

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Кондратьевой Ольги Николаевны

«Галлий-содержащие ферриты магния:

свойства и применение в качестве пленок на подложках GaN»

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальностям 02.00.21 – химия твердого тела и 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Кондратьевой Ольги Николаевны посвящена разработке способа формирования и подбору оптимальных параметров получения пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ на подложках GaN без упругих напряжений на межфазной границе.

Актуальность представленной работы обусловлена необходимостью для развития современной техники и технологий решения научных проблем, связанных с созданием высокочастотных, сверхмощных электронных устройств на основе широкозонных полупроводников, характеризующихся высокой радиационной стойкостью, теплопроводностью и термической стабильностью, способностью работать в агрессивных средах и при высоких температурах, одним из которых является GaN и твердые растворы на его основе. С другой стороны, проблемами создания материалов на основе GaN в качестве подложек для создания спинтронных устройств с высокими коэффициентами усиления и большими значениями рабочих токов и напряжений, связанных с возникновением на границе раздела упругих напряжений; возможным взаимодействием между компонентами гетероструктуры и процессами диффузии.

Подробный анализ указанных проблем, предложенный Автором, подход к формированию пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ на подложках GaN с барьерным слоем Al_2O_3 без упругих напряжений на межфазной границе, а так же определенные в ходе выполнения работы стандартные термодинамические функции и выявленная корреляция между тепловыми и магнитными свойствами образцов в области низких температур, позволяют говорить, о представленной работе как о крайне интересной и актуальной и с фундаментальной точки зрения, и в практическом отношении.

Работа является комплексным исследованием, базирующимся на большом количестве экспериментальных данных и теоретическом анализе, выполненном на современном научном уровне, что позволило Автору успешно справиться со всеми поставленными задачами.

При выполнении работы автором был использован комплекс взаимодополняющих современных методов физико-химического анализа, позволивший О.Н. Кондратьевой

получить достоверные сведения о термодинамических и магнитных свойствах $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.4; 1$).

Следует отметить, что О.Н. Кондратьевой был использован не только большой набор методов анализа, но и предложена оригинальная методика формирования сплошных пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN с барьерным слоем Al_2O_3 .

Диссертационная работа О.Н. Кондратьевой представляет собой завершенное научное исследование, изложенное на 150 страницах машинописного текста, иллюстрирована 56 рисунками и 36 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 137 наименований зарубежной и отечественной литературы. Работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитируемой литературы и двух приложений.

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи, отмечена новизна и практическая значимость проведенных исследований, приведены положения, выносимые на защиту, описан личный вклад автора.

В **первой главе** выполнен обзор научной литературы по теме диссертации, включающий два основных раздела. Рассмотрена кристаллическая структура ферритов со структурой шпинели, а также известные к настоящему времени магнитные и термодинамические свойства Ga-содержащих ферритов магния $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ в области низких и высоких температур. Рассмотрены особенности получения пленок ферритов-шпинелей на GaN. Приведена классификация и метод заращивания ростовых дефектов подложек GaN. Дан краткий обзор существующих методов оценки межфазного взаимодействия и толщин пленок.

В заключение первой главы сформулированы выводы, определяющие цель и направление исследований.

Во **второй главе** описаны методы синтеза поликристаллических образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.4; 1$) и пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN и методы их идентификации. Дано описание экспериментального оборудования, методик и методов измерений тепловых и магнитных свойств поликристаллических, а также пленочных образцов.

В **третьей главе** приведено обсуждение результатов, полученных в работе.

Первый раздел посвящён идентификации образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2; 0.4$ и 1, полученных методом растворного горения. Показано, что все синтезированные образцы соответствуют заданному химическому составу, являются однофазными и обладают термической стабильностью вплоть до $T = 1100$ К.

Во *втором разделе* описано исследование температурной зависимости теплоемкости и определение термодинамических свойств фаз $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.4$

и 1) в широком диапазоне температур. На основании анализа полученных О.Н. Кондратьевой зависимостей теплоемкости от температуры для всех образцов были рассчитаны температурные зависимости стандартных термодинамических функций: теплоемкости $C_p^\circ(T)$, абсолютной энтропии $S^\circ(T)$, изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$.

Третий раздел посвящен анализу данных, полученных в ходе изучения магнитных свойств образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$ и 0.4 . Показано, что исследуемые материалы характеризуются размытым фазовым переходом из ферромагнитного в парамагнитное состояние с температурой Кюри в интервалах $T_C \approx 480\text{--}525$ К и $260\text{--}315$ К, соответственно.

В *четвертом разделе* Автор проводит сопоставление данных о теплоемкости и магнитных свойствах $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$ и 0.4 , на основании результатов которого показано, что ниже 60 К реализуется неколлинеарная магнитная структура.

В *пятом разделе* на основании анализа результатов экспериментальных и теоретических исследований сформулированы оптимальные параметры формирования пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN с барьерным слоем Al_2O_3 . Показано, что температура кристаллизации пленки не должна превышать 1073 К, толщина барьерного слоя должна составлять не более 2 нм, толщина пленки – не менее 5 нм.

В **списке литературы** представлены библиографические данные об основных научных работах и источниках информации, использованных при анализе экспериментальных данных и оформлении диссертационной работы.

К числу **наиболее значимых результатов**, полученных О.Н. Кондратьевой, следует отнести:

- Определение температурных зависимостей термодинамических функций синтезированных фаз и температура Дебая на основании данных о температурной зависимости теплоемкости галлий-содержащих ферритов магния, полученных методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии.
- Разработка способа формирования и определение оптимальных технологических параметров (температура кристаллизации, толщины пленки и аморфного барьерного слоя), позволяющие получать сплошные пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN с барьерным слоем Al_2O_3 .

В целом совокупность полученных Автором результатов позволяет говорить, что представленная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.21 – Химия твердого тела в пунктах: 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; 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; а также паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия в пунктах: 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов; 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

Общая оценка работы. Рассматриваемая диссертация является законченным исследованием, направленным на решение важной и актуальной задачи – разработку способа формирования и подбор оптимальных параметров получения пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN без упругих напряжений на межфазной границе. Исследование выполнено на высоком научном уровне, с использованием современных методов физико-химического анализа. Полученные результаты представляют интерес, как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения перспектив их возможного практического использования. **Новизна и оригинальность** полученных результатов не вызывает сомнений и подтверждается докладами Автора на многочисленных российских и международных конференциях, публикациями в ведущих научных журналах, финансовой поддержкой исследований Российским фондом научных исследований.

Выводы полностью соответствуют полученным в работе результатам.

Вместе с тем, к диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Из текста диссертации осталось не ясным, чем обусловлен выбор метода синтеза галлий-содержащих ферритов магния и состав исследуемых образцов.

2. К сожалению, в работе не в полной мере охарактеризованы полученные образцы $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$. Например, отсутствует анализ распределения частиц $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ по размерам; нет информации о степени обращенности полученных шпинельных фаз; практически без внимания остался немонотонный характер зависимости размера частиц полученных образцов от состава (табл. 3.1, стр.53).

3. Из текста диссертационной работы не ясно, каким образом Автором учитывалось распределение частиц по размерам при анализе теплоемкости и магнитных свойств полученных образцов.

4. Почему при анализе барьерного слоя Al_2O_3 не рассматривалась возможность формирования оксида алюминия со структурой корунда. Каким образом оценивались термодинамические данные для аморфного Al_2O_3 . На сколько корректно в рассмотренном случае применение данных для жидкости к аморфному состоянию.

5. Сказывается ли наличие барьерного слоя аморфного оксида алюминия на процессе кристаллизации и структуре $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$.

Следует отметить, что указанные замечания не снижают общего хорошего впечатления от работы, ее научный уровень и высокую оценку. Диссертация хорошо структурирована и грамотно оформлена.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. Приведенные в заключение работы выводы следуют из полученных результатов.

Представленный в работе материал достаточно полно отражен в публикациях автора и прошел апробацию на международных и российских конференциях высокого уровня.

В целом, по своей актуальности, научной новизне и практической значимости представленная диссертационная работа отвечает всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, а ее автор Кондратьева Ольга Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – химия твердого тела и 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент

кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия»,

доцент по специальности «физическая химия»,

заведующая кафедрой физической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский

государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)

197376, Россия, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, дом 5

e-mail: almjasheva@mail.ru

тел. 8(921)7970040

Альмяшева Оксана Владимировна

15.05.2018

*Формы Альмяшевой О.В. заверено
Начальник ОДС СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*



Сведения об официальном оппоненте
 по диссертации Кондратьевой Ольги Николаевны
 «Галлий-содержащие ферриты магния: свойства и применение в качестве пленок на
 подложках GaN»
 по специальностям 02.00.21 – химия твердого тела
 и 02.00.04 – физическая химия
 на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, Имя, Отчество	Альмяшева Оксана Владимировна
Гражданство	РФ
Учёная степень	Кандидат химических наук
Учёное звание	Доцент по специальности «Физическая химия»
Место работы:	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, дом 5 http://www.eltech.ru e-mail: root@post.etu.spb.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»
Должность	Заведующая кафедрой физической химии
Публикации по теме диссертации (специальность 02.00.21 – химия твердого тела; 02.00.04 – физическая химия)	
1. Попков В.И., Тугова Е.А., Бачина А.К., Альмяшева О.В. Формирование нанокристаллов ортоферритов редкоземельных элементов REFeO ₃ (RE = Y, La, Gd) при термической обработке соосажденных гидроксидов // Журнал общей химии. 2017. Т. 87. № 11. С. 1771-1780.	
2. Popkov, V.I., Almjasheva, O.V. , Semenova, A.S. Kellerman D.G.; Nevedomskiy V.N.; Gusarov V.V. Magnetic properties of YFeO ₃ nanocrystals obtained by different soft-chemical methods // Journal of Materials Science: Materials in Electronics (JMSE). 2017. (doi: 10.1007/s10854-017-6676-1)	
3. Кнурова М.В., Миттова И.Я., Перов Н.С., Альмяшева О.В. , Нгуен А.Т., Миттова В.О., Самсонова В.В., Вирютина Е.Л. Влияние степени допирования на размер и магнитные свойства нанокристаллов La _{1-x} Zn _x FeO ₃ , синтезированных золь-гель методом // Журнал неорганической химии. 2017. Т. 62, № 3. С. 275-282.	
4. Попков В.И., Альмяшева О.В. , Панчук В.В., Семенов В.Г. Гусаров В.В. Роль предзародышевых образований в процессах формирования нанокристаллического ортоферрита иттрия // Доклады академии наук. 2016. Т. 471. № 4. С. 439-443	
5. Almjasheva O.V. , Denisova T.A. Water state in nanocrystals of zirconium dioxide	

prepared under hydrothermal conditions and its influence on structural transformations. Russian Journal of General Chemistry. 2017. V. 87. № 1. P. 1-7.
6. Комлев А.А., Панчук В.В., Семенов В.Г., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Влияние последовательности химических превращений на пространственную сегрегацию компонентов и образование периклазо-шпинельных нанопорошков в системе $MgO-Fe_2O_3-H_2O$ // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. Вып. 12. С. 1930-1936.
7. Almjasheva O.V. Formation and structural transformations of nanoparticles in the TiO_2-H_2O system // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2016. V. 7. № 6. P. 1031-1049
8. <i>Vasilevskay A.K., Almjasheva O.V., Gusarov V.V.</i> Peculiarities of structural transformations in zirconia nanocrystals // Journal of Nanoparticle Research (2016) 18:188 DOI 10.1007/s11051-016-3494-y
9. <i>Malkov A.A., Vasileva K.L., Al'myasheva O.V., Malygin A.A.</i> Influence of ZrO_2 treatment temperature on the interaction with titanium tetrachloride Russian Journal of General Chemistry. 2016. V. 86. № 5. P 1001-1007.
10. <i>Bugrov A.N., Rodionov I.A., Zvereva I.A., Smyslov R.Yu., Almjasheva O.V.,</i> Photocatalytic activity and luminescent properties of Y, Eu, Tb, Sm and Er-doped ZrO_2 nanoparticles obtained by hydrothermal method // Int. J. Nanotechnology. 2016. Vol. 13. №. 1/2/3, P. 147-157.
11. Almjasheva O.V. Heat-stimulated transformation of zirconium dioxide nanocrystals produced under hydrothermal conditions // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2015. V. 6. № 5. P. 697-703.
12. Попков В.И., Альмяшева О.В., Шмидт М.П., Гусаров В.В. Механизм образования нанокристаллического ортоферрита иттрия при термообработке соосажденных гидроксидов // Журнал общей химии. 2015. Т. 85. №6. С. 901-907.
13. <i>Popkov V.I., Almjasheva O.V., Nevedomskiy V.N., V.V. Sokolov V.V., Gusarov V.V.</i> Crystallization behaviour and morphological features of $YFeO_3$ nanocrystallites obtained by glycine-nitrate combustion // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2015. V. 6. № 6. P. 866-874 .

Кандидат химических наук, доцент

Федеральное государственное автономное

образовательное учреждение высшего образования

«Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»,

доцент кафедры физической химии

О.В. Альмяшева

О.В. Альмяшева

« — » 2018 г

*Подпись Альмяшевой О.В. заверено
Начальником ОДС СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*



О.В. Альмяшева