

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Институт физики  
твердого тела имени Ю.А.Осипьяна Российской  
академии наук,

член-корреспондент РАН А.А.Левченко



«05» июня 2023 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации 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».

Диссертационная работа Атановой Александры Владимировны посвящена изучению структуры тонкопленочных композиций на основе цикроната-титаната свинца  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  (PZT). Такие композиции используются для создания интегрированных сегнетоэлектрических устройств. Исследования структуры композиций в настоящее время продолжают по двум направлениям: улучшение свойств и оптимизация технологии получения тонкопленочных гетероструктур для компонентов микро- и нанoeлектроники и получение принципиально новых структур (пористых пленок и композитов на основе сегнетоэлектриков с высоким комплексом свойств). **Актуальность** темы обусловлена широкой областью применения данных материалов: композиции на основе PZT представляют собой перспективные материалы для создания интегрированных сегнетоэлектрических устройств, таких как энергонезависимые запоминающие устройства, различные виды устройств микромеханики, основанные на прямом и обратном пьезоэлектрическом эффекте, пирозффекте и других нелинейных свойствах активных диэлектриков. Полученные автором результаты структурного исследования имеют большую **практическую значимость**: на их основе оценены перспективы создания новых функциональных нанокомпозитов, полученных заполнением пористых систем различными материалами.

Кроме того, описанный механизм кристаллизации никелата лантана  $\text{LaNiO}_3$  (LNO) и подобранные технологические параметры позволят оптимизировать процесс получения пленок с желаемой структурой в рамках простого для реализации в промышленности и экономически выгодного метода химического осаждения из растворов. Понимание особенностей кристаллического строения электродов LNO, композиций PZT-LNO, пористых пленок PZT, композитов на их основе, и структурной обусловленности их физических свойств позволит использовать данные композиции как основу для совершенствования конкурентоспособной компонентной базы микроэлектроники в России, и потому актуальность и практическая значимость работы не вызывают сомнений.

В работе автором получен целый ряд новых результатов как фундаментального, так и прикладного характера. Впервые визуализирована химическая и фазовая неоднородность пленок LNO на наноуровне, вызванная взаимодействием LNO с атмосферой, выявлены условия формирования столбчатой структуры зерен. С помощью методов ФИП-РЭМ нанотомографии проведена трехмерная характеристика структуры пористых пленок PZT и показана перспективность использования данных материалов для создания нанокompозитов на их основе. Впервые синтезированы композиты PZT/Ti-O путем заполнения пористых пленок методом атомно-слоевого осаждения и исследована их структура и свойства.

Для решения поставленных задач диссертантом используется широкий набор самых современных методов электронной микроскопии: получение изображений с помощью растровой, просвечивающей и просвечивающей растровой электронной микроскопии, электронная дифракция, локальный энергодисперсионный анализ и в особенности ФИП-РЭМ нанотомография, впервые используемая для мезопористых пленок PZT и композитов PZT/Ti-O. Методом фокусированных ионных пучков получают наборы последовательных изображений срезов структуры с заданным шагом, получают экспериментальные данные и проводят их обработку для построения 3D-модели. Структурное описание сопровождается контролем свойств исследуемых композиций: электросопротивление пленок LNO, петли диэлектрического гистерезиса композиций PZT-LNO-Si и пористых пленок PZT на платинированных электродах, фотовольтаические характеристики, что позволяет определять взаимосвязь структуры и свойств. Квалифицированное применение комплекса современных методов исследования структуры и свойств материалов, обеспечивает высокую **достоверность** полученных в работе результатов.

## **Структура и основное содержание диссертации**

Диссертационная работа Атановой А.В. построена по традиционной схеме: обзор литературы с постановкой цели и задач исследования (Глава 1), описание материалов и методик исследования (Глава 2), двух глав по результатам работы с промежуточными выводами, разделенных тематически по объектам исследования (Главы 3 и 4), общие выводы и список цитируемой литературы (243 наименования). Полный объем диссертации составляет 213 страниц печатного текста, включая 80 рисунков, 12 таблиц и 17 формул.

**Во введении** обоснована актуальность исследования тонкопленочных композиций на основе цирконата-титаната свинца, сформулированы цели и задачи работы, отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена особенностям строения, свойствам и применению оксидов со структурой перовскита, в частности, широко известному цирконату-титанату свинца. Литературный обзор позволяет выявить ряд проблем в данной тематике, в частности вопрос сегнетоэлектрической усталости композиций на основе пленок PZT на стандартных кремниевых подложках с платиновым электродом. Замена электродного материала может повысить усталостные характеристики композиций, но на данный момент проблема не решена. Среди новейших работ исследователей также просматривается новое направление в исследовании пленок PZT – наноструктурирование сегнетоэлектриков. Приведен обзор работ, демонстрирующих возможность управления физическими свойствами за счет создания пористых пленок PZT и композитов на их основе.

**Вторая глава** посвящена описанию материалов и методов исследования. В диссертационной работе задействовано современное оборудование нескольких научных центров: Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва (структурные исследования и измерение электросопротивления), РТУ МИРЭА, Москва (синтез пленок и измерение сегнетоэлектрических свойств), ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург (измерение фотовольтаических свойств).

**В третьей главе** описаны результаты исследования структуры, фазового состава и кинетики кристаллизации тонких пленок LNO на подложках Si/SiO<sub>2</sub> и композиций PZT-LNO-Si. Описана эволюция структуры пленок LNO при различной

температуре отжига (550, 650 и 800 °С), и выявлено влияние двухэтапной сушки, состоящей из низкотемпературной сушки при  $T=200^{\circ}\text{C}$  и высокотемпературной сушки при  $T=450^{\circ}\text{C}$ , на структуру и свойства пленок. Впервые показано, что пленки с двухэтапной сушкой обладают поликристаллической, слоистой, пористой структурой с химическим и фазовым расслоением уже на этапе высокотемпературной сушки, устойчивым при дальнейшем отжиге. Тщательное исследование влияния параметров термической обработки пленок LNO позволяет сделать заключение о механизме формирования желаемой столбчатой структуры пленок и сформулировать рекомендации по их синтезу.

В четвертой главе приведены результаты исследования микроструктуры пористых пленок PZT, полученных золь-гель методом на подложках Si-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Pt, при добавлении в растворы прекурсоров различных порогенов, а также композитов PZT-TiO<sub>2</sub> на их основе, полученных заполнением пористых пленок методом атомно-слоевого осаждения (ALD). Показано, что размер зерен в пористых пленках PZT значительно (от 4 до 20 раз в зависимости от порогена) превышает размер зерен в плотных пленках PZT, что связано с воздействием пор и продуктов распада порогенов на зарождение и рост зерен. С помощью метода ФИП-РЭМ нанотомографии проведена оценка таких важных количественных характеристик, как общая пористость, реальный размер пор, их распределение и связность. Данные характеристики позволяют сделать заключение о возможности заполнения пор методом ALD и выбрать наиболее подходящие пленки. В результате успешно синтезированы композиты PZT/TiO<sub>2</sub> путем заполнения пор оксидом титана методом ALD, которые обладают фотовольтаическими свойствами. В данных композиционных пленках наблюдается равномерное заполнение всех пор в пленках вплоть до подложки, обусловленное высокой связностью пор.

Диссертация выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. В ней получены новые результаты, имеющие принципиальный характер. Полученные результаты опубликованы в 8 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами (РИНЦ, Scopus, Web of Science) и включенных в перечень ведущих периодических изданий ВАК РФ, а также были представлены в 15 докладах на национальных и международных научных конференциях. Можно отметить новизну и современный подход в исследовании структуры пористых пленок PZT методами электронной микроскопии, в частности применение метода ФИП-РЭМ нанотомографии с последующей обработкой

полученных стеков и построением трехмерных структур. Работа выполнена на очень высоком методическом уровне.

Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

Как любая большая работа представленная диссертация не свободна от **недостатков**.

1. Диссертация очень большая по объему. С одной стороны это объясняется большим количеством полученных данных, но, с другой стороны, излишне подробным описанием стандартных методов исследования. Например, на страницах 63-68 приводится описание стандартных методов просвечивающей электронной микроскопии, которое можно найти во множестве изданий.

1. На с. 78 написано: «Согласно рентгенофазовому анализу, после высокотемпературной сушки пленка имеет преимущественно аморфное строение (Рисунок 16)». Это заключение не понятно, на рисунке видны интенсивные отражения от кристаллических фаз. Далее там же: «Присутствие нескольких уширенных пиков, и в особенности ярко выраженного пика, соответствующего межплоскостному расстоянию 6,63 Å, свидетельствует о наличии наноразмерной фазы, определение которой, однако, рентгенофазовым методом в такой системе затруднительно». Не понятны причины, затрудняющие это определение.

2. На с 110 написано: «Рентгенофазовый анализ (Рисунок 40), а также анализ электронограмм и Фурье-дифрактограм от поперечных срезов показал, что основной фазой является  $\text{LaNiO}_3$  кубической (пр.гр.  $R\bar{3}m$ ) или тригональной (пр.гр.  $R\bar{3}c$ ) сингонии, однако различия в структурах достаточно малы, и по данным не удаётся различить фазы. Наблюдаемый сдвиг на рентгенограммах скорее всего связан с дефокусом и является систематической погрешностью.» Что такое дефокус для рентгенограмм? На самом деле рентгенограммы не идентичны, можно было бы проанализировать пики, особенно наиболее интенсивные.

3. Раздел 3.6. Механизм кристаллизации пленок LNO (С. 131). «Впервые показано, что механизм кристаллизации LNO на подложках Si-SiO<sub>2</sub> имеет гомогенный характер зарождения зерен одной фазы с последующей стадией рекристаллизации. Преобладание гомогенной нуклеации даже в многослойном процессе может быть связано с локальными искажениями кристаллической решетки, вызванными флуктуациями химического состава пленок на поверхности слоев из-за взаимодействия

слоев LNO с атмосферой». Из этого объяснения как раз и следует, что механизм зарождения гетерогенный, но центры гетерогенного зарождения находятся не на подложке или поверхности, а внутри слоя пленки (такие случаи гетерогенного зарождения кристаллов на кластерах другого состава хорошо известны в металлических системах). И вывод 4 (стр. 177): «Впервые показано, что механизм кристаллизации LNO на подложках Si-SiO<sub>2</sub> имеет гомогенный характер зарождения зерен фазы LaNiO<sub>3</sub> (пр.гр.  $Pm\bar{3}m$ ) с последующей стадией рекристаллизации. Преобладание гомогенной нуклеации даже в многослойном процессе связано с обнаруженными в работе флуктуациями химического состава пленок на поверхности слоев из-за взаимодействия LNO с атмосферой.» выглядит не совсем корректным.

4. В целом, диссертация написана хорошим ясным языком, однако в ней встречаются неудачные фразы и выражения:

- С. 30, п. 1.1.5. «Введение пористости или других материалов в диэлектрики и полупроводники может привести к усилению....»

- С. 46 «Электропроводность пленок LNO ... зависит от толщины итоговой пленки и потому получение слишком тонких пленок невозможно.»

- С. 48 «Для объяснения такой разницы авторы работы [142] прибегают к скорости кристаллизации»

-С. 62. «...главным различием методов РЭМ и ПЭМ сейчас остается используемое напряжение для ускорения электронов»

-С. 146 «Кроме скопления заряда на поверхности сегнетоэлектриков..., возможного перепыления материала в поры .... исследуемые плёнки с характеристическим размером пор вплоть до 10–20 нм являются вызовом по разрешению для ФИП-РЭМ томографии»

#### **Общее заключение о работе**

Указанные замечания не снижают общего высокого научного уровня и ценности работы диссертанта. Представленная диссертационная работа является законченным исследованием, вносящим весомый вклад в развитие фундаментальных и прикладных основ создания микроэлектронных устройств на основе сегнетоэлектрических пленок. В целом материал работы изложен последовательно и четко. Рисунки, графики и таблицы великолепно иллюстрируют полученные автором результаты. Цели работы достигнуты, задачи решены.

Таким образом, диссертация А.В. Атановой 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».

Доклад по работе А.В. Атановой был заслушан и обсужден на семинаре «Структура и фазовые превращения при атмосферном и повышенном давлении» 17.05.2023 г. (протокол №140). Отзыв на диссертацию А.В. Атановой рассмотрен и утвержден на заседании Ученого совета ИФТТ РАН:

Всего членов Ученого совета - .23. .

Присутствовало на заседании 18 членов Ученого совета.

Результаты голосования: «за» - .18. чел., «против» - 0., «воздержалось» - 0.

Протокол № 14. от 05 июня 2023 г.

Даем согласие на обработку персональных данных.

Составитель отзыва:

Аронин Александр Семенович

Главный научный сотрудник Лаборатории структурных исследований,  
доктор физико-математических наук, специальность «Физика  
конденсированного состояния».

ИФТТ РАН, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна д.2,  
142432, Россия

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики  
твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук

E-mail: [aronin@issp.ac.ru](mailto:aronin@issp.ac.ru)

Телефон: 8(496)52 246-89



(подпись)



(расшифровка)

Людмила Аронина  
удостоверено



УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
ИФТТ РАН  
ТЕРЕЩЕНКО А.Н.