
СТРОНЦИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СТРУКТУРАХ НАНОФОТОНИКИ  
И МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы  
(материалы для электроники и фотоники)

Минск 2020

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Научный руководитель **Гапоненко Николай Васильевич**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией «Нанопотоника» учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Официальные оппоненты: **Лабунов Владимир Архипович**, доктор технических наук, профессор, академик Национальной академии наук Беларуси, заведующий научно-исследовательской лабораторией 4.6 «Интегрированные микро- и наносистемы» научно-исследовательской части учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

**Чигирь Григорий Григорьевич**, кандидат технических наук, заместитель директора государственного центра «Белмикрoанализ» филиала Научно-технического центра «Белмикросистемы» открытого акционерного общества «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»

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

Защита состоится «8» октября 2020 г. в 16.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.07 при учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, корп. 1, ауд. 232, тел. 293-89-89, e-mail: dissovet@bsuir.by.

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

Автореферат разослан «\_\_\_» сентября 2020 г.

Ученый секретарь совета  
по защите диссертаций  
доктор физико-математических наук

С. К. Лазарук

## **ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время интенсивно развиваются технологии формирования одномерных, двумерных и трехмерных фотонных кристаллов – структур с периодически изменяющимся показателем преломления с периодом порядка длины волны электромагнитного излучения видимого диапазона. Брэгговская дифракция света на таких периодических структурах приводит к появлению фотонной запрещенной зоны – полосы непрозрачности в определенном диапазоне энергии излучения. Технология формирования одномерных фотонных кристаллов развивается для разработки интерференционных фильтров и микрорезонаторов. Для формирования фотонных кристаллов и микрорезонаторов требуется чередование пленок из материалов, отличающихся показателями преломления, а также контроль толщины пленок. Проводятся исследования свойств материалов, способов легирования люминесцирующими примесями, методов формирования многослойных структур нанофотоники. Среди методов формирования тонких пленок, позволяющих контролировать толщину слоев, значительный интерес вызывает золь-гель метод. Практически не исследовалась возможность применения золь-гель метода формирования пленок титаната бария для получения фотонных кристаллов оптического диапазона. Свойства пленок титаната бария и титаната стронция более изучены для применения в микроэлектронике, чем в фотонике. Титанат бария и титанат стронция обладают высокими значениями диэлектрической проницаемости, титанат бария является сегнетоэлектриком. Титанат стронция исследуется для разработки мемристоров и фоточувствительных структур. Диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и ширина запрещенной зоны пленок титаната бария, титаната стронция и других перовскитов зависят от способов и режимов их формирования, что следует учитывать при разработке структур твердотельной электроники и нанофотоники на их основе.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Связь работы с крупными научными программами и темами**

Тема диссертации соответствует разделу 6 «Электроника и фотоника» перечня приоритетных направлений научных исследований Республики Беларусь на 2016 – 2020 гг., утвержденного Постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 190 от 12. 03. 2015 г.

Работа выполнялась в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» на базе НИЛ 4.5 «Нанофотоника» в рамках заданий государственных программ научных исследований: ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника», задание № 3.3.03 «Исследование физических процессов и разработка технологических режимов и конструктивных решений создания базовых элементов энергонезависимой памяти магниторезистивных устройств хранения

информации и перспективных сегнетоэлектрических структур»; ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», задание № 2.28 «Разработка научных основ и методов формирования покрытий из наногетероструктур на основе ксерогелей с фотоуправляемыми электрическими свойствами».

### **Цель и задачи исследования**

Целью диссертационной работы являлось установление физико-химических закономерностей формирования пленок титаната бария и титаната стронция золь-гель методом на подложках из кремния и кварцевого стекла, установление их оптических и электрофизических свойств в зависимости от режимов формирования и состава, исследование их емкостных, резистивных и фотоэлектрических свойств в конденсаторных, мемристорных и фоточувствительных тонкопленочных структурах.

Для достижения поставленной цели необходимо было:

- провести обзор по применению золь-гель метода для синтеза оптически анизотропных структур нанофотоники;
- разработать методику и исследовать физико-химические закономерности формирования пленок титаната бария золь-гель методом;
- исследовать оптические свойства многослойных интерференционных фильтров, содержащих пленки титаната бария, созданных золь-гель методом;
- сравнить электрофизические параметры пленок титаната бария и титаната стронция на кремнии, синтезированных золь-гель методом, и пленок титаната стронция, синтезированных магнетронным распылением;
- разработать, изготовить и исследовать конденсаторные, мемристорные, фоточувствительные структуры, фотонные кристаллы, люминесцентные структуры с использованием пленок титаната бария и титаната стронция, сформированных золь-гель методом, и определить перспективы их применения в кремниевой микроэлектронике и нанофотонике.

В качестве объекта исследования были выбраны пленки титаната бария и титаната стронция, синтезированные золь-гель методом на кремнии и кварцевом стекле.

Предмет исследования – физико-химические свойства пленочных структур с пленками титаната бария и титаната стронция, полученными золь-гель методом, и закономерности изменения морфологии, фазового состава, оптических и электрофизических свойств пленок титаната бария, титаната стронция и пленочных структур с их использованием.

### **Научная новизна**

Экспериментально установлено, что многослойные периодические структуры титанат бария/оксид кремния, сформированные золь-гель методом с промежуточной термообработкой 450 °С каждого слоя, являются одномерными

фотонными кристаллами с полосой непрозрачности в видимом диапазоне, которая смещается в коротковолновую область с увеличением температуры термообработки для диапазона 450 – 800 °С и в длинноволновую область с увеличением толщины слоев в пределах нескольких сотен нанометров, что соответствует результатам моделирования методом матричных элементов.

Многослойные структуры ксерогелей титаната бария и оксида кремния с толщиной слоев около 100 нм, содержащие легированный европием титанат бария, демонстрируют при комнатной температуре люминесценцию европия с наиболее интенсивной полосой 615 нм, обусловленной переходом трехвалентного европия  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , для которой интенсивность при оптимизации структуры возрастает более чем в 10 раз в направлении нормали к поверхности.

Структуры с перовскитами титаната бария и титаната стронция толщиной до 200 нм, сформированными золь-гель методом на кремнии р-типа, являются фоточувствительными и при освещении галогенной лампой с интенсивностью 57 мВт/см<sup>2</sup> демонстрируют фототок до 2500 мкА, значения которого на обратной ветви вольт-амперной характеристики более высокие для пленок титаната бария по сравнению с пленками титаната стронция.

### Положения, выносимые на защиту

1. Нанесение центрифугированием раствора, содержащего тетраизопророксид титана  $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ , ацетат бария  $Ba(CH_3COO)_2$ , уксусную кислоту  $CH_3COOH$  и ацетилацетон  $CH_3COCH_2COCH_3$  с концентрацией 45 – 60 мг/мл, на подложки из кремния и термообработка на воздухе при 450 °С обеспечивает формирование аморфных пленок ксерогелей титаната бария толщиной 45 – 65 нм с дисперсией показателя преломления 1,7 – 1,9 в диапазоне длин волн 350 – 1700 нм.

2. Отличие в показателях преломления слоев ксерогелей диоксида кремния ( $SiO_2$ ) и титаната бария ( $BaTiO_3$ ), а также резкие границы раздела между ними в многослойных структурах с чередующимся показателем преломления на масштабе длины волны оптического диапазона, формируемых при термообработке каждого слоя при 450 °С, обеспечивают образование в таких структурах фотонной запрещенной зоны в видимом и ближнем ИК-диапазоне, экстремум которой смещается от 636 к 560 нм при повышении температуры обработки до 800 °С и сопровождается образованием наноразмерных зерен титаната бария, а по мере увеличения толщины слоев  $SiO_2$  от (210 – 230) нм к (420 – 480) нм и  $BaTiO_3$  от (80 – 120) нм к (150 – 250) нм в структурах с финишной термообработкой при 450 °С наблюдается длинноволновое смещение экстремума фотонной запрещенной зоны от 800 до 1400 нм, что позволяет их использовать в качестве оптических интерференционных фильтров, включая возможность ослабления ИК-излучения.

3. В сформированных золь-гель методом и финишной термообработкой при 450 °С многослойных структурах  $SiO_2/BaTiO_3$  толщиной порядка 1,4 мкм, в

которых золь для получения  $\text{BaTiO}_3$  содержал ацетат европия, при комнатной температуре наблюдается возбуждаемая УФ-излучением фотолюминесценция европия с наиболее интенсивной полосой на длине волны 615 нм, соответствующей переходу  $D_0^5 \rightarrow F_2^7$  трехвалентного европия, для которой интенсивность, спектр возбуждения и индикатриса люминесценции изменяются в зависимости от регулирования золь-гель технологией морфологии структуры, позволяя усилить люминесценцию европия в направлении нормали к поверхности структуры в 13 раз по сравнению с направлением вдоль поверхности, что позволяет их использовать в многослойных люминофорах и других преобразователях излучения с направленной фотолюминесценцией.

4. Структуры из наноструктурированных пленок перовскитов титаната бария (толщина пленки 165 нм) и титаната стронция (толщина пленки 50 нм), сформированные золь-гель методом на монокристаллическом кремнии с р-типом проводимости при финишной термообработке 750 °С, с верхними электродами из никеля являются фоточувствительными, и при освещении излучением галогенной лампы с интенсивностью 57 мВт/см<sup>2</sup> и напряжении обратного смещения 10 В демонстрируют фототок порядка 2500 мкА для титаната бария и 110 мкА для титаната стронция, что превышает значение фототока для структур без пленок этих перовскитов (около 20 мкА), что свидетельствует о перспективе применения тонких пленок неорганических перовскитов в фотодетекторах на кремнии.

### **Личный вклад соискателя ученой степени**

Все основные результаты, изложенные в диссертационной работе, получены при непосредственном участии соискателя. Выполнение диссертационной работы потребовало различных междисциплинарных знаний и осуществлялось с участием специалистов в разных областях. Научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору Н. В. Гапоненко принадлежат постановка ряда основных задач и интерпретация полученных результатов. Основные оптические измерения проводились в Институте физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, измерения фототока – в Научно-практическом центре НАН Беларуси по материаловедению, а исследования электрофизических параметров и морфологии образцов – при участии специалистов Центра 4.10 БГУИР, государственного центра «Белмикрoанализ» открытого акционерного общества «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ» и Рязанского государственного радиотехнического университета имени В. Ф. Уткина. Мишень для формирования пленок магнетронным распылением изготовлена в ГНУ «Институт порошковой металлургии им. академика О. В. Романа» НАН Беларуси.

## **Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов**

Результаты исследований, включенные в диссертацию, докладывались на следующих международных и республиканских конференциях: X Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, Россия, 4 – 7 июля 2016 г.); XII Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Наука и образование-2017» (Астана, Казахстан, 14 апреля 2017 г.); 8-я Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Мокеровские чтения» (Москва, Россия, 24 мая 2017 г.); Международная конференция «Nanomeeting-2017» (Минск, Беларусь, 30 мая – 2 июня 2017 г.); 9-я Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Мокеровские чтения» (Москва, Россия, 23 мая 2018 г.); VI Международная конференция «Современные проблемы физики», посвященная 110-летию академика Академии наук Республики Таджикистан С. У. Умарова и 90-летию академика Академии наук Республики Таджикистан А. А. Адхамова (Душанбе, Таджикистан, 29 – 30 июня 2018 г.); III Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, Беларусь, 24 – 28 сентября 2018 г.); V Конгресс физиков Беларуси (Минск, Беларусь, 27 – 30 октября 2018 г.); X Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, Россия, 19 – 21 ноября 2018 г.); V Международная научная конференция «Проблемы взаимодействия излучения с веществом», посвященная академику Б. В. Бокутю (Гомель, Беларусь, 14 – 16 ноября 2018 г.); XXVII международная научно-практическая конференция аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния» (Гродно, Беларусь, 18 апреля 2019 г.); Международная конференция «Nanomeeting-2019» (Минск, Беларусь, 21 – 24 мая 2019 г.); Международная конференция «EuroDisplay 2019» (Минск, Беларусь, 16 – 20 сентября 2019 г.); Международная конференция по передовым диэлектрическим и сегнетоэлектрическим материалам и устройствам (Китай, Сиань, 17 – 20 октября 2019 г.).

## **Опубликование результатов диссертации**

По материалам диссертации опубликована 21 печатная работа: 9 статей в научных журналах и 12 публикаций в сборниках трудов и материалах научных конференций.

## Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав с выводами по каждой главе, заключения, библиографического списка и одного приложения.

Общий объем диссертационной работы составляет 127 страниц, из них 75 страниц основного текста, 79 рисунка на 35 страницах, 11 таблиц на 9 страницах, библиография из 128 наименований, включая 21 собственную публикацию автора, на 12 страницах и 1 приложение на 1 странице.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Во **введении и общей характеристике работы** обоснована актуальность темы диссертации, показана связь работы с научными программами и темами, сформулированы цель и задачи исследований, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, сформулированы положения диссертации, выносимые на защиту. Приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации, их опубликовании, а также о структуре и объеме диссертации.

В **первой главе** дан обзор способов формирования фотонных кристаллов и оптически анизотропных структур, легированных лантаноидами. Рассмотрены одномерные фотонные кристаллы из микрорезонатора между брэгговскими зеркалами из пористого кремния, легированного эрбием электрохимически; легированные лантаноидами ксерогели в пористом анодном оксиде алюминия и синтетических опалах; легированный эрбием микрорезонатор из оксида кремния с брэгговскими зеркалами Si/SiO<sub>2</sub>, легированный европием ксерогель оксида кремния с брэгговскими зеркалами TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Анализ спектрально-люминесцентных свойств оптически анизотропных структур показывает увеличение интенсивности люминесценции в направлении вдоль нормали к поверхности подложки лантаноидов, сужение их полосы люминесценции и изменение времени жизни эрбия в резонаторе и вне резонатора. Показано усиление интенсивности люминесценции лантаноидов вдоль каналов пор пористого анодного оксида алюминия. Дан анализ способов формирования пленок титаната бария. Показано, что титанат бария и титанат стронция – неорганические перовскиты. Титанат бария известен как материал с высокой диэлектрической проницаемостью и спонтанной поляризацией. Пленки титаната бария и титаната стронция интенсивно исследуются для применения в микроэлектронике. Свойства пленок неорганических перовскитов зависят от технологии их получения, толщины и температуры термообработки.

Во **второй главе** изложена методика приготовления экспериментальных образцов и методы исследования их свойств. Для исследования электрофизических и оптических свойств структур с пленками титаната



стронция, титаната бария и оксида кремния был разработан ряд зольей с различным содержанием компонентов.

Золи титаната стронция готовились по разработанной ранее методике. Для формирования пленок ксерогеля  $\text{SrTiO}_3$  исходными компонентами зольей являлись ацетат стронция  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  98 % и тетраизопропоксид титана  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$  98 %. В качестве растворителей использовали уксусную кислоту и монометилловый эфир этиленгликоля. Ацетат стронция смешивали с уксусной кислотой до полного растворения солей. Тетраизопропоксид титана растворяли в монометилловом эфире этиленгликоля. После этого полученные растворы смешивались, и добавлялся ацетон в качестве стабилизатора [1, 3]. Использовались золи с различной концентрацией компонентов.

Для формирования пленок ксерогеля  $\text{SiO}_2$  был приготовлен золь, включающий этанол ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), тетраэтилортосиликат ( $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ ), дистиллированную воду ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и соляную кислоту ( $\text{HCl}$ ).

Для разработки методики формирования пленок титаната бария золь-гель методом и исследования их свойств подготовили несколько партий образцов с концентрацией зольей 45 – 60 мг/мл. Исходными компонентами зольей являлись тетраизопропоксид титана  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$  98 %, ацетат бария  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  98 %, уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и ацетилацетон  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ . Количество изопропоксида титана и ацетата бария было выбрано таким образом, чтобы получить золи необходимых массовых концентраций 45 – 60 мг/мл, а соотношение  $\text{Ti}/\text{Ba}$  соответствовало стехиометрическому составу титаната бария в пленках (т. е. 1:1). Смесь перемешивали в течение часа на электромеханической мешалке до полного растворения всех компонентов, в результате чего был сформирован устойчивый пленкообразующий золь [2, 4, 10, 11, 15].

Для исследования люминесценции в пленках титаната бария и в пленочных структурах разной конфигурации были приготовлены золи титаната бария с европием. Для этого в приготовленные по описанной выше методике золи титаната бария был добавлен нитрат европия. Были приготовлены золи с концентрациями 0,01 – 0,05 моль/л.

В качестве подложек использовались кварцевое стекло, пластины полированного монокристаллического кремния и структуры  $\text{Si}/\text{TiO}_x/\text{Pt}$ , предоставленные ОАО «ИНТЕГРАЛ».

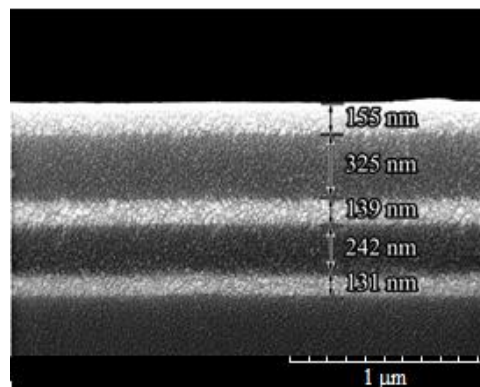
Пленки и пленочные структуры, полученные на кварцевом стекле и монокристаллическом кремнии, исследовались оптическими методами. Были исследованы спектры пропускания и отражения, спектры люминесценции, возбуждения люминесценции, а также индикатрисы люминесценции.

Пленки и пленочные структуры, полученные на кварцевом стекле, монокристаллическом кремнии и подложках  $\text{Si}/\text{TiO}_x/\text{Pt}$ , исследовались электрофизическими методами. Для этого на полученные образцы сверху дополнительно напылялись никелевые контакты. На таких образцах были измерены вольт-амперные характеристики структур (ВАХ).

Отработана методика формирования золей для формирования пленок ксерогелей титаната бария с концентрацией 45 – 60 мг/мл. Толщина однослойных пленок составляет 45 – 65 нм, пленки являются рентгеноаморфными при температуре термообработки 450 °С. Исследованы дисперсионные характеристики пленок титаната бария для указанных концентраций и продемонстрировано увеличение показателя преломления с увеличением концентрации золя. Дисперсия показателя преломления составляет 1,7 – 1,9 в диапазоне длин волн 350 – 1700 нм. Для пятислойного покрытия толщиной ~ 170 нм после термообработки при температуре 850 °С образование титаната бария подтверждается рентгенофазовым анализом. Показано, что при формировании многослойных покрытий титаната бария и оксида кремния сушка каждого слоя без их высокотемпературной термообработки приводит к образованию нечеткой границы раздела, и фотонная запрещенная зона на оптических спектрах не наблюдается [2, 4, 6].

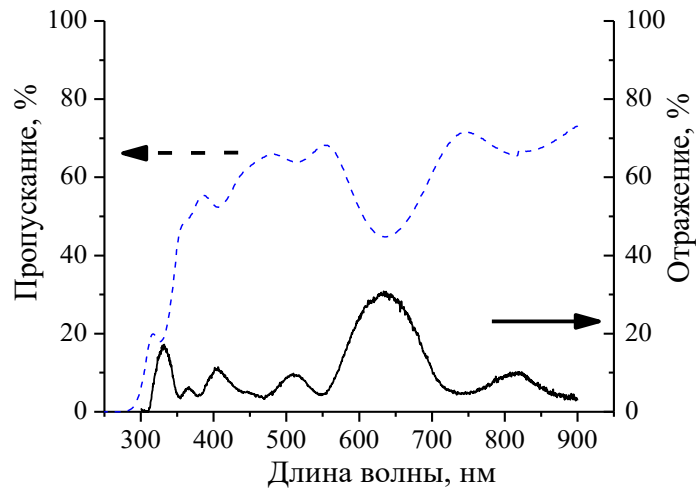
В третьей главе исследованы оптические свойства многослойных структур  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ , синтезированных золь-гель методом [4, 6 – 9].

Последовательное нанесение на подложки из кварцевого стекла центрифугированием пленок из золей, содержащих тетраэтоксисилан для формирования ксерогеля оксида кремния и ацетат бария для формирования ксерогеля титаната бария, и термообработка каждого слоя при температуре 450 °С приводит к формированию многослойных структур с толщиной чередующихся слоев ксерогелей (100 – 300) нм с резкими границами раздела (рисунок 1). Такая структура обладает фотонной запрещенной зоной, которая проявляется в наличии интерференционных минимумов в спектре пропускания и совпадающих с ними максимумов в спектре отражения (рисунок 2).



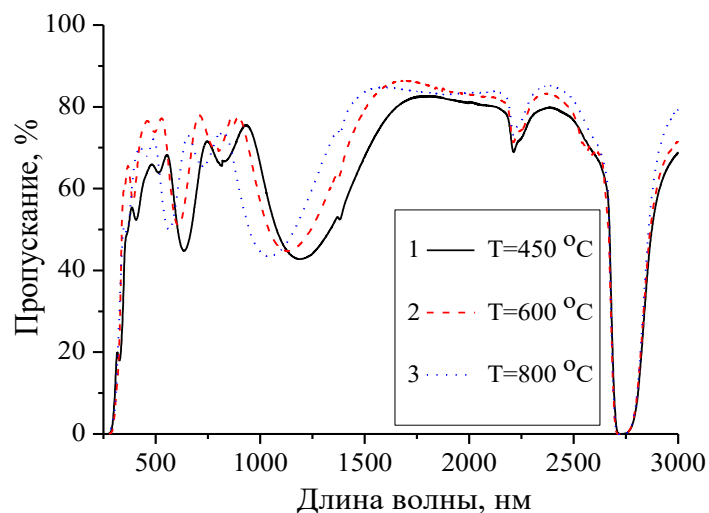
**Рисунок 1.** – РЭМ-изображение образца с пятислойной структурой  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$  с термообработкой каждого слоя при температуре 450 °С

Увеличение температуры термообработки от 450 до 800 °С вызывает образование наноразмерных зерен титаната бария, положение минимума фотонной запрещенной зоны смещается в коротковолновую область от 636 до 560 нм (рисунок 3), что согласно данным моделирования, проведенного методом матричных элементов, соответствует увеличению произведения толщины пленки на показатель преломления.



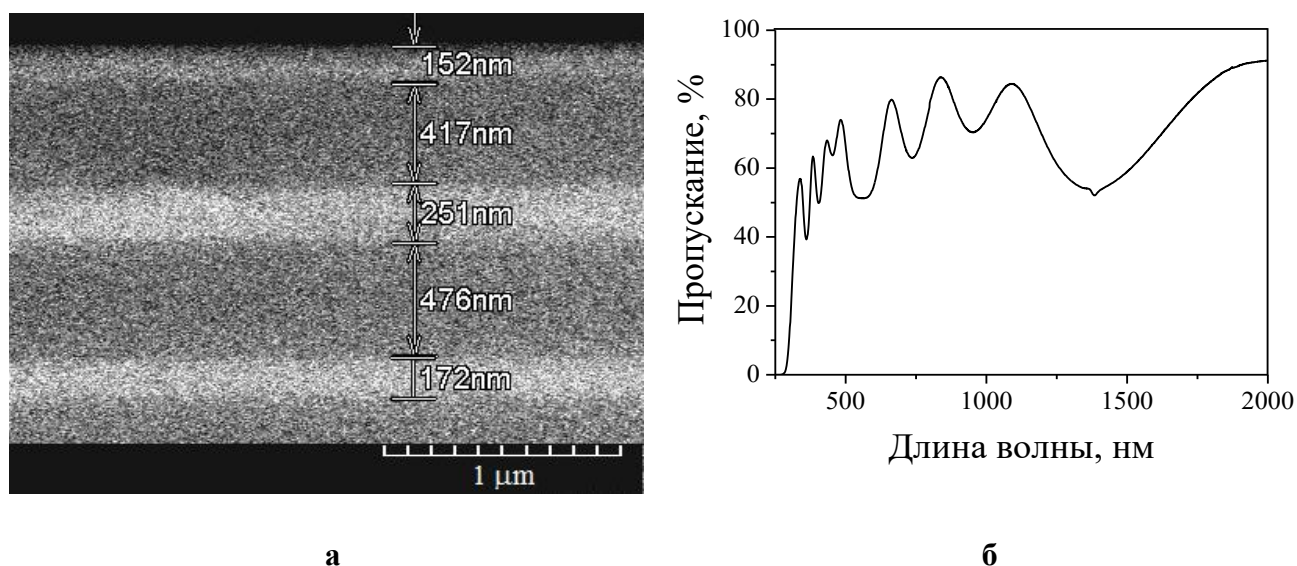
**Рисунок 2. – Спектры оптического пропускания и отражения образца с многослойной структурой  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{BaTiO}_3$  на подложке из кварцевого стекла**

С увеличением толщины слоев  $\text{SiO}_2$  от 210 – 230 нм к 420 – 480 нм и  $\text{BaTiO}_3$  от 80 – 120 нм к 150 – 250 нм в многослойной структуре  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$  положение фотонной запрещенной зоны смещается в длинноволновую область от 800 до 1400 нм (рисунок 4) [7], что также соответствует результатам моделирования [4, 6, 18]. Смещение полосы непрозрачности в ИК-область представляет интерес для оптических фильтров ИК-диапазона.



**Рисунок 3. – Спектры пропускания многослойной структуры, содержащей пять слоев  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ , после термообработки при различных температурах**

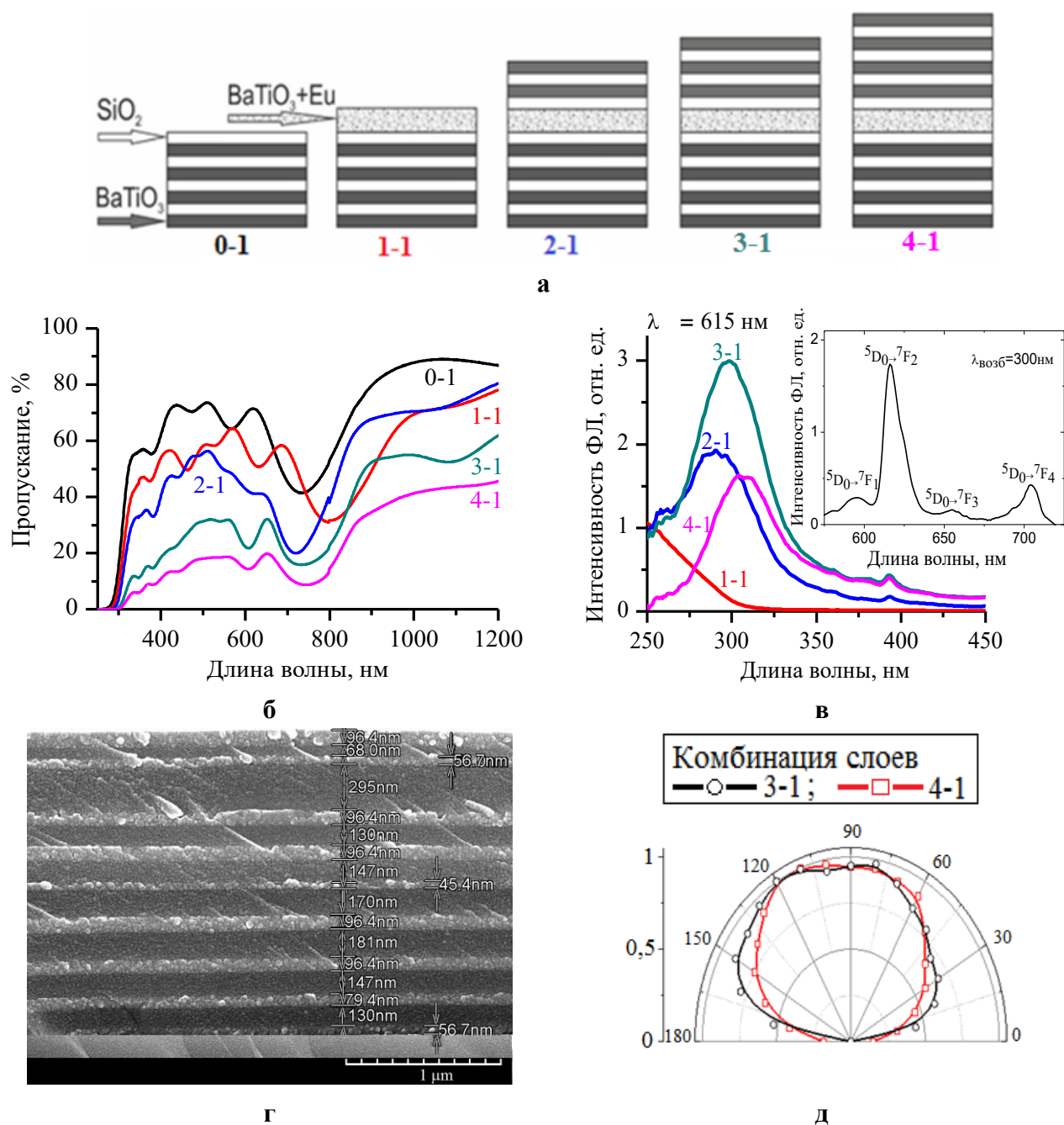
Формирование трехслойных покрытий с использованием пленок титаната бария также может приводить к ослаблению ИК-излучения при значительном сохранении прозрачности в видимом диапазоне, что продемонстрировано для структур  $\text{BaTiO}_3/\text{MgF}_2/\text{BaTiO}_3$  [8].



**а – РЭМ-изображение; б – спектр пропускания**  
**Рисунок 4. – РЭМ-изображение и спектр пропускания образца с многослойной структурой  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ , полученной после термообработки каждого слоя при температуре 450 °С**

Таким образом, сравнительно высокий показатель преломления аморфных пленок ксерогелей титаната бария позволяет рекомендовать их в качестве компонентов интерференционных фильтров, ослабляющих тепловое излучение ближнего ИК-диапазона, в сочетании с пленками с низким показателем преломления [8]. Результат представляет практический интерес для разработки технологии нанесения покрытий на стекле для окон автомобилей и домов в странах южных широт, например, Индии.

Также в третьей главе приводятся результаты исследований оптических свойств многослойных структур брэгговское зеркало/ $\text{BaTiO}_3$ :Eu/брэгговское зеркало, легированных европием [9, 16, 17]. Брэгговское зеркало представляет собой многослойную структуру  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ . Синтезированы два типа структур, легированных европием, – европий вне резонатора и в резонаторе. Типичный спектр фотолюминесценции многослойной структуры  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ , легированной европием, приведен на вставке к рисунку 5, в для длины волны возбуждения 300 нм. Наблюдаемые полосы соответствуют переходам трехвалентного европия  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 1, 2, 3, 4$ ) с основной полосой 615 нм, соответствующей переходу  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Спектры возбуждения люминесценции исследовались для наиболее интенсивного перехода  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  с максимумом 615 нм. Для европия вне резонатора спектры пропускания, люминесценции и возбуждения люминесценции регистрировались по мере наращивания слоев верхнего брэгговского зеркала, что сопровождается формированием полосы непрозрачности в спектрах пропускания, интенсивность которой увеличивается с ростом числа слоев (рисунок 5). Наблюдается смещение полосы возбуждения люминесценции в длинноволновую область для длины волны излучения 615 нм с увеличением числа слоев  $\text{SiO}_2/\text{BaTiO}_3$  верхнего брэгговского зеркала.

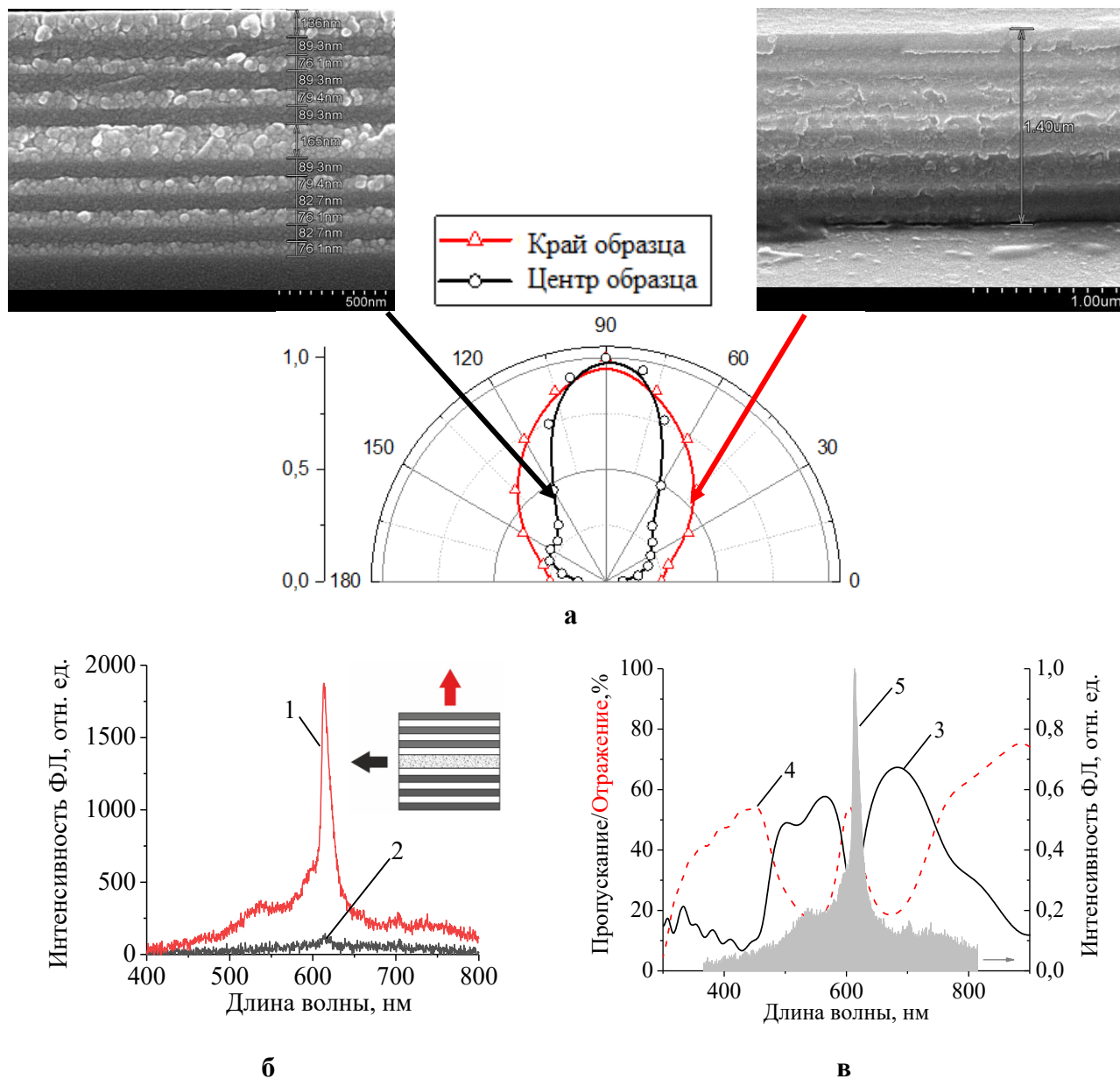


**а** – схема нанесенных слоев; **б** – спектры пропускания; **в** – спектры возбуждения фотолюминесценции образца, полученные для комбинации слоев 0-1, 1-1, 2-1, 3-1 и 4-1, длина волны излучения 615 нм. На вставке – спектр ФЛ образца, комбинация 1-3 для длины волны возбуждения 300 нм; **г** – РЭМ-изображение образца; **д** – индикатрисы люминесценции для образца, полученные для комбинаций 3-1 и 4-1, длина волны излучения 615 нм, длина волны возбуждения 337 нм

**Рисунок 5.** – Оптические спектры, РЭМ-изображение и индикатрисы люминесценции образца с европием вне резонатора с изображением схемы нанесенных слоев

Для европия в резонаторе толщина слоя ксерогеля  $\text{BaTiO}_3$  составляет 165 нм и соответствует полуволновому слою для длины волны излучения 615 нм (рисунок б). Для этого образца наблюдается усиление люминесценции европия в 13 раз в направлении нормали к поверхности по сравнению с направлением вдоль плоскости образца. Максимум полосы люминесценции для

европия в резонаторе соответствует максимуму в спектре пропускания и минимуму в спектре отражения около 615 нм, и индикатриса люминесценции для этого образца наиболее анизотропна и вытянута в направлении нормали к поверхности. Индикатрисы люминесценции, измеренные в середине структуры и на периферии, иллюстрируют качество многослойного покрытия, подтверждая данные электронной микроскопии.



**а – РЭМ-изображения и индикатрисы люминесценции;**

**б – спектры люминесценции в направлении нормали к поверхности 1 и вдоль плоскости поверхности подложки 2, длина волны возбуждения 337 нм;**

**в – спектры пропускания 3 и отражения 4 и спектр фотолюминесценции 5 в направлении нормали к поверхности**

**Рисунок 6. – РЭМ-изображения и оптические спектры образца с европием в резонаторе**

В четвертой главе приведены результаты электрофизических измерений структур с пленками титаната стронция, сформированных золь-гель методом и магнетронным распылением, и титаната бария, сформированными золь-гель методом (рисунок 7). Показано, что структуры кремний р-типа/титанат стронция/никель демонстрируют фототок при прямом и обратном смещении, причем фоточувствительность сохраняется при длительном хранении образцов в комнатных условиях (рисунок 8). Освещение образцов осуществлялось галогенной лампой с интенсивностью  $57 \text{ мВт/см}^2$  [5, 12, 13]. Для титаната стронция толщиной 50 нм ток обратного смещения при освещении составляет 110 мкА при напряжении 10 В, для пленки титаната бария толщиной 165 нм фототок при обратном смещении составляет 2500 мкА. Значения фототока при обратном смещении рассмотренных структур с пленками как титаната бария, так и титаната стронция существенно превышают значения фототока для структуры Si/Ni и структур кремний р-типа/титанат стронция/никель с пленками титаната стронция, сформированными золь-гель методом или магнетронным распылением (рисунок 9).

Золь-гель методом были сформированы многослойные структуры с поликристаллической пленкой титаната бария толщиной около 200 нм (рисунки 10 – 11) и изготовлены конденсаторы, для которых в диапазоне частот 10 кГц – 2 МГц получены параметры: диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 232 - 214$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta = 0,02 - 0,16$  при нулевом напряжении смещения и при напряжении смещения 10 В  $\epsilon = 135 - 124$  и  $\text{tg}\delta = 0,02 - 0,10$ .

Для конденсаторных структур с пленками титаната стронция получена диэлектрическая проницаемость более высокая, а тангенс угла диэлектрических потерь более низкий с использованием золь-гель технологии по сравнению с технологией магнетронного распыления, таблица 1 [14].

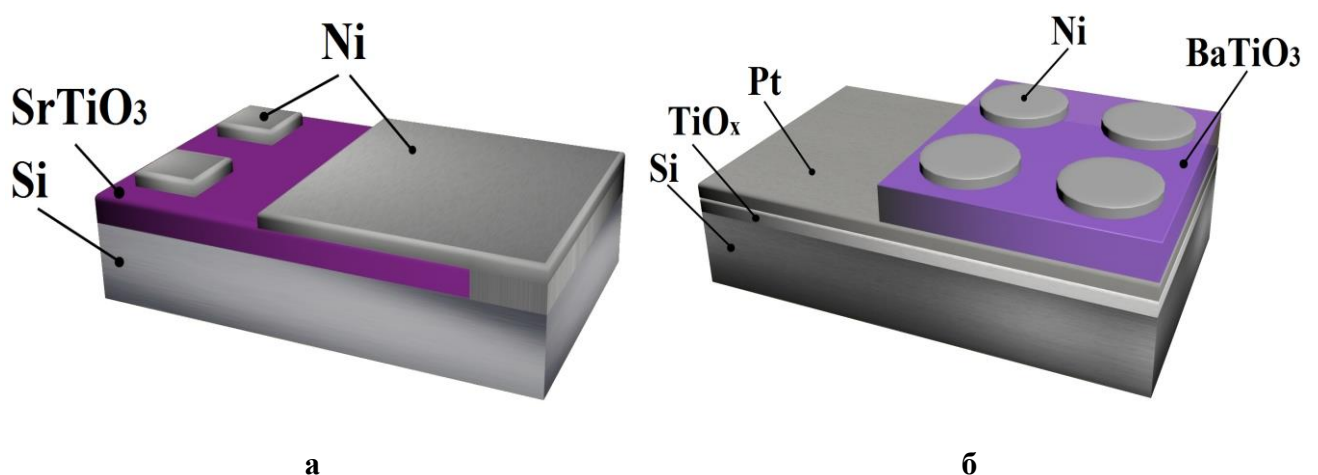


Рисунок 7. – Схематическое изображение структур для измерения фототока (а), конденсаторных и мемристорных параметров (б)

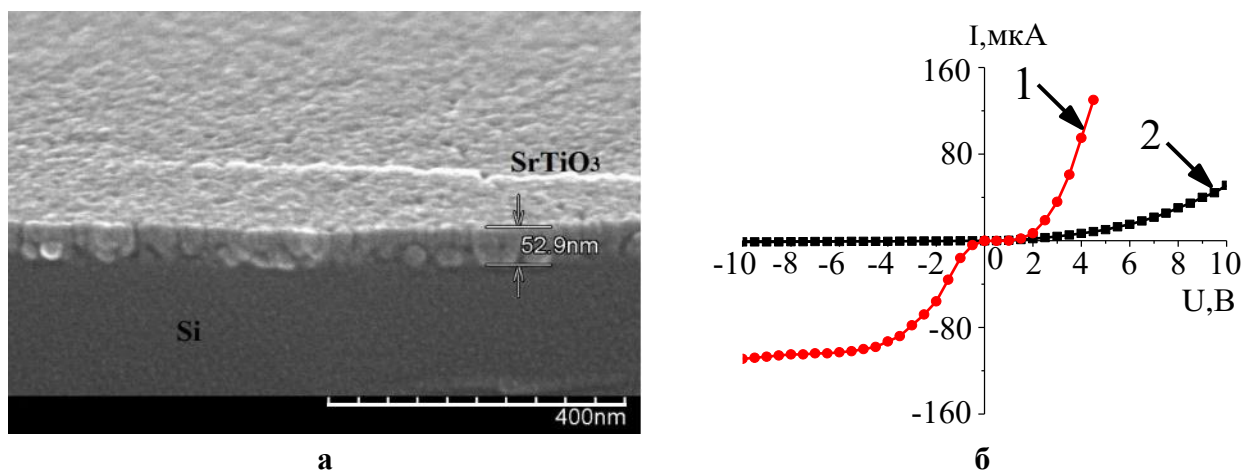
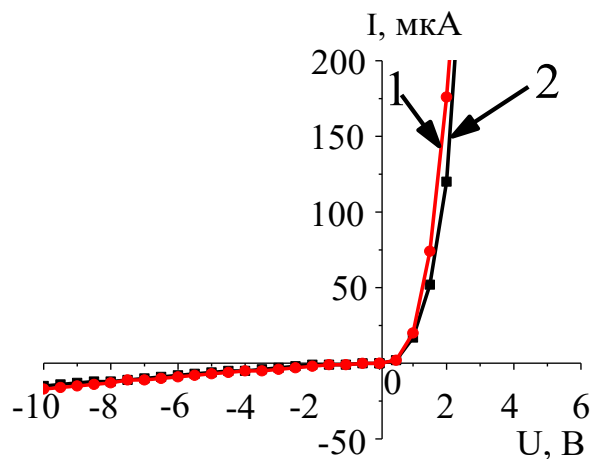


Рисунок 8. – РЭМ-изображение (а) и ВАХ (б) пленки титаната стронция на структуре Si/SrTiO<sub>3</sub>/Ni после отжига при температуре 750 °С длительностью 30 мин



1 – при освещении; 2 – без освещения

Рисунок 9. – ВАХ структуры Si/Ni с подложкой КДБ-12

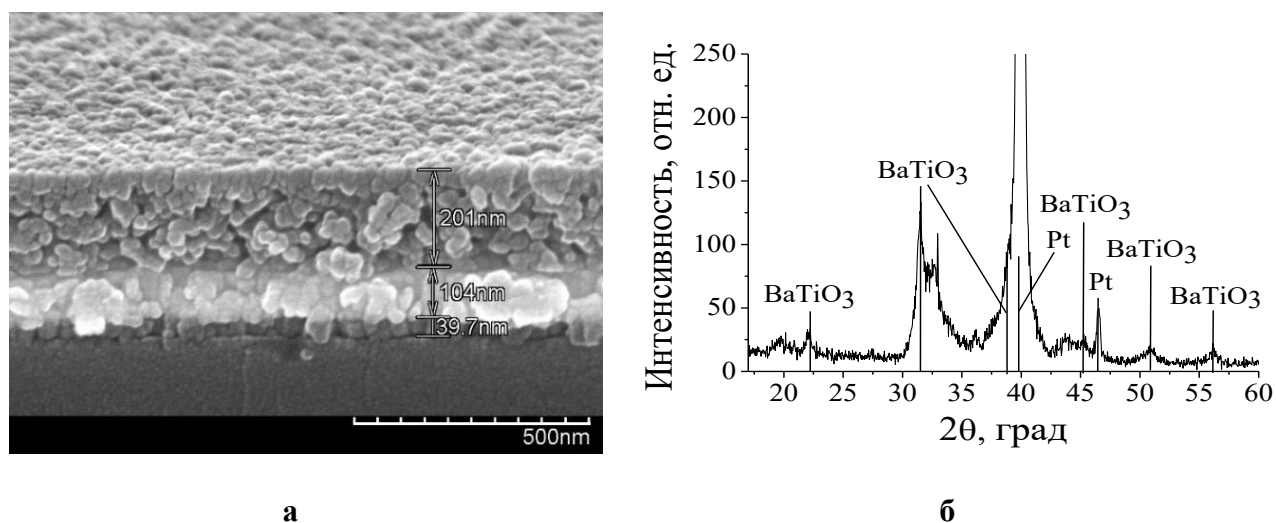
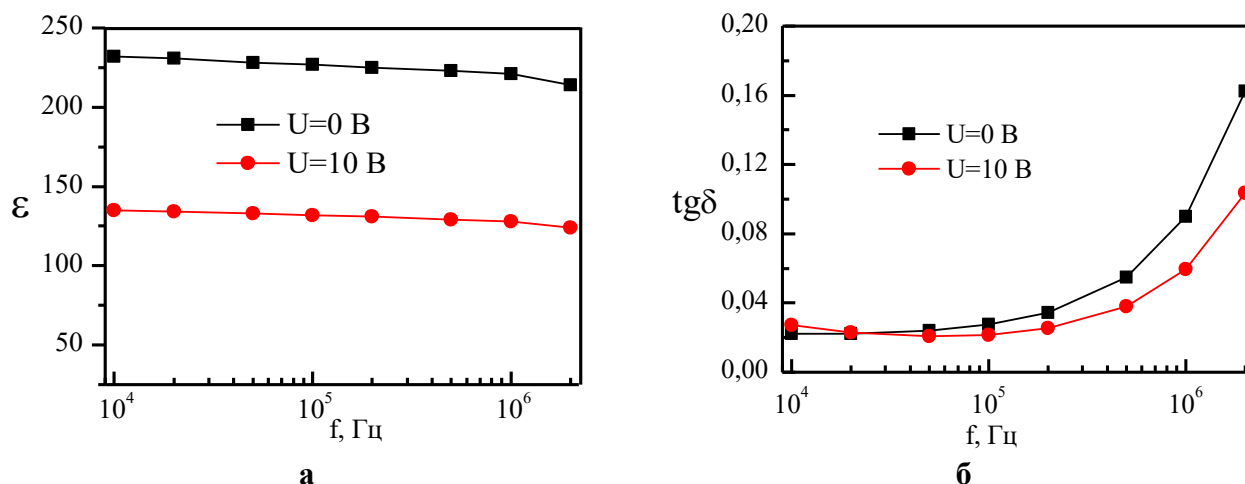


Рисунок 10. – РЭМ-изображение (а) и дифрактограмма (б) пленки титаната бария на структуре Si/TiO<sub>x</sub>/Pt после отжига при температуре 750 °С длительностью 60 мин





**Рисунок 11. – Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) в конденсаторной структуре с пленкой ксерогеля BaTiO<sub>3</sub> от напряжения для частот от 10 кГц до 2 МГц**

**Таблица 1. – Параметры конденсаторных структур для частоты 1 МГц с пленками титаната стронция, полученными различными методами [14]**

Способ формирования	Емкость, пФ	Диэлектрическая проницаемость, ε	Тангенс угла диэлектрических потерь, tgδ	Толщина, нм
Магнетронное напыление	498	124	0,1	200
Золь-гель	647	259	0,08	250

В пленках титаната стронция, сформированных золь-гель методом толщиной 50 – 300 нм, обнаружено переключение из низкоомного состояния в высокоомное при подаче напряжения смещения до 15 В, что воспроизводится как для конденсаторных структур с нижним электродом из платины [3], так и для структур с двумя верхними электродами из никеля [5], что представляет интерес для разработки мемристоров на их основе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

1. Установлено, что нанесение центрифугированием раствора, содержащего тетраизопророксид титана  $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ , ацетат бария  $Ba(CH_3COO)_2$ , уксусную кислоту  $CH_3COOH$  и ацетилацетон  $CH_3COCH_2COCH_3$  с концентрацией 45 – 60 мг/мл, на кремний, и их термообработка при 450 °С обеспечивает формирование аморфных пленок ксерогелей титаната бария

толщиной 45 – 65 нм с дисперсией показателя преломления 1,7 – 1,9 в диапазоне длин волн 350 – 1700 нм [2, 4, 6].

2. Установлено, что образование плоских границ раздела между слоями ксерогелей диоксида кремния и титаната бария в многослойных структурах с чередующимся показателем преломления на масштабе длины волны оптического диапазона обеспечивается при термообработке каждого слоя при температуре 450 °С, что приводит к наличию в таких структурах фотонной запрещенной зоны в видимом и ближнем ИК-диапазоне, экстремум которой смещается от 636 к 560 нм при повышении температуры обработки до 800 °С. При увеличении толщины слоев  $\text{SiO}_2$  от 210 – 230 нм к 420 – 480 нм и  $\text{BaTiO}_3$  от 80 – 120 нм к 150 – 250 нм в структурах с финишной термообработкой при 450 °С наблюдается длинноволновое смещение экстремума фотонной запрещенной зоны от 800 до 1400 нм, что позволяет их использовать в качестве оптических интерференционных фильтров, включая возможность ослабления ИК-излучения при сохранении сравнительно высокой прозрачности в видимом диапазоне [6, 7, 8].

3. Показано, что в сформированных золь-гель методом и финишной термообработкой при 450 °С многослойных структурах  $\text{SiO}_2/\text{BaTiO}_3$  толщиной порядка 1,4 мкм, в которых золь для получения  $\text{BaTiO}_3$  содержал ацетат европия, при комнатной температуре наблюдается возбуждаемая УФ-излучением фотолюминесценция европия с наиболее интенсивной полосой на длине волны 615 нм, соответствующей переходу  $D_0^5 \rightarrow F_2^7$  трехвалентного европия, для которой интенсивность, спектр возбуждения и индикатриса люминесценции изменяются в зависимости от регулирования золь-гель технологией морфологии структуры, позволяя усилить люминесценцию европия в направлении нормали к поверхности структуры в 13 раз по сравнению с направлением вдоль поверхности при достижении толщины легированного европием слоя титаната бария 165 нм, что позволяет их использовать в многослойных люминофорах с преобразованием УФ-излучения в видимое с направленной видимой люминесценцией [9].

4. Структуры из наноструктурированных пленок перовскитов титаната бария (165 нм) и титаната стронция (50 нм), сформированные золь-гель методом на монокристаллическом кремнии с р-типом проводимости при финишной термообработке 750 °С, с верхними электродами из никеля являются фоточувствительными, и определено, что при освещении структур излучением галогенной лампы с интенсивностью 57 мВт/см<sup>2</sup> и напряжении обратного смещения 10 В наблюдается фототок порядка 2500 мкА для титаната бария и 110 мкА для титаната стронция, что превышает значение фототока для структур без пленок этих перовскитов (около 20 мкА), что свидетельствует о перспективе применения тонких пленок неорганических перовскитов в фотодетекторах на кремнии [5].

5. В пленках титаната стронция, сформированных золь-гель методом, обнаружено переключение из низкоомного состояния в высокоомное, сопровождаемое изменением тока: для однослойных структур толщиной около

50 нм с двумя верхними электродами из никеля переключение наблюдается при прямом напряжении смещения 6 В с уменьшением тока на два порядка до 1 мкА; для структур с нижним электродом из платины и верхним электродом из никеля с многослойной пленкой титаната стронция толщиной от 300 нм, исключаящей пробой, переключение из низкоомного (10 – 20 Ом) в высокоомное (13 – 17 кОм) достигается при напряжении 10 – 12 В [1, 3, 5].

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Многослойные структуры  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$  и  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}/\text{SiO}_2$ , сформированные золь-гель методом, могут применяться в качестве брэгговских зеркал и микрорезонаторов. Усиление люминесценции европия в микрорезонаторах  $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$ , сформированных на кварцевом стекле между брэгговскими зеркалами  $\text{SiO}_2/\text{BaTiO}_3$ , представляет интерес для преобразования УФ-излучения в видимое для повышения эффективности солнечных элементов. Структуры с пленками ксерогелей  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$  и  $\text{BaTiO}_3/\text{MgF}_2$  могут использоваться для ослабления ИК-излучения при сохранении высокой прозрачности в видимом диапазоне для контроля прохождения солнечного излучения в окнах зданий и автомобилей в странах с высокой среднегодовой температурой. Обнаруженный фототок в структурах с пленками титаната стронция (титаната бария) на кремнии и возможность легирования лантаноидами перовскитов представляет интерес для разработки тонкопленочных детекторов излучения. Структуры с пленками титаната бария толщиной около 200 нм могут использоваться в интегральных конденсаторах, рассчитанных на работу в диапазоне частот 10 кГц – 2 МГц с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = 232 - 214$  и тангенсом угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta = 0,02 - 0,16$ . Переключение из низкоомного в высокоомное состояния в пленках ксерогелей титаната стронция толщиной 50 – 300 нм представляет интерес для их дальнейшего изучения для разработки тонкопленочных мемристоров.

## **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ**

### **Статьи в рецензируемых научных журналах**

1. Оптические свойства пленок титаната стронция, сформированных золь-гель методом на кварцевых подложках / А. И. Кулак, Х. Сохраби Анараки, Н. В. Гапоненко, Л. С. Хорошко, П. А. Холов, Т. Ф. Райченко // Журнал прикладной спектроскопии. – 2017. – № 1 (84). – С. 150 – 153.

2. Холов, П. А. Золь-гель синтез и перспективы применения пленок титаната бария / П. А. Холов, М. В. Руденко, Н. В. Гапоненко // Доклады БГУИР. – 2017. – № 4 (106). – С. 32 – 36.

3. Исследование электрического сопротивления пленок титаната стронция, выращенных золь-гель методом / А. В. Ермачихин, Н. В. Мухин,

В. Г. Литвинов, Н. Б. Рыбин, М. В. Руденко, Н. В. Гапоненко, П. А. Холов // Вестник РГРТУ. – 2017. – № 62. – С. 178 – 183.

4. Золь-гель синтез и пропускание многослойных покрытий  $BaTiO_3/SiO_2$  / К. С. Сукалин, Т. Ф. Райченко, Н. В. Гапоненко, К. В. Шейдакова, И. В. Луконина, П. А. Холов, И. В. Свешников, К. Р. С. Сома Раджи // Доклады БГУИР. – 2018. – № 4 (114). – С. 58 – 63.

5. Фототок в структурах кремний/титанат стронция/никель / П. А. Холов, Н. В. Гапоненко, Д. А. Голосов, С. М. Завадский, Б. С. Колосницын, В. А. Иванов, В. В. Колос // Доклады БГУИР. – 2018. – № 1 (111). – С. 19 – 24.

6. Оптические свойства многослойных пленочных структур  $BaTiO_3/SiO_2$  сформированных золь-гель методом / Н. В. Гапоненко, П. А. Холов, К. С. Сукалин, Т. Ф. Райченко, С. А. Тихомиров, Р. Субасри, К. Р. С. Сома Раджи, А. В. Мудрый // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61, № 3 – С. 528 – 532.

7. Sol-gel fabrication and luminescence properties of multilayer Eu-doped  $BaTiO_3/SiO_2$  xerogel nanostructures / Yu. D. Karnilava, P. A. Kholov, N. V. Gaponenko, T. F. Raichenok, S. A. Tikhomirov, I. L. Martynov, E. V. Osipov, A. A. Chistyakov, N. I. Kargin // International Journal of Nanoscience. – 2019. – Vol. 18, № 3 – 4. – P. 1940044-1 – 1940044-4.

8. Sol-gel derived  $Ba/SrTiO_3-MgF_2$  solar control coating stack on glass for architectural and automobile applications / R. Subasri, D. S. Reddy, K. R. C. Soma Raju, K. S. Rao, P. Kholov, N. Gaponenko // Research on Chemical Intermediates. – 2019. – Vol. 45, № 8. – P. 4179 – 4191.

9. Enhanced luminescence of europium in sol-gel derived  $BaTiO_3/SiO_2$  multilayer cavity structure / N. V. Gaponenko, P. A. Kholov, T. F. Raichenok, S. Ya. Prislopski // Optical Materials. – 2019. – Vol. 96. – P. 109265.

### **Статьи в сборниках материалов конференций**

10. Морфологический анализ пленок титаната бария и титаната стронция, сформированных золь-гель методом при различных температурах отжига / П. А. Холов, Х. Сохраби Анараки, М. В. Руденко, Н. А. Трацевский, В. Л. Ярошкин, Н. В. Гапоненко // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сб. тр. X Междунар. конф., Санкт-Петербург, 4 – 7 июля 2016 г. / Политехнический университет. – СПб., 2016. – С. 349 – 350.

11. Кушанова, С. Исследование некоторых физических свойств модифицированного титаната бария ( $BaTiO_3$ ) / С. Кушанова, П. Холов // Наука и образование – 2017: сб. материалов XII Междунар. науч. конф. студентов и молодых ученых, Астана, 14 апреля 2017 г. / Евразийский национальный университет. – СПб., 2017. – С. 475 – 478.

12. Фототок в пленках титаната стронция на кремнии / П. А. Холов, Н. Д. Монархович, Н. В. Гапоненко, Х. Сохраби Анараки, М. В. Руденко, Д. А. Голосов, В. А. Иванов, Н. И. Каргин. // Мокеровские чтения-2017: сб. тр. 8-й Междунар. науч.-практ. конф. по физике и технологии

наногетероструктурной СВЧ-электроники, Москва, Россия, 24 мая 2017 г. / НИЯУ МИФИ. – М., 2017. – С. 86 – 87.

13. Photocurrent in the diode structure with strontium titanate xerogel films on p-type silicon / Xiang Wang, Zhiqun Cheng, H. Sohrabi Anaraki, N. V. Gaponenko, B. S. Kolosnitsin, P. A. Kholov, N. D. Manarkhovich, D. A. Golosov, V. A. Ivanov, N. I. Kargin // *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Proceedings of the Intern. Conf. «Nanomeeting-2017»*, Minsk, Belarus, 30 May – 2 June, 2017 / World Scientific, ed. by V. E. Borisenko [et al.]. – Singapore, 2017. – P. – 483 – 486.

14. Конденсаторные структуры на основе пленок титаната стронция, сформированных золь-гель методом и магнетронным распылением / П. А. Холов, Н. В. Гапоненко, Д. А. Голосов, В. В. Голосов, А. А. Шевченко, Х. Сохраби Анараки, Н. И. Каргин // *Мокеровские чтения-2018: сб. тр. 9-й Междунар. науч.-практ. конф. по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники*, Москва, Россия, 23 мая 2018 г. / НИЯУ МИФИ. – М., 2018. – С. 136 – 137.

15. Золь-гель синтез многослойных пленочных структур титанат бария/оксид кремния / П. А. Холов, К. С. Сукалин, В. Д. Живулько, Н. В. Гапоненко, А. Холов // *Современные проблемы физики: материалы VI Междунар. конф., посвященной 110-летию академика Академии наук Республики Таджикистан С. У. Умарова и 90-летию академика Академии наук Республики Таджикистан А. А. Адхамова*. Душанбе, Таджикистан, 29 –30 июня 2018 г. / Эр-Граф, 2018. – С. 307 – 309.

16. Room temperature Eu and Er luminescence from amorphous sol-gel derived BaTiO<sub>3</sub> films embedded in multi-layer structures / N. Gaponenko, P. Kholov, Y. Karnilava, L. Khoroshko, K. Sukalin, E. Chubenko, R. Subasri, D. Sreenivas Reddy, K. R. Soma Raju, K. Srinivasa Rao, V. Zhivulko // *Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. VIII Междунар. науч. конф., Минск, 24 – 28 сентября 2018 г.: в 3 т. / ГНПЦ НАН Беларуси по материаловедению; ред. колл.: Н. М. Олехнович (пред.) [и др.]*. – Минск: Ковчег, 2018. – Т. 1. – С. 186 – 188.

17. Sol-gel derived solar control coatings on glass for architectural and automobile applications / Subasri Raghavan, Dendi Sreenivas Reddy, Kalidindi Ramachandra Soma Raju, Kakara Srinivasa Rao, Gaponenko Nikolai, Kholov Pavgav // *Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. VIII Междунар. науч. конф., Минск, 24 – 28 сентября 2018 г.: в 3 т. / ГНПЦ НАН Беларуси по материаловедению; ред. колл.: Н. М. Олехнович (пред.) [и др.]*. – Минск: Ковчег, 2018. – Т. 1. – С. 129 – 130.

18. Влияние термообработки на спектры пропускания многослойных структур BaTiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, сформированных золь-гель методом / П. А. Холов, Н. В. Гапоненко, Т. Ф. Райченко, К. В. Шейдакова // *Диагностика наноматериалов и наноструктур: сб. тр. Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых, – Рязань, 01 – 06 октября 2018 г.: в 3 т. – Рязань, 2018. – Т. 3. – С. 55 – 57.*

19. Оптические характеристики пленок титаната бария на стеклянных подложках / Н. И. Стаськов, П. А. Холов, Л. И. Сотская, Н. В. Гапоненко,

Н. А. Кречотень // Проблемы взаимодействия излучения с веществом: материалы V Междунар. науч. конф. посвященной академику Б. В. Бокутю, Гомель, 14 – 16 ноября 2018 г. / ГГУ им. Ф. Скорины. – Гомель, 2018. – С. 223 – 227.

20. Исследование фотоэлектрических свойств тонкопленочных гетероструктур сегнетоэлектрик-полупроводник / Н. В. Мухин, Г. А. Коноплев, К. В. Кочунов, М. В. Руденко, Н. В. Гапоненко, П. А. Холов, С. М. Завадский, Д. А. Голосов, В. В. Колос // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сб. тр. X Междунар. конф., Санкт-Петербург, 19 – 21 ноября 2018 г. / Политехнический университет. – СПб., 2018. – С. 224.

21. Оптические свойства многослойных структур, сформированных золь-гель методом / Д. А. Парафинюк, П. А. Холов, К. С. Сукалин, Т. Ф. Райченко, Н. В. Гапоненко // Физика конденсированного состояния материалы XXVII междунар. науч. практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, Беларусь, 18 апреля 2019 г. С. 67 – 69.

## РЭЗІЮМЭ

Холаў Пайраў Алімахмадавіч

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СІНТЭЗ ПЛЁНАК ТЫТАНАТУ БАРЫЮ І ТЫТАНАТУ  
СТРОНЦЫЮ ДЛЯ ПРЫМЯНЕННЯ Ў СТРУКТУРАХ НАНАФАТОНІКІ  
І МІКРАЭЛЕКТРОНІКІ

**Ключавыя словы:** золь-гель, фатонныя крышталі, тытанат барыю, тытанат стронцыю, люмінесцэнцыя, эўропій, кандэнсатары, фотаток.

**Мэта работы:** устанаўленне фізіка-хімічных заканамернасцей фарміравання плёнак тытанату барыю і тытанату стронцыю золь-гель метадам на падкладках крэмнію і кварцавага шкла, устанаўленне іх аптычных і электрафізічных уласцівасцей у залежнасці ад рэжымаў фарміравання і складу, даследаванне іх ёмістасных, рэзістыўных і фотаэлектрычных уласцівасцей у кандэнсатарных, мемрыстарных і фотаадчувальных тонкаплёнкавых структурах.

**Метады даследавання:** электронная мікраскапія, люмінесцэнцыя, вымярэння вольт-амперных і вольт-фарадных характарыстык, рэнтгенафазны аналіз і інш.

**Атрыманыя вынікі і іх навізна:**

1) Распрацаваны золі і метадыка фарміравання плёнак ксерагеляў тытанату барыю таўшчынёй 50 – 300 нм і ўстаноўлена, што шматслойныя перыядычныя структуры тытанат барыю / аксід крэмнію, сфарміраваныя золь-гель метадам, з'яўляюцца аднамернымі фатоннымі крышталямі аптычнага дыяпазону, для якіх паласа непразрыстасці зрушваецца ў караткахвалевую вобласць з павелічэннем тэмпературы тэрмаапрацоўкі і ў даўгахвалевую вобласць з павелічэннем таўшчыні слаёў ксерагеляў абодвух матэрыялаў.

2) Паказана, што шматслойныя структуры ксерагеляў тытанату барыю і аксиду крэмнію з таўшчынёй слаёў каля 100 нм, якія змяшчаюць легіраваны эўропіем слой тытанату барыю таўшчынёй 165 нм, дэманструюць пры пакаёвай тэмпературы люмінесцэнцыю трохвалентнага еўропію з найбольш інтэнсіўнай паласой  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  на даўжыні хвалі 615 нм, для якой інтэнсіўнасць пры аптымізацыі структуры ўзрастае ў 13 разоў у кірунку нармалі ўзору ў параўнанні з кірункам уздоўж яго плоскасці.

3) Паказана, што структуры з плёнкамі ксерагеляў тытанату барыю і тытанату стронцыю на крэмніі р-тыпу з'яўляюцца фотаадчувальнымі. Для фотаадчувальных структур з плёнкамі тытанату стронцыю таўшчынёй 50 нм назіраецца пераключэнне з высакамнага стану ў нізкаомны пры напружанні каля 7 В. Плёнкі ксерагеляў тытанату барыю таўшчынёй каля 200 нм характарызуюцца дыэлектрычнай пранікальнасцю  $\epsilon$  каля 230 і  $\text{tg}\delta = 0,02 - 0,1$  у дыяпазоне частот 10 кГц – 2 МГц і могуць выкарыстоўвацца для распрацоўкі тонкаплёнкавых кандэнсатараў.

**Галіна прымянення:** мікраэлектроніка, оптыка, нанафатоніка.

## РЕЗЮМЕ

Холов Пайрав Алимахмадович

### ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ПЛЕНОК ТИТАНАТА БАРИЯ И ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СТРУКТУРАХ НАНОФОТОНИКИ И МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

**Ключевые слова:** золь-гель, фотонные кристаллы, титанат бария, титанат стронция, люминесценция, европий, конденсаторы, фототок.

**Цель работы:** установление физико-химических закономерностей формирования пленок титаната бария и титаната стронция золь-гель методом на подложках из кремния и кварцевого стекла, установление их оптических и электрофизических свойств в зависимости от режимов формирования и состава, исследование их емкостных, резистивных и фотоэлектрических свойств в конденсаторных, мемристорных и фоточувствительных тонкопленочных структурах.

**Методы исследования:** электронная микроскопия, люминесценция, измерения вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик, рентгенофазовый анализ и др.

#### **Полученные результаты и их новизна:**

1) Разработаны золи и методика формирования пленок ксерогелей титаната бария толщиной 50 – 300 нм и установлено, что многослойные периодические структуры титанат бария/оксид кремния, сформированные золь-гель методом, являются одномерными фотонными кристаллами оптического диапазона, для которых полоса непрозрачности смещается в коротковолновую область с увеличением температуры термообработки и в длинноволновую область с увеличением толщины слоев ксерогелей обоих материалов.

2) Показано, что многослойные структуры ксерогелей титаната бария и оксида кремния с толщиной слоев около 100 нм, содержащие легированный европием слой титаната бария толщиной 165 нм, демонстрируют при комнатной температуре люминесценцию трехвалентного европия с наиболее интенсивной полосой  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  на длине волны 615 нм, для которой интенсивность при оптимизации структуры возрастает в 13 раз в направлении нормали образца по сравнению с направлением вдоль его плоскости.

3) Показано, что структуры с пленками ксерогелей титаната бария и титаната стронция на кремнии р-типа являются фоточувствительными. Для фоточувствительных структур с пленками титаната стронция толщиной 50 нм наблюдается переключение из высокоомного состояния в низкоомное при напряжении около 7 В. Пленки ксерогелей титаната бария толщиной около 200 нм характеризуются диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  около 230 и  $\text{tg}\delta = 0,02 - 0,1$  в диапазоне частот 10 кГц – 2 МГц и могут использоваться для разработки тонкопленочных конденсаторов.

**Область применения:** микроэлектроника, оптика, нанофотоника.



## SUMMARY

**Kholov Payrav Alimakhmadovich**

### SOL-GEL SYNTHESIS OF BARIUM TITANATE AND STRONTIUM TITANATE FILMS FOR APPLICATION IN THE STRUCTURES FOR NANOPHOTONICS AND MICROELECTRONICS

**Key words:** sol-gel, photonic crystals, barium titanate, strontium titanate, luminescence, europium, capacitors, photocurrent.

**The aim of the work:** The establishment of the physical-chemical peculiarities of fabrication the barium titanate and strontium titanate films with sol-gel method on silicon and fused silica substrates, the establishment of their optical and electrophysical properties as a function of fabrication regimes and content, development of their capacitance, resistive and photoelectrical properties in the capacitor, memristor and photosensitive thin film structures.

**Methods of investigation:** electron microscopy, luminescence, measurements of capacity-voltage and current-voltage characteristics, X-ray diffraction analysis.

**The obtained results and their novelty:**

1) The sols and the methods of fabrication the barium titanate xerogel films 50 – 300 nm in thickness have been developed and it was established, that the sol-gel derived multilayer periodical structures barium titanate/silicon dioxide are the one dimensional photonic crystals of optical range, for which the stop band is shifted towards the short wavelength range with the increase the temperature of heat treatment and towards the long wavelength range with the increase the thickness of the layers of both of the materials.

2) It was shown, that multilayer structures of barium titanate and silicon oxide xerogels with the thickness of the layers about 100 nm, containing europium-doped barium titanate layer 165 nm in thickness, demonstrate at room temperature luminescence of trivalent europium with the most intensive band  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  at the wavelength 615 nm, which intensity for the optimized structure increases 13 times at direction along the surface normal as compared with the surface plane of the sample.

3) It was shown, that the structures with barium titanate and strontium titanate xerogel films on p-type silicon are photosensitive. For the photosensitive structures with strontium titanate films 50 nm in thickness the switching from high resistance state to low resistance state is observed at about 7 V. The barium titanate xerogel films about 200 nm in thickness are characterized with the dielectric constant  $\epsilon$  about 230 and  $\text{tg}\delta = 0,02 - 0,1$  for the frequency range 10 kHz – 2 MHz and could be used for the development of thin film capacitors.

**Application field:** microelectronics, optics, nanophotonics

*Научное издание*

**Холов Пайрав Алимахмадович**

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ПЛЕНОК ТИТАНАТА БАРИЯ И ТИТАНАТА  
СТРОНЦИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СТРУКТУРАХ  
НАНОФОТОНИКИ И МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы  
(материалы для электроники и фотоники)

---

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

---

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования  
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

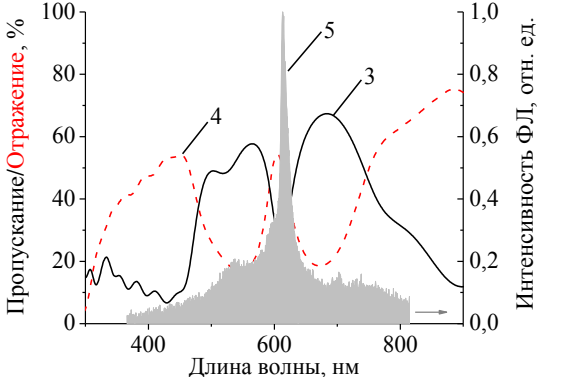
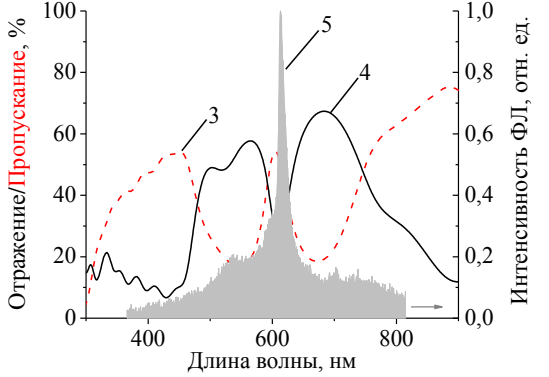
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий №1/238 от 24.03.2014,

№2/113 от 07.04.2014, №3/615 от 07.04.2014.

Ул. П. Бровки, 6, 2200013, г. Минск

## ЛИСТ ИСПРАВЛЕНИЙ

в тексте автореферата диссертации Холова Пайрава Алимахмадовича  
 «Золь-гель синтез пленок титаната бария и титаната стронция для применения в  
 структурах нанофотоники и микроэлектроники»  
 на соискание ученой степени кандидата технических наук  
 по специальности 05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы  
 (материалы для электроники и фотоники)

№ страницы	Напечатано	Исправленный текст
С. 3	1. Нанесение центрифугированием раствора, содержащего тетраизопророксид титана $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ , ацетат бария $Ba(CH_3COO)_2$ , уксусную кислоту $CH_3COOH$ и ацетилацетон $CH_3COCH_2COCH_3$ с концентрацией 45 – 60 мг/мл, на подложки из кремния и термообработка на воздухе при 450 °С обеспечивает формирование аморфных пленок ксерогелей титаната бария толщиной 45 – 65 нм с дисперсией показателя преломления 1,7 – 1,9 в диапазоне длин волн 350 – 1700 нм.	1. Нанесение центрифугированием раствора, содержащего тетраизопророксид титана $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ , ацетат бария $Ba(CH_3COO)_2$ , уксусную кислоту $CH_3COOH$ и ацетилацетон $CH_3COCH_2COCH_3$ с концентрацией 45 – 60 мг/мл, на подложки из кремния и термообработка на воздухе при 450 °С обеспечивает формирование аморфных пленок ксерогелей титаната бария толщиной 45 – 65 нм с дисперсией показателя преломления 1,7 – 1,9 в диапазоне длин волн 350 – 1700 нм.
С. 7	Тетраизопророксид титана растворяли в мономелитовом эфире этиленгликоля.	Тетраизопророксид титана растворяли в монометилловом эфире этиленгликоля.
С.12		

Соискатель

Ученый секретарь совета по защите диссертаций,  
 д.ф.-м.н.



П.А. Холов



С.К. Лазарук