

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Кондратьевой Ольги Николаевны «Галлий-содержащие ферриты магния: свойства и применение в качестве пленок на подложках GaN», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – химия твердого тела и 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа Кондратьевой О.Н. связана с созданием пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ на подложках GaN, обладающих высокой термической и радиационной стойкостью, а также способностью функционировать в агрессивных средах, которые могут найти применение для высокочастотных электронных устройств спинтроники. Это определяет весомый потенциал применения объекта исследования. В связи с этим представленная работа, безусловно, является **актуальной**.

В качестве основной научной задачи, которую решал соискатель, следует выделить разработку способа формирования поликристаллических пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ на подложках GaN без упругих напряжений на межфазной границе. Для ее решения был сформулирован и поставлен ряд задач, заключающихся в:

- поиске термодинамической модели для оценки оптимальных толщин пленки $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ и барьерного слоя Al_2O_3 ;
- синтезе образцов галлий-содержащих ферритов магния, их характеризации, изучении термодинамических свойств и магнитного поведения в широком интервале температур с целью выявления параметров, необходимых для расчета толщины пленки;
- оценке оптимальных температур кристаллизации, толщины пленки и аморфного барьерного слоя;

- синтезе методом ионно-лучевого напыления и изучении микроструктуры и поперечных сечений пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN с использованием найденных параметров.

В своем исследовании автор широко использовал фундаментальные подходы и методологию физической химии и химии твердого тела в сочетании с современными методами инструментального исследования, включающими элементный анализ, рентгенофазовый и термический анализ, адиабатическую вакуумную и дифференциальную сканирующую калориметрию, а также СКВИД-магнетометрию. Квалифицированное владение материалом позволило автору надежно идентифицировать полученные соединения и выявить фундаментальные взаимосвязи между особенностями их термических и магнитных свойств.

Диссертационная работа изложена на 150 страницах машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения основных результатов, выводов, списка литературы и двух приложений. Диссертация содержит 56 рисунков, 36 таблиц и 137 литературных ссылок.

Во **введении** обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи, указаны объекты и предмет исследования, отмечена научно-практическая значимость и новизна, приведены положения, выносимые на защиту, отражен личный вклад автора.

Представленный **обзор литературы** условно может быть разделен на две части. В первой из них рассмотрены основные представления о кристаллической структуре ферритов-шпинелей, а также известные к настоящему времени магнитные и термодинамические свойства шпинелей в системе MgFe_2O_4 – MgGa_2O_4 в широком температурном интервале.

Во второй части приведена информация о ранее полученных пленках ферритов как на нитриде галлия, так и на других полупроводниковых подложках (Si, GaAs).

Достаточно подробно рассмотрены особенности синтеза пленок ферритов-шпинелей на GaN. Приведена классификация и метод заравнивания

дефектов, характерных для пленочных подложек GaN. Дан краткий обзор существующих методов оценки межфазного взаимодействия и толщин пленок. В заключение приведены выводы, с учетом которых сформулированы задачи данного исследования.

В **экспериментальной части** приведены методики синтеза поликристаллических образцов $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ с $x = 0.2; 0.4; 1$ и пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ на подложках GaN, дано подробное описание инструментальных методов их физико-химического исследования, а также установки ионно-лучевого напыления пленок.

В главе, посвященной **обсуждению результатов**, последовательно и подробно рассмотрены идентификация полученных образцов, их термодинамические и магнитные свойства. Проведено сопоставление магнитного поведения образцов с теплоемкостью в широком температурном диапазоне.

Исходя из результатов анализа литературных данных, термодинамического анализа возможных реакций и изучения дифрактограмм смеси порошков $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ и Al_2O_3 , отожженных в разных температурно-временных режимах, определена температура кристаллизации пленки. Дана оценка толщины пленки $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ с использованием термодинамических параметров, полученных для поликристаллических образцов, а также толщины аморфного барьерного слоя. В заключение приведены результаты формирования пленочной гетероструктуры $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4/Al_2O_3/GaN$ с использованием установленных автором параметров.

В заключительной части диссертационной работы приведены четко сформулированные и обоснованные **выводы**.

Высокую фундаментальную значимость и уровень **научной новизны** обуславливают следующие результаты: 1) предложен способ создания сплошных пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ на подложках GaN с барьерным слоем Al_2O_3 ; 2) применена термодинамическая модель, позволившая оценить оптимальные толщины пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ и барьерного слоя Al_2O_3 ; 3)

изучены температурные зависимости теплоемкостей $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2; 0.4; 1$ и найдены стандартные термодинамические функции. Для шпинелей $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$ с $x = 0.2$ и 0.4 на температурной зависимости теплоемкости обнаружена низкотемпературная аномалия; 4) установлено, на основе измерений температурных зависимостей намагниченности, что шпинели с $x = 0.2$ и 0.4 имеют размытый переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние ($T_C \approx 480\text{--}525$ К и $260\text{--}315$ К, соответственно). При этом на температурной зависимости теплоемкости в области температуры Кюри указанный переход не фиксируется. 5) выявлена взаимосвязь между тепловыми и магнитными свойствами образцов в области низких температур. Полученные данные позволили предположить, что в $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ при температуре ниже 10 К наблюдается переход в фазу спинового стекла.

Результаты работы имеют несомненное **научно-практическое значение**. Предложенные в диссертационной работе способ формирования и методика подбора оптимальных условий получения пленочных гетероструктур в дальнейшем могут быть использованы как при получении пленок феррита-шпинели на подложках GaN, так и при получении пленок других сложных оксидов на полупроводниковых подложках (Si, SiC и др.).

Кроме того, полученный массив данных по термодинамическим и магнитным свойствам может быть полезен для целенаправленного конструирования разных классов полифункциональных материалов.

Вместе с тем к работе имеются **вопросы и замечания**, которые во многом носят дискуссионный или рекомендательный характер:

- 1). В литературном обзоре рассматривается в основном получение и свойства наночастиц феррита магния. Следовало бы более подробно рассмотреть фундаментальные магнитные свойства крупнокристаллического феррита магния (по возможности с различной степенью обращенности шпинели и с привлечением данных по монокристаллам) для лучшего понимания сложного магнитного поведения рассматриваемых материалов.
- 2). В диссертации не приведены результаты химического анализа (методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой). Указана

только погрешность в 10% и то, что результаты не выходят за пределы этой погрешности. Поэтому остается некоторая неопределенность в химическом составе образцов шпинелей.

3). В тексте диссертации отсутствует информация о степени обращенности синтезированных образцов. Принимал ли во внимание автор степень обращенности шпинели и было ли учтено ее влияние на магнитные свойства образцов?

4). В работе сообщается об отсутствии аномалии на кривых теплоемкости для образцов $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ с $x = 0.2$ и 0.4 в области температуры Кюри. Был ли этот факт дополнительно проверен и подтвержден экспериментально?

5). При совместном анализе температурной зависимости теплоемкости и магнитного поведения образца $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ с $x = 0.4$ в области низких температур приводятся свидетельства о возможном переходе образца в фазу спинового стекла ниже 10 К. Тем не менее, совокупность приведенных данных не позволяет их однозначно трактовать, и переход образца в состояние спинового стекла можно рассматривать только как правдоподобную версию. В подобных ситуациях весьма желательным является измерение температурной зависимости динамической магнитной восприимчивости при различных значениях частот переменного магнитного поля.

6). Проведенный анализ теплоемкости – разделение решеточного и магнитного вкладов – судя по рисунку 3.21, свидетельствует о значительно большей решеточной теплоемкости для нелегированного феррита магния по сравнению с галлийсодержащими соединениями, разница между которыми почти отсутствует, что странно, учитывая плавное изменение катионного состава соединений. Это никак не объясняется в обсуждении работы.

Указанные замечания не снижают высокой оценки работы, которая представляет собой законченное научное исследование. Сделанные выводы обоснованы с научной точки зрения и однозначно связаны с обобщением результатов выполненных экспериментов и квалифицированным анализом

полученных данных с использованием современных физико-химических методов исследования.

Диссертация 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.

Результаты диссертационной работы изложены в 5 статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных перечнем ВАК РФ, и прошли апробацию на российских и международных научных конференциях (9 тезисов докладов). Опубликованные в печати работы автора отражают основные научные результаты, изложенные в диссертации. Автореферат диссертации достаточно полно отражает ее содержание.

Диссертационная работа О.Н. Кондратьевой представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена задача по разработке способа формирования и поиску оптимальных параметров получения пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на подложках GaN на основании результатов анализа физико-химических характеристик галлий-содержащих ферритов магния, полученных экспериментальными и расчетными методами.

По объему и научному уровню выполненных на актуальную тему исследований, по научной и практической значимости полученных результатов, их научной новизне и достоверности, степени апробации, обоснованности сформулированных выводов диссертационная работа

Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Кондратьевой Ольги Николаевны на тему «Галлий-содержащие ферриты магния: свойства и применение в качестве пленок на подложках GaN», представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальностям 02.00.21 – химия твердого тела и 02.00.04 – физическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Казин Павел Евгеньевич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.21
Ученая степень и отрасль науки	доктор химических наук
Ученое звание	
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Занимаемая должность	профессор
Почтовый индекс, адрес	119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ
Телефон	+7 495 9393440
Адрес электронной почты	kazin@inorg.chem.msu.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Trusov L.A., Gorbachev E.A., Lebedev V.A. Sleptsova A.E., Roslyakov I.V., Kozlyakova E.S., Vasiliev A.V., Dinnebir R.E., Jansen M., Kazin P.E. Ca-Al double substituted strontium hexaferrites with giant coercivity // Chemical Communications. 2018. V. 54. P. 479–482. doi: 10.1039/c7cc08675j</p> <p>2. Горбачев Е.А., Трусов Л.А., Елисеев А.А., Слепцова А.Е., Анохин Е.О., Васильев А.В., Казин П.Е. Синтез магнитных обменно-связанных композитов на основе SrFe_{10.7}Al_{1.3}O₁₉/Co частиц, структурированных по типу ядро-оболочка // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2016. Т. 8. С. 88–94.</p> <p>3. Анохин Е.О., Трусов Л.А., Васильев А.В., Горбачев Е.А., Елисеев А.А., Казин П.Е. Изучение стабильности водных коллоидных растворов магнитотвёрдых наночастиц</p>

	<p>гексаферрита стронция // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2015. Т. 7. С. 22–30.</p> <p>4. Kushnir S.E., Koshkodaev D.S., Kazin P.E., D.M., Zaytsev D.D., Jansen M. Rapid formation of a monolayer of oriented hard-magnetic strontium hexaferrite nanoparticles on a solid substrate // Advanced Engineering Materials. 2014. V. 16. No. 1. P. 884–888. doi: 10.1002/adem.201300448</p> <p>5. Trusov L.A., Vasiliev A.V., Lukatskaya M.R., Zaytsev D.D., Jansen M., Kazin P.E. Stable colloidal solutions of strontium hexaferrite hard magnetic nanoparticles // Chemical Communications. 2014. V. 50. P. 14581–14584. doi: 10.1039/C4CC03870C</p>
--	--

Ученый секретарь Химического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова,

к.х.н.

М.П.



Зверева Н.Л.