

### ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Гераськина Андрея Александровича на тему: «Синтез и свойства пленок  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$  на подложках Si с термостабильными межфазными границами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

В диссертационной работе А.А. Гераськина рассматриваются вопросы создания порошкообразных материалов и пленок магнитных полупроводников  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$  на подложках Si с термостабильными межфазными границами, которые по своим физико-химическим параметрам и способу получения совместимы с современными технологиями в микроэлектронной промышленности, что потенциально допускает их интеграцию в электронную компонентную базу и реализацию несхемотехнических принципов работы. В условиях стремительного развития микроэлектронной техники подобная задача является чрезвычайно **актуальной**.

Необходимо отметить, что успехи в этой области знаний являются весьма ограниченными и не позволяют говорить о создании полноценных спинтронных приборных устройствах. Прежде всего, это связано с отсутствием гомогенных магнитных полупроводниковых материалов, сохраняющих спиновую ориентацию выше комнатных температур и совместимых с коммерческими полупроводниковыми подложками. Более того, часто физико-химические свойства тонких пленок заметно отличаются от свойств объемных аналогов, что затрудняет формулировку обобщенных подходов к получению функционально значимых магнитных полупроводниковых материалов с точки зрения их практического применения.

В первой главе диссертации автором рассмотрены наиболее перспективные магнитные полупроводники и проведен анализ их свойств. Показано, что материалы, полученные путем «растворения» магнитных ионов в

полупроводниковой матрице, как правило, не являются гомогенными, что в тонкопленочной промышленности неприемлемо. Вместе с этим, спектр материалов, полученных путем изовалентного замещения, и обладающих приемлемыми свойствами (высокая намагниченность насыщения, температура Кюри выше комнатной и пр.), достаточно ограничен и в пленочном виде малоизучен. На этом основании автор делает обоснованный выбор объектов исследования, в качестве которого выступает твердый раствор состава  $\text{MgFe}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_{4-\delta}$ , а в качестве модельных – гетероструктур Au/Co/Si.

Показано, что основной проблемой получения пленок сложных оксидов на полупроводниковой (кремниевой) подложке являются химические взаимодействия, протекающие в ходе высокотемпературного отжига на интерфейсе пленка/подложка, и приводящие к образованию сторонних фаз и общей деградации пленки. Автор делает вывод о необходимости применения барьерных слоев, что, однако, является распространенным подходом в таких случаях, однако выбор материала барьерного слоя и его толщины в данном случае остается под вопросом.

В экспериментальной части работы автор подробно описывает процесс получения объемных керамических и пленочных образцов выбранного состава, а также используемую в работе аналитическую базу. Следует отметить, что перечень средств и методов анализа довольно широк, что, несмотря на специфику каждого отдельного метода, в совокупности позволяет сформировать достоверное представление об изменении структуры и свойств шпинели состава  $\text{MgFe}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_{4-\delta}$  в ходе технологического цикла прекурсоры/керамика/аморфная пленка/кристаллическая пленка, что делает работу чрезвычайно значимой в смысле практического применения.

В главе “Обсуждение результатов” подробно описаны и проанализированы полученные результаты, которые составляют **научную новизну**. Показано, что предложенный барьерный слой диоксида кремния оказался эффективным, кристаллизуясь в полиморфной модификации со структурой флюорита. Пленка диоксида кремния толщиной в десятки нанометров эффективно препятствует протеканию нежелательных взаимодействий на интерфейсе пленка/подложка, а также позволяет снизить напряжения на межфазной границе, которые возникают вследствие сильного различия кристаллографических параметров материала

подложки (кремния) и пленки  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ . При этом, вследствие частичного эпитаксиального согласования указанной полиморфной модификации диоксида кремния и пленки шпинели происходит накопление упругих напряжений в последней, что приводит к разделению пленки на два подслоя, кристаллиты которых различны по размерам: нижний подслой характеризуется кристаллитами до 100 нм, в то время как верхний подслоем – кристаллитами ~500 нм. Важно отметить, что размеры кристаллитов для каждого подслоя являются максимальными и не зависят от толщины пленки шпинели. При этом, как справедливо полагает автор, магнитные свойства подслоев отличаются друг от друга, что и было показано, хотя и со значительными оговорками.

Несмотря на вышеуказанную **практическую значимость** работы для микроэлектроники, описанные технологические подходы допускают лишь частичную интеграцию полученных пленок в современный микроэлектронный техпроцесс. Это связано не только с высокой температурой отжига пленки, но и с довольно крупными (~500 нм) кристаллитами, формирующими поверхность пленки. Предложенный метод ионно-лучевого распыления (удаления) верхнего подслоя позволяет, в конечном счете, получить пленку, приемлемую для полупроводниковых гетероструктур, однако на этом вопросе автор подробно не останавливался. Очевидно, что здесь требуется дополнительная проработка, которая должна быть проведена в ходе последующих научных и экспериментальных исследований.

**Научно значимым** результатом следует также считать то, впервые разработан способ получения поликристаллических пленок состава  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$  на кремнии с термостабильными межфазными границами, обладающих высокими магнитными характеристиками, характеризующихся полупроводниковым типом проводимости и наличием ферромагнитного резонанса. Впервые пирогидролитическим методом синтеза с применением добавок нитрата аммония получен порошкообразный материал состава  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$ , характеризующийся высокой однородностью и содержащий минимальное количество посторонних примесей. Совокупность разработанных подходов и методик может быть использована для получения пленок сложных оксидов на эпитаксиально несогласованных подложках.

В качестве замечаний следует отметить:

1. Автору следовало более подробно охарактеризовать проводимость пленок  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$  на Si.

2. Автор получил довольно убедительный результат о механизме кристаллизации пленки  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$  с буферным слоем  $\text{SiO}_2$  на Si. При этом был сделан вывод о том, что при таком характере кристаллизации не требуется эпитаксиальное согласование подложки с пленкой, а только хорошая адгезия и отсутствие взаимодействия на межфазной границе. Хотелось бы видеть в работе более подробное объяснение этому экспериментальному результату.

3. Из работы не совсем понятно, почему автор при указании состава объемного порошка не учитывает уровень кислородной нестехиометрии материала, а в пленке это все время подчеркивает.

4. Из работы не совсем понятно, каким образом измерялась толщина пленки.

Указанные недостатки ни в коем случае не умаляют научной ценности проведенной работы и являются дискуссионными.

Диссертация полностью 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).

Широкая апробация работы подтверждает ее научную достоверность и актуальность: материалы работы изложены в 5 статьях в реферируемых журналах из перечня ВАК РФ, а также в 12 тезисах докладов Всероссийских и Международных научных конференций.

Считаю, что диссертационная работа Гераськина А.А. является наукоемким и полноценным научным исследованием, результаты которой обладают научной

новизной и являются практически чрезвычайно важными, и по полноте решённых задач соответствует пункту 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842). Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Гераськин А.А., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Д.х.н, д. ф.-м.н, профессор.

05.05.20014

А.М.Ховив

394006, Россия,

г. Воронеж,

Университетская площадь, 1

khoviv@chem.vsu.ru



федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВПО «ВГУ»)	
Подпись	<i>Ховив А.М.</i>
Заверяю	<i>всё документарно</i>
подпись, расшифровка подписи	<i>С. Силкина</i> _____ 20__