

АНОТАЦІЯ

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

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

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

В цьому контексті, дана дисертація зосереджується на підготовці, функціоналізації та інтеграції нанорозмірних перовскітів типу BaTiO_3 та шпінелей типу ZnCr_2O_4 у плоскі конденсатори з високим значенням константи діелектричної проникності.

Дисертація організована наступним чином;

У **вступі** обґрунтовано вибір теми та актуальність дисертаційного дослідження, вказано його зв'язок з науковими програмами та темами, сформульовано мету та завдання дисертації, вказане її наукове та практичне

значення, наведено інформацію про публікації й особистий внесок здобувача, апробацію результатів роботи, її структуру й обсяг.

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

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

Для характеристики п'єзоелектричних властивостей на рівні окремих частинок використовувався метод п'єзоелектричної силової мікроскопії.

Розділ 3 присвячено синтезу та характеристиці діелектричних систем наночастинок типу перовскіту. Зокрема, експериментальним шляхом було отримано ряд систем наночастинок титанату барію з контрольованою морфологією та розміром: кубічні наночастинки (середній розмір близько 15 нм), усічені кубоїдальні наночастинки (середній розмір близько 100 нм) та усічених ромбододекаедричних наночастинок (середній розмір близько 110 нм). Слід зазначити, що наночастинки з усіченою ромбододекаедричною та усіченою кубоїдальною морфологією BaTiO_3 були отримані та описані вперше. Досліджено вплив морфології частинок на діелектричні властивості наночастинок на основі титанату барію. В результаті отримано наступні значення діелектричної проникності: для кубічних наночастинок із середнім розміром близько 15 нм діелектрична проникність становить 54 - 265, для усічених ромбододекаедричних наночастинок розміром 110 нм 95-1625, а для усічених кубоїдальних наночастинок розміром 100 нм - від 375 до 8734 в діапазоні частот від 1 МГц до 1 Гц. Крім того, досліджено температурну залежність діелектричної проникності. ІЧ-Фур'є аналіз показав успішну функціоналізацію поверхні олеїною кислотою, що в подальшому дозволило приготувати стабільні колоїдні розчини для осадження тонких плівок і виготовлення пристроїв. Порошкова X-променева дифракція та Раманівська спектроскопія показали, що всі зразки кристалізуються в тетрагональну фазу. Наявність постійної фероелектричної поляризації на рівні окремих частинок була доведена за допомогою п'єзоелектричної силової мікроскопії при прикладеному зовнішньому полі від -15 до 15 В.

У **розділі 4** описано методику варіювання морфологією систем типу шпінелі та її вплив на діелектричні властивості. Для отримання нанокристалів MgCr_2O_4 і ZnCr_2O_4 було використано метод золь-гель

автогоріння. Результати експерименту свідчать, що на розмір, ширину забороненої зони та діелектричні властивості отриманих наночастинок шпінелі впливають декілька факторів, зокрема час горіння гелю, температура горіння та ентальпія горіння твердого хелатно-зв'язуючого агента. Однак, незважаючи на успішний синтез обох типів наночастинок $MgCr_2O_4$ та $ZnCr_2O_4$ з контрольованою морфологією, лише наночастинки цинк хроміту були обрані для використання в якості активного компонента при виготовленні конденсаторів. Це було мотивовано високими значеннями діелектричної проникності, отриманими в діапазоні від 400 (при 10 МГц) до 1500 (при 10 Гц).

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

усічених кубоїдальних наночастинок BaTiO_3 і 2 нФ для конденсаторів на основі усічених ромбододекаедричних наночастинок BaTiO_3 .

Практичне значення отриманих результатів

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

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

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

Ключові слова: розмір нанокристалів BaTiO_3 , діелектричні оксидні матеріали, електричні властивості, Фур'є перетворюючий інфрачервоний спектр (спектроскопія), легована кераміка, мікроструктура (густина), фероелектричний фазовий перехід, УФ-Вид оптичне поглинання, (ТГц) Раманівська – спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), X – променева дифракція (ХПД), структура, каталіз, метод золь-гель само-загоряння, наночастинок MgCr_2O_4 (шпінельного – типу)

ABSTRACT

Mykhailovych V. V. Design and production of oxide dielectric materials at the nanometric scale for electronic devices.

Thesis on search for the Doctor of Philosophy degree in specialty 104 «Physics and Astronomy». - Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Chernivtsi, 2023.

Nowadays, dielectric materials play a key role in main electronic devices, like for example capacitors, supercapacitors, sensors, field effect transistors, etc. Towards the minimalization trend, the preparation and functionalization of nanoscale dielectric materials are of primary interest. Among a wide range of dielectrics, one of the most interesting are the materials with high dielectric constant, also called high-k materials. One of the brightest representatives of high-k materials are oxide-based dielectrics, from which barium titanate perovskites and metal chromite spinels can be figured out. These two types of compounds show a growing interest as they possess high dielectric, ferroelectric, piezoelectric, pyroelectric and other properties, which makes them a perfect candidate for application in micro- and nano-electronics.

In this context, the present thesis focusses on preparation, functionalization and integration of nanoscale perovskite-type BaTiO_3 and spinel-type ZnCr_2O_4 in planar high-k capacitors.

The thesis is organized as following;

The Introduction justifies the relevance of the topic of the dissertation research, indicates its connection with scientific programs, plans and topics, formulates the purpose and tasks of the dissertation, emphasizes its scientific and practical significance, presents information about the publications and personal contribution of the recipient, approves the project results, their structure and amount.

Chapter 1 is structured in four main sections which consist of (i) state of the art, (ii) properties of nanosized dielectric oxide particles;

(iii) nanostructuring and organization methods of dielectric nanoparticles as thin films and (iv) integration of dielectric nanoparticles in electronic devices as active elements. The chapter ends with partial conclusions. In section (i) are presented the most relevant synthesis methods of dielectric oxide nanoparticle systems and the influence of the particles morphology onto their physical properties. In the section (ii) the dielectric, optical, ferroelectric, piezoelectric, properties of nanosized dielectric oxide particles are presented. Section (iii) describes the nanostructuring and organization methods of dielectric nanoparticles into uniform continuous thin films. In the section (iv) is illustrated the application of dielectric type materials in energy storage devices, capacitors, supercapacitors, field effect transistors and other devices.

Chapter 2 describes the main techniques used for dielectric oxide nanomaterials characterization. Thus, Field-emission Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy have been used in order to analyze the nanoparticles morphology. Fourier Transform Infrared and/or Raman Spectroscopy are usually used to get access at the vibrational properties of the crystallographic structure directly related with the chemical bonds of the analyzed compounds. These techniques have been also used in the analysis of the surface functionalization. X-ray powder diffraction and Energy-dispersive X-ray spectroscopy are used for elemental and structural analysis. Broadband Dielectric Spectroscopy technique has been used to evaluate the charge transport properties. Piezoresponse Force Microscopy (PFM) analyses were used to characterize the piezoelectric properties at single particle level.

Chapter 3 is devoted to synthesis and characterization of perovskite-type dielectric nanoparticle systems. Thus, a series of barium titanate nanoparticles systems have been obtained, with controlled morphology and size: cubic nanoparticles (with the mean size of about 15 nm), edge-truncated cuboidal nanoparticles (with the mean size of about 100 nm) and truncated rhombic dodecahedron (with the mean size of about 110 nm). It has to be mentioned here

that the truncated rhombic dodecahedron and cuboidal edge-truncated morphologies for BaTiO₃ has been obtained and described for the first time. The impact of particles morphology on the dielectric properties of barium titanate-based nanoparticles was investigated. Consequently, we obtained the following values for the dielectric permittivity: for cubic nanoparticles with a mean size of about 15 nm, the permittivity is between 54-265, for 110 nm truncated rhombic dodecahedron particles, it is 95-1625, and for 100 nm sized edge truncated cuboidal nanocrystals, it ranges from 375 to 8734 in a range of frequencies between 1MHz and 1Hz. Moreover, the temperature dependence of the dielectric permittivity has been also investigated. FTIR analyses revealed the successful surface functionalization with oleic acid which farther allow the preparation of stable inks for thin film deposition and devices fabrication. Powder X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy reveal that all samples are crystalized in tetragonal phase. The presence of a permanent polarization at single particle level has been proved by PFM measurements under ab applied external field spanning from -15 to 15V.

Chapter 4 describes the methodology of morphology tailoring in spinel type systems and its impact on the dielectric properties. The sol gel auto-combustion method has been used to prepare MgCr₂O₄ and ZnCr₂O₄ nanocrystals. The experimental results strongly suggest that several factors, including the burning time of gel, the combustion temperature, and the enthalpy of combustion of the solid chelating/fuel agents, influence the size, band gap and dielectric properties of the obtained spinel nanoparticles. However, despite the successful synthesis of both types of MgCr₂O₄ and ZnCr₂O₄ nanoparticles with controlled morphology, only zinc chromite nanoparticles were chosen to be used as active element in planar capacitors fabrication. This has been motivated by the high values obtained for the dielectric constant which ranges from 400 (at 10 MHz) to 1500 (at 10 Hz).

Chapter 5 is dedicated to the integration of the spinel and perovskites nanoparticles in electronic devices. First step on this road was the surface functionalization of the nanoparticles in order to obtain a stable ink suspensions which will be used for the thin films deposition. Various methods were used for the thin film fabrication, namely drop casting, dielectrophoresis and spin coating. Despite the dielectrophoresis and spin coating methods allowed as to obtain thin films with a high order degree of the nanoparticles, these techniques are limited by the continuity of the thin layers on large surfaces. This issue has been overcome by using drop casting method. For both, perovskite and spinel nanomaterials the thickness of the prepared thin films vary from 400 nm to 4300 nm. The surface quality and elemental composition of the films has been investigated by Field-emission Scanning Electron Microscopy, and EDX analyses. As a next step, after elaboration of characterization of thin films the planar capacitors have been fabricated by deposition of silver electrodes onto the both sides of the dielectric films. The performance of the fabricated planar capacitors was studied by Broadband Dielectric Spectroscopy. Thus, we obtained the following values for the electrical capacitance: 1 nF for ZnCr_2O_4 based capacitor, 200 nF for cuboidal BaTiO_3 based capacitors and 2 nF for the truncated rhombic dodecahedron BaTiO_3 based capacitors.

Practical significance of the obtained results

The results of the study are of great practical importance. The series of nanosystems with controlled parameters that have been obtained opens up new opportunities in the field of micro- and nanoelectronics. It is especially important to note the method of controlled synthesis of nanocrystals with high dielectric constant, which will allow the use of these systems as active components for capacitors, supercapacitors, transistors, sensors, and other micro- and nanoscale devices.

The systematic approach to nanomaterials synthesis methods in this work allows us to identify the key factors and conditions under which it is possible to

achieve not only a certain morphology of nanostructures but also to comprehensively improve their dielectric properties. This opens up prospects for the development of new materials with various morphologies, which in turn expands the range of their practical use.

The proposed method of thin film deposition is also of great importance, as it allows to obtain high-quality films based on different types of nanoparticles. This technique does not require significant energy costs, specialized equipment, or specific conditions, which makes it accessible and practically applicable in various fields of science and technology.

Список публікацій за темою дисертації

Наукові праці у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та Scopus:

1. Moradi, P., Taheri-Nassaj, E., Yourdkhani, A., Mykhailovych, V., Diaconu, A. and Rotaru, A., 2023. Enhanced energy storage performance in reaction-sintered AgNbO_3 antiferroelectric ceramics. *Dalton Transactions*, 52(14), pp.4462-4474. (Scopus, Web of Science) (Q1)
2. Mihai, L., Caruntu, G., Rotaru, A., Caruntu, D., Mykhailovych, V., Ciomaga, C.E., Horchidan, N., Stancalie, A. and Marcu, A., 2023. GHz-THz Dielectric Properties of Flexible Matrix-Embedded BTO Nanoparticles. *Materials*, 16(3), p.1292. ISSN: 1996-1944 (Scopus, Web of Science) (Q2)
3. Kavey, B.D., Caruntu, D., Mykhailovych, V. and Caruntu, G., 2022. Ferroelectric monodisperse La-doped barium titanate cuboidal nanocrystals prepared by a solvothermal route. *CrystEngComm*, 24(40), pp.7089-7102. (Scopus, Web of Science) (Q2)
4. Mykhailovych, V., Kanak, A., Cojocaru, Ş., Chitoiu-Arsene, E.D., Palamaru, M.N., Iordan, A.R., Korovyanko, O., Diaconu, A., Ciobanu, V.G., Caruntu, G. and Lushchak, O., 2021. Structural, Optical, and Catalytic Properties

of MgCr_2O_4 Spinel-Type Nanostructures Synthesized by Sol–Gel Auto-Combustion Method. *Catalysts*, 11(12), p.1476. (Scopus, Web of Science) (Q2)

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

5. Михайлович В.В., Михайлович М.П., Фочук П.М., Халавка Ю.Б., 2020, Вплив температури горіння хелатно-зв'язувального агента на морфологію наночастинок ZnCr_2O_4 , Науковий вісник Чернівецького університету. - Випуск 827.: Хімія. – Чернівці, 2020 – сторінки -23-27

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. V. Mykhailovych, G. Caruntu, I-M. Risca, A. Graur, A. Diaconu, A. Rotaru. Colloidal solution based BaTiO_3 thin films, 14th International Conference on Physics of Advanced Materials, September 08-15, 2022, Dubrovnik, Croatia. P. 165-167.

2. V. Mykhailovych, A. Graur, A. Diaconu, Y. Khalavka, A. Rotaru. Multiferroic Materials as Active Components for Electronic Devices. *IX International Scientific-Practical Conference Physical and Technological Problems of Transmission, Processing and Storage of Information in Infocommunication Systems* 21-23 October 2021, Chernivtsi-Suceava (Ukraine-Romania). P. 48.

3. V. Mykhailovych, A. Kanak, M. Mykhailovych, etc., Synthesis of uniform ZnCr_2O_4 spherical nanoparticles: *Nanotechnology and nanomaterials: Abstract book of international research and practice conference*, 27-30 August 2019. Lviv, Ukraine. P. 263.

4. Михайлович В.В., Михайлович М.П., Канак А.І., Халавка Ю.Б. Дослідження впливу температури та часу термообробки на морфологію наночастинок ZnCr_2O_4 . *Лашкарівські читання – 2019*, 3-5 квітня 2019, Київ, Україна, с. 27 – 28.

5. V. Mykhailovych, A. Kanak, M. Starchuk., P. Fochuk. Synthesis of ZnCr_2O_4 nanoparticles with certain size and morphology, *International research*

and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials, 27 – 30 August 2018. Kyiv, Ukraine, P. 237.

6. Михайлович В., Михайлович М., Канак А., Халавка Ю., Фочук П. Синтез та характеристика наночастинок CoCr_2O_4 . *XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019»*: Збірник наукових праць, Львів, 2-5 червня 2019 року. Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2019. с. 351.