

Отзыв

**на автореферат диссертации Старицына Михаила Владимировича
«Микроструктура и полярные свойства сферолитовых тонких пленок
цирконата-титаната свинца», представленной на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук по специальности:**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

В настоящее время тонкопленочные сегнетоэлектрики на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) находят все более широкое практическое применение в широкой номенклатуре электронных устройств ИК-техники, СВЧ-электроники, микроэлектромеханических системах, устройствах статической и динамической памяти, харвастерах, магнетоэлектрических преобразователях, что справедливо подчеркивается диссертантом в описании темы исследования. Однако крайне актуальной научно-технической проблемой является отсутствие систематических и достоверных данных о взаимосвязи параметров синтеза таких пленок с эволюцией их структурных и функциональных свойств.

В диссертационной работе М.В. Старицыным обоснован и практически реализован широкий спектр уникальных исследований, связанных с анализом микроструктуры и полярных свойств сферолитовых тонких пленок цирконата-титаната свинца составов, соответствующих области морфотропной фазовой границы, приготовленных при различных технологических режимах на практически значимых подложках кремния и ситалла. Представленные результаты обладают существенной практической и теоретической значимостью в части:

- развития представлений о микроструктуре тонких сферолитовых пленок ЦТС и ее связи с полярными свойствами, выявлением роли двумерных механических напряжений, возникающих в результате фазовой трансформации фазы перовскита;

- возможности использования тонких пленок ЦТС, характеризующихся латеральной самополяризацией, в качестве функциональных элементов микроэлектромеханики (различного типа сенсоров и резонаторов), а также устройств на поверхностных акустических волнах.

По содержанию автореферата имеются следующие замечания:

- известно, что керамика, наряду с твердыми растворами, образует отдельный класс неорганических соединений. Следовательно, формулировка «керамический твердый раствор», присутствующая в тексте автореферата, является некорректной;

- в заключении автореферата было бы весьма информативно привести рекомендации по возможностям конкретного применения изученных пленок в современной пьезотехнике, исходя из полученных аналитических результатов.

Отмечу, что замечания носят дискуссионный характер и не являются критичными в рамках обсуждения автореферата диссертационной работы.

Отдельно следует выделить достоверность и высокий научный уровень полученных диссертантом результатов, что связано с квалифицированным применением высокоточных современных химических и физико-химических методов исследований (например, приятно удивил аналитический подход диссертанта, связанный с работой на установке Сойера – Тауэра и аппаратно-программном комплексе на базе измерителя иммитанса).

Диссертационное исследование Старицына М.В. оставляет благоприятное впечатление. Оценивая по совокупности объем и качество выполненных исследований, представленных в автореферате, можно заключить, что работа полностью соответствует требованиям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней», а автор диссертационного исследования – Старицын Михаил Владимирович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Заведующая кафедрой прочности и проектирования физико-технического факультета
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»,
доктор физико-математических наук,
специальность 01.02.04 – Механика деформируемого твердого тела

Екатерина Сергеевна Марченко

Адрес: 634050, Томск, пр. Ленина, 36

Телефон: +7(903)951-40-20

E-mail: 89138641814@mail.ru

Подпись Марченко Е.С. заверяю

04.11.2024 г.



Подпись удостоверяю
Ведущий документовед
АНДРИЕНКО И. В.

Отзыв

**на автореферат диссертации Старицына Михаила Владимировича
«Микроструктура и полярные свойства сферолитовых тонких пленок
цирконата-титаната свинца», представленной на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук по специальности:**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

В представленной работе, исходя из текста автореферата, диссертант осуществил исследования, направленные на изучение фазового состояния, микроструктуры и полярных свойств тонких пленок на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца (ЦТС), которые в дальнейшем могут найти применение в микроэлектронной технике. Малоизученность взаимосвязи технологических параметров приготовления тонких пленок с их микроструктурой и полярными свойствами обуславливает актуальность диссертационного исследования.

Результаты диссертационной работы Старицына М.В. лично у меня не вызывают сомнений. В процессе реализации эксперимента с применением комплекса уникальных современных методов исследований проведена оценка влияния механических напряжений на микроструктуру и полярные свойства сферолитовых тонких пленок ЦТС, изготовленных при различных технологических режимах на подложках кремния и ситалла.

Полученные результаты обладают существенной научной новизной, в частности диссертантом показано формирование ранее неизвестного типа сегнетоэлектрической поляризации (радиально-латеральной) в плоскости тонкой пленки, что вызвано образованием отрицательного объемного заряда на границе раздела перовскитового островка с окружающей пироклорной фазой. Также показана зависимость появления большеугловых границ, являющихся причиной частичной релаксации механических напряжений, от увеличения размера сферолитовых блоков. Изучена специфика структуры сферолитовых островков в тонких пленках ЦТС на ситалловой подложке, заключающаяся в однородном развороте кристаллической решетки не только в радиальных, но и в тангенциальных направлениях.

По содержанию автореферата имеется следующее стилистическое замечание: рисунок 3.9 затруднительно воспринимается, так как требует уточнения данных (подпись осей диаграмм, размерная линейка структуры).

Данное замечание не влияет на общую положительную оценку диссертации Старицына М.В. Представленная работа является актуальной, имеет теоретическую и практическую значимость в области развития микроэлектроники. Достоверность

полученных результатов обеспечивается использованием современных высокотехнологичных методов исследований, воспроизводимостью полученных результатов и их непротиворечивостью имеющимся литературным данным.

Выполненное М.В. Старицыным исследование соответствует паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Отмечу, что с большим интересом ознакомился с авторефератом, благоприятное впечатление оставил уровень изложения научного текста, наряду с оригинальностью представленных аналитических результатов.

Можно заключить, что работа полностью соответствует требованиям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней», а автор диссертационного исследования – Старицын Михаил Владимирович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Профессор кафедры общей и технической физики
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»,
доктор технических наук, профессор,
специальность 02.00.18 – Химия и физика поверхности


Андрей Гордианович Сырков


Адрес: 199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, д.2, СПбГУ

Телефон: +7(921)921-10-04

E-mail: Syrkov_AG@pers.spmi.ru



Секретарю:
Заведующий управлением делопроизводства
и контроля документооборота


Е.Р. Яновская
08 НОЯ 2024

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Старицына Михаила Владимировича «Микроструктура и полярные свойства сферолитовых тонких пленок цирконата-титаната свинца», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния**

Диссертационная работа **Старицына Михаила Владимировича** посвящена решению **актуальной задачи**, заключающейся в исследовании свойств сферолитовых тонких пленок на основе цирконата-титаната свинца. Данный материал широко применяется на практике в виде поляризованной пьезокерамики, благодаря своим высоким функциональным свойствам, а также в качестве пьезоэлектрических излучателей. Кроме того, этот материал используется при производстве конденсаторов, ультразвуковых преобразователей и различных датчиков.

Отдельно стоит отметить большой объем информативного иллюстративного материала (РЭМ-изображения, кристаллографические иллюстрационные карты, латеральные СМП-изображение и др.), который дает достаточно полное представление об изучаемых материалах.

Среди результатов, отраженных в автореферате диссертации и обладающих **существенной научной новизной**, следует выделить следующие:

1. Экспериментально установлено, что радиально-лучистая сферолитовая микроструктура образуется в результате кристаллизации (рекристаллизации) фазы перовскита.

2. Впервые методом дифракции обратно рассеянных электронов в приближении деформированной псевдокубической решетки получены и проанализированы сферолитовые структуры фазы перовскита ЦТС.

3. Установлено, что радиальный разворот кристаллической решетки носит линейный характер как в сферолитовых островках, так и в блочной структуре. Для описания разворота в радиальных направлениях предложена дислокационная модель, линейный разворот кристаллической решетки в которой происходит под влиянием механических напряжений, обусловленных изменением плотности пленок в процессе кристаллизации фазы перовскита.

Практическая значимость диссертации подтверждается возможностью использования тонких пленок ЦТС, характеризующихся латеральной самополяризацией, в качестве функциональных элементов микроэлектромеханики (различного типа сенсоров и резонаторов), а также устройств на поверхностных акустических волнах.

Относительно содержания автореферата имеется следующее замечание: в тексте автореферата отмечается, что исследуемые пленки наносились на «практически значимые»

кремниевые и ситалловые подложки. Однако не совсем ясно, чем обусловлен выбор подложек и какова их практическая значимость как объекта исследования?

Данное замечание не влияет на положительное впечатление от диссертационного исследования Старицына М.В. и носит дискуссионный характер.

На основании изложенного считаем, что рассматриваемая работа полностью соответствует требованиям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней», а автор диссертационного исследования Старицын Михаил Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Главный научный сотрудник лаборатории цифровых методов управления
жизненным циклом изделий машиностроения ИМАШ РАН,
доктор технических наук, профессор

Кравченко Игорь Николаевич

«11» ноября 2024 г.

Старший научный сотрудник лаборатории цифровых методов управления
жизненным циклом изделий машиностроения ИМАШ РАН,
кандидат физико-математических наук, доцент

Бодунов Дмитрий Михайлович

«20» ноября 2024 г.

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт машиноведения имени А.А. Благонравова Российской академии наук
(ИМАШ РАН)

Адрес: 101000, Россия, г. Москва, Малый Харитоньевский пер., д. 4

Телефон: +7 (495) 623-09-12; +7 (916) 242-78-86

E-mail: kravchenko-in71@yandex.ru

Сайт организации: www.imash.ru

Подписи и.с. Кравченко И.Н. и с.н.с. Бодунова Д.М. заверяю:



ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Старицына Михаила Владимировича «Микроструктура и полярные свойства сферолитовых тонких пленок цирконата-титаната свинца», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Актуальность исследования сегнетоэлектрических тонких пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС) обусловлена как широким спектром их использования в качестве элементов неразрушаемой памяти, микроэлектромеханических преобразователей, датчиков инфракрасного излучения, так и неослабевающим интересом к природе аномальных физических свойств, присущих твердым растворам ЦТС в области морфотропной фазовой границы. Несмотря на интенсивное исследование данных соединений недостаточно изучены фазовое состояние и связь микроструктуры и полярных свойств с технологическими параметрами приготовления тонких пленок. На основании вышесказанного можно сделать заключение о том, что диссертационная работа Старицына М.В., посвященная изучению влияния микроструктуры на полярные свойства пленок ЦТС, является **актуальной**.

В представленной работе диссертантом проведено детальное исследование, направленное на установление связи между микроструктурой и полярными свойствами сферолитовых тонких пленок цирконата-титаната свинца, составы которых лежат в области морфотропной фазовой границы. Пленки, имеющие кристаллические сферолитовые образования, сформированы при различных технологических режимах на практически значимых подложках кремния и ситалла. Использование современных диагностических методик изучения структуры и свойств пленок ЦТС свидетельствует о **достоверности полученных данных**. Это позволило получить ряд **новых** интересных **результатов**. Наиболее важными из которых являются следующие:

1. Радиально симметричная сферолитовая микроструктура образуется в результате кристаллизации (рекристаллизации) фазы перовскита.
2. На основе данных о дифракции обратно рассеянных электронов в пленках ЦТС проанализированы структурные особенности сферолитовых образований фазы перовскита в приближении деформированной псевдокубической решетки.
3. В сферолитовых островках перовскита пленок ЦТС обнаружена латеральная компонента поляризации, ориентированная от центра островка к периферии, что обусловлено наличием как радиальных механических напряжений, так и электрическим полем отрицательного объемного заряда, на границе раздела перовкит-пирохлор.

Научные положения, сформулированные в автореферате, в целом подтверждаются экспериментальными данными, которые были получены с

использованием разнообразных и дополняющих друг друга диагностических методов, а также соответствием экспериментальных и расчетных данных.

По содержания автореферата можно сделать небольшие **замечания**.

1. В п.1 Научной новизны следовало бы уточнить, при каких условиях отжига формируется сферолитовая микроструктура.
2. Что означает термин «радиальный разворот кристаллической решетки»? Что подразумевается под его линейным характером (п. 2 Положений)?
3. На рис. 11 показана только латеральная составляющая пьезоэлектрического отклика. Возникает вопрос, имеется ли вертикальная составляющая локального пьезоотклика? Если нет, то как в процессе дальнейшей постобработки появляется поляризация, направление которой перпендикулярно плоскости подложки?

Приведенные выше замечания являются уточняющими и не влияют на общее положительное впечатление от работы. Диссертационная работа является законченным научным исследованием, выполнена на высоком научном уровне, полученные новые результаты имеют важное научное значение для развития представлений о механизмах кристаллизации фаз в пленочных структурах на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Старицына М.В. соответствует требованиям п.п. 9, 10, 11, 13, 14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., а её автор, Старицын Михаил Владимирович, заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

29.11.2024 г.

Доцент кафедры физики конденсированного состояния
Тверского государственного университета,
кандидат физико-математических наук
Кислова Инна Леонидовна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет»
170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.
Тел.: (4822)58-14-93 (доб. 108); e-mail: Kislova.II@tversu.ru



А.В. Зиновьев

Отзыв

**к.т.н. Максимова Максима Юрьевича
на автореферат диссертации Старицына Михаила Владимировича
«Микроструктура и полярные свойства сферолитовых тонких пленок цирконата-титаната свинца», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности
1.3.8. Физика конденсированного состояния**

Актуальность выбранной темы исследования состоит в расширении знаний по применению тонкопленочных сегнетоэлектрических материалов на базе цирконата-титаната свинца (ЦТС) в устройствах современной микроэлектроники, изготавливаемых в соответствии с актуальными техпроцессами. Исследование особенностей формирования тонких пленок ЦТС, отличающихся сферолитовой микроструктурой, обуславливает возможность их использования в производстве микроэлектромеханических преобразователей, сенсоров, резонаторов и устройств на поверхностных акустических волнах.

В автореферате диссертации представлены результаты исследований, в том числе и на основании разработанных автором новых методик. В частности, с использованием дифракции обратно отраженных электронов проведен анализ микроструктуры сферолитовых тонких пленок ЦТС с перовскитной структурой. На основании результатов исследований были сделаны выводы о распределении деформаций в структуре перовскита. Показан эффект латеральной радиально-ориентированной самополяризации. Проведен анализ влияния технологических параметров ВЧ-магнетронного напыления на микроструктуру и диэлектрические свойства пленок. Рассмотрен эффект электронного каналирования для полученных тонкопленочных систем.

По содержанию автореферата имеются замечания по отсутствию данных химического состава пленок и анализу влияния толщин покрытий на конечные свойства.

Указанные замечания не влияют на положительную оценку работы, которая представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на актуальную тему. Структура и содержание работы соответствуют цели и задачам исследования. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Старицына Михаила Владимировича «Микроструктура и полярные свойства сферолитовых тонких пленок цирконата-титаната свинца» соответствует критериям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней (утв. Постановлением Правительства № 842 от 24.09.2013 г.), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Максимов Максим Юрьевич, кандидат технических наук (2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы), заведующий научно-исследовательской лабораторией «Покрытия, материалы и технологии для литиевых источников тока» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого

10 декабря 2024 г

Контактные данные:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Почтовый адрес: Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

Телефон: 8 (812) 294-46-20

Адрес электронной почты: office@spbstu.ru, веб-сайт: <https://www.spbstu.ru>



ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Старицына Михаила Владимировича «Микроструктура и полярные свойства сферолитовых тонких пленок цирконата-титаната свинца» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

В настоящее время большой интерес представляет разработка новых тонкопленочных технологий осаждения оксидных сегнетоэлектриков и их интеграция в кремниевую микроэлектронику и использование в электронных устройствах ИК-техники, СВЧ-электроники, магнетоэлектрических преобразователях и многих других устройствах. В современном мире основными материалами пьезотехники являются керамические твердые растворы цирконата-титаната свинца в области морфотропной фазовой границы, которые характеризуются экстремально высокими электромеханическими и пьезоэлектрическими параметрами. Наименее изученным вопросом по данной тематике является характеристика тонких пленок цирконата-титаната свинца, отличающихся сферолитовой микроструктурой.

Целью данной работы являлось выявление связи между микроструктурой и полярными свойствами сферолитовых тонких пленок цирконата-титаната свинца составов, соответствующих области морфотропной фазовой границы, приготовленных при различных технологических режимах на практически значимых подложках кремния и ситалла. Оформление автореферата соответствует требованиям Положения о диссертационном совете и ГОСТу.

Научная новизна диссертационной работы неоспорима и заключается в том, что впервые методом дифракции обратно рассеянных электронов в приближении деформированной псевдокубической решетки получены и проанализированы сферолитовые структуры фазы перовскита цирконата-титаната свинца. Также экспериментально установлено, что радиально-лучистая сферолитовая микроструктура образуется в результате рекристаллизации фазы перовскита.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования тонких пленок цирконата-титаната свинца, характеризующихся латеральной самополяризацией, в качестве функциональных элементов микроэлектромеханики и устройств на поверхностных акустических волнах.

Данная работа выполнена на высоком профессиональном уровне, основная часть работы выполнена соискателем лично, по материалам диссертации опубликовано 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК, из них 5 статей - в международных журналах, индексируемых базах Web of Science и/или Scopus.

Диссертационная работа Старицына М.В. «Микроструктура и полярные свойства сферолитовых тонких пленок цирконата-титаната свинца» на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния является законченным научным исследованием, выполненным на актуальную тему, имеющим важное практическое и научное значение. По объему исследований, новизне, качеству и значимости полученных результатов данная диссертация соответствует требованиям предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

Автор диссертации Старицын Михаил Владимирович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Согласен на обработку персональных данных.

Д.ф.-м.н., профессор,
Заведующий лабораторией Структурных и фазовых превращений в конденсированных средах ИПМаш РАН,
Заслуженный деятель науки РФ,
Лауреат премии Президиума РАН
им. П.А. Ребиндера и премии СПбНЦ РАН
и Правительства СПб им. А.Ф. Иоффе

Кукушкин С.А.

Кукушкин Сергей Арсеньевич, д.ф.-м.н., профессор
199178, Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., д.61,
ИПМаш РАН, 8(812) 4182144 (доб. 332, 333),
e-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

