

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Гераськина Андрея Александровича «Синтез и свойства пленок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ на подложках Si с термостабильными межфазными границами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 - химия твердого тела.

Диссертационная работа А.А. Гераськина связана с созданием гомогенных магнитных полупроводниковых материалов состава $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$ как в порошкообразном, так и в пленочном виде для их последующего использования в устройствах спинtronики. Для перспективного развития данного направления необходима разработка новых гомогенных магнитных полупроводниковых материалов с высокой магнитной поляризацией носителей заряда, сохраняющих магнитное упорядочение выше комнатной температуры и совместимых с коммерческими полупроводниковыми подложками. В связи с этим **актуальность** исследований, представленных в работе, не вызывает сомнений.

Работа А.А. Гераськина изложена на 126 страницах машинописного текста и состоит из введения, 3 глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов и списка цитируемой литературы, состоящего из 150 ссылок. Диссертация иллюстрирована 3 таблицами и 76 рисунками.

В первой части обзора литературы автор проанализировал два основных направления, которые в настоящее время развиваются при поиске материалов для спинtronики. Помимо этого, в обзоре рассмотрены кристаллическая и магнитная структура ферритов–шпинелей, фазовые равновесия в системе Mg-Ga-Fe-O, проведен сравнительный анализ методов синтеза оксидных материалов в керамическом и пленочном виде, проанализированы механизмы роста пленок. Обзор литературы завершается постановкой задачи, в которой подробно описан выбор объектов исследования, цели и задачи работы, способ их достижения, а также общая схема выполнения диссертационной работы.

В экспериментальной части автор подробно остановился на разработке способа получения порошков и пленок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$ и инструментальным методам их исследования, с помощью которых реализовывал поставленные в работе задачи. Наиболее детально автор описал возможности получения данных с помощью двулучевой системы Helios NanoLab производства FEI Company (США), представляющей собой высокоразрешающий электронный микроскоп с интегрированной ионной колонной (РНІ

Helios Nanolab 400, США), предназначенней, прежде всего, для реактивного ионного травления поверхности образца. Такие установки часто называют ФИП (Фокусированный Ионный Пучок) системами. Использованный комплекс взаимодополняющих инструментальных методов позволил диссертанту успешно решить поставленные задачи и получить надежные результаты.

Анализируя содержание работы в третьей главе (Обсуждение результатов), следует выделить **основные научные результаты**, полученные автором, которые определяют **научную новизну** исследования – это разработка способа получения порошков $Mg(Fe_{0,8}Ga(Al)_{0,2})_2O_4$ с содержанием летучих соединений углерода менее 0,02 ат.%, а также разработка способа синтеза методом ионно-лучевого распыления пленок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ на Si с барьерным слоем SiO_2 , которые соответствуют составу мишени, являются плотными и однородными как по толщине, так и по площади и характеризуются термостабильными межфазными границами, величиной намагниченности насыщения, сопоставимой с M_s для порошка аналогичного состава и температурой Кюри 170°C. Следует отметить, что совокупность указанных свойств не была ранее получена для подобных материалов, поэтому получение диссидентом таких магнитных пленок является его несомненным достижением, характеризующемся высоким элементом оригинальности. Необычной выглядит феноменологическая модель процесса кристаллизации пленочных гетероструктур $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}/SiO_2/Si$, предложенная автором. Как правило, в пленочных структурах кристаллизация пленки протекает под воздействием подложки. У автора согласно модели в процессе изотермического отжига первоначально происходит рост зародышей и формирование кристаллитов на поверхности, а затем и в объеме пленки. При этом барьерный слой SiO_2 остается аморфным до тех пор, пока не начинается кристаллизация пленки $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ на межфазной границе $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}/SiO_2$.

Несомненная практическая значимость работы определяется тем, что разработанный автором метод синтеза пленок на рассогласованных по кристаллографическим параметрам подложках позволяет получать пленочные гетероструктуры с термостабильными межфазными границами, которые могут служить основой спинtronных устройств и периодических структур магноники благодаря совместимости с технологическими операциями магнитной микроэлектроники.

Полученные А.А. Гераськиным результаты имеют важное значение для развития фундаментальных исследований в области химии твердого тела, а также являются значимыми для разработки инновационных технологий получения материалов и устройств для спинtronики.

В тоже время по работе можно сделать ряд **замечаний**.

1. Из представленных экспериментальных результатов и данных литературы видно, что состояние межфазной границы имеет определяющее значение при осаждении и кристаллизации пленок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ на кремнии в условиях рассогласования эпитаксиальных условий роста. Автор на основании экспериментальных данных показал, что использование буферного слоя SiO_2 позволяет минимизировать процессы взаимодействия между компонентами гетероструктуры в процессе кристаллизации. В тоже время хотелось бы видеть в работе сопоставление экспериментальных и расчетных термодинамических данных, подтверждающих данный вывод.

2. Из текста диссертации не совсем понятно, почему автор при получении керамических материалов пишет о том, что порошкообразный твердый раствор соответствует формуле $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$, а при синтезе пленок его химическую формулу приводит с кислородной нестехиометрией.

3. Одним из наиболее интересных результатов работы является обнаруженная автором довольно редкая кубическая модификация оксида кремния на межфазной границе $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}/SiO_2$, о чем свидетельствует интенсивный рефлекс в области 34° (рис.3.25, стр. 85). В тоже время известно, что интенсивным пиком в этой области углов характеризуется оксид железа. Хотелось бы видеть более убедительное экспериментальное подтверждение этому эффекту.

4. При анализе дифрактограммы ферримагнитной пленки сделан вывод о наличии текстуры, однако не приводятся данные о направлении и степени преимущественной ориентации зерен. Вместе с тем текстурирование может оказаться на высокочастотных свойствах материала.

5. В лучших образцах пленок намагниченность насыщения значительно превышает таковую в порошкообразном образце. Из текста диссертации не совсем понятно, с чем это может быть связано. Возникает также вопрос, насколько точно была определена масса ферримагнитной пленки, с учетом которой рассчитывалась удельная намагниченность.

Высказанные замечания скорее носят рекомендательный характер и продиктованы искренним желанием рецензента помочь автору в выборе направления дальнейших исследований, которые помимо практического применения, безусловно, могут привести к интересным фундаментальным результатам.

Диссертационная работа А.А. Гераськина соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела в 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.

В целом, диссертационная работа А.А. Гераськина выполнена на высоком научном уровне и производит хорошее впечатление. Новизна, достоверность и практическая значимость полученных результатов не вызывает сомнений. Диссертация представляет собой цельную, законченную научно-исследовательскую работу. Публикации достаточно полно отражают содержание диссертационной работы, автореферат соответствует ее содержанию. По уровню выполненных исследований, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа удовлетворяет требованиям ВАК, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842, и является научно-квалификационной работой, в которой решена задача синтеза магнитных полупроводниковых пленок с высокими функциональными характеристиками на технологически важной кремниевой подложке. Автор этой работы Гераськин Андрей Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

14.05.2014

Официальный оппонент доктор химических наук, профессор Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Казин Павел Евгеньевич

Почтовый рабочий адрес: 119991, Ленинские горы, д.1, стр. 3, Химический факультет МГУ

Телефон: мобильный +7 915 2528515

рабочий +7 495 9393440

Электронная почта: kazin@inorg.chem.msu.ru

Подпись Казина Павла Евгеньевича заверяю
декан Химического факультета МГУ академик РАН Лунин В.В.

