

**ОТЗЫВ официального оппонента  
на диссертацию на соискание учёной степени**

**кандидата физико-математических наук Лукьянцева Дениса Сергеевича  
на тему: «Метод контролируемого формирования наноструктурированных  
металл-оксидных плёнок» по специальности 1.3.5. Физическая электроника**

Диссертация Лукьянцева Дениса Сергеевича посвящена разработке метода создания неоднородных наноструктурированных металл-оксидных плёнок с возможностью неразрушающего *in situ* контроля их химического состава. В последние годы наблюдается активное развитие технологий, связанных с управлением свойствами таких материалов, что обусловлено их широкой востребованностью в электронике, сенсорных системах, энергоэффективных устройствах и медицине. В связи с этим особую значимость приобретает поиск методов, позволяющих целенаправленно изменять их состав и структуру.

В данной работе уделяется особое внимание вопросу разработки высокочувствительного неразрушающего аналитического метода исследования тонких и ультратонких окисленных металлических плёнок, который позволяет более детально контролировать химический состав неоднородных металл-оксидных плёнок при их модификации. Для формирования наноструктурированных плёнок автор применяет перспективный инструмент модификации – воздействие ионами аргона.

Актуальность диссертационной работы обусловлена потребностью в разработке предложений, направленных на решение задач, связанных с улучшением методов формирования и контроля химического состава неоднородных наноструктурированных металл-оксидных плёнок. Предложенные подходы по формированию неоднородных плёнок и их исследованию являются новыми и обладают высокой научной значимостью.

Полученные в диссертационной работе результаты представляют практическую значимость для дальнейшего совершенствования технологий формирования функциональных покрытий и активных слоев наноразмерных устройств, востребованных в высокотехнологичных отраслях. Предложенный и апробированный метод химического послойного фазового анализа шероховатой поверхности расширяет возможности исследования функциональных покрытий оптоэлектронных устройств, позволяя получать более детализированную информацию о составе и структуре их приповерхностных слоёв. Представленные результаты химического послойного анализа металл-оксидных плёнок после различных режимов многократного ионного облучения и атмосферного

окисления дополняют существующие представления о механизмах формирования оксидных структур и имеют прикладное значение для управления и предсказуемой модификации их свойств.

Положения, выносимые на защиту, научные выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, представляются вполне обоснованными. По результатам опубликованных работ соискателем сформулирован ряд научных положений, составляющих новизну диссертационной работы. К новым результатам относятся следующие:

— многоэтапный алгоритм послойного химического анализа, основанный на использовании рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. Этот алгоритм позволяет с высокой субнанометровой точностью определять распределение химического состава и фаз по глубине гетерогенных ультратонких пленок;

— аналитическая формула для расчёта функции фотоэлектронной эмиссии от мишени с периодическими наноструктурами на поверхности, учитывающая эффект затенения в приближении «прямо-вперёд»;

— численный метод, предназначенный для расчета функции фотоэлектронной эмиссии от многослойной неоднородной мишени с поверхностью, имеющей стохастическую наноструктуру. Этот метод позволяет количественно оценить влияние наноструктуры на формирование фотоэлектронного спектра, что, в свою очередь, способствует более точной интерпретации экспериментальных данных и оптимизации методов анализа наноструктурированных материалов;

— метод, позволяющий с высокой точностью контролировать процесс формирования наноструктурированных металл-оксидных пленок. Он заключается в последовательном чередовании различных режимов модифицирования, распыления и кратковременного окисления. При этом послойный химический фазовый состав пленок определяется с субнанометровой точностью.

Степень обоснованности и достоверности основных результатов и выводов подтверждается отсутствием противоречий с имеющимися экспериментальными и теоретическими литературными данными, подтверждается публикациями в рецензируемых изданиях, выступлениями на международных конференциях и симпозиумах, а также подробным описанием методик проводимых работ и процесса получения представленных результатов.

Диссертация включает в себя 4 главы, из которых:

В первой главе представлен обзор литературы, посвященный теме диссертационного исследования. В ней рассматриваются перспективы изучения, создания и модификации тонких металл-оксидных пленок, с особым вниманием к кислородно-ниобиевым системам, которые обладают широким спектром стехиометрических и нестехиометрических фаз. В главе представлен обзор методов модификации поверхности таких пленок и способов их анализа. Подчеркивается важность формирования неоднородных многослойных наноструктурированных металл-оксидных пленок с непосредственным контролем их послойного химического состава на субнанометровом уровне. Это особенно актуально для создания мемристивных структур с высокими эксплуатационными характеристиками. Отмечено, что рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия является неразрушающим и информативным методом химического анализа ультратонких металл-оксидных пленок, хотя существующие подходы к интерпретации спектров имеют определенные ограничения.

Во второй главе рассматривается развитие метода послойного химического фазового анализа ультратонких плёнок. Метод основан на плоскопараллельной модели мишени. Предлагаемый алгоритм состоит из нескольких этапов:

- Вычитание фона многократно неупругорассеянных фотоэлектронов.
- Деконволюция (разложение) фотоэлектронных линий с использованием метода функционала электронной плотности для оценки химического сдвига.
- Расчёт толщин оксидных слоёв.

В этой главе также рассматривается усовершенствованный подход к вычислению фона, который позволяет более точно описывать экспериментальные спектры. Предложен многоэтапный метод разложения спектральной фотоэлектронной линии. На первом этапе анализируется небольшая область спектра при различных углах зондирования. Эта область формируется преимущественно нерассеянными фотоэлектронами. На втором этапе анализируется более широкая область (около 100 эВ) при тех же углах зондирования, которая формируется как нерассеянными, упруго рассеянными, так и неупруго рассеянными фотоэлектронами. Такой подход позволяет повысить точность и достоверность разделения спектральной линии на фазовые составляющие. Показано, что расчёт толщин с учётом упругого рассеяния и восстановление фазового профиля с помощью предлагаемого алгоритма позволяют достичь субнанометровой точности при глубине зондирования около 10 нм.

В третьей главе рассматривается создание метода для анализа химического состава неоднородных плёнок с наноструктурированной поверхностью. Метод

основан на использовании рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и решении уравнения переноса в приближении «прямо-вперёд». В работе рассматриваются различные подходы к моделированию энергетических спектров фотоэлектронов для мишеней с периодическими и стохастическими наноструктурами. Особое внимание уделяется эффектам шероховатости и затенения поверхности. Предложены алгоритмы расчёта функции фотоэлектронной эмиссии, в том числе для модели мишени со стохастической поверхностью, описываемой нормальным (Гауссовым) распределением. Показано, что учёт наноразмерных неоднородностей существенно влияет на результаты послойного анализа. Разработанный численный метод, адаптированный для изучения шероховатых окисленных плёнок ниобия, позволяет определять химический фазовый состав по глубине. Результаты анализа были проверены с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), которая подтвердила полученные параметры поверхностного слоя — среднюю и максимальную толщину, а также дисперсию толщины. Таким образом, новая методика обеспечивает высокую точность в определении химического состава и структуры плёнки, учитывая особенности её наноструктурированной поверхности.

В четвёртой главе подробно рассматривается методика создания неоднородных металл-оксидных плёнок с помощью поэтапного облучения ионами аргона и последующего атмосферного окисления. При этом контролируется послойный химический фазовый состав с субнанометровой точностью. Обосновано использование пучка ионов аргона, поскольку он не вступает в химические реакции с кислородом и ниобием. Расчёты глубины проникновения ионов аргона и коэффициентов распыления были выполнены с помощью программы TRIM.

Были выявлены два наиболее эффективных режима обработки поверхности ионными пучками, которые позволяют модифицировать плёнку послойно и сглаживать шероховатость поверхности: режим модифицирования и режим распыления. В режиме модифицирования происходит обеднение оксидных слоёв кислородом. Это связано с тем, что коэффициент распыления кислорода значительно превышает коэффициент распыления ниобия, а коэффициент распыления ниобия меньше единицы. При этом толщина слоёв остаётся почти неизменной. После каждого этапа обработки с помощью предложенного метода послойного химического фазового анализа можно оценить состав и принять решение о продолжительности следующих воздействий. Такой подход обеспечивает контроль над субоксидными слоями в режиме реального времени.

В ходе экспериментов было доказано, что способ обработки и их чередование значительно влияет на толщину и состав плёнок. В результате формируются гетерогенные наноструктуры, для которых послойный химический фазовый состав известен.

Диссертационная работа представляет собой законченное исследование и соответствует заявленной специальности 1.3.5. Физическая электроника, а именно следующим её направлениям: «изучение физических основ плазменных и пучковых технологий, в том числе модификации свойств поверхности, нанесение тонких пленок и пленочных структур»; «эмиссионная электроника, включая процессы на поверхности, определяющие явления эмиссии, эмиссионную спектроскопию и все виды эмиссии заряженных частиц».

Стоит отметить следующие замечания к работе:

1. При восстановлении фазового профиля мишени, то есть при определении последовательности слоёв, автор использует подход, основанный на сравнении результатов многократных расчётов толщин каждого слоя по формуле (15) для различных моделей мишени с разной очередностью слоёв при различных углах зондирования. Следовало бы более подробно пояснить данный алгоритм.
2. В работе представлена оценка точности предлагаемого метода вычитания фона и расчёта толщин. Однако неясно, каким образом при оценке погрешности послойного химического фазового анализа учитывается точность процедуры вычитания фона.
3. В пункте 3.4.3 на основе моделирования фотоэлектронной эмиссии представлены данные о влиянии наноразмерных шероховатостей в различных моделях на послойный анализ, однако форма представления результатов на рисунке 3.17 (б, г) затрудняет их интерпретацию.
4. В тексте диссертации наблюдается несоответствие в стилях нумерации формул в главах 2 и 3, где используются обозначения разного формата: (1) и (3.1).

Замечания, приведенные выше носят рекомендательный характер и ни в коем случае не снижают ценности работы. Диссертационная работа содержит результаты, имеющие большую научную и практическую значимость. Материал диссертации изложен в понятном и простом для восприятия виде.

Материал автореферата полностью отражает содержание диссертационной работы. Автореферат соответствует перечню опубликованных работ, включает основные цели и задачи диссертационной работы, раскрывает ее основные результаты и подчеркивает достоинства.

Результаты, представленные в диссертации «Метод контролируемого формирования наноструктурированных металл-оксидных пленок», соответствуют требованиям Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Разработанный им метод создания неоднородных наноструктурированных металл-оксидных плёнок с возможностью неразрушающего *in situ* контроля их химического состава с субнанометровой точностью является значимым научным достижением. В связи с этим Лукьянцев Денис Сергеевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.5. Физическая электроника.

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,  
доцент, заведующий лабораторией  
наноструктур и оптических покрытий,  
отделение ИПЛИТ – Шатура, НИЦ  
«Курчатовский институт» «Курчатовский  
Комплекс «Кристаллография и фотоника»  
(КККиФ)

Новодворский Олег Алексеевич

---

Тел.: +7 (49645) 22200 (доб. 152)

E-mail: [onov@mail.ru](mailto:onov@mail.ru)

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:  
05.27.03 Квантовая электроника.

Адрес места работы:

140700, г. Шатура, ул. Святоозерская, 1.

Ведущий специалист

кадрового сопровождения КККиФ

НИЦ «Курчатовский институт»

М.Н.Никонорова

М.П.