

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Смирновой Марии Николаевны «ФОРМИРОВАНИЕ ГОМОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21. – химия твёрдого тела

Магнитные полупроводники вызывают большой интерес в связи с перспективами создания на их основе новых устройств спинтроники с совмещением свойств полупроводника и ферромагнетика. Одним из перспективных направлений поиска новых материалов и гетероструктур, обладающих одновременно полупроводниковыми и магнитными характеристиками при температурах выше комнатных, является создание гомогенных материалов с значениями температуры Кюри (t_K) выше рабочих интервалов функционирования микроэлектронных устройств ($>150^\circ\text{C}$). Среди галлий-замещенных ферритов магния особое внимание привлекает материал состава $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$, сочетающий необходимые для магнитного полупроводника характеристики: $t_K = 180^\circ\text{C}$ и ширина запрещенной зоны $\Delta E = 1.9$ эВ. При создании функциональных гетероструктур особое внимание необходимо уделять качеству исходного порошкообразного материала, который будет использоваться для получения пленочных структур. Широкие возможности эффективного синтеза сложнооксидных материалов открывают химические растворные методы и прежде всего метод золь-гель в различных его вариантах. Особенностью химических методов является и то, что целенаправленное варьирование химической природы металл-органических прекурсоров позволяет изменять подходы к синтезу промежуточной аморфной фазы и управлять такими параметрами процесса образования керамических материалов как температура кристаллизации, конечный размер зерен, морфология, дисперсность, химическая и фазовая чистота. В связи с этим диссертационная работа Смирновой Марии Николаевны, посвящённая изучению процессов формирования гомогенных материалов состава $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$, безусловно, **является актуальной, имеет фундаментальное и практическое значение.**

Диссертационная работа М.Н. Смирновой направлена на развитие фундаментальной проблемы получения магнитных полупроводниковых материалов.

В рамках указанной проблемы сформулирована 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.

Для достижения цели автором поставлены и решены следующие задачи:

- исследование особенностей формирования гомогенных порошкообразных материалов состава $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$, полученных методом сжигания геля;
- разработка методики расчета температуры и термических параметров горения гелей;
- разработка способа получения гомогенных нанокристаллических порошкообразных гомогенных материалов $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ без углеродсодержащих примесей с узким распределением частиц по размерам;
- исследование магнитных свойств порошкообразных материалов $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ с помощью нейтронной дифракции и вибрационной магнитометрии;
- физико-химический анализ возможных взаимодействий $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ 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 $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ на подложках Si с минимизированными процессами диффузионного обмена и взаимодействий на межфазных границах.

Обоснованным и логичным является выбор метода синтеза и прекурсоров для порошков $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$. Для синтеза $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ методом сжигания в качестве основного восстановителя был выбран глицин, который за счет NH_2 -группы является более реакционноспособным, чем лимонная кислота. В качестве второго компонента использовали уротропин, крахмал и либо мочевины, введение которых способствует химической гомогенизации исходных нитратов металлов и формированию мелкодисперсного порошка с унимодальным распределением частиц по размерам. .

Диссертационная работа М.Н. Смирновой представляет собой законченное исследование, в котором решены поставленные задачи разработки методики и синтеза гомогенных порошкообразных материалов $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ методом сжигания гелей, создания на их основе поликристаллических пленок состава $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ с наноразмерными барьерными слоями SiO_2 на подложках Si.

При выполнении экспериментальной части работы М.Н. Смирнова использовала широкий набор современных методов анализа и физико-химического исследования, привлечение которых было оправдано и соответствовало решаемым в работе задачам.

В работе выполнен достаточный объем экспериментальных исследований, получены новые и интересные результаты, достоверность которых не вызывает сомнений и при обсуждении которых автор проявил необходимый уровень научной квалификации.

Научная новизна диссертационной работы состоит в том, что

- выявлены особенности формирования гомогенных порошков $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ методом сжигания гелей с использованием в качестве восстановителей глицина, а также смесей глицина с уротропином, крахмалом и мочевиной;
- предложен способ получения гомогенных нанокристаллических порошков $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ без углеродсодержащих примесей с унимодальным распределением частиц по размерам методом сжигания гелей, определены температуры горения гелей и термические параметры протекающих процессов;
- продемонстрированы 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;
- поликристаллические плёнки $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ на подложках Si с минимизированными процессами диффузии на межфазных границах и взаимодействиями между компонентами гетероструктур получены методом ионно-лучевого напыления из мишени, скомпактированной из гомогенного, нанокристаллического порошка.

Диссертационная работа М.Н. Смирновой содержит все разделы, необходимые для квалификационных работ такого уровня.

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава содержит обзор литературы (158 библиографических ссылок, всего в работе 187 ссылок). В обзоре литературы рассмотрены известные к настоящему времени магнитные полупроводники, обсуждены их достоинства и недостатки. Специальный раздел посвящен методам синтеза ферритов и оксидных материалов. В этом разделе особое внимание уделено методу сжигание гелей, показаны преимущества этого метода для синтеза наноразмерных порошков оксидных материалов. Структура и свойства феррит-шпинелей обсуждены в третьем разделе обзора литературы. По итогам обзора обоснованы задачи работы, выбор объектов и методов исследования.

Во второй главе дано описание используемых материалов, приведены методики синтеза гелей, порошков $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ и пленок на их основе. Подробно описаны методы исследования гелей, порошков и плёнок, перечислены использованные приборы и оборудование.

В третьей главе является основной, в ней приведены и обсуждены основные результаты, полученные в работе. К числу наиболее важных результатов работы можно отнести то, что предложена и научно обоснована методика синтеза методом сжигания гелей гомогенных порошкообразных материалов $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$. Проведён расчёт температуры горения гелей различного состава, выявлены особенности их термического поведения. Методами вибрационной магнитометрии и нейтронной дифракции исследована магнитная структура порошкообразного $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$, рассчитан магнитный момент ионов железа в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Пленки $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ на подложках Si получены методом ионно-лучевого напыления из мишени, скомпактированной из гомогенного, нанокристаллического порошка, полученного сжиганием геля, содержащего глицин и уротропин и характеризующегося наибольшей унимодальностью распределения частиц по размерам. Использование этого порошкообразного материала для приготовления мишени способствовало уменьшению рассеивания энергии при напылении пленок и повысило равномерность осаждения. Показаны преимущества использования барьерного слоя SiO_2 для создания гетероструктур $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{Si}$ со стабильными межфазными границами.

В целом, текст диссертации написан хорошим научным языком, работа хорошо оформлена, в ней мало опечаток и неудачных выражений, что

облегчает восприятие изложенного материала и подтверждает высокую научную квалификацию автора.

По тексту диссертации и автореферата можно сделать следующие замечания:

1. В обзоре литературы автором освещены все аспекты комплексного подхода к получению порошкообразных феррито-шпинелей. На мой взгляд, в общей структуре работы объём обзора литературы избыточен.
2. Для характеристики процессов формирования гелей различного состава использован преимущественно метод ИК спектроскопии. Из-за перекрывания полос поглощения основных функциональных групп компонентов гелей интерпретация ИК спектров становится очень сложной задачей. Полученные результаты можно рассматривать только как косвенные свидетельства протекания той или иной реакции в гелях.
3. На с. 73 указано, что «величина разделения частот полос ($\Delta\nu$) различна, что свидетельствует о присутствии в исследуемом образце нитратных группировок с различным характером связи – координационной ($\Delta\nu \sim 140 \text{ см}^{-1}$) и ионной ($\Delta\nu \sim 70 \text{ см}^{-1}$)». Что автор подразумевает под «координационной» связью. Обычно по величине разделения полос высокочастотных колебаний нитратной группы делают вывод о моно- или бидентатной координации этой группы.
4. В уравнении (7) на с. 82, наверное, не следовало писать атомарный кислород.
5. При описании условий проведения ТГ-ДСК анализа образцов гелей, по данным которого был проведён расчёт температуры горения, наверное, следовало бы дать более полную характеристику плотности этих образцов, не только их массу. Изменение плотности образцов могло повлиять на результаты расчётов.
6. В таблицах следовало бы привести значения точности определения полученных величин. Например, таблицы 3.7 (с.94), 3.9 (с.97), 3.10 (с. 103).

Сделанные замечания не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы М.Н. Смирновой. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием комплекса современных физико-химических методов исследования.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Диссертация Смирновой Марии Николаевны удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Работа Смирновой М.Н. оценивается как научно-квалификационная работа в области химии твёрдого тела, в которой решена актуальная задача разработки метода синтеза гомогенных порошкообразных материалов $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ и поликристаллических пленок на их основе с наноразмерными барьерными слоями SiO_2 на подложках Si. Работа полностью соответствует «Положению о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, в том числе в пунктах 9 и 14), соответствует паспорту специальности по формуле и области исследования, а ее автор — Смирнова Мария Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 — химия твердого тела.

11 ноября 2016г.

Главный научный сотрудник
кафедры неорганической химии
химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова,
д.х.н., профессор

Кузьмина Н.П.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1,
строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет
Телефон: +7(495)939383
Электронный адрес: kuzmina@inorg.chem.msu.ru

Декан химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
академик РАН



Лунин В.В.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1,
строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет
Телефон: +7(495)9393571
Электронный адрес: dekanat@chem.msu.ru