

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.245.01 НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УЧРЕЖДЕНИЯ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА»  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» ПО ДИССЕРТАЦИИ  
АТАНОВОЙ АЛЕКСАНДРЫ ВЛАДИМИРОВНЫ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ  
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 20 июня 2023 г., протокол № 4.

О присуждении **Атановой Александре Владимировне**, гражданке Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Структура и свойства композиций (PZT)-LNO-SiO<sub>2</sub>-Si, пористых пленок PZT и композитов на их основе для применения в микроэлектронике» по специальности 1.3.20. – «кристаллография, физика кристаллов» принята к защите 18.04.2023 г., протокол № 2, диссертационным советом 24.1.245.01, созданным на базе Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук» (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН), Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»), 119333, г. Москва, Ленинский проспект, дом 59. Диссертационный совет 24.1.245.01 создан приказом Федеральной службы по надзору в сфере образования и науки № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Атанова Александра Владимировна, 25.04.1995 года рождения, в 2018 г. окончила кафедру «Материаловедение» факультета «Машиностроительные технологии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» по специальности «Материаловедение и технологии материалов» с присвоением квалификации «магистр». В 2022 г. Атанова А.В. окончила аспирантуру ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

В настоящее время Атанова А.В. работает в лаборатории электронной микроскопии Института кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Федерального государственного бюджетного учреждения «Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт») в должности младшего научного сотрудника.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории электронной микроскопии Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Федерального государственного бюджетного учреждения «Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»).

Научный руководитель – **Жигалина Ольга Михайловна**, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Официальные оппоненты:

**Боргардт Николай Иванович** – доктор физико-математических наук, профессор, директор Института физики и прикладной математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»;

**Гутаковский Антон Константинович** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник лаборатории нанодиагностики и нанолитографии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН;

— дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (г. Черноголовка, Московская обл.)** в своём **положительном отзыве**, подписанном доктором физико-математических наук, главным научным сотрудником лаборатории структурных исследований ИФТТ РАН Арониным Александром Семеновичем и утвержденном доктором физико-математических наук, членом-корреспондентом РАН, директором ИФТТ РАН Левченко Александром Алексеевичем, указала, что диссертационная работа Атановой Александры Владимировны посвящена изучению структуры тонкопленочных композиций на основе цирконата-титаната свинца  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  (PZT). **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, пироэффекте 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  $LaNiO_3$  (LNO) и подобранные технологические параметры позволяют оптимизировать процесс получения пленок с желаемой структурой в рамках простого и экономически выгодного метода химического осаждения из растворов. В связи с вышеуказанным, 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 характеризация структуры пористых пленок PZT и показана перспективность использования данных материалов для создания нанокомпозитов 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 диссидентом 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 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.

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, четко и лаконично. Рисунки, графики и таблицы великолепно иллюстрируют полученные автором результаты. Цели работы достигнуты, задачи решены.

Таким образом, диссертация А.В. Атановой «Структура и свойства композиций (PZT)-LNO-SiO<sub>2</sub>-Si, пористых пленок PZT и композитов на их основе для применения в микроэлектронике» 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».

По теме диссертационной работы опубликовано 8 статей в рецензируемых научных журналах. Результаты представлены в 15 докладах национальных и международных научных конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Atanova, A. V. Chemical and phase inhomogeneity in LaNiO<sub>3</sub> electrodes prepared by chemical solution deposition / A. V. Atanova, O. M. Zhigalina, D. N. Khmelenin, N. M. Kotova, D. S. Seregin, K. A. Vorotilov // Ferroelectrics. – 2021. – Vol. 574. – №1. – P. 29-36.

2. Atanova, A. V. Microstructure analysis of porous lead zirconate-titanate films / A. V. Atanova, O. M. Zhigalina, D. N. Khmelenin, G. A. Orlov, D. S. Seregin, A. S. Sigov, K. A. Vorotilov // Journal of the American Ceramic Society. – 2021 – Vol. 105. – №1. – P. 639-652.

3. Атанова, А. В. Влияние кристаллизации на 3D структуру пор в сегнетоэлектрических пленках PZT / А. В. Атанова, Д. Н. Хмеленин, О. М. Жигалина // Письма в ЖЭТФ. – 2022. – Т.116. – №10. – С. 694–701.

4. Atanova, A. V. Control of columnar grain microstructure in CSD LaNiO<sub>3</sub> films/ A. V. Atanova, D. S. Seregin, O. M. Zhigalina, D. N. Khmelenin, G. A. Orlov, D. I. Turkina, A. S. Sigov, K. A. Vorotilov // Molecules. – 2023. – Vol.28. – №4. – P. 1938.

5. Атанова, А. В. Особенности визуализации трехмерной структуры мезопористых пленок PZT методом FIB-SEM нанотомографии / А. В. Атанова, Д. Н. Хмеленин, О. М. Жигалина // Кристаллография. – 2023. – Т.68. – №1. – С. 105–114.

На диссертацию и автореферат поступило **7 положительных отзывов**.

1. Шефтель Елена Наумовна – д.т.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории конструкционных сталей и сплавов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН отметила следующие замечания:

1) В автореферате не приводятся экспериментальные данные, подтверждающие следующее утверждение: “Преобладание гомогенной нуклеации даже в многослойном процессе связано с обнаруженными в работе локальными искажениями кристаллической решетки, вызванными флуктуациями химического состава пленок на поверхности слоев”. Приведенные в разделе 3.5, 3.6 и на рисунках 2 и 4 автореферата заслуживающие внимание результаты свидетельствуют о формировании, в частности за 2 минуты, на различных участках подложки плёнки областей с различным фазово-структурным состоянием - аморфная или содержащая равноосные зерна в сочетании с порами, но не “...локальные искажения кристаллической решетки, вызванные флуктуациями химического состава

пленок на поверхности слоев". Представленные в автореферате данные только косвенно свидетельствуют о вероятности образования областей различного химического состава пленки и наличии локальных искажений кристаллической решётки.

2) В автореферате не показано и не обсуждается структура столбов, не ясно являются ли они монокристальными образованиями или растущими в заданном направлении колониями, состоящими из плотно расположенных друг к другу наноразмерных равноосных зёрен.

**2. Кульницкий Борис Арнольдович** – д.ф.-м.н., заведующий лабораторией электронной микроскопии Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов отметил следующие замечания:

1) «...Преобладание гомогенной нуклеации даже в многослойном процессе связано с локальными искажениями кристаллической решетки, вызванными флюктуациями химического состава пленок на поверхности слоев из-за взаимодействия слоев LNO с атмосферой...».

Из чего это следует? Как вы определили, что решетка искажена?

2) «...Формирование такой крупнозернистой структуры, а также извилистых и наклонных границ зерен может быть связано с локальными препятствиями в виде пор и возможных углеродных остатков для массопереноса, а соответственно и нуклеации и роста кристаллической фазы...».

Какие именно углеродные остатки имеются в виду? Про углерод ни до этой фразы, ни после нее ничего сказано не было.

**3. Базалеева Ксения Олеговна** – к.ф.-м.н., ведущий инженер-технолог Института инновационных инженерных технологий РУДН отметила следующее замечание:

В автореферате говорится о флюктуациях химического состава в кристаллической решётке  $\text{LaNiO}_3$ , которые являются причиной гомогенного механизма кристаллизации фазы, но не показано, как были зафиксированы данные флюктуации.

**4. Спектор Игорь Евсеевич** – к.т.н., заведующий отделом субмиллиметровой спектроскопии Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН отметил следующие замечания:

1) На рис.2 показаны микрофотографии пленок с выраженным рельефом, но нет пояснений, рассматривается ли это в работе?

2) В автореферате некоторые интересные результаты обозначены весьма кратко: например, механизм перераспределения пор по слоям в кристаллической пленке PZT. И хотя присутствуют ссылки на публикации по данным материалам, а также текст диссертации находится в открытом доступе, можно было бы более подробно рассмотреть их и в самом автореферате.

**5. Резванов Аскар Анварович** – к.ф.-м.н., начальник лаборатории перспективных технологических процессов АО «НИИМЭ» отметил следующие замечания:

1) Почему для предотвращения взаимодействия пленок LNO с внешней средой не использовали вакуум или защитную атмосферу при отжиге?

2) Т.к. замена электрода в первую очередь связана с сегнетоэлектрической усталостью, то следовало бы провести циклические испытания, так как это является неотъемлемой операцией при тестировании сегнетоэлектрической памяти

**6. Гришина Яна Сергеевна** – к.ф.-м.н., главный специалист-эксперт управления национальной системы управления данными государственной статистики Федеральной службы государственной статистики (Росстат) отметила следующие замечания:

1) В выносимом на защиту положении под номером 4 уместным является отображение результатов изучения пористых пленок PZT, а не демонстрация метода томографии, посредством которого они были исследованы.

2) Из автореферата неясно, подтверждено ли отсутствие расслоения пленок LNO проведением двухэтапной сушки в вакууме?

3) При упоминании измеренных значений остаточной поляризации и диэлектрической проницаемости не уточнено в сравнении с какими материалами такие электрические параметры являются высокими.

4) Для наглядного представления полученных данных о микроструктуре исследуемых материалов на рисунке 5 для всех упомянутых в разделе 4.1 пористых пленок достаточно было продемонстрировать микрофотографии в РЭМ и их темнопольные изображения.

5) При отображении результатов исследования пористых материалов информация о размере пор указана некорректно, стоило указать средние значения, а не диапазон, который приводит к ошибочной интерпретации данных гистограммы распределения по размерам.

**7. Курганова Юлия Анатольевна** – д.т.н., доцент, профессор кафедры МТ8 «Материаловедение» МГТУ им. Н.Э. Баумана отметила следующее замечание:

В основном тексте автореферата редко обозначается, каким именно методом были получены те или иные структурные результаты (определение фазы, размера, состава), эти сведения содержатся преимущественно в выводах работы.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается** тем, что оппоненты являются ведущими специалистами в области кристаллографии, физики твердого тела и структурных методов исследования, в частности, электронной микроскопии, а в ведущей организации активно проводятся работы по получению и исследованию структуры и свойств неорганических материалов и наноструктур.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований** предложен механизм кристаллизации LNO на подложках Si-SiO<sub>2</sub>, реализуемый по механизму гомогенного зарождения зерен фазы LaNiO<sub>3</sub> (пр.гр.  $Pm\bar{3}m$ ) с последующей стадией рекристаллизации. Показано, что этап высокотемпературной сушки при T=450 °C в пленках LNO-SiO<sub>2</sub>-Si приводит к химическому и фазовому расслоению из-за взаимодействия пленок с окружающей средой. Установлено, что время отжига каждого слоя имеет ключевое значение в формировании столбчатой структуры зерен. Показано, что столбчатые зерна LNO могут быть получены с использованием следующей термической обработки: низкотемпературная сушка (T=200 °C) каждого слоя в течение четырех минут; отжиг каждого слоя при 650 °C в течение 10 минут; дополнительный отжиг после нанесения всех слоев в течение 30 минут.

Исследована структура пористых пленок PZT с добавлением различных порогенов. В качестве порогенов впервые использованы блок-сополимерные поверхностно-активные вещества типа Brij: полиэтиленгликоль додециловый эфир (Brij 30) и полиоксиэтилен (10) стеариловый эфир (Brij 76). Проанализированы различия в структуре при формировании пленок с порогенами типа Brij и поливинилпирролидоном (PVP). Показано, что на формирование пористой структуры пленок PZT влияет вид порогенов и температура их распада. Впервые применены методы ФИП-РЭМ нанотомографии и определены оптимальные параметры для характеристизации структуры пористых пленок PZT в объеме. Проведена оценка общей пористости, реального размера пор, их распределения и связности в пористых пленках PZT методом ФИП-РЭМ нанотомографии. Обнаружено, что такие пленки обладают уникальной связанной системой пор, что является перспективным для создания нанокомпозитов на их основе. Показано, что связность пор в пленках PZT+6,6 мас.% PVP и PZT+30 мас.% Brij76 позволяет синтезировать композиты путем их

заполнения оксидом титана методом атомно-слоевого осаждения. Данные композиты обладают фотовольтаическими свойствами, величина которых зависит от количества  $TiO_2$ .

**Теоретическая значимость исследования** обоснована тем, что применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс методов электронной микроскопии для изучения закономерностей формирования слоев LNO и PZT-LNO на подложках  $SiO_2-Si$ , пористых пленок PZT, сформированных методом CSD при добавлении порогенов PVP и Brij с разной молекулярной массой (711 для Brij 76 и 362 для Brij 30), а также композитов PZT/Ti-O, полученных заполнением пористых пленок методом ALD. Раскрыт механизм кристаллизации LNO на подложках Si-SiO<sub>2</sub>, изучены причины преобладания гомогенной нуклеации и впервые выявлены флуктуации химического состава пленок на поверхности слоев из-за взаимодействия LNO с атмосферой. Продемонстрировано, что метод ФИП-РЭМ нанотомографии эффективен для визуализации и количественной характеристики структуры пористых пленок PZT. Благодаря 3D характеристики пористых пленок впервые синтезированы композиты PZT/Ti-O путем заполнения пор методом атомно-слоевого осаждения и исследована их структура и свойства.

**Значение полученных соискателем результатов исследований для практики подтверждается** тем, что на основе полученных структурных данных о пористых пленках PZT спрогнозированы перспективы создания новых функциональных нанокомпозитов, полученных заполнением пористых систем различными материалами. Определены оптимальные технологические параметры для синтеза пленок LNO, использование которых позволит оптимизировать процесс получения пленок со столбчатой структурой. Таким образом, будет достигнута возможность управления структурой пленок в рамках простого для реализации в промышленности и экономически выгодного процесса. 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.

**Оценка достоверности результатов** диссертационной работы выявила, что в работе было использовано современное измерительное и аналитическое оборудование, а также специализированное программное обеспечение для обработки и анализа экспериментальных данных. Полученные в диссертационной работе результаты электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа хорошо согласуются между собой и с известными литературными экспериментальными данными по теме диссертации.

**Личный вклад соискателя состоит в** получении основных результатов работы и непосредственном участии в научных экспериментах: анализе литературы, пробоподготовке образцов с помощью фокусированного ионного пучка, исследовании поперечных срезов исследуемых пленок, анализе полученных результатов, отработке метода ФИП-РЭМ нанотомографии и его реализации с последующей реконструкцией и подсчетом количественных характеристик структур. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке целей и задач исследования, написании статей и подготовке докладов, в получении и анализе дифрактограмм и данных измерения электросопротивления пленок LNO.

В ходе защиты диссертации не было высказано **критических замечаний** по содержанию работы. Соискатель Атанова А.В. ответила на все заданные ей в ходе заседания уточняющие вопросы.

Диссертация отвечает на ключевые вопросы поставленной научной проблемы и соответствует критерию внутреннего единства. Объединяющим фактором и основной идейной линией является установление закономерностей формирования слоев

тонкопленочных композиций на основе PZT, в том числе с новым электродом LNO и новыми подходами к управлению свойствами PZT: созданием пористой структуры и композитов PZT/Ti-O на их основе. Результатом проведенных комплексных исследований является описание механизма формирования слоев LNO, установление оптимальных условий синтеза новых электродов, разработка методики изучения трехмерной структуры пористых пленок PZT и успешное создание композитов PZT/Ti-O. Все эти результаты имеют большое значение для микроэлектроники.

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения учёных степеней, утверждённым постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции).

На заседании 20 июня 2023 года диссертационный совет принял решение присудить Атановой Александре Владимировне ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20. – «кристаллография, физика кристаллов».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.3.20. – «кристаллография, физика кристаллов», участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 17, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук,

В.М. Каневский

Учёный секретарь диссертационного совета,  
кандидат физико-математических наук

К.В. Фролов

«20» июня 2023 г.

Ученый секретарь  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН  
кандидат физико-математических наук

Н.А. Архарова

