

## **ОТЗЫВ**

**официального оппонента на диссертационную работу**

**МАРКЕЕВА Андрея Михайловича**

**«Атомно-слоевое осаждение металлических и многокомпонентных  
диэлектрических слоев для микроэлектронных структур»,**

**представленную на соискание ученой степени доктора технических наук  
по специальности 02.00.21 – химия твердого тела**

### **Актуальность диссертационного исследования**

Атомно-слоевое осаждение (молекулярное наслаивание), открытое в 60-х годах Санкт-Петербургской научной школой, нашло широкое применение в современном материаловедении, в частности, микроэлектронике. Во-первых, явление насыщения поверхностных химических реакций обуславливает практически атомарную точность задания толщины наносимого вещества. Такая высокая точность прежде всего востребована в микроэлектронике, где некоторые функциональные слои уже достигли толщины порядка 1.5-2 нм. Во-вторых, поскольку в данном методе используются только поверхностные реакции, газообразные молекулы прекурсора в состоянии “находить” активные центры даже на очень рельефных поверхностях. В результате метод атомно-слоевого осаждения (АСО) обладает уникальной конформностью нанесения, позволяя получать функциональные слои на структурах с аспектным отношением 100:1 и выше. По мнению многочисленных экспертов – освоение третьего измерения станет основным направлением прогресса в этой области, поскольку возможности масштабирования в планарной технологии практически уже исчерпаны. В этой связи нарастающее число работ с использованием АСО-процессов в микроэлектронике представляется крайне важным и актуальным.

В диссертации Маркеева А.М. развивается перспективное направление, связанное с получением методом АСО многокомпонентных оксидов с гомогенным по толщине составом.

В результате появляется возможность с помощью АСО в одном материале объединить достоинства и нивелировать недостатки каждого из отдельных оксидов, а в некоторых случаях и получить материал с новыми функциональными свойствами.

В силу того, что микроэлектроника становится трехмерной, возникает также потребность в нанесении на трехмерные структуры металлических электродов, то есть АСО слоев металла становится более востребованной и актуальной задачей. Известно, что осаждение металлических слоев – это более сложная задача по сравнению с синтезом диэлектрических нанопокровов, и представляется чрезвычайно важным видеть, что в данном диссертационном исследовании, автор уделил большое внимание синтезу как соединений TiN с металлическими свойствами, так и одноэлементным металлам Ru.

С учетом изложенного, актуальность рассматриваемой диссертационной работы не вызывает никаких сомнений.

### **Научная новизна работы**

В области изучения и разработок АСО-процессов впервые был предложен и экспериментально осуществлен подход по получению ключевых элементов многих микроструктур (металлический электрод и диэлектрик) в едином вакуумном цикле и, что не менее важно, была обеспечена РФЭС характеристика получаемых слоев в условиях отсутствия контакта с внешней средой.

В области получения многокомпонентных АСО оксидов (системы  $Hf_xAl_{1-x}O_y$ ,  $Hf_xAl_yTi_{1-x-y}O_z$ ,  $La:Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_y$ ) впервые с привлечением целого комплекса диагностических методик показаны как гомогенность получаемых слоев, так и возможность путем изменения их состава получать диэлектрики с оптимальным балансом необходимых функциональных свойств.

Особенно хотелось бы отметить экспериментально впервые продемонстрированный подход к получению с помощью атомно-слоевого осаждения  $Hf_xAl_{1-x}O_y$  диэлектрика с градиентом состава по глубине, с возможностью изменения  $x$  в диапазоне 0.2-0.8 для диэлектрика толщиной всего лишь 6 нм.

Безусловно, пионерской разработкой является осуществление АСО-процесса для получения оксида  $Ta_2O_{5-x}$  с изменяемым уровнем дефицита кислорода при использовании этокситантала в качестве металлосодержащего прекурсора и активных радикалов водорода  $H^*$  в качестве реактанта.

Существенной новизной отличаются и исследования по АСО получению металлических слоев (Ru, TiN), особенно, в части разработки методик для определения степени сплошности покрытия с помощью метода РФЭС.

**Практическая значимость диссертации** заключается в том, что полученные в работе результаты представляют существенный интерес для современной микроэлектроники. К таким результатам следует прежде всего отнести разработку структур резистивной и сегнетоэлектрической памяти на основе полностью КМОП-совместимых материалов. В этой части работы исследования велись в тесном контакте с НИИ молекулярной электроники (г. Зеленоград), одним из основных российских разработчиков интегральных схем, который создает технологии в том числе и для ПАО «Микрон», являющегося ведущим отечественным производителем в области микроэлектроники. В подтверждение данного аспекта в приложениях А и Б к диссертации, приведены протоколы испытаний резистивно-переключаемых структур на основе оксидов  $\text{Hf}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y$  и  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_y$  сегнетоэлектрического элемента памяти, проведенных в рамках НИР для НИИ молекулярной электроники.

**Конкретные рекомендации по использованию результатов работы.** По результатам выполненной работы получено 5 патентов, и целый ряд результатов являются чрезвычайно перспективными для использования в производстве. Так, например, к настоящему моменту в мире отсутствует коммерческий выпуск устройств сегнетоэлектрической памяти на основе оксида гафния  $\text{HfO}_2$ , а сегнетоэлектрическая память на основе классических сегнетоэлектриков цирконат-титаната свинца обладает малой емкостью в несколько Мбит. В отличие от цирконат-титаната свинца оксид гафния  $\text{HfO}_2$  применим для высокоаспектных 3-D конденсаторов памяти, так как для него хорошо апробированы процессы атомно-слоевого осаждения, что может в будущем существенно повысить плотность интеграции элементов и, следовательно, объем памяти.

Важно также отметить междисциплинарное значение представленных в диссертационной работе результатов. Полученные в ходе основного направления исследований знания о химических и структурных характеристиках синтезированных титаноксидных слоев позволили автору успешно использовать их для разработки технологии биоактивных покрытий на изделиях, имплантируемых в костную ткань человека (приложение

В). На рубеже 2013-2014 гг. компания «Конмет» внедрила данную технологию в серийное производство [[http://conmet.ru/r\\_main.html#HISTORY](http://conmet.ru/r_main.html#HISTORY)].

Полученные в работе данные несомненно будут полезны для исследовательских лабораторий Санкт-Петербургского государственного университета, Московского государственного университета, Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ», Института химии силикатов РАН, Санкт-Петербургского политехнического университета, Санкт-Петербургского технологического института (технического университета) и многих других институтов РАН и учебных заведений РФ. Полученные в работе результаты представляют также большой интерес при разработке учебных курсов по вопросам современного материаловедения в химии твердого тела и архитектоники новых перспективных наноматериалов различного функционального назначения.

#### **Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность**

В работе сформулировано 6 научных положений, выносимых на защиту. Они подтверждаются детальным исследованием и полученными достоверными результатами, которые достаточно полно изложены и обоснованы в диссертации автора. В заключении приводятся также подробные выводы и рекомендации по проведенным автором исследованиям.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием современных и наиболее адекватных методов диагностики и характеристики поверхности, тонких пленок и структур на их основе, проведением взаимодополняющих экспериментов, комплексным анализом полученных данных, воспроизводимостью результатов при большой статистической выборке исследуемых образцов. В основе диссертации лежат научные результаты, изложенные в 19-ти статьях, опубликованных в высокорейтинговых рецензируемых журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, 8 из которых относится к 1-й квартили по данным Scimago Journal & Country Rank, а также в 5-ти патентах. Цикл работ автора можно рассматривать как крупное научное достижение в области химии и физики твердого тела, имеющее большое значение для развития современной микроэлектроники и технологии тонких пленок.

**Основная значимость для науки** полученных автором диссертации результатов заключается в следующем:

- экспериментальная реализация *in situ* диагностики химического состояния синтезированных слоев, позволившая с высокой точностью изучать влияние условия синтеза оксидов и металлов на их свойства;
- установление закономерностей в классической триаде «состав – структура – свойство» для многокомпонентных оксидных нанопокрывтий в  $Hf_xAl_{1-x}O_y$  и  $Hf_xAl_yTi_{1-x-y}O_z$  системах;
- выявление закономерностей влияния содержания La на кристаллическую структуру и сегнетоэлектрические свойства  $Hf_xLa_{1-x}O_y$  и  $Hf_xZr_yLa_{1-x-y}O_z$  осажденных оксидных слоев;
- разработка процесса синтеза  $Hf_xAl_{1-x}O_y$  оксидного нанопокрывтия с градиентным распределением алюминия по глубине;
- выявление влияния химического состояния поверхности графита на сплошность оксидных покрывтий, получаемых на нем методом атомно-слоевого осаждения;
- выявление влияния дозы активного водорода на дефицит кислорода в оксиде тантала, получаемом в  $Ta(OC_2H_5)_4/H^*$  радикало-стимулированном АСО процессе;
- исследование зависимости состава и свойств слоев TiN от температуры радикало-стимулированного атомно-слоевого осаждения в системе  $TiCl_4/NH_3$ .

Отмеченные основные результаты данного диссертационного исследования **соответствуют паспорту специальности 02.00.21 - химия твердого тела**, а именно: пункту 7 – установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов; и пункту 8 – изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

**По диссертации имеются следующие вопросы и замечания:**

- 1) В АСО процессах очень важна так называемая постоянная роста, поскольку от её воспроизводимости по площади подложки и от процесса к процессу осаждения зависит в целом воспроизводимость результатов в АСО технологиях. Как в данной

работе осуществлялся контроль за постоянной роста в проводимых автором исследованиях?

- 2) Общеизвестно, что важно избегать термического разложения металлсодержащего прекурсора для реализации истинно-АСО процесса, без вклада в него пиролитического осаждения. В этой связи, как выбирается температура АСО процесса в случае получения многокомпонентных оксидов, где, как правило, объединяют два бинарных процесса в единый суперцикл?
- 3) Как контролировалась полнота удаления с поверхности подложки продуктов реакций и избытка реагентов, в частности, молекул органических веществ, которые входили в состав прекурсоров?
- 4) В работе показано, что увеличение дозы активного водорода на втором полуцикле  $Ta(OC_2H_5)_4/H^*$  процесса, приводит к увеличению интенсивности РФЭС-пика, отвечающего за количество кислородных вакансий в выращенном оксиде тантала. На основании этого делается качественное заключение о возможности управления концентрацией кислородных вакансий. Делались ли какие-либо попытки количественно оценить концентрацию кислородных вакансий?
- 5) При получении и дальнейшем использовании тонких и, особенно, многокомпонентных слоев на поверхности подложек значительное влияние на их функциональные свойства оказывает граница раздела фаз. Как учитывался этот фактор при изучении слоев различной толщины?
- 6) В диссертации имеется достаточное количество данных о свойствах нитрида титана, полученного в радикало-стимулированном АСО процессе из хлорида титана и аммиака. В то же время в диссертационном исследовании для получения TiN электродов активно использовалось и термическое атомно-слоевое осаждение из тех же прекурсоров. Желательно было бы дать сравнительную характеристику данных материалов, полученных в разных процессах.

Указанные замечания и пожелания не снижают общего положительного впечатления от выполненной диссертационной работы. Диссертация и автореферат написаны грамотно, хорошо оформлены. Автореферат диссертации в достаточной степени отражает основное содержание работы.

## Заключение

На основании рассмотрения материала диссертации и автореферата считаю, что диссертация Маркеева А.М. является завершённой научно-квалификационной работой на актуальную тему, содержит необходимую новизну, практическую ценность, и по совокупности полученных результатов является научным достижением в области химии твердого тела и современного материаловедения. Таким образом, диссертация **соответствует** требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г., ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор **Маркеев Андрей Михайлович безусловно заслуживает** присуждения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Официальный оппонент:  
Мурин Игорь Васильевич

И.В. Мурин

Профессор с возложением обязанностей заведующего кафедрой  
Химии твердого тела Института химии СПбГУ  
Доктор химических наук (02.00.01 - Неорганическая химия),  
профессор

20.11.2020

*Вопрос решен Муриным И.В.  
удовлетворен*

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАЧАЛЬНИКА  
УПРАВЛЕНИЯ КАДРОВ  
ГУОРП  
ОСИ СУВОРОВА

20.11.2020

Контактные данные  
Адрес электронной почты [i.murin@spbu.ru](mailto:i.murin@spbu.ru)  
Тел.+7(812)4286859 (сл.), +7(952)2158270 (моб.)



Место работы  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет»  
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9