

## О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу

Канарейкина Алексея Геннадьевича

«Сегнетоэлектрические свойства наноструктурированных систем на основе титаната-цирконата свинца», представленную на соискание

ученой степени

кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07-

Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Канарейкина А.Г. посвящена исследованию особенностей состава, структуры и свойств сегнетоэлектрических пленок титаната–цирконата свинца в зависимости от технологических параметров высокочастотного магнетронного осаждения и условий кристаллизации фазы перовскита в области составов, близких к морфотропной границе.

**Актуальность работы.** Современные технологии, используемые прежде всего в электронной промышленности, оперируют с элементами, имеющими длину в десятки нанометров. Для полного и всестороннего использования потенциальных возможностей наноструктурированных систем, в частности, композиций на основе тонких сегнетоэлектрических пленок титаната-цирконата свинца (ЦТС), наряду с разработкой и совершенствованием методов их получения необходим подробный анализ фазового состава и механизмов кристаллизации, изучение взаимосвязи сегнетоэлектрических свойств с кристаллической структурой, особенно в области морфотропной границы (МФГ), где наиболее ярко проявляются их электрофизические свойства.

В связи с этим, изучение особенностей фазового и элементного состава тонких пленок ЦТС вблизи МФГ, их микроструктуры и сегнетоэлектрических характеристик в зависимости от технологических параметров получения методом ВЧ магнетронного осаждения на платинированные кремниевые подложки и условий кристаллизации фазы перовскита, выполненное в диссертационной работе, представляется очень **актуальным**.

Несмотря на большое количество работ, посвященных, например, формированию сегнетоэлектрических свойств, многослойных композиций на основе пленок ЦТС, ряд вопросов остается ещё открытым. Поэтому выявление и физическое обоснование тех режимов обработки и структурных процессов, которые обеспечивают максимально достижимый уровень свойств, представляется весьма **актуальной** задачей, при этом в связи с использованием ЦТС в качестве функциональных материалов микроэлектроники. **практическая значимость** проведенного исследования несомненна.

Решение поставленной задачи потребовало от диссертанта применения комплекса современных методов структурного анализа, измерения диэлектрических, пироэлектрических, пьезоэлектрических характеристик пленок, что производит хорошее впечатление. Можно уверенно констатировать адекватность использования методов тем проблемам, решению которых посвящена диссертация и высокую достоверность полученных результатов.

Диссертационная работа А.Г. Канарейкина состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 156 наименований.

**Во введении** приведена общая характеристика работы: показана актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи, которые следовало решить в процессе работы, представлены положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна, показана практическая значимость результатов, приведены сведения об апробации работы.

**В первой главе** приведён обзор литературы по теме диссертационной работы, где рассмотрены способы получения пленок ЦТС, их электрофизические свойства и аномалии сегнетоэлектрических характеристик. Выделены особенности диаграммы фазового равновесия в области морфотропной границы согласно последним исследованиям, где наблюдаются экстремальные свойства. Рассмотрены особенности применения метода дифракции обратнорассеянных электронов при исследовании структуры пленок. На основе анализа литературы обоснованно сформулированы цели и задачи работы.

**Во второй главе** подробно описаны изученные материалы, этапы их изготовления и обработки для проведения исследований. Особое внимание уделено методам исследования структуры – рентгенофазовому и электронно-зондовому анализу, растровой электронной микроскопии, микроскопии пьезоэлектрического отклика, сканирующей зондовой микроскопии.

**Новые результаты**, полученные диссертантом, приведены в главах 3-4. В главе 3 последовательно и логично представлены данные, касающиеся сферолитной поликристаллической структуры пленок с преимущественной ориентацией  $\langle 110 \rangle$ , исследовано изменение содержания оксида свинца при увеличении температуры отжига; изменения фазового и элементного состава пленок в зависимости от рабочего давления газовой смеси в процессе магнетронного распыления. Важным и интересным результатом является выявление фаз с различной кристаллической решеткой (моноклинной и тетрагональной), установление причин их появления, условий сосуществования и устойчивости в области температур, где происходит превращение пироклор-перовскит.

Обращает на себя внимание продуманность, тщательность и взаимосвязанность последовательных экспериментов, которые включали различные физические методы для получения всесторонней картины и достоверности результатов. Так, например, температура фазового перехода моноклинной фазы в тетрагональную определена как точка изменения наклона кривой температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Этот результат был сопоставлен с данными, полученными ДОЭ.

В главе 4 представлены результаты исследования гистерезисных и вольт-фарадных характеристик конденсаторных структур, отожженных в атмосфере паров оксида свинца и на воздухе. Показано, что переориентация вектора поляризации в конденсаторной структуре Pt/ЦТС/Pt происходит при нагреве образца выше температуры Кюри и зависит от температуры, при которой происходит формирование сегнетоэлектрической пленки ЦТС.

Отмечу некоторые критические замечания, которые не носят принципиального характера.

1. Предложенную модель появления зародышей перовскитной фазы на верхнем и/или нижнем интерфейсе в зависимости от температуры кристаллизации нужно было бы наглядно проиллюстрировать и, тем самым, подтвердить при исследовании поперечных срезов пленок методами просвечивающей электронной микроскопии. Такие работы проведены, например, в ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при изучении подобных композиций, полученных методом химического осаждения из растворов.
2. При описании структуры диссертант утверждает, что пленка ЦТС в области сферолитов состоит из блоков. ПЭМ исследования показали, что пленка имеет зеренную, а не блочную структуру, в том числе и в области сферолитов, или розеток перовскита.
3. В диссертационной работе название объектов исследования содержит словосочетание «тонкие пленки». При этом толщина пленок составляет 1 мкм. Учитывая современные исследования в области наноразмерных пленок толщиной на 2-3 порядка меньше, употребление такого термина к данным объектам исследования некорректно.
4. По поводу языка диссертации, формы и стиля изложения материала необходимо отметить следующее: стиль изложения оставляет желать лучшего, встречаются неотредактированные предложения (например: «Пленки представляли собой блочную структуру..»), грамматические ошибки и опечатки. Раздел «Заключение» написан слишком лаконично и недостаточно конкретно, из-за чего он не отражает достаточно полно основные результаты, полученные в диссертационной работе.
5. Встречаются небрежности в оформлении диссертационной работы. На рис. 3.10 приведены обозначения перовскитной фазы как P, в то время как в тексте

диссертационной работы использовано обозначение  $Pe$ . В тексте диссертационной работы использованы два вида аббревиатур для обозначения пленок титаната-цирконата свинца: русскоязычный вариант – ЦТС (например, на стр.83-85), и англоязычный вариант – PZT (например, на стр.83). Оба варианта употребляются в литературе, но для единообразия необходимо было выбрать один из вариантов. На некоторых графиках не указаны ошибки измерения, например, рис.3.17. Н рис.3.16 в подрисуночной подписи отсутствует пояснение, какому цвету соответствуют фазы ЦТС с разными кристаллическими решетками..

Данные замечания не влияют на высокую оценку диссертационной работы. Материалы диссертации надежно **апробированы** – доложены на национальных и международных конференциях и опубликованы в реферируемых журналах. Диссертация хорошо оформлена, последовательное изложение материала производит хорошее впечатление.

Актуальность темы диссертаций, большой объем выполненной диссертантом работы, новизна, научная и практическая ценность полученных результатов позволяют сделать вывод о том, что диссертация соответствует пункту 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор, Канарейкин Алексей Геннадьевич, безусловно заслуживает присуждения искомой степени по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Основные результаты диссертационной работы своевременно опубликованы. Автореферат полно и правильно отражает содержание диссертации.

Доктор физико-математических наук, профессор,  
в.н.с. лаборатории электронной микроскопии  
Института кристаллографии им. А.В. Шубникова  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН  
20.11.2018

Ольга Михайловна Жигалина

Служебный телефон: (499)135-00-10,  
e-mail: zhigal@ns.crys.ras.ru  
адрес организации: 199333 Москва, Ленинский проспект, 59

Подпись Жигалиной О.М. заверяю:  
Ученый секретарь ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

к.ф.-м.н.

Л.А. Дадинова