

ОТЗЫВ

официального оппонента Боргардта Николая Ивановича
на диссертационную работу **Атановой Александры Владимировны**
«Структура и свойства композиций (PZT)-LNO-SiO₂-Si, пористых пленок PZT и
композитов на их основе для применения в микроэлектронике», представленную
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 1.3.20. – кристаллография, физика кристаллов.

Диссертационная работа А.В. Атановой посвящена структурным исследованиям тонкопленочных композиций на основе цирконата-титаната свинца $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (PZT) – сегнетоэлектрика со структурой перовскита, выполненным с применением методов фокусированного ионного пучка (ФИП), растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ и ПЭМ). Такие гетероструктуры представляют большой интерес для создания приборов современной электроники: различных датчиков, запоминающих устройств, а также пьезоэлектрических микроэлектромеханических систем. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка сокращений, списка публикаций автора по теме диссертации из 23 наименований и списка литературы из 243 наименований. Ее содержание изложено на 213 страницах, включая 80 рисунков и 12 таблиц.

Во введении диссертации обоснована актуальность и практическая значимость исследования тонкопленочных композиций на основе цирконата-титаната свинца, аргументирован выбор электронно-микроскопических методов для проведения таких исследований, приведены цели и задачи, сформулированы научная новизна и основные положения, выносимые на защиту, описана практическая значимость, подтверждена достоверность полученных результатов, охарактеризован личный вклад автора, представлены сведения об апробации работы и основных публикациях.

Тема диссертационной работы является актуальной для современной микроэлектроники, поскольку в ней рассматриваются две проблемы в области исследования гетероструктур на основе PZT, одна из которых связана с усовершенствованием классических тонкопленочных композиций с PZT путем замены платинового электрода, а другая – с

созданием пористых пленок и композитов. Необходимость замены платинового электрода в устройствах с большим числом циклов переполяризации сегнетоэлектрического слоя, как, например, в ячейках энергонезависимой памяти, обусловлена так называемой сегнетоэлектрической усталостью, вызванной скоплением дефектов на границе электрода и сегнетоэлектрика.

Формирование пленок PZT с пористой структурой направлено на получение принципиально новых материалов с уникальными свойствами. Такая структура пленок позволяет управлять их электрофизическими и технологическими свойствами, а создание композитов на их основе путем заполнения пор другим материалом дает возможность комбинировать функциональные характеристики сегнетоэлектрических, диэлектрических и полупроводниковых материалов при разработке новых устройств современной электроники. Для детального изучения структуры пленок, определяющей их свойства, в диссертационной работе применены и получили развитие современные методы растровой и просвечивающей электронной микроскопии, фокусированного ионного пучка.

В первой главе приводится описание особенностей структуры и свойств оксидов со структурой перовскита, в том числе никелата лантана (LNO), как перспективного электрода для пленок цирконата-титаната свинца. Отмечается, что получаемые на данный момент композиции PZT-LNO еще далеки от совершенства, поэтому разработка технологии получения PZT-LNO-Si требует внимания исследователей и является актуальной задачей. Создание пористых пленок на основе PZT методом химического осаждения из растворов также является активно изучаемой областью, однако в большинстве работ сведения о структурной характеристике таких пленок представлены на минимальном уровне. Поэтому механизм их формирования недостаточно изучен, что затрудняет практическое применение этих пленок.

Во второй главе описаны методы получения тонких пленок LNO, композиций PZT-LNO-Si, а также пористых пленок PZT и композитов PZT-TiO₂ на их основе, оборудование, комплекс методов структурной диагностики, применяемые в данной работе, методы исследования физических свойств образцов.

Третья глава посвящена исследованиям структуры, фазового состава и кинетики кристаллизации тонких пленок LNO на подложках Si/SiO₂ и композиций на основе PZT-LNO, полученных методом химического осаждения из растворов. Для их проведения использованы методы светлой и темнопольной, высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, дифракционного анализа, просвечивающей растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

В главе изучено влияние двухэтапной сушки на структуру и свойства пленок LNO и впервые визуализировано сильное химическое и фазовое расслоение на высокотемпературном этапе сушки. На основе анализа кинетики роста зерен LNO продемонстрировано, что механизм кристаллизации LNO на подложках Si-SiO₂ имеет гомогенный характер зарождения зерен фазы LaNiO₃ (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) с последующей стадией рекристаллизации с образованием столбчатых зерен. Показано, что дополнительный гомогенизирующий отжиг позволяет сформировать плотную столбчатую структуру LNO, что оказывает ориентирующее влияние на рост зерен PZT. Полученные структуры PZT/LNO характеризуются высокими электрическими параметрами.

В четвертой главе приведены результаты исследований микроструктуры пористых пленок PZT, полученных золь-гель методом на подложках Si-SiO₂-TiO₂-Pt при добавлении различных порогенов: PVP, Brij30, Brij76. Представлены исследования поверхности и поперечных сечений пористых пленок методами ПЭМ и РЭМ, а также анализ трехмерной структуры пор в пленках и композитов методом ФИП-РЭМ нанотомографии. Комплексный анализ структуры позволил выявить ряд особенностей пористых пленок PZT. Одной из особенностей является формирование крупнозернистой структуры с размером зерен до 3,9 мкм в сравнении с 80-200 нм в плотных пленках, а также извилистых и наклонных границ зерен, что обусловлено влиянием пор и продуктов распада порогенов на процессы нуклеации и роста кристаллической фазы. Выявлено также влияние роста кристаллической фазы PZT в аморфной пленке на размер и распределение пор в пленках с порогеном типа Brij.

Важным результатом работы является построение трёхмерных моделей для качественного и количественного анализа структуры пленок на основе данных ФИП-РЭМ нанотомографии. Она позволяет изучать объекты с характерным размером структурных неоднородностей в диапазоне от десятков до сотен нанометров. Исследуемые в работе пористые пленки сложны тем, что в них размер пор равный 10-20 нм является близким к предельному разрешению метода ФИП-РЭМ нанотомографии. Кроме того, реализация этого метода осложняется скоплением заряда на поверхности пористого диэлектрика и неравномерным травлением материала. Все перечисленные аспекты требуют тщательной подготовки эксперимента и трудоемкой обработки полученных данных, что было успешно реализовано в диссертационной работе.

Большой интерес для исследователей представляют использованные автором методики количественного анализа пористой структуры на основе полученной трехмерной модели: оценка реального размера пор, их распределения и связности. В отличие от косвенного определения размера пор на основе значений их площади поверхности и объема или прямого

подсчета расстояний на двумерном изображении в диссертации применен метод вычисления локальной толщины. Он базируется на нахождении максимальных диаметров вписанных сфер в пористую структуру и позволяет наиболее точно описывать расстояния между стенками пор, что имеет существенное значение для оценки возможности их заполнения.

Результаты диссертационной работы получены при непосредственном участии ее автора. Экспериментальные исследования выполнялись с применением хорошо апробированных и обладающих высокой степенью достоверности методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Полученные результаты и научные выводы основываются на взаимодополняющих экспериментальных данных.

Научные положения и результаты диссертации опубликованы в 23 работах, включая 15 тезисов докладов на различных конференциях и симпозиумах и 8 статей в рецензируемых журналах, в том числе в 3 зарубежных, которые входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России и реферируемых в базах данных Scopus и Web of Science.

В диссертационной работе имеется ряд недочетов, перечисленных ниже.

1. В диссертации приведены средние размеры и соответствующие среднеквадратические отклонения для столбчатых зерен в пленках LNO, однако отсутствуют сведения о том, как такие данные были получены из экспериментальных микрофотографий. Аналогичное замечание относится к данным о размерах зерен в пленках PZT, найденных на основе РЭМ изображений и представленных на гистограммах на рисунках 51, 55, 58.

2. Для получения данных о пористой структуре пленок PZT автор ограничивается только одним набором РЭМ изображений, сформированных при ускоряющем напряжении 2 кВ, напряжении смещения 20 В и токе 25 пА. Как видно из рис. 62, контраст на таких изображениях существенным образом зависит от значений указанных параметров, выбор которых в работе осуществлялся на основе субъективных критериев. Поэтому следовало оценить, как представленные количественные данные о пористости, размерах пор и т.д., характеризующие пористую структуру PZT, зависят от условий получения изображений.

3. Хотя диссертация достаточно ясно изложена, хорошо оформлена и проиллюстрирована, в ее тексте встречаются стилистические и грамматические погрешности (стр. 158, 165 и др.), жаргонизмы (стр. 148, 150 и др.), терминологические неточности, в частности, термин «Фурье-дифрактограмма», обозначения на ряде рисунков, например, на рис. 16, 18, 20 и др., приведены на английском языке.

Отмеченные недостатки не влияют на значимость полученных в диссертационной работе результатов и ее общую положительную оценку. Текст автореферата полностью отражает содержание диссертации.

