

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора ИОНХ РАН

чл.-корр. РАН

К.Ю. Жижин



«12» / 03 2018 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «ГАЛЛИЙ-СОДЕРЖАЩИЕ ФЕРРИТЫ МАГНИЯ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ПЛЕНОК НА ПОДЛОЖКАХ GaN» выполнена в Центре коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН.

В период подготовки диссертации аспирант Кондратьева Ольга Николаевна обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

В 2012 г. окончила Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева по специальности «Химическая технология неорганических веществ».

Кондратьева О.Н. 01.11.2012 поступила в очную аспирантуру ИОНХ РАН со сроком обучения 4 года по 31.10.2016. Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов № 12/18 выдано 26.02.2018 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

С 1.11.2016 Кондратьева О.Н. работает в должности ведущий технолог в лаборатории термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН.

Научный руководитель:

Кецко Валерий Александрович, доктор химических наук, заведующий Центром коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Выписка из протокола № 1

заседания коллоквиума Центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов, лаб. термического анализа и калориметрии, лаб. физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений ИОНХ РАН  
от 06 марта 2018 г.

ПРИСУТСТВОВАЛИ: зав. лаб., д.х.н. Гавричев К.С., (председатель коллоквиума); н.с., к.х.н. Смирнова М.Н. (секретарь коллоквиума), зав. ЦКП, д.х.н. Кецко В.А (научный руководитель работы), в.н.с., д.х.н. Береснев Э.Н., зав.лаб., проф., д.х.н. Алиханян А.С., г.н.с., проф., д.х.н. Данилов В.П., в.н.с., д.х.н. Егорышева А.В., в.н.с., д.х.н. Эллерт О.Г., с.н.с., к.х.н. Копьева М.А., с.н.с., к.х.н. Грибченкова Н.А., с.н.с., к.х.н. Рюмин М.А., с.н.с., к.х.н. Тюрин А.В., с.н.с., к.х.н. Хорошилов А.В., н.с. Никифорова Г.Е., м.н.с. Гайтко О.М., асп. Гагарин П.Г., асп. Морозова Е.А., н.с. Крицкая А.П., инженер-исследователь Брюханова К.И., асп. Смorchков К.Г.

Всего 20 человек, из них 7 докторов наук.

СЛУШАЛИ: доклад Кондратьевой О.Н. на тему «Галлий-содержащие ферриты магния: свойства и применение в качестве пленок на подложках GaN»

В обсуждении доклада приняли участие в.н.с., д.х.н. Эллерт О.Г., зав. лаб., д.х.н. Гавричев К.С., зав. ЦКП, д.х.н. Кецко В.А.

По докладу заданы следующие вопросы:

1. проф., д.х.н. Алиханян А.С.

Поясните более подробно метод получения пленок? Есть ли смысл синтезировать материал, который используется в качестве мишени при синтезе пленок в кристаллическом состоянии или достаточно приготовить смесь оксидов? При какой температуре подложки и мишени проводится синтез пленок?

2. к.х.н. Рюмин М.А.

Расскажите более подробно результаты СНН анализа материалов?

3. проф., д.х.н. Алиханян А.С.

С какой погрешностью измерялась толщина барьерного слоя?

4. к.х.н. Тюрин А.В.

Каким образом была рассчитана температура Дебая и как она использовалась при расчете оптимальной толщины барьерного слоя?

5. д.х.н. Егорышева А.В. Вы сказали, что в процессе отжига эквимольной смеси порошков шпинели и  $Al_2O_3$  использовался кристаллический оксид алюминия. В тоже время для получения пленок нужен аморфный  $Al_2O_3$ ?

6. к.х.н. Рюмин М.А. До какой температуры разогревалась подложка в процессе напыления пленок?

7. д.х.н. Егорышева А.В.

Каким образом оценивалась шероховатость подложки и пленки?

8. проф., д.х.н. Алиханян А.С. Оценивали Вы толщину адсорбционного слоя при получении пленок?

9. к.х.н. Грибченкова Н.А.

Почему время отжига пленок составляло 30 минут?

10. м.н.с. Гайтко О.М. В Ваших исследованиях использовался материал  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ ? Есть ли различие его свойств по сравнению с  $MgFe_2O_4$ ?

На все вопросы были даны исчерпывающие ответы.

## ОЦЕКА ВЫПОЛНЕННОЙ СОИСКАТЕЛЯМ РАБОТЫ

Диссертационная работа Кондратьевой О.Н. связана с созданием гетероструктур на основе пленок  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  на подложках GaN для устройств спинтроники. Тема диссертации является **актуальной**, так как в настоящее время интенсивно развивается направление исследований, связанное с созданием высокочастотных, сверхмощных электронных устройств на основе широкозонных полупроводников GaN и его твердых растворов. Указанные материалы характеризуются высокой радиационной стойкостью, теплопроводностью и термической стабильностью. К тому же, устройства на базе GaN могут функционировать в агрессивных средах и при высоких температурах.

Особое место в этом направлении исследований занимает перспектива использования материалов на основе GaN в качестве подложек для создания спинтронных устройств с высокими коэффициентами усиления и большими значениями рабочих токов и напряжений. В качестве пленок на подложках GaN для устройств спинтроники могут быть использованы магнитные полупроводники состава  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  с температурой Кюри 490 К. Однако пленки  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  микроэлектронного качества на подложках GaN до сих пор не получены. Связано это с тем, что в процессе кристаллизации пленок ферритов при высоких температурах на межфазной границе из-за рассогласования кристаллографических параметров решеток образуются упругие напряжения. Помимо этого, на межфазной границе могут происходить взаимодействия между компонентами гетероструктур, а также протекать процессы диффузии. Это негативно влияет на функциональные характеристики материала и существенно ограничивает их практическое использование.

В связи с этим **цель работы** – разработка 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 на

основании результатов анализа физико-химических характеристик галлий-содержащих ферритов магния, полученных экспериментальными и расчетными методами.

В качестве объектов исследования были выбраны поликристаллические образцы  $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$  с  $x = 0.2, 0.4$  и  $1$ , а также пленочные гетероструктуры  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4 / Al_2O_3 / GaN$ .

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка способа формирования пленочных гетероструктур  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4 / Al_2O_3 / GaN$  с минимальными внутренними напряжениями на межфазных границах.
2. Выбор термодинамической модели для оценки оптимальных толщин пленки  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  и барьерного слоя  $Al_2O_3$ .
3. Синтез  $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$  с  $x = 0.2; 0.4; 1$  методом сжигания геля и их характеристика с помощью рентгенофазового анализа (РФА), термического анализа (ТГА-ДСК), элементного СНН-анализа и оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ОЭС-ИСП).
4. Изучение температурных зависимостей теплоемкостей  $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$  с  $x = 0.2; 0.4; 1$  калориметрическими методами в широком интервале температур.
5. Расчет температурных зависимостей стандартных термодинамических функций и оценка характеристических температур Дебая для  $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$  с  $x = 0.2; 0.4; 1$ , необходимых для расчета толщины пленки.
6. Измерение полевых и температурных зависимостей намагниченности  $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$  с  $x = 0.2$  и  $0.4$  с помощью СКВИД-магнитометрии.
7. Оценка оптимальных параметров (температура кристаллизации, толщины пленки и аморфного барьерного слоя) получения пленочных гетероструктур  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4 / Al_2O_3 / GaN$  с использованием выбранной термодинамической модели.
8. Получение пленок  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  на подложках GaN с аморфным барьерным слоем  $Al_2O_3$  методом ионно-лучевого напыления с использованием предложенных параметров; их исследование методами РФА,

атомно-силовой микроскопии (АСМ) и растровой электронно-ионной микроскопии (РЭМ/ФИП).

### **Научная новизна:**

1. Предложен способ формирования пленок  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  на подложках GaN с барьерным слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  без упругих напряжений на межфазной границе.
2. Применение термодинамической модели позволило оценить оптимальные параметры получения пленок  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  на подложках GaN с барьерным слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
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 рассчитаны стандартные термодинамические функции. Показано, что в  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$  в изученном интервале температур отсутствуют фазовые превращения. Для материалов с  $x = 0.2$  и  $0.4$  на температурной зависимости теплоемкости обнаружена широкая аномалия с размытыми максимумами при 14 и 10 К, соответственно.
4. Результаты измерения магнитных свойств показали, что  $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$  с  $x = 0.2$  и  $0.4$  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. На температурной зависимости теплоемкости в области температуры Кюри указанный переход не зафиксирован.
5. Выявлена корреляция между тепловыми и магнитными свойствами образцов в области низких температур. Полученные результаты позволяют предположить, что в образце  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$  при температуре ниже 10 К реализуется состояние спинового стекла.

### **Практическая значимость**

1. На основе предложенного способа формирования поликристаллических пленок  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  на подложках GaN, могут быть созданы пленочные гетероструктуры, имеющие широкие перспективы практического применения при разработке магнитоэлектронных устройств.

2. Рассчитанные значения стандартных термодинамических функций могут быть использованы при моделировании химических процессов с участием изученных соединений.

3. Полученные в результате проведенного исследования сведения о термодинамических и магнитных свойствах  $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$  ( $x = 0.2; 0.4; 1$ ) могут быть использованы при разработке новых функциональных материалов.

#### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Способ формирования пленок  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  на подложках GaN с аморфным барьерным слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

2. Результаты экспериментального исследования низко- и высокотемпературной зависимости теплоемкости  $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$  с  $x = 0.2; 0.4; 1$  калориметрическими методами и расчет их стандартных термодинамических функций в широком интервале температур;

3. Результаты экспериментального изучения магнитного поведения  $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$  с  $x = 0.2$  и  $0.4$ , а также сопоставление температурных зависимостей намагниченности и магнитного вклада в теплоемкость;

4. Оценка оптимальных параметров получения сплошных пленок  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  на подложках GaN с барьерным слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при которых происходит кристаллизация пленки, а барьерный слой сохраняется в аморфном состоянии;

5. Результаты экспериментальной проверки подобранных условий формирования пленок  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  на подложках GaN с барьерным слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Личный вклад автора.** В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором за время учебы в очной аспирантуре в период 2012 – 2016 гг. в Центре коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН.

Личный вклад диссертанта состоял в сборе и анализе литературы по теме исследования, проведении основного объема описанных в работе исследований;

обработке, анализе и интерпретации результатов физико-химического анализа, данных калориметрических и магнитных измерений; в проведении всех необходимых расчетов; подготовке и оформлении публикаций, представлении результатов работы в виде докладов на конференциях.

**Специальность, которой соответствует диссертация:**

Диссертация Кондратьевой О.Н. соответствует паспорту специальности 02.00.21 – Химия твердого тела в следующих 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. Диссертация Кондратьевой О.Н. соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия в следующих 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.

Основные результаты исследований Кондратьевой О.Н. по теме диссертации опубликованы в 5 статьях в рецензируемых отечественных и зарубежных научных журналах, рекомендованных перечнем ВАК, а также в 9 тезисах докладов на научных конференциях.

**Статьи**

1. Кондратьева О.Н., Хорошилов А.В., Кецко В.А., Гавричев К.С. Теплоемкость и термодинамические функции  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  в области высоких температур // ЖНХ. 2015. Т. 60. № 12. С.1686–1689.
2. Кондратьева О.Н., Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Беспалов А.В., Голикова О.Л., Никифорова Г.Е., Смирнова М.Н., Кецко В.А. Особенности синтеза

пленок  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  на подложках GaN // ЖНХ. 2016. Т. 61. № 9. С. 1136–1140.

3. Kondrat'eva O.N., Tyurin A.V., Nikiforova G.E., Khoroshilov A.V., Smirnova M.N., Ketsko V.A., Gavrichev K.S. Thermodynamic functions of magnesium gallate  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$  in the temperature range 0-1200 K // *Thermochimica Acta*. 2016. V. 641. P. 49-54.

4. Кондратьева О.Н., Тюрин А.В., Никифорова Г.Е., Хорошилов А.В., Кецко В.А., Гавричев К.С. Теплоемкость и термодинамические свойства  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  в области 0-800 К // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 2. С.211–217.

5. Kondrat'eva O.N., Nikiforova G.E., Tyurin A.V., Shevchenko E.V., Andrusenko E.V., Smirnova M.N., Ketsko V.A., Gavrichev K.S. Thermodynamic and magnetic properties of magnesium-gallium ferrite ceramics // *Ceramics International*. 2018. V. 44. № 4. P. 4367–4374.

#### **Тезисы докладов**

1. Кондратьева О.Н. Расчет толщины барьерного слоя оксида алюминия в гетероструктуре  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  // Тезисы докладов V конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. – Москва, 2015. – 14-17 апреля. – с. 107–108.

2. Кондратьева О.Н. Термодинамический анализ формирования межфазных границ в гетероструктуре  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  / О.Н. Кондратьева // Тезисы докладов 10-й Всероссийского симпозиума “Термодинамика и материаловедение”. – Санкт-Петербург, 2015. – 7-11 сентября. – с. 20.

3. Кондратьева О.Н., Хорошилов А.В., Кецко В.А., Гавричев К.С. Термодинамические функции  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  в области 298–1153 К // Тезисы докладов 10-й Всероссийского симпозиума “Термодинамика и материаловедение”. – Санкт-Петербург, 2015. – 7-11 сентября. – с. 62.

4. Кондратьева О.Н. Определение толщины аморфного оксида алюминия в гетероструктуре  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$  // Сборник материалов докладов XII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и

аспирантов “Физико-химия и технология неорганических материалов”. – Москва, 2015. – 13-16 октября. – с. 434–435.

5. Кондратьева О.Н. Термодинамический анализ межфазной границы, образованной оксидом алюминия и нитридом галлия // Материалы VII Всероссийской конференции “Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2015”: Воронеж, 2015. – 10-13 ноября. – с. 213–214.

6. Кондратьева О.Н., Тюрин А.В., Никифорова Г.Е., Хорошилов А.В. Исследование теплоемкости галлата магния в широком интервале температур // Тезисы докладов VI конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. – Москва, 2016. – 12-15 апреля. – с. 123–124.

7. Кондратьева О.Н., Тюрин А.В., Никифорова Г.Е., Хорошилов А.В., Кецко В.А., Гавричев К.С. Термодинамические функции галлий-замещенного феррита магния в области 0-800 К // Труды XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016). - Санкт-Петербург, 2016. - 19-23 сентября. - с. 256-259.

8. Кондратьева О.Н., Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Беспалов А.В., Голикова О.Л., Никифорова Г.Е., Смирнова М.Н., Кецко В.А. Особенности синтеза пленок  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  на подложках GaN // Тезисы докладов 11-й Всероссийской конференции “Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы”. – Москва, 2017. – 1-3 февраля. – с. 58–59.

9. Kondrat'eva O.N., Tyurin A.V., Nikiforova G.E., Khoroshilov A.V., Ketsko V.A., Gavrichev K.S. Heat capacity and thermodynamic functions of  $MgGa_2O_4$ – $MgFe_2O_4$  spinels // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017). – Akademgorodok, Novosibirsk, 2017. – June, 26-30. – p. 137.

В качестве оппонировающей организации коллоквиум рекомендует Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

В качестве оппонентов коллоквиум рекомендует: д.х.н. Казина Павла Евгеньевича, д.х.н., профессора ФГБОУ Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и Альмяшеву Оксану Владимировну к.х.н., доцента, заведующую кафедрой физической химии ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина)» (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»).

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация Кондратьевой Ольги Николаевны «Галлий-содержащие ферриты магния: свойства и применение в качестве пленок на подложках GaN», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела и 02.00.04 - Физическая химия, полностью соответствует требованиям п. п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями на 2016 г.), соответствует паспорту специальности и рекомендуется к защите на Диссертационном совете Д 002.021.02.

Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума Центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов, лаб. термического анализа и калориметрии, лаб. физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений ИОНХ РАН 06 марта 2018 г.

Присутствовало на заседании 20 чел. Результаты голосования: «за» – 20 чел., «против» – 0 чел., «воздержались» – 0 чел., протокол № 1 от 06 марта 2018 г.

Председатель коллоквиума,  
доктор химических наук

Гавричев Константин Сергеевич

Секретарь коллоквиума,  
кандидат химических наук

Смирнова Мария Николаевна