

Отзыв официального оппонента на диссертацию

ПУШКАРЕВА Романа Владимировича «ПЛЕНКИ $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$: СИНТЕЗ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ, СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

В современной химии интенсивно развиваются поиски методов синтеза новых материалов. Прежде всего, это стимулируется развитием физики. В частности, относительно недавно возникла новая область физики - спинтроника, которая требует сочетания синтеза материалов сочетающих свойства полупроводника и ферромагнетика. Не останавливаясь на физических основах спинтроники, следует заметить, что ее потенциал в создании новых электронных элементов цифровой технике огромен. Элементы на основе спинтроники позволяют резко увеличить скорость считывания и записи информации по сравнению с существующими элементами памяти и одновременно снижают их энергопотребление и не требуют охлаждения, поскольку не перегреваются. Исходя из этого, крупнейшие корпорации, такие как Motorola, IBM, Samsung, Toshiba и другие около 10 лет тому назад начали интенсивные работы по созданию соответствующих элементов памяти. Основой таких элементов служат сложные аморфные материалы, содержащие соединения железа. В диссертации выполнены исследования нового метода синтеза таких соединений на основе пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$, используя трехкомпонентные смеси: ферроцен, КОС и гелий (водород или аммиак). В этой связи, можно считать, что диссертация выполнена в актуальной области.

Для исследования в работе использован широкий круг современных методов исследования включая: ИК и КРС спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, сканирующую электронную микроскопию, просвечивающую электронную микроскопию, электронную дифракцию в локальной области, рентгенофазовый анализ и метод полевых фигур. Отсюда следует, что работа выполнена на самом современном уровне и поэтому соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Структура работы достаточно стандартная. Она состоит из трех глав, начинается с введения и заканчивается основными результатами выводами и заключением. Диссертация изложена на 107 страницах текста, дополнена списком цитированной литературы из 245 названий, включая работы последних 5-10 лет и литературу с 1963 года. Диссертация иллюстрирована 55 рисунками и 15 таблицами.

В первой главе представлен литературный обзор 200 источников. В обзоре обоснован вывод о необходимости фундаментальных исследований в области синтеза

ИНХ СО РАН
ВХ. № 15325-1371
08.11.18

новых материалов на основе соединений железа, кремния галлия и германия и сделан выбор методов синтеза искомых пленок. В целом литературный обзор достаточно полон и хорошо структурирован.

Во второй главе описаны использованные в работе методы исследования и конкретно примененные методики. Методики изложены достаточно подробно и точно.

Основные результаты работы представлены в главе 3. При чтении этой главы хорошо виден систематический подход использованный Пушкаревым для решения поставленных задач. Во первых, он исследовал процессы осаждения соединений железа на различные подложки – кремний, оксид алюминия (корунд) и плавленый кварц. Была изучена морфология пленок осаждающихся на различных подложках и наличие различных фаз с использованием рентгеновских и спектральных методов. ИК спектроскопия, РФА и РФЭС согласованной позволили обнаружить на поверхности кремния силицид железа $\alpha\text{-FeSi}_2$. Кроме того при разложении фероцена на поверхности кремния образуются карбиды железа и кремния.

При использовании в качестве подложки кварца железо образует цементит - Fe_3C и $\alpha\text{-Fe}$. Также, согласно данным КРС и РФА, на поверхности кварца, также как и на других подложках обнаруживается аморфный углерод и нанокристаллы графита с размерами менее 5 нм.

Далее были проведены более детальные исследования условий нанесения железа на кремний, как на единственную представляющую практический интерес подложку. Обращает на себя внимание факт, что при осаждении продуктов разложения ферроцена на кремний на поверхности наблюдаются оксиды кремния и железа. Непонятно, где берется кислород в очевидно восстановительной среде, в присутствии водорода. Автор рассматривает этот вопрос и приходит к выводу, что кислород это примесь в реагентах. Хотелось бы знать уровень примеси. Важным в этой части работы было установление факта, что при образовании $\alpha\text{-FeSi}_2$ на кремнии реализуется эпитаксиальный механизм роста. Для доказательства этого был использован метод полевых фигур.

Следующий раздел диссертации описывает образование многокомпонентной пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$. Выявлено, что независимо от природы кремнийорганического соединения ГМДС или ТДЭАС наблюдаются общие закономерности изменения текстуры и химического состава пленок. Содержание железа с ростом температуры синтеза повышается, а при температуре 900-950 $^\circ\text{C}$ имеет место образование островных структур с размерами 0.5-2.5 микронметров из более мелких частиц с размерами 7-12 нм. В целом структура напоминает мыльную пену, в которой отдельные пузырьки разных размеров контактируют между собой. При повышении температуры до 1000 $^\circ\text{C}$, в пленках

образуются крупные кристаллы 65-80 нм силицидов железа разного состава FeSi , Fe_3Si и Fe_5Si_3 и мелкие кристаллы силицида железа и графита. Автор диссертации сделал предположение, что такая морфология обусловлена тем, что образовавшиеся при низкой температуре неравномерно распределенные по поверхности зародыши кристаллов, например железа, являются центрами кристаллизации железосодержащих фаз, а также к образованию других кристаллических фаз, например, графита и карбида кремния. Размер областей кристаллизации увеличивается (температура 900-950°C) и они подобно мыльной пене начинают контактировать между собой.

В следующих разделах главы 3 описаны функциональные свойства пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$. Исследованы их магнитные и электрические характеристики в зависимости от температуры и условий синтеза пленки.

Установлено, что с ростом температуры синтеза пленок карбонитрида кремния проводимость материала растет. При этом, рост концентрации углерода в пленках приводит к увеличению проводимости, что связано с увеличением доли свободного углерода и графита. Увеличение доли азота в пленках, напротив, приводит к снижению проводимости.

В атмосфере водорода в пленках $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ исчезают оксиды кремния и железа. В то же время морфология пленок остается такой же, как в образцах, полученных в гелии. Также, близкими сохраняются магнитные свойства. Синтез пленок в присутствии аммиака, также не влияет на морфологию пленок, мало влияет на магнитные свойства, но заметно понижает проводимость пленок.

По результатам работы сделано 6 выводов. Наиболее интересными из которых с научной и практической точек зрения представляются следующие:

1. Установлено, что использование подложки $\text{Si}(100)$ для осаждения пленок из газовых смесей ферроцена и гелия/водорода приводит к образованию эпитаксиальных структур $\alpha\text{-FeSi}_2$. Ориентация кристаллов дисилицида железа относительно поверхности подложки зависит от температуры осаждения: синтез при 900 °C приводит к $\alpha\text{-FeSi}_2(001)\|\text{Si}(100)$, а осаждение при 1000 °C - $\alpha\text{-FeSi}_2(111)\|\text{Si}(100)$;
2. Найдено, что при температурах осаждения 900-1000 °C, получаемые пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:Fe}$ являются ферромагнитными. Для них величина намагниченности насыщения этих пленок не превышает 21 э.м.е./см³, что делает эти пленки перспективными для создания инжекторов спин-поляризованного тока в устройствах спинтроники.

3. Показано, что удельная проводимость пленок, полученных при 1000 °С, изменяется от 10^{-10} до 6.9×10^{-2} См/м, что близко к удельной проводимости кремния и подходит для создания инжекторов в устройствах спинтроники.

Вместе с тем по работе можно сделать следующие замечания.

1. Нет обсуждения возможной роли примесей кислородсодержащих структур, тем более, что они, согласно данным РФЭС, присутствуют на поверхности. Поверхностные оксиды железа и кремния могут оказать отрицательную роль при формировании элементов спинтроники.
2. Хотелось бы видеть более детальное описание процессов приводящих к появлению глобулярных структур в области температуры 900-950°С их исчезновения при температуре 1000°С. Связано ли это исчезновение с общим увеличением содержанием железа, или при более высокой температуре процессы кристаллизации начинают доминировать над процессами образования новых мелких частиц.

Однако сделанные замечания, не снижают общей высокой оценки выполненных исследований, по достоверности полученных данных и сделанных выводов работа отвечает всем требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» постановления № 842 от 24.09.2013, предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата химических наук и полностью соответствует специальности 02.00.04 – физическая химия. Автор диссертации ПУШКАРЕВ Роман Владимирович заслуживает присвоения искомой ученой степени.

Официальный оппонент,

Паукштис Евгений Александрович, д.х.н.,

главный научный сотрудник лаборатории спектральных методов ФГБУН Института катализа им.Г.К.Борескова Сибирского отделения РАН

Паукштис Е.А.

31.10.2018

630090, Новосибирск,

пр.Академика Лаврентьева 5;

Тел.+7(383)330 96 85.

E:mail pau@catalysis.ru

Подпись Паукштиса Е.А.

Ученый секретарь Института катализа СОРАН

Доктор химических наук

ЗАВЕРЯЮ



Д.В. Козлов