

## ОТЗЫВ

официального оппонента Гутаковского Антона Константиновича  
на диссертационную работу Атановой Александры Владимировны  
«Структура и свойства композиций (PZT)-LNO-SiO<sub>2</sub>-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».

### Актуальность работы

Тонкие плёнки цирконата-титаната свинца являются одним из важнейших материалов в технологии создания сегнетоэлектрических элементов энергонезависимой и динамической памяти, а также, благодаря ярко выраженному пьезоэлектрическому эффекту, находят применение в микроэлектромеханических системах (МЭМС), а при использовании наноструктурирования - возможно их использование в нанозлектромеханических системах (НЭМС). Очевидно, что реализация всех преимуществ этих материалов возможна только тогда, когда они обладают требуемыми структурно-химическими и морфологическими параметрами. В связи с этим, основными задачами при исследовании таких материалов является не только визуализация структурно-химических особенностей объекта, желательна с применением комплекса современных аналитических высокоразрешающих методов и методик, но и установление влияния условий синтеза на структуру и физические свойства исследуемых объектов. Именно решению таких задач посвящена представленная диссертационная работа, направленная на структурно-морфологический и структурно-химический анализ пленок цирконата-титаната свинца  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  (PZT) и никелата лантана  $LaNiO_3$  (LNO). На момент постановки задач исследования, согласно качественному анализу научной литературы, проведенному Атановой, наиболее актуальными являются вопросы, касающиеся структуры и механизмов формирования **пористых** пленок PZT и композитов PZT/Ti-O на их основе, а также установление закономерностей формирования слоёв LNO со **столбчатой** структурой. Именно на анализе этих материалов сделан основной акцент, что позволило получить новые результаты и усилить актуальность диссертационной работы А.В. Атановой.

### Структура и основное содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка публикаций автора по теме диссертации (8 статей и 15 тезисов конференций) и списка используемой литературы (243 наименования). Полный объем диссертации составляет 213 страниц печатного текста, включая 80 рисунков, 12 таблиц и 17 формул.

**Во введении** сформулирована актуальность выбранной темы исследования, цель и задачи работы. Здесь же представлена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** представляет собой обзор литературы, построенный от общего к частному: приведен краткий обзор класса материалов со структурой перовскита и областям их применения, отдельно рассматривается PZT как материал, нашедший применение во многих микроэлектронных устройствах. Выделены наиболее актуальные направления исследований PZT. Рассмотрены различные потенциальные электроды для гетероструктур на основе PZT и показаны преимущества и проблемы создания новых электродов на основе LNO. Отдельно рассмотрены перспективы создания пористых сегнетоэлектриков и нанокompозитов, а также кратко приведена необходимая терминология для описания пористых структур. Отдельный параграф посвящен методу синтеза – химическому осаждению из растворов (CSD). Из литературных данных следует, что при формировании структур PZT-LNO-Si методом CSD к настоящему моменту не определены технологические параметры, влияющие на структурное совершенство таких композиций. Формирование пористых пленок на основе PZT в рамках метода CSD активно изучается, однако практически отсутствуют экспериментальные данные о структурно-химических и морфологических особенностях этих пленок. На основе анализа литературных данных сделан вывод, что наиболее актуальными являются вопросы, касающиеся структуры и механизмов формирования **пористых** пленок PZT и композитов PZT/Ti-O на их основе, а также установление закономерностей формирования слоёв LNO со **столбчатой** структурой. Именно на решение этих задач сделан основной акцент представленной диссертационной работы.

**Во второй главе** рассмотрены изучаемые материалы (пленки LNO, композиции PZT-LNO-Si и пористые пленки PZT) и метод химического осаждения из растворов для их синтеза. Описаны методы и методики структурно-химического анализа такие, как просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), включая аналитическую и высокоразрешающую (ПЭМВР), растровую (РЭМ) и просвечивающая растровую электронная микроскопия (ПРЭМ), электронная дифракция, локальный энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDAX) и рентгеновская дифрактометрия, ФИП-РЭМ нанотомография. Подробно описан метод фокусированных ионных пучков (ФИП) для препарирования образцов для просвечивающей электронной микроскопии и для методики ФИП-РЭМ нанотомография. Рассмотрены методы измерения магнитных, электрических и фотовольтаическими свойств пленок. В работе задействовано современное оборудование ведущих научных российских центров: Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, РТУ МИРЭА, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Комплексный подход к исследованию материалов обеспечивает новизну, высокий уровень и достоверность полученных результатов.

**В третьей главе** представлены экспериментальные данные о структурно-химических особенностях тонких пленок LNO на подложках Si/SiO<sub>2</sub> и многослойных тонкопленочных гетеросистем (PZT)-LNO -Si. Впервые показано, что механизм кристаллизации LNO на подложках Si-SiO<sub>2</sub> имеет гомогенный характер зарождения

зерен одной фазы с последующей стадией рекристаллизации. Рассмотрено влияние температуры и времени кристаллизации на кинетику роста поликристаллических, слоистых зёрен LNO с пористой структурой и впервые показана возможность получения столбчатой структуры в пленках LNO. Определены технологические параметры (время, температура) для формирования равноосных, столбчатых с рыхлой и столбчатых с плотной структурой зерен. Слои PZT, нанесенные на слои с плотной столбчатой структурой зерен LNO характеризуются высокими электрическими параметрами и являются привлекательными для многих применений в кремниевой планарной электронике.

**Четвертая глава** содержит результаты синтеза и структурно-морфологического анализа толстых пористых релаксированных пленок PZT, сформированных методом химического осаждения из растворов с добавлением прекурсоров (порогенов), таких, как поливинилпирролидон (PVP) и блок-сополимерные поверхностно-активные вещества (Brij 30, Brij 76). Рассмотрены новые данные об особенностях композитов PZT-TiO<sub>2</sub>, созданных заполнением пористых пленок методом ALD, который обеспечивает доступ материала (в работе Ti) в самые удаленные от поверхности участки пор. Подробно рассмотрен анализ трехмерной пористой структуры данных объектов методом ФИП-РЭМ нанотомографии. Приведены экспериментальные данные об общей пористости, реального размера пор и их пространственного распределения. Отмечено, что на основе данных выполненного в работе структурного анализа и основанного на нем подбора пористых пленок успешно синтезированы новые материалы – композиты PZT-Ti/O, обладающие однородным заполнением пор по всему объему. Стоит отметить высокий уровень, как экспериментальной части метода ФИП-РЭМ (определение оптимальных режимов пробподготовки методом ФИБ и получения РЭМ изображений), так и в части создания и анализа трехмерных моделей, наиболее точно визуализирующих структуру пористого материала и позволяющих проводить количественные измерения любых элементов структуры в наилучшем приближении.

**В конце каждой главы** сформулированы краткие результаты, что улучшает восприятие материала работы, а основные результаты и выводы приведены в заключении работы.

Представленная диссертационная работа является законченным исследованием, представляющим значительный научный и практический интерес. Полученные результаты опубликованы в 23 работах: в 8-ми статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами (РИНЦ, Scopus, Web of Science), и в 15-ти докладах на национальных и международных научных конференциях.

Важным моментом диссертационной работы является использование комплексного подхода при исследовании каждого объекта, который заключается, во-первых, в предварительной адаптации или разработке наиболее адекватных методик, как пробподготовки образцов, так и визуализации наиболее важных структурно-морфологических особенностей объекта, во-вторых, применение методик цифровой

обработки экспериментальных ПЭМВР и РЭМ изображений. Все это выполнено на высоком профессиональном уровне и позволило получить наиболее полную информацию о каждом исследованном материале и обеспечить новизну и достоверность полученных результатов. Автореферат в достаточной мере отражает содержание диссертации.

Все результаты работы имеют совокупную научную и практическую значимость:

- представлен новый механизм кристаллизации поликристаллических зерен никелата лантана (LNO), установлено влияние температуры и времени кристаллизации на кинетику роста и впервые показана возможность получения желаемой столбчатой структуры в пленках LNO на подложках Si-SiO<sub>2</sub>;
- показано, что пленки цирконата-титаната свинца Pb(Zr<sub>0.52</sub> Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> (PZT), нанесенные на слой LNO с плотной столбчатой структурой характеризуются высокими электрическими параметрами и являются привлекательными для создания функциональных устройств, интегрированных с кремниевой планарной технологией;
- продемонстрирована возможность создания нанокompозитов PZT-TiO<sub>2</sub> путем заполнения пор размером в несколько десятков нанометров с помощью атомно-слоевого осаждения, что открывает новые пути управления свойствами функциональных материалов в микроэлектронике.

Среди методических достижений, выполненных автором диссертационной работы следует отметить высокопрофессиональное применение достаточно трудоемкого метода ФИП-РЭМ для детального структурного анализа пористых сегнетоэлектрических пленок и нанокompозитов. Успешное применение этого метода потребовало, во-первых, определения оптимальных режимов пробподготовки методом ФИБ и получения высококачественных РЭМ изображений, во-вторых, создания трехмерных моделей, наиболее точно визуализирующих структуру пористого материала и, в-третьих, создание адекватной методики количественных измерений любых элементов пористой структуры.

**В качестве основного замечания** следует отметить отсутствие информации об условиях получения всех экспериментальных электронно-микроскопических изображений: (ПЭМ), включая аналитическую и высокоразрешающую (ПЭМВР), растровую (РЭМ) и просвечивающая растровую электронная микроскопия (ПРЭМ). Как проводилась калибровка увеличения? Точное знание этих параметров особенно необходимо при анализе многофазных кристаллических систем, близких по составу и межплоскостным расстояниям. Отсутствуют детали экспериментов с использованием рентгеновского микроанализа, (чувствительность EDX детектора, характерные времена записи спектров и карт распределения химических элементов и т.д.). Многие результаты получены с использованием дифракционных методик. В тоже время нет информации с каких по размеру областей регистрировались дифракционные картины, каким образом учитывалась и какое влияние аппаратной функции системы регистрации.

## Общее заключение о работе

Работа Атановой А.В. содержит решение актуальных задач, имеющих важное значение для улучшения свойств существующих устройств и понимания процессов создания новых функциональных материалов для микроэлектроники. Отмеченное замечание не влияет на общее положительное впечатление от работы. Анализ содержания диссертации показывает, что поставленные цели достигнуты, задачи решены, представленные выводы и научные положения обоснованы и подтверждены полученными результатами и не вызывают сомнения.

Таким образом, рассматриваемая диссертационная работа полностью соответствует требованиям ВАК РФ и Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, А.В. Атанова, заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20. – «Кристаллография, физика кристаллов».

Официальный оппонент:

Гутаковский Антон Константинович,  
кандидат физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник лаборатории  
нанодиагностики и нанолитографии  
ФГБУН Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН (ИФП СО РАН)  
630090, Россия, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 13  
Телефон: +7(383)330-90-55, e-mail: [ifp@isp.nsc.ru](mailto:ifp@isp.nsc.ru)  
Сайт: [www.isp.nsc.ru](http://www.isp.nsc.ru)  
Дата: 01 июня 2023 г

  
А.К. Гутаковский

Согласен на обработку персональных данных.

Подпись А.К. Гутаковского заверяю  
Ученый секретарь ИФП СО РАН  
кандидат физ.-мат. наук



  
С.А. Аржанникова