

“УТВЕРЖДАЮ”

Зам. директора ИОНХ РАН

д.х.н.

К.Ю.Жижин

2016 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «ФОРМИРОВАНИЕ ГОМОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ » выполнена в Центре коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН.

В период подготовки диссертации аспирант Смирнова Мария Николаевна обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

В 2012 г. окончила Вологодский государственный педагогический университет по специальности «биология» с дополнительной специальностью «химия».

Смирнова М.Н. 08.10.2012 поступила в очную аспирантуру ИОНХ РАН со сроком обучения 4 года по 07.10.2016. Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов № 26/16 выдано 01.09.2016 Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Научный руководитель:

Кецко Валерий Александрович, доктор химических наук, заведующий Центром коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Выписка из протокола № 3

расширенного коллоквиума Центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН

от 06 сентября 2016 г.

ПРИСУТСТВОВАЛИ: д.х.н., в.н.с. Береснев Э.Н (председатель коллоквиума), с.н.с., к.х.н. Копьева М.А. (секретарь коллоквиума), заведующий ЦКП, научный руководитель работы д.х.н. Кецко В.А., д.х.н., член.-корр. РАН, г.н.с. Изотов А.Д., в.н.с., д.х.н. Нипан Г.Д., с.н.с., к.х.н. Кольцова Т.Н (лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов); заведующий лабораторией физических методов строения и термодинамики неорганических соединений, д.х.н., профессор Алиханян А.С., сотрудник лаборатории с.н.с., к.х.н. Малкерова И.П., аспирант Морозова Е.А.; заведующий лабораторией термического анализа и калориметрии, д.х.н. Гавричев К.С., сотрудники лаборатории: с.н.с., к.х.н. Рюмин М.А., с.н.с., к.х.н. Тюрин А.В., н.с. Никифорова Г.Е., асп. Крицкая А.П., асп. Брюханова К.И.; проф., г.н.с., д.х.н. Данилов В.П., в.н.с., д.х.н. Егорышева А.В. (лаборатория функциональных материалов и переработки минерального сырья); в.н.с., д.х.н. Юхневич Г.В. (лаборатория структуры водных растворов); в.н.с., д.х.н. Эллерт О.Г., аспирант Гагарин П.Г (лаборатория магнитных материалов); с.н.с., к.х.н. Крутько В.А. (лаборатория ионики функциональных материалов); н.с., к.х.н. Симоненко Н.П., н.с. Бузанов Г.А (лаборатория химии легких элементов и кластеров); н.с. Макаев С.В. (лаборатория металлокомплексного катализа); зав. патентным отделом, к.х.н. Ермаков В.А.; Заведующая НОЦ-зав. аспирантурой, к.х.н. Большакова Л.Д., зам. зав. НОЦ-зам. зав. аспирантурой, Терехова А.Н.; ведущий технолог Свешникова Л.Б.(лаборатория координационной химии щелочных и редких металлов).

Всего 28 человек, из них 10 докторов наук.

СЛУШАЛИ: доклад аспиранта Центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов на тему: «ФОРМИРОВАНИЕ ГОМОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ ».

В обсуждении доклада приняли участие зав. патентным отделом, к.х.н. Ермаков В.А., в.н.с., д.х.н. Эллерт О.Г., в.н.с., д.х.н. Егорышева А.В., зав.лаб., д.х.н. Гавричев К.С., в.н.с., д.х.н. Нипан Г.Д.

По докладу заданы следующие вопросы:

1. зав. патентным отделом, к.х.н. Ермаков В.А.

Считаете ли Вы целесообразным подготовить заявку на получение патента на способ по разработанной Вами методике получения пленочных структур?; Почему в целях работы не отражен собственно объект диссертации, т.е. не указано, что перед Вами была поставлена задача получения именно гомогенных материалов?

2. в.н.с., д.х.н. Эллерт О.Г.:

Какова воспроизводимость Ваших результатов; Есть ли различия между гомогенностью и однофазностью материалов в Ваших исследованиях?; Как коррелируют полученные Вами данные о размерах частиц с результатами магнитных исследований?; Как Вы считаете, каким должен быть оптимальный размер порошкообразных частиц для создания пленочных структур?

3. в.н.с., д.х.н. Егорышева А.В.:

Какова погрешность результатов, исследований кристаллической и магнитной структуры порошкообразных образцов?

4. зав.лаб., д.х.н. Гавричев К.С.:

В исследованных Вами материалах широкая область гомогенности. Может ли влиять летучесть оксида галлия на состав Вашего полученного материала?

5. в.н.с., д.х.н. Нипан Г.Д.

Почему такое большое различие между температурой горения, рассчитанной Вашим методом и адиабатической температурой?

На все вопросы были даны исчерпывающие ответы.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы.

Создание пленок ферритов на полупроводниковых подложках является одним из перспективных направлений материаловедения. Комбинация полупроводниковых активных компонентов и пассивных элементов на основе пленок ферритов позволит создавать устройства с характеристиками, недоступными современной микроэлектронике [1-6].

В настоящее время в результате исследований галлий-замещенных ферритов магния созданы материалы состава $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$, сочетающие магнитные (температура Кюри $t_K = 180^{\circ}C$) и полупроводниковые (ширина запрещенной зоны $\Delta E = 1.9$ эВ) характеристики [3-6].

Однако пленки $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ микроэлектронного качества до сих пор не получены. Связано это с тем, что в процессе кристаллизации ферритов при высоких температурах происходят взаимодействия между компонентами гетероструктур, а также процессы диффузии на межфазной границе. Это негативно влияет на функциональные характеристики материала и существенно ограничивает их практическое использование.

В связи с этим цель работы – исследование закономерностей формирования гомогенных порошкообразных материалов $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ для создания на их основе пленочных структур на подложках Si с минимизированными взаимодействиями и диффузионными процессами, протекающими между компонентами гетероструктур в процессе кристаллизации пленок.

В качестве объектов исследования были выбраны нанокристаллические порошкообразные материалы $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$, их предшественники (растворы и гели с брутто-отношением $\text{Mg}:\text{Fe}:\text{Ga} = 1:1.6:0.4$), а также пленочные гетероструктуры $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4 / \text{Si}$ с наноразмерными барьерными слоями SiO_2 и TiO_2 .

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследование особенностей формирования гомогенных порошкообразных материалов состава $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$, полученных методом сжигания геля;
- разработка методики расчета температуры горения гелей и термических параметров, сопровождающих этот процесс;
- разработка способа получения гомогенных нанокристаллических порошкообразных гомогенных материалов $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ без углеродсодержащих примесей с узким распределением частиц по размерам;
- исследование магнитных свойств порошкообразных материалов $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ с помощью нейтронной дифракции и вибрационной магнитометрии;
- физико-химический анализ возможных взаимодействий $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ с SiO_2 и TiO_2 , которые используются в качестве буферных слоев при создании пленочных структур;
- оценка стабильности межфазных границ в гетероструктурах, исходя из результатов анализа профилей их поперечных сечений;
- разработка методики получения пленок $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ на подложках Si с минимизированными процессами диффузионного обмена и взаимодействий на межфазных границах.

Научная новизна.

– экспериментально установлены особенности формирования порошкообразных материалов $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$, полученных методом сжигания

с использованием в качестве восстановителей глицина, а также смесей глицина с уротропином, крахмалом и мочевиной;

– разработан способ получения гомогенных нанокристаллических порошкообразных материалов $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ без углеродсодержащих примесей с унимодальным распределением частиц по размерам;

– предложена методика определения температуры горения гелей и термических параметров, сопровождающих этот процесс;

– выявлены преимущества использования барьерного слоя диоксида кремния по сравнению с диоксидом титана для создания гетероструктур $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4/Si$ со стабильными межфазными границами;

– предложена методика создания поликристаллических пленок на подложках Si с минимизированными процессами диффузии на межфазных границах и взаимодействиями между компонентами гетероструктур.

Практическая значимость.

На основе разработанного способа получения порошкообразных материалов $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ и предложенной методики создания пленок $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ на подложках Si, при которых твердофазные взаимодействия между компонентами и диффузионные процессы на межфазной границе минимизированы, могут быть созданы структуры, являющиеся перспективными для разработки нового класса магнитоэлектронных устройств.

Основные положения, выносимые на защиту.

– особенности процесса формирования геля и его термическое поведение при синтезе порошкообразных материалов $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ методом сжигания с использованием в качестве восстановителей глицина, а также смесей глицина с уротропином, крахмалом и мочевиной;

– способ получения гомогенных поликристаллических наноразмерных порошкообразных материалов $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ с

функциональными характеристиками, необходимыми для создания пленочных гетероструктур $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ микроэлектронного качества;

– методика расчета температуры горения гелей и других термических параметров этого процесса;

– влияние используемых при сжигании восстановителей на свойства порошкообразных материалов $\text{MgFe}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_4$;

– методика создания поликристаллических пленок $\text{MgFe}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_4$ на подложках Si с барьерным слоем SiO_2 .

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором за время учебы в очной аспирантуре в период 2012 – 2016 гг. в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН.

Личный вклад диссертанта состоит в проведении основного объема описанных в работе экспериментальных и теоретических исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных данных, подготовке и оформлении публикаций. Постановка задач исследования, определение способов их решения и обсуждение всех полученных результатов происходило при непосредственном участии автора.

Основные результаты исследований Смирновой М.Н. опубликованы в 5 статьях по теме диссертации в рецензируемых российских научных журналах из списка ВАК, а также в 12 тезисах докладов Всероссийских и Международных научных конференций.

Статьи

1. Смирнова, М.Н. Кристаллизация пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на Si с буферными слоями SiO_2 и TiO_2 / М. Н. Смирнова, А. А. Гераськин, А. И. Стогний, О. Л. Голикова, А. В. Беспалов, А. В. Труханов, М. А. Копьева, Э.

Н. Береснев, В. А. Кецко // Журн. неорган. химии – 2014 – Т. 59, - № 7 – С. 993–997.

2. Смирнова, М.Н. Особенности синтеза $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ глицин-нитратным методом / М. Н. Смирнова, А. А. Гераськин, Г. Е. Никифорова, М. А. Копьева, Э. Н. Береснев, О. Н. Кондратьева, В. А. Кецко // Журн. неорган. химии – 2015 – Т. 60, - № 8, – С. 1028-1031.

3. Стогний А.И. Влияние толщины слоя кобальта на магнитоэлектрические свойства гетероструктур $Co/PbZr_{0.45}Ti_{0.55}O_3/Co$ / А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, С.А. Шарко, А.В. Беспалов, О.Л. Голикова, А. Sazanovich, V. Dyakonov, H. Szymczak, М.Н. Смирнова, В. А. Кецко // Неорганические материалы – 2013 – Т. 49, - № 10 – С. 1090–1094.

4. Береснев Э.Н. Исследование процесса разложения геля и образования порошка $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ / Э. Н. Береснев, М. Н. Смирнова, Л. В. Гоева, Н. П. Симоненко, М. А. Копьева, В. А. Кецко // Журн. неорган. химии – 2016 – Т. 60, - № 8, – С. 1026-1030.

5. Смирнова, М. Н. Особенности образования гелей при синтезе $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ глицин-нитратным методом / М. Н. Смирнова, Л. В. Гоева, Н. П. Симоненко, Э. Н. Береснев, М. А. Копьева, В. А. Кецко // Журнал неорган. химии – 2016 – Т. 61, - № 10, – С. 1169-1174.

Тезисы докладов

1. Смирнова, М. Н. Синтез и кристаллизация материалов состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ на подложках Si с буферными слоями SiO_2 и TiO_2 / М. Н. Смирнова // Сборник тезисов IV Конференции молодых Ученых ИОНХ РАН, М. – 2014, с. 120 – 121.

2. Смирнова, М. Н. Особенности создания пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ на подложках Si / М. Н. Смирнова // Сборник тезисов IV Международной научной конференции «Наноструктурные материалы - 2014: Беларусь-Россия-Украина», Белорусская наука, 2014, с. 334 – 335.

3. Смирнова, М. Н. Синтез и кристаллизация материалов состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ на подложках Si с буферными слоями SiO_2 , TiO_2 / М.Н. Смирнова, А.А. Гераськин // Тезисы докладов Третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследования неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», Суздаль – 2014, с. 76.

4. Смирнова, М. Н. Особенности кристаллизации пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ на подложках Si / М. Н. Смирнова // Сборник материалов XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", ИМЕТ РАН - 2014, с. 538 – 540.

5. Смирнова, М. Н. Создание гетероструктур $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ с барьерными слоями SiO_2 и TiO_2 / М. Н. Смирнова // Программа лекций и тезисы докладов XIII конференции молодых ученых Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и электропроводящие материалы, Звенигород - 2014, с. 137-138.

6. Смирнова, М. Н. Синтез порошков $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ для устройств спинтроники / М. Н. Смирнова // Сборник тезисов V Конференции молодых Ученых, ИОНХ РАН - 2015, с. 187 – 188.

7. Смирнова, М. Н. Создание гетероструктур $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4/Si$ для устройств спинтроники / М. Н. Смирнова // Сб. тезисов Весеннего финала по программе «Умник», РАН, 2015, с. 48 – 50.

8. Кецко, В. А. Материалы и пленочные гетероструктуры с магнитоэлектрическим эффектом / В.А. Кецко, М. Н. Смирнова, О.Н. Кондратьева, А.И. Стогний // Материалы Всероссийской научной конференции «II Байкальский материаловедческий форум», Бурятский научный центр СО РАН - 2015, с. 58.

9. Смирнова, М. Н. Гетероструктуры $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4/Si$ для устройств спинтроники / М. Н. Смирнова, О.Н. Кондратьева, А.А. Евдокимов, В.А. Кецко // Материалы Всероссийской научной конференции «II Байкальский

материаловедческий форум», Бурятский научный центр СО РАН - 2015, с. 122-123.

10. Смирнова, М. Н. Синтез материалов состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ для создания устройств спинтроники // Сборник материалов XII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», ИМЕТ РАН - 2015, с. 104 – 106

11. Смирнова, М. Н. Особенности формирования $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ / М. Н. Смирнова // Сборник тезисов VI Конференции молодых Ученых ИОНХ РАН, М. – 2016, с. 205 – 206.

12. Смирнова, М. Н. Исследование процессов образования и разложения геля при синтезе $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ / Смирнова М.Н., Береснев Э.Н., Копьева М.А., Кецко В.А. // Тезисы докладов IX Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы», Сыктывкар – 2016, с. 190-191.

В качестве оппонировающей организации коллоквиум рекомендует Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук.

В качестве оппонентов коллоквиум рекомендует: д.х.н. Кузьмину Наталию Петровну, профессора ФГБОУ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова и к.х.н., ст.н.с. Лыскова Николая Викторовича, Институт проблем химической физики РАН.

ПОСТАНОВИЛИ: Диссертация «Формирование гомогенных материалов состава $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ » Смирновой Марии Николаевны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела на диссертационном совете Д 002.021.02 ИОНХ РАН.

Диссертация Смирновой М.Н. соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела в следующих пунктах:

1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; 3. Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов; 7. Установление закономерностей "состав – структура – свойство" для твердофазных соединений и материалов. 10. Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз.

Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума Центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН от 06 сентября 2016г.

Присутствовало на заседании 28 чел. Результаты голосования: «за» - 28 чел., «против» - 0 чел., воздержались - 0 чел., протокол от 06 сентября 2016 г.

Председатель коллоквиума,  Береснев Эдуард Николаевич
доктор химических наук,

Секретарь коллоквиума,  Копьева Мария Алексеевна
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник