



ЄЛІСЄЄВ

Євген Анатолійович —

доктор фізико-математичних наук, завідувач відділу функціональних оксидних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

ПЕРСПЕКТИВНІ НАНОРОЗМІРНІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКИ, СУМІСНІ З НАПІВПРОВІДНИКОВИМИ ТЕХНОЛОГІЯМИ

Стенограма доповіді на засіданні Президії НАН України 22 січня 2025 року

У доповіді обговорено результати фундаментальних і прикладних досліджень, проведених в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, зі створення й технологічного освоєння сегнетоелектричних наноматеріалів на основі простих оксидів і нітридів, зокрема плівок, частинок, а також їх композитів з полімерними матеріалами. Завдяки цим роботам започатковано новий напрям наукових досліджень «кремнійсумісні наносегнетоелектрики» і запропоновано нову групу сегнетоелектричних наноматеріалів, які здатні задовольнити потреби сучасної індустрії виробництва напівпровідникових приладів.

Добрий день, шановні колеги!

Дозвольте представити вашій увазі доповідь про перспективні розробки, що стосуються нанорозмірних сегнетоелектриків, сумісних із технологіями виробництва напівпровідникових приладів. Ці роботи виконано у відділі функціональних оксидних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Спочатку слід сказати кілька слів про те, що таке загалом сегнетоелектричні матеріали, які вони мають особливості і навіщо потрібно інтегрувати їх у технологічні процеси виробництва напівпровідникових приладів. Отже, сегнетоелектрики, або фероелектрики, — це речовини, які мають спонтанний дипольний електричний момент в одній із кристалічних фаз, що існує в певному діапазоні температур. Подібно до феромагнетиків, у фероелектриках цей дипольний момент може переорієнтуватися під дією зовнішнього електричного поля. Тобто сегнетоелектрики являють собою клас кристалічних тіл, що можуть існувати мінімум у двох фазах: параелектричній, у якій немає параметра порядку, і власне сегнетоелектричній фазі, в якій виникає параметр порядку — спонтанний дипольний електрич-

ний момент в одиниці об'єму або, інакше кажучи, поляризація. Зазвичай параелектрична фаза існує за високих температур, а сегнетоелектрична — за низьких.

Схему змінення структури сегнетоелектричного матеріалу на прикладі титанату барію BaTiO_3 наведено на рис. 1. У параелектричній фазі за температури, більшої за 400 К, всі іони займають центросиметричні положення. Зі зменшенням температури деякі іони відхиляються від центральних положень, відбувається фазовий перехід з пониженням симетрії (зникає центр інверсії) і з'являються два (або більше) сегнетоелектричні стани з різними напрямками поляризації, які можна переорієнтувати за допомогою зовнішнього електричного поля. Перехід може бути індукований також змінням тиску, концентрації домішки або розмірів системи. Сегнетоелектрична фаза проявляє п'єзоелектричний та піроелектричний ефекти, які поблизу фазового переходу мають певні особливості. На цьому, власне кажучи, й ґрунтуються одні з основних застосувань сегнетоелектриків — у нелінійно оптичних пристроях, п'єзоелектричних сенсорах та виконавчих елементах, а також у піроелектричних пристроях на основі сегнетоелектричних монокристалів, керамік, тонких плівок тощо.

Тепер поговоримо про інтеграцію сегнетоелектриків у технологічні процеси виробництва напівпровідникових приладів. Якщо в традиційному технологічному циклі зазвичай беруть п'єзоелектричну кераміку на основі, наприклад, цирконату-титанату свинцю, $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (скорочено PZT), роблять з неї резонатор або виконавчий елемент, а потім вручну з'єднують його з електронними схемами, то сьогодні фахівці шукають інші, більш прогресивні та ефективні підходи. Один із напрямів розвитку сучасної індустрії напівпровідників пов'язаний із переходом до так званої розумної електроніки, яка поєднує активні компоненти різного типу, зокрема елементи пам'яті, сенсори, системи для збирання енергії або системи охолодження.

Для пояснення цього можна навести аналогію з біологією. Всі клітини макроорганізмів містять однакову програму розвитку, заштиту

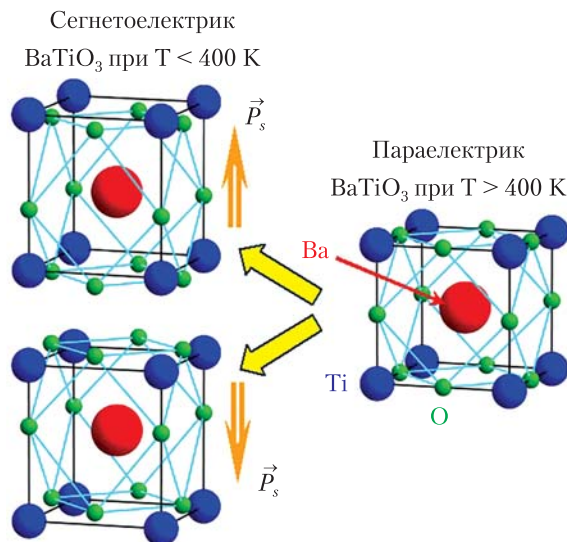


Рис. 1. Змінення структури титанату барію BaTiO_3 при фазовому переході параелектрик—сегнетоелектрик

в ДНК, і побудовані з одних і тих самих базових елементів, але спеціалізація клітин різна — вони утворюють органи з різним функціоналом. Будова напівпровідникових приладів ще дуже далека від цього ідеалу. Наприклад, лише приблизно 10 років тому розпочався масовий перехід від магнітних дисків (HDD) до повністю електронних носіїв інформації без рухомих частин (flash-memories, SSD), але елементи пам'яті все ще являють собою блок, окремий від системи обробки інформації — процесора. Крім того, одним із недоліків SSD є обмежена кількість циклів перезапису, що принципово відрізняє їх від сегнетоелектричних систем.

Поєднання сегнетоелектриків із напівпровідниками дозволяє досягти нової функціональності електроніки, зокрема уможливорює розміщення на одному чипі кількох блоків, таких як елементи пам'яті, сенсори температури, тиску, виконавчі елементи (lab-on-chip), а також системи збирання енергії (energy harvesting), які працюють на основі п'єзоелектричного ефекту, та системи охолодження на основі електрокалоричного ефекту [1]. Наприклад, якщо взяти польовий транзистор і замість звичайного ізолятора каналу вставити в нього плівку сегнетоелектрика (рис. 2), можна отримати ви-

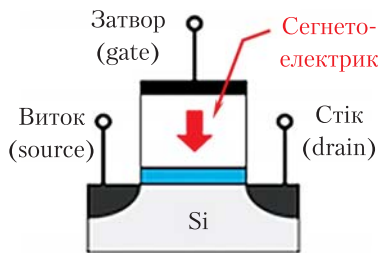


Рис. 2. Принципова схема сегнетоелектричного польового транзистора

сокошвидкісну систему пам'яті, здатну до багатьох циклів запису або зчитування інформації.

Однак на цьому шляху виникає багато проблем (див., напр., [2]). Найбільш поширені сегнетоелектрики на основі PZT проявляють явище функціональної втоми (fatigue), тобто деградації поляризації при послідовних переорієнтаціях її напрямку, що істотно обмежує відповідну кількість циклів зчитування та запису інформації. Причиною функціональної втоми є міграція слабозв'язаного кисню з поступовою його втратою та накопиченням відповідних вакансій. Крім того, в процесі міграції кисню кремній, який перебуває в контакті з таким сегнетоелектриком, окиснюється. Як рішення для боротьби з цим явищем було запропоновано використання шаруватих перовськітів, зокрема танталату стронцію та вісмуту $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{TaO}_9$, але при цьому утворюється більш складна кристалічна структура, і, відповідно, інтеграція стає ще більш проблемною. Згодом було виявлено, що втому в PZT значною мірою можна знизити, якщо використати оксидні електроди, такі як IrO_2 , RuO_2 тощо. Однак навіть після таких удосконалень необхідна кристалізація за високих температур.

Крім того, зі зменшенням товщини сегнетоелектричної плівки нижче певного критичного значення поляризація зникає і система переходить у параелектричну фазу. Для багатьох сегнетоелектриків порядок критичної товщини становить кілька десятків нанометрів, що унеможлиблює їх застосування в сучасних мікросхемах. До того ж пристрої на основі сегнетоелектричних тунельних переходів потребують високоякісного епітаксійного осадження сегнетоелектричних плівок, що також практично унеможлиблює інтеграцію.

Ще одним істотним недоліком традиційних сегнетоелектриків є те, що вони містять небезпечні для довкілля елементи, зокрема свинець або вісмут, а тому виникла ідея знайти інші матеріали із сегнетоелектричними властивостями. Нещодавно було встановлено, що нанорозмірні матеріали на основі оксидів гафнію, цирконію, цинку, магнію та нітридів алюмінію і скандію проявляють сегнетоелектричні властивості і мають певні переваги порівняно з перовськітами, а саме:

- мають досить просту хімічну структуру типу флюориту або вюртциту;
- не потребують кристалізації за високих температур;
- не містять свинцю та інших шкідливих елементів;
- характеризуються високою стійкістю до втрати кисню або взагалі не містять його;
- плівки HfO_2 як ізолятори в польових транзисторах уже інтегровано в технологічні процеси виробництва напівпровідникових приладів.

Загалом оксиди Hf і Zr були одними з головних кандидатів для заміни діелектричного ізолятора в польових транзисторах, але ніхто не підозрював, що вони можуть бути ще й сегнетоелектриками. На початку 2010-х років виявилось [3], що в тонких плівках (завтовшки < 30 нм) $(\text{Hf}, \text{Zr})\text{O}_2$ виникає орторомбічна полярна фаза, для якої існують два різні напрямки поляризації (рис. 3).

Звісно, не можна сказати, що ці «нові» сегнетоелектрики вирішують усі проблеми, оскільки вони також мають недоліки. Наприклад, критична товщина для $(\text{Hf}, \text{Zr})\text{O}_2$ менша за 10 нм, але зі збільшенням товщини спонтанна поляризація таких плівок також зникає. Однак плівки інших матеріалів, таких як $(\text{Al}, \text{Sc})\text{N}$ та $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}$, зі зростанням товщини залишаються в сегнетоелектричній фазі [4].

Втім, пояснити з теоретичної точки зору експериментально спостережені сегнетоелектричні властивості плівок $(\text{Hf}, \text{Zr})\text{O}_2$, $(\text{Al}, \text{Sc})\text{N}$ та $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}$ виявилось непросто. Було запропоновано кілька моделей, які як причину цього розглядали або варіації вмісту кисню, або на-

явність допущення рідкісноземельними елементами, або поверхневі ефекти, але й дотепер це питання залишається відкритим. За таких умов дуже важливим є моделювання властивостей цих наноматеріалів на основі вже наявних експериментальних даних.

Від початку 2000-х років наукова група під керівництвом члена-кореспондента НАН України Майї Давидівни Глинчук у відділі функціональних оксидних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України займається моделюванням властивостей сегнетоелектричних наносистем, використовуючи феноменологічну теорію Ландау. Ця теорія ґрунтується на припущенні, що термодинамічний потенціал, або вільну енергію, як впорядкованої, так і неупорядкованих фаз можна розкласти в ряд за степенями параметра порядку, який може мати різну природу, наприклад: η — ступінь впорядкування твердих розчинів; P — поляризація сегнетоелектриків; M — намагніченість феромагнетиків; Ψ — хвильова функція надпровідного стану; u — деформація сегнетоеластиків. Ключове припущення — коефіцієнт α біля квадрата параметра порядку лінійно залежить від температури T :

$$\alpha = \alpha_T(T - T_0),$$

де T_0 — температура Кюрі; за $T = T_0$ коефіцієнт α змінює знак і відбувається фазовий перехід. Мінімізація вільної енергії відносно параметра порядку дозволяє знайти його залежність від таких фізичних величин, як температура, тиск та зовнішнє поле, спряжене з параметром порядку.

У табл. 1 наведено приблизну хронологію розвитку теорії Ландау та її застосувань до різноманітних фізичних систем.

Сукупний внесок різних науковців у застосування теорії Ландау до сегнетоелектриків вшановано назвою «модель Ландау—Гінзбурга—Девоншира» (ЛГД). Подальший розвиток підходу ЛГД до наносегнетоелектриків науковою групою М.Д. Глинчук узагальнено в табл. 2.

Зокрема, в ранніх роботах ми показали, що при моделюванні просторово обмежених і нанорозмірних сегнетоелектричних систем

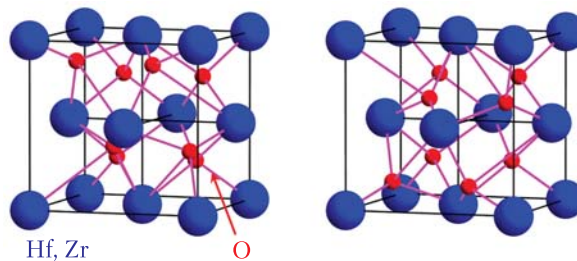


Рис. 3. Структура орторомбічної полярної фази $(\text{Hf}, \text{Zr})\text{O}_2$, що спостерігається в плівках завтовшки приблизно 10—30 нм; показано два стани полярної фази з різним напрямком поляризації

важливо враховувати градієнт поляризації та внутрішнє електричне поле, або поле деполяризації. Джерелом цього поля є дивергенція поляризації в об'ємі та на поверхні системи. Зазвичай це поле направлене протилежно до вектора поляризації, тому остання деградує під впливом поля деполяризації. Багато інших наукових груп, які в той час займалися моделюванням наносегнетоелектриків, нехтували впливом цього поля. Ми показали, що врахування поля деполяризації еквівалентне зменшенню температури Кюрі. Таким чином ми отримали модифіковану теорію Ландау на основі перенормованої вільної енергії, коефіцієнти якої залежать від товщини плівки.

Надалі ми розглянули більш складні системи і виявили, що флексоелектричний ефект у сегнетоелектричних наночастинках приводить до спонтанної деформації їхньої форми. Було досліджено структурні фазові переходи в наносистемах та на межі між доменами і показано, що поляризація двійникових та антифазних доменних стінок виникає завдяки флексоротозв'язку, а також що в середовищах з флексоелектричним ефектом існують поверхневі акустичні хвилі, відмінні від хвиль Релея.

Крім того, ми довели, що в плівках BiFeO_3 існує «вторинна» структура сегнетоелектричних та сегнетоеластичних доменних стінок у вигляді квазідвовимірних доменів низькосиметричної фази. Досліджено морфологію доменної структури в сегнетоелектричних наночастинках і знайдено умови виникнення лабіринтів,

вихорів, скіріміонів та інших типів доменної структури.

Для опису сегнетоелектричних властивостей тонких плівок та наночастинок оксидів Hf і Zr ми використали вільну енергію ЛГД з двома параметрами порядку — поляризацією та антиполяризацією. Остання відповідає фазовому переходу зі зміною кристалічної структури, але без виникнення макроскопічного дипольного моменту. Ми розвинули модель полярного й антиполярного впорядкування в тонких плівках, на яке сильно впливають хімічний склад та умови осадження, стан поверхні, розмір зерна, товщина. Запропонована модель описує пере-

творення форми петлі гістерезису поляризації, спричинені змінами складу і товщини плівки, що добре узгоджується з експериментальними результатами.

Ми також провели дослідження, які стосуються підсилення п'єзоелектричного зв'язку в тонкій плівці (Hf, Zr)O₂ завдяки імплантації в неї дефектів. Виявилося, що бомбардування іонами гелію тонкої плівки (Hf, Zr)O₂ приводить до зростання величини спонтанної поляризації зі збільшенням дози опромінення. Вочевидь, такий механізм підсилення п'єзоелектричного зв'язку в тонкій плівці (Hf, Zr)O₂ пов'язаний із виникненням дефектів. Ми припустили, що

Таблиця 1. Розвиток феноменологічних теорій впорядкування конденсованого середовища

Автори	Рік	Розклад вільної енергії за степенями параметра порядку	Об'єкт досліджень
Ландау Л.Д. [5]	1937	$\frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4$	Фазові переходи другого роду
Ландау Л.Д., Ліфшиц Є.М. [6]	1935	$\frac{\alpha}{2}M^2 + \frac{g}{2}(\nabla M)^2$	Доменні стінки у феромагнетиках
Гінзбург В.Л. [7]	1945	$\frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4$	Сегнетоелектрики з фазовим переходом другого роду
Ландау Л.Д., Гінзбург В.Л. [8]	1950	$\frac{\alpha}{2}\Psi^2 + \frac{\beta}{4}\Psi^4$	Надпровідники
Devonshire A.F. [9]	1949	$\frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 + \frac{c}{2}u^2 - quP^2$	Сегнетоелектрики з фазовим переходом першого роду (тут u — вторинний параметр порядку)
Леванюк А.П., Гінзбург В.Л. [10, 11]	1959, 1960	$\frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{g}{2}(\nabla P)^2$	Флуктуації в сегнетоелектриках
Falk F. [12]	1980	$\frac{\alpha}{2}u^2 + \frac{\beta}{4}u^4$	Мартенситні фазові переходи
Tilley D.R., Žekš B. [13]	1984	$\int \left(\frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{g}{2}(\nabla P)^2 \right) dV + \int \frac{\alpha_s}{2}P^2 dS$	Розмірні ефекти у фероїках
Cao W., Cross L.E. [14]	1990—1999	$\frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 + \frac{g}{2}(\nabla P)^2 + \frac{c}{2}u^2 - quP^2$	Доменні стінки в сегнетоелектриках з фазовим переходом першого роду
Pertsev N.A. et al. [15]	1999	$\frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 + \frac{c}{2}u^2 - quP^2 - u_m\sigma$	Деформації невідповідності в тонких сегнетоелектричних плівках

Прим.: тут введено такі позначення: σ — механічні напруження, ∇M і ∇P — градієнти намагніченості та поляризації.

завдяки бомбардуванню іонами He в плівці масово утворюються нові вакансії, а іони кисню адсорбуються на поверхні плівки. Це припущення було підтверджено експериментально. Внаслідок просторового перерозподілу поблизу поверхні утворюється частково впорядкована структура шарів вакансій, близька до «над-

гратки». Всі ці вакансії завдяки механізму електрострикції та поверхневому п'єзоефекту є електричними диполями. Частково впорядковані диполі також взаємодіють із «матрицею» (Hf, Zr)O₂ і підсилюють спонтанну електричну поляризацію та п'єзоелектричний зв'язок у плівці. На рис. 4 наведено структуру наночас-

Таблиця 2. Досягнення наукової групи М.Д. Глинчук та її учнів у розвитку феноменологічної теорії ЛГД

Автори	Модель	Об'єкт досліджень та отримані результати
Глинчук та ін. [16, 17]	$\int \left(\frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{g}{2} (\nabla P)^2 - \frac{1}{2} E_d P \right) dV + \int \frac{\alpha_s}{2} P^2 dS$	Розмірні ефекти в тонких сегнетоелектричних плівках і наночастинках з урахуванням поля деполяризації E_d . Отримано перенормовану вільну енергію, коефіцієнти якої залежать від товщини плівки: $\frac{\alpha^*}{2} P^2 + \frac{\beta^*}{4} P^4 + \frac{\gamma^*}{6} P^6$
Єлісєєв та ін. [18]	$\int \left(\frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{g}{2} (\nabla P)^2 - \frac{1}{2} E_d P + \frac{c}{2} u^2 - qu P^2 \right) dV$	Під впливом поля розсіювання збільшується товщина сегнетоелектричних доменних стінок при наближенні до поверхні
Єлісєєв та ін. [19]	$\int \left(\frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{g}{2} (\nabla P)^2 - \frac{1}{2} E_d P + \frac{c}{2} u^2 - qu P^2 - fu \nabla P \right) dV$	Флексоелектричний ефект у сегнетоелектричних наночастинках приводить до спонтанної деформації їхньої форми
Морозовська та ін. [20]	$\int \left(\frac{\alpha}{2} \Phi^2 + \frac{\beta}{4} \Phi^4 + \frac{g}{2} (\nabla \Phi)^2 + \frac{P^2}{2\chi} + \zeta \Phi^2 P^2 - \xi \Phi^2 \nabla P \right) dV$	Досліджено структурні фазові переходи в наносистемах і на границях між доменами. Показано, що поляризація P двійникових та антифазних доменних стінок виникає завдяки флексоротозв'язку
Єлісєєв та ін. [21]	$\int \left(\frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{g}{2} (\nabla P)^2 - \frac{1}{2} E_d P + \frac{c}{2} u^2 - qu P^2 - fu \nabla P \right) dV$	Досліджено поверхневі акустичні хвилі в неп'єзоелектричному середовищі. Показано, що в середовищах із флексоелектричним ефектом існують поверхневі акустичні хвилі, відмінні від хвиль Релея
Єлісєєв та ін. [22]	$\int \left(\frac{\alpha}{2} \Phi^2 + \frac{\beta}{4} \Phi^4 + \frac{g}{2} (\nabla \Phi)^2 + \frac{P^2}{2\chi} + \frac{P^4}{4\chi'} + \zeta \Phi^2 P^2 + \frac{g'}{2} (\nabla P)^2 \right) dV$	Розглянуто структуру сегнетоелектричних та сегнетоеластичних доменних стінок у плівках BiFeO ₃ . Показано, що існує «вторинна» структура доменних стінок у вигляді квазідвовимірних доменів низькосиметричної фази
Єлісєєв та ін. [23, 24]	$\int \left(\frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{g}{2} (\nabla P)^2 - \frac{1}{2} E_d P + \frac{c}{2} u^2 - qu P^2 - fu \nabla P \right) dV$	Досліджено морфологію доменної структури в сегнетоелектричних наночастинках. Знайдено умови виникнення лабіринтів, вихорів, скіріміонів та інших типів доменної структури

Прим.: Φ , A — структурні або антиполярні параметри порядку («антиполяризація»).

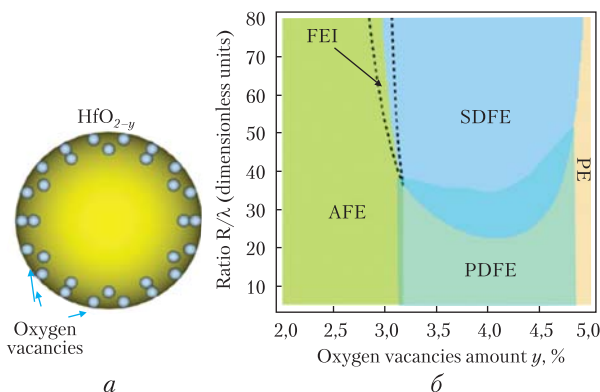


Рис. 4. Схема структури наночастинок $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (а) та фазова діаграма (б)

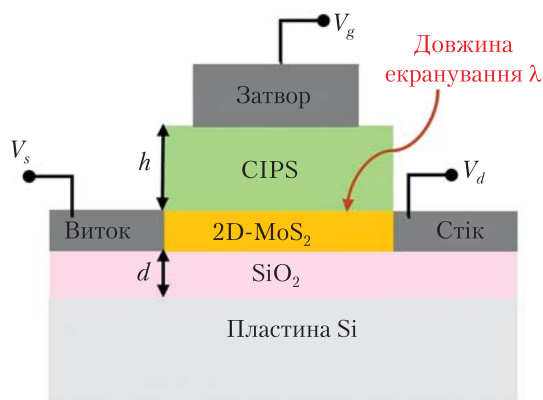


Рис. 5. Схема транзистора типу Fe-FET, що містить CIPS та MoS₂

тинок $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ та відповідну фазову діаграму, з якої видно, що залежно від вмісту кисню та розміру частинок у системі може існувати як сегнетоелектрична фаза, так і антисегнетоелектрична неполярна фаза [25].

У нашому відділі було розроблено технологію отримання нанопорошків $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ двома різними методами — синтезом органонітратів та пірогенним синтезом. Виявилося, що, варіюючи технологічно вміст кисню, можна змінювати вміст полярної орторомбічної фази. Це дуже важливий результат, оскільки досі сегнетоелектричні властивості в цій речовині експериментально спостерігали лише в тонких плівках, а не в наночастинках.

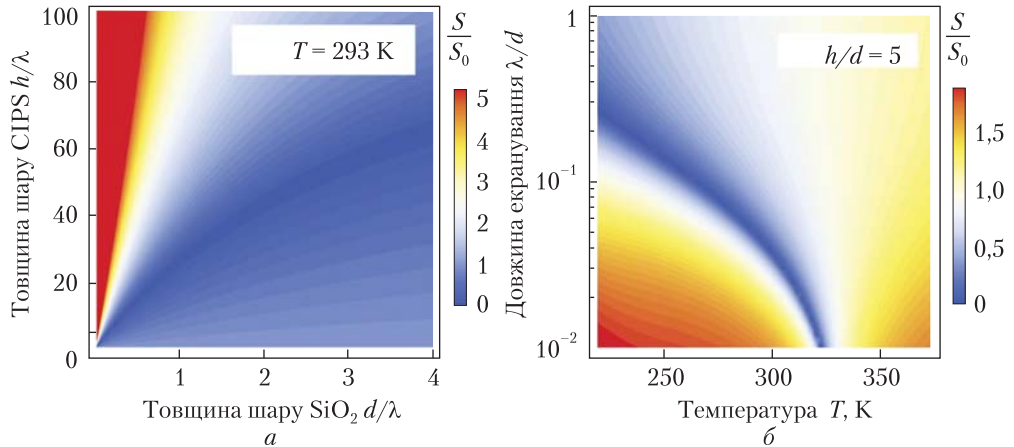
Зупинюся на ще одному дуже цікавому явищі, на яке покладають дуже великі надії щодо можливостей інтеграції сегнетоелектриків у технологічні процеси виробництва напівпровідникових приладів. У композитній структурі, що складається із сегнетоелектричного та діелектричного шарів, ємність системи, відповідно до міркувань зі шкільних підручників, мала б бути меншою за ємність кожного з окремих шарів. Однак розрахунки на основі моделі ЛГД показують, що ємність двошарової системи, в якій принаймні один шар має сегнетоелектричні властивості, може бути набагато більшою, ніж ємність кожної з окремих компонент. Це явище називають ефектом негативної диференційної ємності. Підкреслю, що ємність усієї системи — додатна, як це і має бути для стійких систем. Причина виникнення ефекту — поле деполяризації, створене некомпенсованим зв'язаним зарядом на межі сегнетоелектрик—діелектрик. За певних умов це поле повністю пригнічує поляризацію, стабілізуючи параелектричну фазу. Однак, відповідно до теорії ЛГД, ця фаза є нестабільною для макроскопічної системи (інакше плівку не можна було б називати сегнетоелектриком), їй відповідає від'ємна сприйнятливості, що й пояснює назву ефекту. Інша інтерпретація полягає в тому, що за рахунок поля деполяризації зменшується температура Кюрі (розмірний ефект), фазовий перехід зсувається в бік низьких температур, сприйнятливості системи, а отже, і повна ємність, стрімко зростає в околі переходу, наведеного розміром.

Як усе викладене вище стосується напівпровідникових пристроїв? Річ у тім, що в польових транзисторів є такий важливий параметр, як підпороговий розмах (subthreshold swing) вольт-амперної характеристики

$$S = \frac{dV_G}{d(\ln(I_D))} \ln(10).$$

Власне, параметр S і визначає робочу напругу багатьох приладів. Підпороговий розмах прямо пропорційний ємності шару ізолятора, $C_d = \epsilon_0 \epsilon_d / d$, та обернено пропорційний повній ємності багатошарової системи, C_{eff} [26]:

Рис. 6. Залежність відносного підпорогового розмаху SS_0 : а — від відносної товщини h/λ шару CIPS та відносної товщини d/λ шару SiO_2 за $T = 293$ K; б — від довжини екранування λ/d шару MoS_2 і температури T



$$S \approx \frac{C_d}{C_{\text{eff}}} S_0,$$

де

$$S_0 = \ln(10) \frac{k_B T}{e} \approx 60 \frac{\text{mV}}{\text{dec}}$$

— термодинамічне значення розмаху за кімнатної температури (або больцманівська межа). Очевидно, що для зменшення величини підпорогового розмаху необхідно збільшити загальну ємність системи, чому й сприяє ефект негативної ємності. Тому використання цього ефекту дозволяє значно зменшити робочу напругу мікросхем, завдяки чому можна заощадити енергоресурси та збільшити час автономної роботи електронних пристроїв.

Ми врахували, що в каналі транзистора є вільні носії заряду, які можуть частково компенсувати зв'язаний заряд і стабілізувати сегнетоелектричну фазу. Для системи з тонким каналом (рис. 5) було знайдено, що тонкі плівки ван-дер-ваальсових сегнетоелектриків типу CuInP_2S_6 , покриті 2D-напівпровідником MoS_2 , завдяки ефекту негативної диференційної ємності є перспективними кандидатами для застосування їх як каналів польових транзисторів. Стан негативної ємності зумовлений енергетично виродженими полідоменними станами сегнетоелектричної поляризації, індукованої в плівках за умови неповного екранування, та наявністю шару діелектрика. Отримані аналі-

тичні вирази для електричної поляризації та ємності гетероструктури дозволяють передбачити діапазон товщин діелектричного шару та сегнетоелектричної плівки (рис. 6), в якому ефект негативної ємності є найбільш вираженим, а відповідний підпороговий розмах стає набагато меншим за больцманівську межу [27].

Отже, у відділі функціональних оксидних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України розвинуто аналітичну теорію розмірних і кореляційних ефектів фазових діаграм, полярних, діелектричних властивостей та морфології доменної структури в тонких плівках і наночастинках сегнетоелектриків.

Встановлено вплив флексоелектричного ефекту на фазові діаграми, полярні та діелектричні властивості, морфологію доменної структури тонких плівок та наночастинок кремній-сумісних сегнетоелектриків.

З'ясовано можливості підсилення та контролю сегнетоелектричної фази за допомогою добору розмірів і форми частинок, електричних та механічних умов на їхній поверхні.

Встановлено умови виникнення вихрових та лабіринтних доменів у сегнетоелектричних наночастинках, вкритих шаром адсорбованих вакансій та/або іонів.

Визначено умови виникнення ефекту негативної ємності в шаруватих композитних сегнетоелектричних системах та умови, за яких вели-

чина підпорогового розмаху сегнетоелектричного польового транзистора стає набагато меншою, ніж термодинамічна больцманівська межа. Розрахунки свідчать, що тонкі плівки ван-дер-ваальсових сегнетоелектриків разом із 2D-напівпровідниками є перспективними для застосування їх як каналів польових транзисторів.

Розроблено технологію виготовлення нанорозмірних частинок кремнійсумісних сегнетоелектриків на основі твердих розчинів оксидів гафнію та цирконію з рідкоземельними домішками та/або вакансіями кисню.

За матеріалами засідання
підготувала О.О. Мележик

REFERENCES

1. Kim K.-H., Karpov I., Olsson III R.H., Jariwala D. Wurtzite and fluorite ferroelectric materials for electronic memory. *Nature Nanotechnology*. 2023. **18**: 422—441. <https://doi.org/10.1038/s41565-023-01361-y>
2. Mikolajick T., Slesazek S., Mulaosmanovic H., Park M.H., Fichtner S., Lomenzo P.D., Hoffmann M., Schroeder U. Next generation ferroelectric materials for semiconductor process integration and their applications. *J. Appl. Phys.* 2021. **129**: 100901. <https://doi.org/10.1063/5.0037617>
3. Börscke T.S., Müller J., Bräuhäus D., Schröder U., Böttger U. Ferroelectricity in hafnium oxide thin films. *Appl. Phys. Lett.* 2011. **99**: 102903. <https://doi.org/10.1063/1.3634052>
4. Fichtner S., Wolff N., Lofink F., Kienle L., Wagner B. AlScN: A III-V semiconductor based ferroelectric. *J. Appl. Phys.* 2019. **125**: 114103. <https://doi.org/10.1063/1.5084945>
5. Landau L.D. On the theory of phase transitions. I. *Phys. Z. Sowjetunion*. 1937. **11**(26): 63—64 [in Russian]. English translation in: *Collected Papers of L.D. Landau*. Pergamon, 1965. P. 193—216. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-010586-4.50034-1>
6. Landau L.D., Lifshitz E.M. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. *Phys. Z. Sowjetunion*. 1935. **8**: 153 [in Russian]. English translation in: *Collected Papers of L.D. Landau*. Pergamon, 1965. P. 101—114. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-010586-4.50023-7>
7. Ginzburg V.L. On the dielectric properties of ferroelectric (Seignette-electric) crystals and barium titanate. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1945. **15**: 739—749 [in Russian].
8. Ginzburg V.L., Landau L.D. On the theory of superconductivity. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1950. **20**(12): 1064—1082 [in Russian]. English translation: Ginzburg V.L., Landau L.D. On the Theory of Superconductivity. In: *On Superconductivity and Superfluidity*. Springer, 2009. https://doi.org/10.1007/978-3-540-68008-6_4
9. Devonshire A.F. XCVI. Theory of barium titanate. Part I. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 1949. **40**(309): 1040—1063. <https://doi.org/10.1080/14786444908561372>
10. Ginzburg V.L., Levanyuk A.P. Light scattering near second-order phase-transition and Curie points. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1958. **6**(1): 51—58. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90217-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90217-8)
11. Levanyuk A.P. Contribution to the theory of light scattering near the second-order phase-transition points. *Sov. Phys. — JETP*. 1959. **9**(3): 571—576.
12. Falk F. Model free energy, mechanics, and thermodynamics of shape memory alloys. *Acta Metallurgica*. 1980. **28**(12): 1773—1780. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(80\)90030-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(80)90030-9)
13. Tilley D.R., Žekš B. Landau theory of phase transitions in thick films. *Solid State Communications*. 1984. **49**(8): 823—828. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(84\)90089-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(84)90089-9)
14. Cao W., Cross L.E. Theory of tetragonal twin structures in ferroelectric perovskites with a first-order phase transition. *Phys. Rev. B*. 1991. **44**: 5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.5>
15. Pertsev N.A., Zembilgotov A.G., Tagantsev A.K. Effect of Mechanical Boundary Conditions on Phase Diagrams of Epitaxial Ferroelectric Thin Films. *Phys. Rev. Lett.* 1998. **80**: 1988. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.1988>
16. Glinchuk M.D., Eliseev E.A., Stephanovich V.A., Fahri R. Ferroelectric thin films properties — Depolarization field and renormalization of a “bulk” free energy coefficients. *J. Appl. Phys.* 2003. **93**: 1150—1159. <https://doi.org/10.1063/1.1529091>
17. Morozovska A.N., Eliseev E.A., Glinchuk M.D. Ferroelectricity enhancement in confined nanorods: Direct variational method. *Phys. Rev. B*. 2006. **73**: 214106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.214106>

18. Eliseev E.A., Morozovska A.N., Kalinin S.V., Li Y., Shen J., Glinchuk M.D., Chen L.-Q., Gopalan V. Surface Effect on Domain Wall Width in Ferroelectrics. *J. Appl. Phys.* 2009. **106**: 084102. <https://doi.org/10.1063/1.3236644>
19. Eliseev E.A., Morozovska A.N., Glinchuk M.D., Blinc R. Spontaneous flexoelectric/flexomagnetic effect in nanoferroics. *Phys. Rev. B.* 2009. **79**: 165433. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.165433>
20. Morozovska A.N., Eliseev E.A., Glinchuk M.D., Chen L.-Q., Gopalan V. Interfacial Polarization and Pyroelectricity in Antiferrodistortive Structures Induced by a Flexoelectric Effect and Rotostriction. *Phys. Rev. B.* 2012. **85**: 094107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.094107>
21. Eliseev E.A., Morozovska A.N., Glinchuk M.D., Kalinin S.V. Missed surface waves in non-piezoelectric solids. *Phys. Rev. B.* 2017. **96**(4): 045411. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.045411>
22. Eliseev E.A., Morozovska A.N., Nelson C.T., Kalinin S.V. Intrinsic structural instabilities of domain walls driven by gradient couplings: meandering antiferrodistortive-ferroelectric domain walls in BiFeO₃. *Phys. Rev. B.* 2019. **99**: 014112. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.014112>
23. Eliseev E.A., Fomichov Y.M., Kalinin S.V., Vysochanskii Y.M., Maksymovich P., Morozovska A.N. Labyrinthine domains in ferroelectric nanoparticles: Manifestation of a gradient-induced morphological phase transition. *Phys. Rev. B.* 2018. **98**: 054101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.054101>
24. Eliseev E.A., Morozovska A.N., Hertel R., Shevliakova H.V., Fomichov Y.M., Reshetnyak V.Yu., Evans D.R. Flexo-Elastic Control Factors of Domain Morphology in Core-Shell Ferroelectric Nanoparticles: Soft and Rigid Shells. *Acta Materialia*. 2021. **212**: 116889. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116889>
25. Eliseev E.A., Kalinin S.V., Morozovska A.N. Ferro-ionic States and Domains Morphology in Hf_xZr_{1-x}O₂ Nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. 2025. **137**: 034103. <https://doi.org/10.1063/5.0243067>
26. Sze S.M., Kwok K.Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. New York: Wiley, 2007. <https://doi.org/10.1002/0470068329>
27. Morozovska A.N., Eliseev E.A., Vysochanskii Yu.M., Kalinin S.V., Strikha M.V. Size Effect of Negative Capacitance State and Subthreshold Swing in Van der Waals Ferrielectric Field-Effect Transistors. *Advanced Electronic Materials*. 2024. 2400495. <https://doi.org/10.1002/aelm.202400495>

Eugene A. Eliseev

*I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8124-8857>

PROMISING NANOSCALE FERROELECTRICS COMPATIBLE WITH SEMICONDUCTOR TECHNOLOGIES

Transcript of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, January 22, 2025

The report discusses the results of fundamental and applied research conducted at the I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine on the creation and technological development of ferroelectric nanomaterials based on simple oxides and nitrides, including films, particles, and their composites with polymeric materials. Thanks to these works, a new area of scientific research “silicon-compatible nanoferroelectrics” was initiated and a new group of ferroelectric nanomaterials was proposed, which are able to meet the needs of the modern semiconductor device manufacturing industry.

Cite this article: Eliseev E.A. Promising nanoscale ferroelectrics compatible with semiconductor technologies. *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2025. (3): 80—89. <https://doi.org/10.15407/visn2025.03.080>