

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по науке и инновациям
ФГБОУ ВО «ВГУ»
доктор биологических наук, профессор

В.Н.Попов

14 ноября 2018 г.

Отзыв

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» – о диссертации Канарейкина Алексея Геннадьевича «Сегнетоэлектрические свойства наноструктурированных систем на основе цирконата-титаната свинца» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Практическое использование тонкопленочных сегнетоэлектрических оксидных структур, обладающих высокими электрофизическими характеристиками, требует поиска, как технологических возможностей улучшения их функциональных характеристик, так и изучения закономерностей размерных эффектов, определяющих особенности физических свойств наноразмерных сегнетоэлектрических гетероструктур. Семейство твердых растворов цирконата-титаната свинца (ЦТС) занимает лидирующие позиции среди применяемых функциональных сегнетоэлектрических материалов. Микроструктура, фазовый состав, элементная однородность тонких слоев ЦТС всецело определяются используемым методом получения, а в рамках каждого метода технологическими условиями синтеза, материалом и качеством подложки, что приводит к значительным расхождениям в данных о физических свойствах тонких пленок ЦТС, полученных в разных лабораториях.

На сегодняшний день наилучшими электрофизическими параметрами обладают, по-видимому, составы ЦТС, соответствующие морфотропной фазовой границе (МФГ), что связывается не только с сосуществованием в них тетрагональной и ромбоэдрической модификаций сегнетоэлектрической фазы, но и с наличием низкосимметричной моноклинной фазы. Изучение влияния технологических параметров синтеза на структуру, фазовый и элементный состав тонких пленок ЦТС в концентрационной области, соответствующей МФГ, и влияния этих факторов на сегнетоэлектрические характеристики получаемых пленок является **актуальной** задачей, решению которой и посвящена

диссертационная работа А.Г.Канарейкина «Сегнетоэлектрические свойства наноструктурированных систем на основе цирконата-титаната свинца»

Диссертация состоит из Введения, четырех глав, Заключения и Списка литературы.

Во **Введении** обосновывается выбор темы исследования, сформулированы: цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, положения, выносимые на защиту.

Глава 1 является обзорной. Здесь очень кратко рассмотрены основные понятия пьезо- и сегнетоэлектричества в объемных и тонкопленочных соединениях со структурой перовскита, а также, подробно описаны шесть разных технологических методов получения тонких сегнетоэлектрических пленок ЦТС, рассмотрена диаграмма фазовых состояний твердых растворов цирконата-титаната свинца, проанализированы литературные данные по явлениям самополяризации, флексоэлектричества и по диэлектрическим свойствам тонких пленок ЦТС. Детально рассмотрен метод дифракции отраженных электронов (ДОЭ) и ряд иных методов изучения структуры тонких пленок. В конце приведена постановка задач работы

Глава 2 посвящена описанию объектов исследования, а также использованных в работе методов получения пленок, экспериментальных методик исследования электрофизических свойств и структуры синтезированных пленок ЦТС. Особенно следует отметить тот факт, что в работе использованы шесть (!) разных современных методик исследования структуры, в частности, растровая электронная микроскопия, дифракции отраженных электронов, сканирующая зондовая микроскопия. Применение всех, детально описанных в этой главе и взаимодополняющих друг друга методик исследования синтезированных структур на основе ЦТС, является несомненным достоинством диссертационной работы.

В **Главе 3** и **Главе 4** представлены результаты проведенных автором исследований: влияния температуры отжига на фазовое состояние, микроструктуру и состав тонких пленок ЦТС; изменения свойств тонких пленок ЦТС при вариации давления рабочего газа; фазового состава тонких пленок ЦТС; диэлектрических характеристик, пьезоэлектрического эффекта и пьезоэлектрического отклика полученных пленок.

К наиболее важным научным результатам, полученным впервые автором диссертационного исследования, можно отнести следующие.

1. Впервые проведено сканирование состава тонких пленок ЦТС в пределах морфотропной фазовой границы. Экспериментально установлено, что варьирование давления аргонокислородной газовой смеси позволяет изменять элементное соотношение циркония и титана в пленках в пределах 2%. Показано, что физической причиной элементного изменения состава является термализация атомов распыляемой мишени.

2. Методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ) впервые проведено исследование изменения фазового состояния сформированных тонких пленок ЦТС при разном давлении газовой смеси, а также в зависимости от температуры отжига, определяющей эффективность синтеза перовскитовой фазы. Данные ДОЭ

свидетельствуют о сосуществовании моноклинной и тетрагональной модификаций сегнетоэлектрической фазы и об изменениях соотношения долей фаз при вариации указанных технологических факторов. Высказано предположение, что устойчивость моноклинной фазы увеличивается при уменьшении двухосных механических напряжений, действующих на тонкую пленку ЦТС со стороны кремниевой подложки.

3. Обнаружено изменение ориентации вектора самопроизвольной поляризации в зависимости от температуры отжига тонких пленок ЦТС. Для объяснения эффекта предложена качественная модель, согласно которой формирование объемного заряда происходит в зависимости от локализации избыточного оксида свинца вблизи верхнего или нижнего интерфейсов пленки

4. Выявлено, что релаксация полярного состояния в результате воздействия внешнего электрического поля зависит от температуры отжига тонких пленок. Предполагается, что наблюдаемые эффекты связаны с электродиффузией кислородных вакансий, концентрация которых зависит от температуры отжига.

Научная значимость работы определяется получением новых сведений о связи микроструктуры тонких слоев ЦТС, соответствующих области морфотропной фазовой границы, с электрофизическими свойствами синтезированных гетероструктур, и предложенным обоснованием механизма формирования в них перовскитовой структуры.

Практическая значимость работы определяется тем, что в ней впервые для тонких пленок ЦТС, полученных из керамической мишени методом ВЧ магнетронного осаждения, отработана технология малого (в пределах 2-3%) изменения состава в области МФГ, определено влияние давления рабочего газа в процессе осаждения и температуры отжига пленок на соотношение моноклинной и тетрагональной фаз.

Основное содержание работы опубликовано в 12 статьях во всероссийских и зарубежных рецензируемых печатных изданиях, включая 7 статей в журналах перечня ВАК. Промежуточные этапы исследования обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях и симпозиумах.

Результаты диссертации А.Г. Канарейкина могут быть использованы в Московском государственном университете, Российском технологическом университете (МИРЭА), Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, Институте физики им. Л. В. Киренского СО РАН, Южном федеральном университете, Уральском федеральном университете, Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ», Тверском государственном университете, Воронежском государственном университете, и др.

Достоверность результатов диссертационной работы определяется комплексным использованием современных экспериментальных методов исследования, таких как, растровая электронная микроскопия, дифракция отраженных электронов, сканирующая зондовая микроскопия, электронно-зондовый

рентгеновский микроанализ, рентгеноструктурный анализ, диэлектрическая спектроскопия, а также применением современных средств обработки экспериментальных данных. Все основные выводы работы не противоречат представлениям физики конденсированного состояния вещества.

В качестве критических замечаний по диссертационной работе можно отметить следующее.

1. Метод ДОЭ для фазового анализа дает достоверную информацию только о приповерхностных слоях пленки. Из-за возможной неоднородности состава пленок по толщине соотношение фаз в объеме может не соответствовать их соотношению в приповерхностной области.

2. В работе отсутствуют данные о распределении в тонких слоях ЦТС избыточного оксида свинца, с присутствием которого по предположению автора связана зависимость ориентации вектора поляризации от температуры синтеза фазы перовскита.

3. Согласно рис.4.13 (стр.104) наибольший пьезоотклик получен от пленок, отожженных при 555 °С, а по структурным данным (стр.68-69) при этой температуре формируются лишь отдельные перовскитовые островки, окруженные пироклорной матрицей. Кроме того, по наличию только трех точек на рисунке 4.13 сложно судить о характере зависимости величины самополяризации от температуры отжига.

4. Анализ соотношения моноклинной и тетрагональной фаз в зависимости от температуры отжига (Рис.3.17, стр.82) для пленок разной толщины проведен в разных условиях (разные атмосферы, разные температуры), что некорректно.

5. В разделе 1.4 (стр.23-29) использованы термины: «самопроизвольная поляризация», «самополяризация», «спонтанная поляризация», «униполярность», «внутреннее поле», «величина самополяризации». Если речь идет об одном явлении, и характеризующей его величине, то и следовало использовать один – общепринятый термин, если же о разных, то пояснить в чем заключается различие.

6. Не приведена процедура расчета механических напряжений, результаты которого представлены на рис.3.19 и рис.4.14.

7. Параграф 3.4 «Температурные измерения диэлектрических характеристик тонких пленок ЦТС» логично было бы поместить в: Глава 4. Исследования диэлектрических, пирозлектрических и пьезоэлектрических свойств тонких пленок ЦТС. 4.1 Диэлектрические и пирозлектрические свойства.

В диссертации присутствуют опечатки, и стилистические погрешности, но они, как и приведенные выше замечания не снижают общей положительной оценки работы. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа «Сегнетоэлектрические свойства наноструктурированных систем на основе цирконата-титаната свинца» отвечает всем требованиям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней ВАК

Минобрнауки России (от 24 сентября 2013 года №842 с изменениями на 28 августа 2017 года), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Канарейкин Алексей Геннадьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Диссертация и автореферат А.Г.Канарейкина рассмотрены на научном семинаре кафедры экспериментальной физики Воронежского государственного университета. Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры экспериментальной физики Воронежского государственного университета 13 ноября 2018 г. (протокол № 2).

Заведующий
кафедрой экспериментальной физики

С.Н.Дрождин

Дрождин Сергей Николаевич
доктор физико-математических наук, профессор
ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет"
394018, г. Воронеж, Университетская пл.1
Тел. +7(473)2208625
e-mail: drozhdin@phys.vsu.ru