

“УТВЕРЖДАЮ”  
Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института Физической Химии  
и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
д.х.н. А.К. Буряк



мая 2018 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу 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 разработкой способа формирования магнитных полупроводниковых пленок состава  $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$  на подложках GaN без упругих напряжений на межфазной границе. Успешная реализация этой задачи позволит создавать спинтронные устройства с огромным быстродействием, высокой радиационной стойкостью и термической стабильностью. К тому же, устройства на базе GaN могут функционировать в агрессивных средах и при высоких температурах с высокими коэффициентами усиления и большими значениями рабочих токов и напряжений. В связи с этим **актуальность** работы не вызывает сомнений.

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

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, отмечена научно-практическая значимость и новизна, приведены положения, выносимые на защиту, отражен личный вклад автора.

В первой части **обзора литературы** представлены данные о кристаллической структуре ферритов-шпинелей, а также известные к настоящему времени термодинамические и магнитные свойства твердого раствора  $MgFe_{1-x}Ga_xO_4$ .

Во второй части обзора представлены информация о полученных ранее пленок ферритов (в том числе со структурами граната и магнетоплюмбита) как на нитриде галлия, так и на полупроводниковых подложках Si и GaAs.

В обзоре литературы приведена классификация и метод заращивания ростовых дефектов, характерных для подложек GaN. Дан краткий обзор существующих методов оценки межфазного взаимодействия и толщин пленок. В заключение приведены выводы, на основании которых сформулированы задачи данного исследования.

В **экспериментальной части** приведены методики синтеза поликристаллических  $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ , а также метод получения пленок на подложках GaN. Подробно описаны методы физико-химического исследования порошков и плёнок, перечислены использованные приборы и оборудование. Приведенные описания методов дают полное представление о современном уровне приборной базы, что обеспечило надежность полученных данных и свидетельствует о комплексном подходе к исследованию сложных объектов.

В главе, посвященной **обсуждению результатов**, подробно рассмотрены термодинамические и магнитные свойства порошкообразных ферритов. При этом магнитные свойства сопоставлены с результатами исследования теплоемкости материалов в широком интервале температур.

Наиболее значимым научным результатом работы является то, что Кондратьевой О.Н. на основе экспериментальных и расчетных данных были определены оптимальные параметры формирования пленок  $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$  на подложках GaN

Для расчета толщины барьерного слоя  $Al_2O_3$  была использована термодинамическая модель, согласно которой тонкие аморфные пленки, сформированные на поверхности твердых тел, могут быть термодинамически устойчивы вплоть до некоторой критической толщины, при условии, что

разница в энергиях Гиббса образования объемных аморфной и кристаллической фаз может быть скомпенсирована суммой поверхностных и межфазных энергий Гиббса аморфной и кристаллической фаз.

При этом Кондратьевой О.Н. с использованием данных о  $\Delta_f G^0(T)$  для  $MgFe_2O_4$  и  $MgGa_2O_4$ , а также из значений  $\Delta_f H^0(T)$ ,  $S^0(T)$  и  $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K})$  для  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ , была определена температурная зависимость энергии Гиббса образования  $\Delta_f G^0(T)$   $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ , необходимая для расчета толщины пленки. Кондратьевой О.Н. показано, что чем больше толщина пленки  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ , тем выше значение  $\Delta G^f$  и, соответственно, тем устойчивее пленка будет в кристаллическом состоянии.

К наиболее значимым научным результатам следует отнести:

- Способ формирования 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.
- Результаты сопоставительного анализа оптимальных параметров получения пленок  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  на подложках GaN с барьерным слоем  $Al_2O_3$  на основе расчетных и экспериментальных данных.
- Результаты исследований температурных зависимостей теплоемкостей и магнитных характеристик  $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$  ( $x=0.2;0.4;1$ ), в результате которых была выявлена корреляция между тепловыми и магнитными свойствами материалов в области низких температур.
- Результаты расчета ряда стандартных термодинамических функций в указанных материалах, необходимых для создания пленок  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  на подложках GaN.

**Научно-практическое** значение работы несомненно, так как на основе предложенной методики получения поликристаллических пленок  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  на подложках GaN, могут быть созданы гетероструктуры, имеющие широкие перспективы практического применения при разработке магнитоэлектронных устройств.

Рассчитанные Кондратьевой значения стандартных термодинамических функций могут быть использованы при моделировании химических процессов с участием изученных соединений и включены в базы данных и справочные издания.

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

По тексту работы возникают некоторые вопросы и **замечания**:

1. В обзоре литературы автору следовало бы первоначально проанализировать фундаментальные физико-химические свойства ферритов, области их применения, пояснить, почему из огромного числа известных ферритов выбраны именно шпинели на основе магния. Автор же ограничился анализом кристаллической структуры феррошпинелей, а затем проанализировал теплоемкость, магнитные и термодинамические свойства галлий-содержащих ферритов магния.

2. Из текста диссертации не совсем понятно, каким образом измерялась толщина барьерного слоя  $Al_2O_3$  при создании пленочных структур.

3. Автор в работе вычислил температуру Кюри  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  несколькими способами. При этом разброс значений температуры, при которой происходит переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние составил 35 градусов. Возможно, наиболее точно положение температуры Кюри для исследуемых образцов можно было бы определить методом Белова-Аррота, который заключается в измерении дополнительных петель гистерезиса в области температуры Кюри.

4. В диссертации на странице 113 представлен участок поверхности пленки  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  толщиной 150 нм на подложке GaN с барьерным слоем  $Al_2O_3$ . Из рис. видно, что на поверхности пленки формируются после отжига сильно выступающие кристаллиты. В тоже время поверхность аморфной пленки их не содержит. Автор никак не комментирует данный факт.

5. Из текста работы не совсем понятно, каким образом для расчета оптимальной толщины барьерного слоя  $Al_2O_3$  была использована рассчитанная в работе температура Дебая.

Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, выполненной как тщательное фундаментальное исследование, решающее важные задачи химии твердого тела и физической

химии. 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 диссертации О.Н. Кондратьевой могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях и учебных заведениях, занимающихся проблемой создания материалов и структур для устройств микроэлектроники: в Институте радиотехники и электроники РАН, Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», Московском технологическом университете (МИРЭА), Национальном исследовательском центре "Курчатовский институт" и ряде других организаций.

Содержание диссертации Кондратьевой О.Н. отражено в публикациях, представленных в автореферате. Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла достаточную апробацию – 9 докладов на международных и российских научных конференциях. По результатам работы опубликовано 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Диссертационная работа О.Н. Кондратьевой представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена задача по разработке способа формирования пленок  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  на подложках GaN.

По объему выполненных на актуальную тему исследований, научной и практической значимости полученных результатов, научной новизне и достоверности, обоснованности сформулированных выводов диссертационная работа «Галлий-содержащие ферриты магния: свойства и применение в качестве пленок на подложках GaN» отвечает всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., 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.

Отзыв обсужден и утвержден на заседании секции «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем» Ученого Совета ИФХЭ РАН (протокол № 93 от 10 мая 2018 г.).

Отзыв составил:

ведущий научный сотрудник лаб. Новых Физико-Химических Проблем  
Института Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук,  
д.х.н. Александр Яковлевич Фридман

119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп.4  
E-mail: [fridman42@mail.ru](mailto:fridman42@mail.ru) Тел. +79852950814

Подпись руки Фридмана А.Я. удостоверяю,

Ученый секретарь ИФХЭ РАН, к.х.н.



И.Г. Варшавская

Сведения о ведущей организации

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

Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Сокращенное название	ИФХЭ РАН
Почтовый индекс, адрес	119071, Москва, Ленинский проспект, 31
Телефон	Тел. (495) 955-46-01
Адрес электронной почты	<a href="mailto:dir@phycche.ac.ru">dir@phycche.ac.ru</a> ;
Список основных публикаций сотрудников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Морозова Е.М., Соколова Н.П., Волощук А.М., Бардышев И.И., Горбунов А.М., Новиков А.К., Полякова И.Я., Титова В.Н., Явич А.А. Пористые протон- и хлорид-ионпроводящие слои на основе этаноламиновых производных ПВХ на тканях // Журнал физической химии. 2018. № 2. С. 330-334. doi: <a href="https://doi.org/10.7868/S0044453718010296">10.7868/S0044453718010296</a></p> <p>2. Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Морозова Е.М., Соколова Н.П., Волощук А.М., Петухова Г.А., Бардышев И.И., Горбунов А.М., Новиков А.К., Полякова И.Я., Титова В.Н., Явич А.А., Петрова Н.В. Материалы на основе наполненных углем пористых слоев цикламных производных ПВХ, сшитых с поверхностью волокон асбестовой ткани // Журнал физической химии. 2016. № 8. С. 1245-1250. doi: <a href="https://doi.org/10.7868/S0044453716080306">10.7868/S0044453716080306</a></p> <p>3. Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Морозова Е.М., Соколова Н.П., Волощук А.М., Петухова Г.А., Бардышев И.И., Горбунов А.М., Новиков А.К., Полякова И.Я., Титова В.Н., Явич А.А., Петрова Н.В., Красильникова О.К. Электропроводные наполненные активным углем слои ПВХ с пористыми Н<sup>+</sup>-проволящими структурами сернокислых комплексов цикламов на ткани // Журнал физической химии. 2015. № 7. С. 1178-1182. doi: <a href="https://doi.org/10.7868/S0044453715070316">10.7868/S0044453715070316</a></p> <p>4. Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Морозова Е.М., Соколова Н.П., Волощук А.М., Петухова Г.А.,</p>

Бардышев И.И., Новиков А.К., Горбунов А.М., Полякова И.Я., Титова В.Н., Явич А.А., Петрова Н.В. Ионопроводящие пористые слои комплексов гидроксида натрия с этанолициклами на модифицированной поверхности ПВХ-покрытия на ткани // Журнал физической химии. 2015. № 2. С. 286-291.

doi: [10.7868/S004445371502034X](https://doi.org/10.7868/S004445371502034X)

5. Фридман А.Я., Цивадзе А.Ю., Морозова Е.М. Превращение поверхностных слоев ПВХ в изолирующие слои макромолекулярных цикламов – новое направление в области химического капсулирования. Обзор // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 6. С. 635.

doi: [10.7868/S0044185615040105](https://doi.org/10.7868/S0044185615040105)

6. Фридман А.Я., Цивадзе А.Ю., Морозова Е.М., Соколова Н.П., Волощук А.М., Бардышев И.И., Горбунов А.М., Полякова И.Я., Титова В.Н., Явич А.А., Шапохина О.П., Петрова Н.В., Аверин А.А. Синтез и протонная проводимость адсорбционно-насыщенных и сольватированных пористых слоев на основе этанолицикламов на поверхности целлюлозной ткани с ПВХ-покрытием // Журнал физической химии. 2014. № 7-8. С. 1233-1238.

doi: [10.7868/S004445371408010X](https://doi.org/10.7868/S004445371408010X)

7. Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Морозова Е.М., Соколова Н.П., Волощук А.М., Петухова Г.А., Бардышев И.И., Горбунов А.М., Полякова И.Я., Титова В.Н., Явич А.А., Красильникова О.К., Шапохина О.П. Улавливание и превращение в соли оксидов азота, серы и углерода, паров кислот, хлора и брома тканями с ионопроводящими пористыми слоями на их поверхности // Теоретические основы химической технологии. 2013. Т. 47. № 1. С. 89-92.

doi: [10.1134/S0040579513010120](https://doi.org/10.1134/S0040579513010120)

Ученый секретарь ИФХЭ РАН, к.х.н.

М.П.



*Варшавская* И.Г. Варшавская