

## Отзыв

официального оппонента на диссертацию Нигаарда Р.Р. «Синтез и структура тонких пленок гексагонального  $\text{LuFeO}_3$  и гетероструктур на его основе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела.

В настоящее время пристальное внимание научного сообщества обращено на материалы, в которых одновременно проявляются сегнетоэлектричество и магнетизм – мультиферроики, что объясняется широким спектром их потенциальных применений. Гексагональный феррит лютеция ( $\text{h-LuFeO}_3$ ), являющийся основным объектом исследования данной диссертации, принадлежит к классу гомогенных мультиферроиков: в нем сочетается геометрическое сегнетоэлектричество и неколлинеарный антиферромагнетизм. Несмотря на немалое количество работ, посвященных исследованию структуры тонких пленок данного соединения, появившихся за последнее десятилетие, многие аспекты их формирования все равно остаются неясными. Кроме этого, еще нет полного понимания фундаментальной взаимосвязи между кристаллической структурой гексагонального феррита лютеция и его физическими свойствами.

Помимо интереса к  $\text{h-LuFeO}_3$  (в основном теоретического) как к самостоятельному гомогенному мультиферроику, он также представляет и практический интерес как сегнетоэлектрический компонент слоистых мультиферроидных гетероструктур с когерентными или полукogerентными границами раздела сегнетоэлектрической и магнитной фаз. Как отмечает автор в обзоре литературы, именно такой тип слоистых материалов наиболее вероятно станет основой для разработки реальных мультиферроидных устройств. Таким образом, исследования структурных и функциональных свойств  $\text{h-LuFeO}_3$  важны не только с для фундаментальной химии и физики твердого тела, но и для его применения в разработке принципиально новых элементов микросхем для спинтроники, стрейнтроники и электроники. В свете вышесказанного **нет сомнений в актуальности диссертационной работы Р.Р. Нигаарда**, целью которой был синтез и исследование микроструктуры тонких пленок  $\text{h-LuFeO}_3$  и гетероструктур на его основе.

В «Литературном обзоре» диссертации автор рассматривает основные механизмы, возникновения магнитоэлектричества в гомогенных и композитных мультиферроиках, останавливаясь подробнее на успехах, достигнутых на данный момент в синтезе мультиферроидных материалов на основе гексагонального феррита лютеция. В целом, обзор литературы производит обстоятельное впечатление и после его прочтения складывается достаточно полное представление о современном состоянии данной области исследования, что можно отнести к его несомненным достоинствам.

В «Экспериментальной части» рассмотрены примененные автором методики синтеза тонких пленок и пленочных гетероструктур методом химического осаждения из пара металл-органических прекурсоров (MOCVD). Состав и структура синтезированных образцов

охарактеризованы автором совокупностью необходимых методов анализа: РФА в различных вариантах, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный анализ, просвечивающая микроскопия поперечного среза пленок. Особое внимание уделяется описанию различных техник рентгеновской дифракции, примененных для исследования фазового состава и ориентационных отношений между пленкой и подложкой. Осаждения проводились на подложки из кубического оксида циркония с различной ориентации, вследствие чего были сделаны важные выводы, относительно формирования  $h\text{-LuFeO}_3$  на поверхности (001) и (111) флюоритной ячейки. Для исследования сегнетоэлектрических свойств синтезируемых пленок была применена микроскопия сегнетоэлектрического отклика. При этом автором высказаны предположения о природе связи величины коэффициента пьезоэлектрического отклика с микроструктурными особенностями пленок феррита, выращенных на поверхностях с различной симметрией. Автор подкрепляет свои рассуждения экспериментальными результатами единственной работы, в которой было проведено прямое исследование зависимости поляризации  $h\text{-LuFeO}_3$  от величины деформации его кристаллической ячейки. Магнитные свойства мультиферроидных композитов  $h\text{-LuFeO}_3$  с магнитными фазами  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  были исследованы на СКВИД-магнитометре. В целом, стоит заключить, что использование стандартных и проверенных методик характеристики синтезируемых пленок является залогом надежности и достоверности приведенных данных.

Важным вкладом данной работы являются предложенные автором новые методики синтеза тонких пленок  $h\text{-LuFeO}_3$  методом MOCVD, а также слоистых мультиферроидных композитов  $h\text{-LuFeO}_3/\text{LuFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$  путем осаждения тонкопленочных гетероструктур состава  $h\text{-LuFeO}_3/\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и их последующего восстановительного отжига. Автором убедительно продемонстрировано, что симметрия и параметры ячейки выбираемой подложки определяют вариантность получаемых тонких пленок феррита и его термодинамическую стабильность. Несомненным новым элементом, предложенным в данной работе, является применение молекулярно-механического подхода к моделированию границы раздела между пленкой и подложкой, достоверность результатов которого убедительно доказывается автором путем их сопоставления с результатами экспериментальных исследований полученных образцов. Очень важной особенностью проведенных расчетов является возможность моделирования атомных конфигураций границы раздела и выбор наиболее вероятной конфигурации границы по критерию минимума энергии интерфейса. **Все отмеченные результаты диссертационного исследования новы, достоверны и важны** для понимания закономерностей формирования эпитаксиально стабилизированной фазы  $h\text{-LuFeO}_3$  и роли, которую играют подложки разного вида в данном процессе.

**Практическая значимость** работы состоит в первую очередь в разработке новой методики синтеза тонких оксидных пленок и пленочных гетероструктур, а также в разработке методики получения эпитаксиального мультиферроидного композита на основе сегнетоэлектрика  $h\text{-LuFeO}_3$  и ферримагнетика  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  с применением метода MOCVD и восстановительного отжига, без применения дорогостоящего метода молекулярно-лучевой эпитаксии. Немаловажно то, что для

осуществления предложенной методики синтеза была разработана принципиально новая установка CVD, устройство которой было запатентовано.

#### Замечания по диссертационной работе

1. Судя по приведенным рентгенограммам (см., например, рис. 55, 62, 67 в диссертации), все они сняты только в переменных  $\omega$ - $2\theta$ . Однако, для более точного определения степени кристалличности плёнок необходимо было бы измерить полуширину рентгеновской кривой качания (FWHM  $\omega - \theta$ ) в переменных  $\omega - \theta$ . Это позволило бы оценить с большей точностью эпитаксиальное качество данных пленок.
2. На мой взгляд, в диссертации недостаёт данных по электронографии (или, что тоже самое данных по дифракции быстрых электронов (REED)) от поверхности полученных пленок. Эти данные позволили бы сразу определить есть на поверхности эпитаксиальное упорядочение или его нет. По внешнему виду поверхности пленки, например, пленки  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{h-LuFeO}_3/\text{YSZ}$ , выращенной на подложке YSZ(111), приведённого на рис. 79, достаточно сложно определить является ли слой на поверхности эпитаксиальным или нет. Судя по фотографии блоки кристаллов достаточно сильно повернуты друг относительно друга. Тоже самое можно сказать и о рис.80.
3. На рис. 79, 80 хорошо видны границы раздела между островками или «пустоты». Эти пустоты, называют “V” дефектами или войдами. Они возникают при росте многих пленок и, особенно многокомпонентных. Например, много лет специалисты пытались избавиться от “V” дефектов возникающих при росте пленок нитрида галлия. Эти дефекты оказывают существенное, отрицательное влияние на качество слоя. Более сорока лет “V” дефекты “отравляли жизнь” технологам, выращивающим кристаллы карбида кремния. Возникают они в основном из-за нарушения стехиометрии в районе выхода дислокаций, границ зерен и на границе двойниковых структур или, вследствие структурных превращений, происходящих в процессе осаждения пленки. Собственно последнее и обнаружил автор диссертации, установив, что в процессе роста может изменяться структура оксида железа. К сожалению, эта сторона вопроса, не достаточно проработана в диссертации, хотя этой темпе посвящена обширная литература, но, конечно, для других пленочных систем.
4. Отсутствие наглядной демонстрации наличия магнитоэлектрической связи в синтезированном эпитаксиальном композите следует отнести к недостаткам диссертации. Данный аспект является ключевой характеристикой мультиферроика, определяющей возможность его практического применения, и именно он, к сожалению, никак не рассматривается автором в представленной работе. Этот вопрос мог бы быть развит в значительную линию диссертационного исследования.

Тем не менее это замечание не умаляет достоинств диссертационной работы Нигаарда Р.Р., которая в целом оставляет впечатление современного и целостного исследования. Автореферат и публикации адекватно отражают содержание диссертации.

По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости диссертация Нигаарда Роя Роевича в полной мере соответствует критериям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», диссертация оформлена согласно приложениями №5, 6 «Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова». Автор Нигаард Рой Роевич заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Официальный оппонент:

Заведующий лабораторией структурных и фазовых превращений в конденсированных средах федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем машиноведения Российской академии наук, доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07: Физика конденсированного состояния, профессор, лауреат премии президиума РАН им. П. А. Ребиндера, лауреат премии Правительства Санкт-Петербурга и Санкт-Петербургского научного центра РАН по физике, заслуженный деятель науки РФ



Кукушкин Сергей Арсеньевич

199178, г. Санкт-Петербург,  
Большой пр. В.О., д. 61  
Тел: +7(911) -262-17-02  
E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Дата составления отзыва «10» июня 2022 г.

